

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-140840

(P2017-140840A)

(43) 公開日 平成29年8月17日(2017.8.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/20 (2006.01)	B 3 2 B 27/20	Z 4 F 1 0 0
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M 2/16	L 5 H O 2 1
H O 1 M 10/0566 (2010.01)	H O 1 M 2/16	M 5 H O 2 9
B 3 2 B 5/32 (2006.01)	H O 1 M 10/0566	
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	H O 1 M 2/16	P
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 51 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-23763 (P2017-23763)	(71) 出願人	000000033
(22) 出願日	平成29年2月13日 (2017.2.13)		旭化成株式会社
(62) 分割の表示	特願2014-508051 (P2014-508051) の分割		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
原出願日	平成25年3月28日 (2013.3.28)	(74) 代理人	100079108
(31) 優先権主張番号	特願2012-74669 (P2012-74669)		弁理士 稲葉 良幸
(32) 優先日	平成24年3月28日 (2012.3.28)	(74) 代理人	100109346
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 大貫 敏史
(31) 優先権主張番号	特願2012-74689 (P2012-74689)	(74) 代理人	100117189
(32) 優先日	平成24年3月28日 (2012.3.28)		弁理士 江口 昭彦
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100134120
(31) 優先権主張番号	特願2012-90420 (P2012-90420)		弁理士 内藤 和彦
(32) 優先日	平成24年4月11日 (2012.4.11)	(72) 発明者	村田 博
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 多孔膜及び多層多孔膜

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 イオン伝導性に非常に優れると同時に、耐電圧特性も良好であり、しかも高強度で耐熱特性にも非常に優れた多層多孔膜の提供。

【解決手段】 ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜と、前記多孔膜の少なくとも片面に積層された無機フィラーと樹脂製バインダを含む多孔層と、を有する多層多孔膜であって、前記多孔膜の、気液法によって算出した平均孔径 d 、曲路率 τa 、及び孔数 B が、夫々 $0.035 \leq d \leq 0.060 \mu\text{m}$ 、 $1.1 \leq \tau a \leq 1.7$ 、 $100 \leq B \leq 500 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ であり、かつ前記多孔膜の膜厚 L が $5 \leq L \leq 22 \mu\text{m}$ である、多層多孔膜。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜と、前記多孔膜の少なくとも片面に積層された無機フィラーと樹脂製バインダを含む多孔層と、を有する多層多孔膜であって、

前記多孔膜の、気液法によって算出した平均孔径 d 、曲折率 τa 、及び孔数 B が、それぞれ $d = 0.035 \sim 0.060 \mu\text{m}$ 、 $\tau a = 1.1 \sim 1.7$ 、 $B = 100 \sim 500 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ であり、かつ前記多孔膜の膜厚 L が $L = 5 \sim 22 \mu\text{m}$ である、多層多孔膜。

【請求項 2】

前記多孔膜の気孔率 ε が $\varepsilon = 50 \sim 90\%$ である、請求項 1 記載の多層多孔膜。

【請求項 3】

前記多孔膜が、ポリプロピレンと、ポリプロピレン以外のポリオレフィンとを含む樹脂組成物を含有する、請求項 1 又は 2 記載の多層多孔膜。

【請求項 4】

前記樹脂組成物中の総ポリオレフィンに対するポリプロピレンの割合が、 $1 \sim 35$ 質量% である、請求項 3 記載の多層多孔膜。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の多層多孔膜からなる非水電解液電池用セパレータ。

【請求項 6】

請求項 5 記載の非水電解液電池用セパレータと、正極と、負極と、電解液とを有する、非水電解液電池。

【請求項 7】

ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜であって、

前記多孔膜の気孔率 ε が $\varepsilon = 50 \sim 90\%$ であり、かつ前記多孔膜の 85°C における収縮応力が 2.2 gf 以下である、多孔膜。

【請求項 8】

請求項 7 記載の多孔膜と、前記多孔膜の少なくとも片面に積層された無機フィラーと樹脂製バインダを含む多孔層と、を有する多層多孔膜。

【請求項 9】

前記多孔層の厚みが $3 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 8 記載の多層多孔膜。

【請求項 10】

請求項 7 記載の多孔膜或いは請求項 8 又は 9 記載の多層多孔膜からなる非水電解液電池用セパレータ。

【請求項 11】

請求項 10 記載の非水電解液電池用セパレータと、正極と、負極と、電解液とを有する、非水電解液電池。

【請求項 12】

ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜 (A) の少なくとも片面に、無機フィラーと樹脂製バインダとを含む多孔層 (B) が積層された多層多孔膜であって、

前記多孔膜 (A) の気孔率が 50% 以上 90% 以下、孔数が $100 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以上 $500 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以下であり、

前記多孔層 (B) における樹脂製バインダが、平均粒径が 50 nm 以上 500 nm 以下の樹脂製ラテックスバインダである多層多孔膜。

【請求項 13】

請求項 12 記載の多層多孔膜からなる非水電解液電池用セパレータ。

【請求項 14】

請求項 13 記載の非水電解液電池用セパレータと、正極と、負極と、電解液とを有する、非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種物質の分離や浄化等に用いられる膜、及び電池内で正極と負極の間に配置されるセパレータとして好適に用いられる多孔膜及び多層多孔膜に関する。さらに、それを用いた非水系電解液電池用セパレータ及び非水電解液電池に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン多孔膜は優れた電気絶縁性、イオン透過性を示すことから、電池やコンデンサー等におけるセパレータとして広く利用されている。特に近年では、携帯機器の多機能化、軽量化に伴い、その電源として高出力密度、高容量密度のリチウムイオン二次電池が使用されており、このようなリチウムイオン二次電池に使用されるセパレータとして、主にポリオレフィン多孔膜が用いられている。

10

リチウムイオン二次電池は高い出力密度、容量密度を有する反面、電解液に有機溶媒を用いているため、短絡や過充電などの異常事態に伴う発熱によって電解液が分解し、最悪の場合には発火に至ることがある。このような事態を防ぐため、リチウムイオン二次電池にはいくつかの安全機能が組み込まれており、その中の一つに、セパレータのシャットダウン機能がある。シャットダウン機能とは、電池が異常発熱を起こした際、セパレータの微多孔が熱溶解等により閉塞して電解液内のイオン伝導を抑制し、電気化学反応の進行をストップさせる機能のことである。一般にシャットダウン温度が低いほど安全性が高いとされ、ポリエチレンがセパレータの材料として用いられている理由の一つに適度なシャットダウン温度を有するという点が挙げられる。しかしながら、高いエネルギーを有する電池においては、シャットダウンにより電気化学反応の進行をストップさせても電池内の温度が上昇し続け、その結果、セパレータが熱収縮して破膜し、両極が短絡（ショート）するという問題がある。

20

一方でリチウムイオン二次電池等の非水電解液電池は、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの短時間に大電流の充放電が必要な用途への展開が急速に進んでおり、安全性に対する要求だけではなく、高度な出力特性も強く求められており、優れた安全性と高度な出力特性の両立が求められている。

特許文献1には、ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜の少なくとも片面に、無機フィラーの質量分率が50%以上100%未満である多孔層が積層された多層多孔膜が開示されている。当該文献には、異常発熱時の発熱量が大きい場合においても、両極の短絡を防止できる優れた耐熱性と良好なシャットダウン機能を両立する技術が記載されている。

30

特許文献2には、フィブリル径が40～100nmであり、微多孔径が50～100nmであり、曲路率が1.4～1.8であるポリオレフィン微多孔膜が開示されている。当該文献には、ポリオレフィン微多孔膜と耐熱性多孔質層を複合化した場合にも、優れたイオン伝導度及び機械強度を得ることのできる技術が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特許第4789274号公報

【特許文献2】特開2011-210574号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1及び2に記載されているような従来の多層多孔膜のイオン伝導性では、車載用途などの高い出力特性の要求に対しては不十分である。

上記事情に鑑み、本発明は、従来の多層多孔膜よりもイオン伝導性に優れた多孔膜及び多層多孔膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の孔構造を有するポリ

50

オレフィン多孔膜、又は特定の孔構造を有するポリオレフィン多孔膜上に、無機フィラーと樹脂製バインダからなる多孔層が積層された多層多孔膜が、イオン伝導性に顕著に優れることを見出し、本発明に到達した。

【0006】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜と、前記多孔膜の少なくとも片面に積層された無機フィラーと樹脂製バインダを含む多孔層と、を有する多層多孔膜であって、

前記多孔膜の、気液法によって算出した平均孔径 d 、曲路率 τa 、及び孔数 B が、それぞれ $d = 0.035 \sim 0.060 \mu\text{m}$ 、 $\tau a = 1.1 \sim 1.7$ 、 $B = 100 \sim 500 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ であり、かつ前記多孔膜の膜厚 L が $L = 5 \sim 22 \mu\text{m}$ である、多層多孔膜。

10

[2]

前記多孔膜の気孔率 ε が $\varepsilon = 50 \sim 90\%$ である、上記 [1] 記載の多層多孔膜。

[3]

前記多孔膜が、ポリプロピレンと、ポリプロピレン以外のポリオレフィンとを含む樹脂組成物を含有する、上記 [1] 又は [2] 記載の多層多孔膜。

[4]

前記樹脂組成物中の総ポリオレフィンに対するポリプロピレンの割合が、 $1 \sim 35$ 質量%である、上記 [3] 記載の多層多孔膜。

[5]

上記 [1] ～ [4] のいずれか記載の多層多孔膜からなる非水電解液電池用セパレータ。

20

[6]

上記 [5] 記載の非水電解液電池用セパレータと、正極と、負極と、電解液とを有する、非水電解液電池。

[7]

ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜であって、

前記多孔膜の気孔率 ε が $\varepsilon = 50 \sim 90\%$ であり、かつ前記多孔膜の 85°C における収縮応力が 2.2 g f 以下である、多孔膜。

[8]

上記 [7] 記載の多孔膜と、前記多孔膜の少なくとも片面に積層された無機フィラーと樹脂製バインダを含む多孔層と、を有する多層多孔膜。

30

[9]

前記多孔層の厚みが $3 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である、上記 [8] 記載の多層多孔膜。

[10]

上記 [7] 記載の多孔膜或いは上記 [8] 又は [9] 記載の多層多孔膜からなる非水電解液電池用セパレータ。

[11]

上記 [10] 記載の非水電解液電池用セパレータと、正極と、負極と、電解液とを有する、非水電解液電池。

40

[12]

ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜 (A) の少なくとも片面に、無機フィラーと樹脂製バインダとを含む多孔層 (B) が積層された多層多孔膜であって、

前記多孔膜 (A) の気孔率が 50% 以上 90% 以下、孔数が $100 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以上 $500 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以下であり、

前記多孔層 (B) における樹脂製バインダが、平均粒径が 50 nm 以上 500 nm 以下の樹脂製ラテックスバインダである多層多孔膜。

[13]

上記 [12] 記載の多層多孔膜からなる非水電解液電池用セパレータ。

[14]

50

上記〔13〕記載の非水電解液電池用セパレータと、正極と、負極と、電解液とを有する、非水電解液電池。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、イオン伝導性に優れた多孔膜及び多層多孔膜、それを用いた非水電解液電池用セパレータ及び非水電解液電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実施例16、比較例24の昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 時におけるシャットダウン評価結果

【図2】実施例16、比較例24の昇温速度 $18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 時におけるシャットダウン評価結果

【図3】実施例16の釘刺評価結果

【図4】比較例24の釘刺評価結果

【図5】電極板積層体の模式図

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と略記する。）について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0010】

〔本実施形態1〕

本実施形態1における多層多孔膜は、ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜と、該多孔膜の少なくとも片面に積層された無機フィラーと樹脂製バインダを含む多孔層と、を有する多層多孔膜であって、前記多孔膜の、気液法によって算出した平均孔径 d 、曲折率 τ_a 、及び孔数 B が、それぞれ $d=0.035\sim0.060\mu\text{m}$ 、 $\tau_a=1.1\sim1.7$ 、 $B=100\sim500\text{個}/\mu\text{m}^2$ であり、かつ前記多孔膜の膜厚 L が $L=5\sim22\mu\text{m}$ である。

【0011】

ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜について説明する。

ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜とは、多層多孔膜を電池用セパレータとして用いた場合のシャットダウン性能等を向上させる観点から、多孔膜を構成する樹脂成分の50質量%以上100質量%以下をポリオレフィン樹脂が占めるポリオレフィン樹脂組成物により形成される多孔膜であることが好ましい。ポリオレフィン樹脂が占める割合は60質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、70質量%以上100質量%以下であることが更に好ましい。また、多孔膜を構成する全成分の50質量%以上100質量%以下をポリオレフィン樹脂が占めることが好ましい。

【0012】

ポリオレフィン樹脂としては、特に限定されず、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、及び1-オクテン等のホモ重合体、共重合体、又は多段重合体等が挙げられる。また、これらのポリオレフィン樹脂は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。ポリオレフィン樹脂の具体例としては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、アタクティックポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、ポリブテン、エチレンプロピレンラバー等が挙げられる。

【0013】

多層多孔膜を電池用セパレータとして使用する場合、低融点であり、かつ高強度の要求性能を満たす観点から、ポリオレフィン樹脂として特に高密度ポリエチレンを主成分とする樹脂組成物を用いることが好ましい。

【0014】

また、多孔膜及び多層多孔膜の耐熱性を向上させる観点から、ポリプロピレンと、ポリプロピレン以外のポリオレフィン樹脂を含む樹脂組成物を用いることがより好ましい。

【0015】

ここで、ポリオレフィン樹脂としてポリプロピレンを含む場合、ポリプロピレンの立体構造に限定はなく、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン及びアタクティックポリプロピレンのいずれでもよい。

【0016】

ポリオレフィン樹脂組成物中の総ポリオレフィンに対するポリプロピレンの割合は、耐熱性と良好なシャットダウン機能を両立させる観点から、1～35質量%であることが好ましく、より好ましくは3～20質量%、さらに好ましくは4～10質量%である。この場合、ポリプロピレン以外に含まれるポリオレフィン樹脂に限定はなく、例えば、エチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等のオレフィン炭化水素の単独重合体又は共重合体が挙げられる。具体的には、ポリエチレン、ポリブテン、エチレン-プロピレンランダム共重合体等が挙げられる。

【0017】

多層多孔膜を電池用セパレータとして使用する場合など、孔が熱溶融により閉塞してシャットダウンすることが要求される場合には、ポリプロピレン以外のポリオレフィン樹脂として、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等のポリエチレンを用いることが好ましい。これらの中でも、強度を向上させる観点から、JIS K 7112に従って測定した密度が0.93 g/cm³以上であるポリエチレンを使用することがより好ましい。

【0018】

ポリオレフィン樹脂の粘度平均分子量は、3万以上1200万以下であることが好ましく、より好ましくは5万以上200万未満、さらに好ましくは10万以上100万未満である。粘度平均分子量が3万以上であると、溶融成形の際のメルトテンションが大きくなり成形性が良好になると共に、重合体同士の絡み合いにより高強度となる傾向にあるため好ましい。一方、粘度平均分子量が1200万以下であると、均一に溶融混練をすることが容易となり、シートの成形性、特に厚み安定性に優れる傾向にあるため好ましい。さらに、本実施形態の多層多孔膜を電池用セパレータとして使用する場合、粘度平均分子量が100万未満であると、温度上昇時に孔を閉塞しやすく良好なシャットダウン機能が得られる傾向にあるため好ましい。なお、例えば、粘度平均分子量100万未満のポリオレフィンを単独で使用する代わりに、粘度平均分子量200万のポリオレフィンと粘度平均分子量27万のポリオレフィンの混合物であって、混合物の粘度平均分子量が100万未満であるポリオレフィン混合物を用いてもよい。

【0019】

ポリオレフィン樹脂組成物には、任意の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、例えば、ポリオレフィン以外の重合体；無機フィラー；フェノール系、リン系、イオウ系等の酸化防止剤；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸類；紫外線吸収剤；光安定剤；帯電防止剤；防曇剤；着色顔料等が挙げられる。これらの添加剤の総添加量は、ポリオレフィン樹脂組成物100質量部に対して、20質量部以下であることが好ましく、より好ましくは10質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下である。

【0020】

本実施形態1における多孔膜は、非常に小さな孔が多数集まって緻密な連通孔を形成した多孔構造を有しているため、イオン伝導性に非常に優れると同時に耐電圧特性も良好であり、しかも高強度であるという特徴を有する。本実施形態1における多孔膜は、後述する実施例に記載した気液法によって算出した平均孔径d、曲路率 τ_a 、孔数Bが、それぞれ $d=0.035\sim0.060\mu\text{m}$ 、 $\tau_a=1.1\sim1.7$ 、 $B=100\sim500\text{個}/\mu\text{m}^2$ に調整されている。平均孔径d、曲路率 τ_a 、孔数Bが、それぞれ上記範囲に調整され

ている場合、高いイオン伝導性と耐電圧を両立することが可能となる。

【0021】

平均孔径 d は $0.040 \sim 0.060 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.042 \sim 0.060 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。曲路率 τ_a は $1.15 \sim 1.67$ であることが好ましく、 $1.18 \sim 1.66$ であることがより好ましく、 $1.20 \sim 1.65 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。孔数 B は $120 \sim 450 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ であることがより好ましく、 $140 \sim 400 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ であることがさらに好ましい。

【0022】

ここで、平均孔径、曲路率、及び孔数は、組成比、押出シートの冷却速度、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、熱固定時の緩和率を制御することや、これらを組み合わせることにより調整することができる。

10

【0023】

本実施形態1における多孔膜の膜厚 L は、 $L = 5 \sim 22 \mu\text{m}$ に調整されている。多孔膜の膜厚が $22 \mu\text{m}$ 以下の場合、膜抵抗が低下するため、イオン伝導性が向上するという利点があり、多孔層を積層して多層多孔膜とした場合には、その効果が顕著となる。また、多孔膜の膜厚が $5 \mu\text{m}$ 以上の場合、耐電圧特性が向上する。多孔膜の膜厚は、 $6 \sim 21 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $7 \sim 20 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。ここで、多孔膜の膜厚は、延伸工程における延伸倍率を制御すること等によって調整することができる。

【0024】

20

本実施形態1における多孔膜の気孔率 ε は、 $\varepsilon = 50 \sim 90\%$ であることが好ましい。多孔膜の気孔率が 50% 以上の場合、膜抵抗が低下する傾向にあるため、それに伴ってイオン伝導性が向上する傾向にある。また、多孔膜の気孔率が 90% 以下の場合、耐電圧特性が向上する傾向にある。多孔膜の気孔率は、 $50 \sim 80\%$ であることがより好ましく、 $52 \sim 75\%$ であることがさらに好ましく、 $55 \sim 70\%$ であることが特に好ましい。ここで、多孔膜の気孔率は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤の混合比率、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、熱固定時の緩和率を制御することや、これらを組み合わせることによって調整することができる。

【0025】

本実施形態1における多孔膜の突刺強度は、膜厚 $25 \mu\text{m}$ 換算で $400 \sim 2000 \text{ gf}$ であることが好ましい。多孔膜の突刺強度は、 $420 \sim 1800 \text{ gf}$ であることがより好ましく、 $450 \sim 1500 \text{ gf}$ であることがさらに好ましく、 $500 \sim 1200 \text{ gf}$ であることが特に好ましい。ここで、多孔膜の突刺強度は、ポリオレフィン樹脂の種類と組成比、押出シートの冷却速度、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、熱固定時の緩和率を制御することや、これらを組み合わせることによって調整することができる。

30

【0026】

本実施形態1における多孔膜を製造する方法としては特に制限はなく、公知の製造方法を採用することができる。例えば、(1) ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤とを溶融混練してシート状に成形後、必要に応じて延伸した後、可塑剤を抽出することにより多孔化させる方法、(2) ポリオレフィン樹脂組成物を溶融混練して高ドロワー比で押出した後、熱処理と延伸によってポリオレフィン結晶界面を剥離させることにより多孔化させる方法、(3) ポリオレフィン樹脂組成物と無機充填材とを溶融混練してシート上に成形した後、延伸によってポリオレフィンと無機充填材との界面を剥離させることにより多孔化させる方法、(4) ポリオレフィン樹脂組成物を溶解後、ポリオレフィンに対する貧溶媒に浸漬させてポリオレフィンを凝固させると同時に溶剤を除去することにより多孔化させる方法等が挙げられる。

40

【0027】

以下、多孔膜を製造する方法の一例として、ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤とを溶融混練してシート状に成形後、可塑剤を抽出する方法について説明する。

50

まず、ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤を溶融混練する。溶融混練方法としては、例えば、ポリオレフィン樹脂及び必要によりその他の添加剤を、押出機、ニーダー、ラボプラストミル、混練ロール、バンバリーミキサー等の樹脂混練装置に投入し、樹脂成分を加熱溶融させながら任意の比率で可塑剤を導入して混練する方法が挙げられる。この際、ポリオレフィン樹脂、その他の添加剤及び可塑剤を樹脂混練装置に投入する前に、予めヘンシェルミキサー等を用いて所定の割合で事前混練しておくことが好ましい。より好ましくは、事前混練において可塑剤の一部のみを投入し、残りの可塑剤を樹脂混練装置にサイドフィードしながら混練する。このような混練方法を用いることにより、可塑剤の分散性が高まり、後の工程で樹脂組成物と可塑剤の溶融混練物のシート状成形体を延伸する際に、破膜することなく高倍率で延伸することができる傾向にある。

10

【0028】

可塑剤としては、特に限定されないが、ポリオレフィンの融点以上において均一溶液を形成しうる不揮発性溶媒を用いることが好ましい。このような不揮発性溶媒の具体例としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス等の炭化水素類；フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル等のエステル類；オレイルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール等が挙げられる。

【0029】

これらの中でも、流動パラフィンは、ポリエチレンやポリプロピレンとの相溶性が高く、溶融混練物を延伸しても樹脂と可塑剤の界面剥離が起こりにくく、均一な延伸が実施し易くなる傾向にあるため好ましい。

20

【0030】

ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤の比率は、これらを均一に溶融混練して、シート状に成形できる範囲であれば特に限定はない。例えば、ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤とからなる組成物中に占める可塑剤の質量分率は、好ましくは30～80質量%、より好ましくは40～70質量%である。可塑剤の質量分率が80質量%以下であると、溶融成形時のメルトテンションが不足しにくく成形性が向上する傾向にある。一方、可塑剤の質量分率が30質量%以上であると、ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤の混合物を高倍率で延伸した場合でもポリオレフィン鎖の切断が起こらず、均一かつ微細な孔構造を形成し易く、強度も増加し易い。

【0031】

次に、溶融混練物をシート状に成形する。シート状成形体を製造する方法としては、例えば、溶融混練物を、Tダイ等を介してシート状に押出し、熱伝導体に接触させて樹脂成分の結晶化温度より十分に低い温度まで冷却して固化する方法が挙げられる。冷却固化に用いられる熱伝導体としては、金属、水、空気、或いは可塑剤自身等が挙げられるが、熱伝導の効率が高いため、金属製のロールを用いることが好ましい。また、押出した混練物を金属製のロールに接触させる際に、ロール間で挟み込むと、熱伝導の効率がさらに高まると共に、シートが配向して膜強度が増し、シートの表面平滑性も向上する傾向にあるためより好ましい。溶融混練物をTダイからシート状に押出す際のダイリップ間隔は400 μm 以上3000 μm 以下であることが好ましく、500 μm 以上2500 μm 以下であることがより好ましい。ダイリップ間隔が400 μm 以上であると、メヤニ等が低減され、スジや欠点など膜品位への影響が少なく、その後の延伸工程において膜破断などのリスクを低減することができる。一方、ダイリップ間隔が3000 μm 以下であると、冷却速度が速く冷却ムラを防げると共に、シートの厚み安定性を維持できる。

30

40

【0032】

次いで、このようにして得たシート状成形体を延伸することが好ましい。延伸処理としては、一軸延伸又は二軸延伸のいずれも好適に用いることができるが、得られる多孔膜の強度等を向上させる観点から二軸延伸が好ましい。シート状成形体を二軸方向に高倍率延伸すると、分子が面方向に配向し、最終的に得られる多孔膜が裂けにくくなり、高い突刺強度を有するものとなる。延伸方法としては、例えば、同時二軸延伸、逐次二軸延、多段延伸、多数回延伸等の方法を挙げることができ、突刺強度の向上、延伸の均一性、シャッ

50

トダウン性の観点から同時二軸延伸が好ましい。

【0033】

ここで、同時二軸延伸とは、MD方向（微多孔膜の機械方向）の延伸とTD方向（微多孔膜のMDを90°の角度で横切る方向）の延伸が同時に施される延伸方法をいい、各方向の延伸倍率は異なってもよい。逐次二軸延伸とは、MD方向又はTD方向の延伸が独立して施される延伸方法をいい、MD方向又はTD方向に延伸がなされているときは、他方向は非拘束状態又は定長に固定されている状態とする。

【0034】

延伸倍率は、面倍率で20倍以上100倍以下の範囲であることが好ましく、25倍以上50倍以下の範囲であることがより好ましい。各軸方向の延伸倍率は、MD方向に4倍以上10倍以下、TD方向に4倍以上10倍以下の範囲であることが好ましく、MD方向に5倍以上8倍以下、TD方向に5倍以上8倍以下の範囲であることがより好ましい。総面積倍率が20倍以上であると、得られる多孔膜に十分な強度を付与できる傾向にあり、一方、総面積倍率が100倍以下であると、延伸工程における膜破断を防ぎ、高い生産性が得られる傾向にある。

【0035】

また、シート状成形体を圧延してもよい。圧延は、例えば、ダブルベルトプレス機等を使用したプレス法にて実施することができる。圧延を施すことにより、特に表層部分の配向を増すことができる。圧延面倍率は1倍を超えて3倍以下であることが好ましく、1倍を超えて2倍以下であることがより好ましい。圧延倍率が1倍を超えると、面配向が増加し最終的に得られる多孔膜の膜強度が増加する傾向にある。一方、圧延倍率が3倍以下であると、表層部分と中心内部の配向差が小さく、膜の厚さ方向に均一な多孔構造を形成することができる傾向にある。

【0036】

次いで、シート状成形体から可塑剤を除去して多孔膜とする。可塑剤を除去する方法としては、例えば、抽出溶剤にシート状成形体を浸漬して可塑剤を抽出し、十分に乾燥させる方法が挙げられる。可塑剤を抽出する方法はバッチ式、連続式のいずれであってもよい。多孔膜の収縮を抑えるために、浸漬、乾燥の一連の工程中にシート状成形体の端部を拘束することが好ましい。また、多孔膜中の可塑剤残存量は多孔膜全体の質量に対して1質量%未満にすることが好ましい。

【0037】

可塑剤を抽出する際に用いられる抽出溶剤としては、ポリオレフィン樹脂に対して貧溶媒で、かつ可塑剤に対して良溶媒であり、沸点がポリオレフィン樹脂の融点より低いものを用いることが好ましい。このような抽出溶剤としては、例えば、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；塩化メチレン、1,1,1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ハイドロフルオロエーテル、ハイドロフルオロカーボン等の非塩素系ハロゲン化溶剤；エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類が挙げられる。なお、これらの抽出溶剤は、蒸留等の操作により回収して再利用してよい。

【0038】

多孔膜の収縮を抑制するために、延伸工程後、又は、多孔膜形成後に熱固定や熱緩和等の熱処理を行うこともできる。また、多孔膜に、界面活性剤等による親水化処理、電離性放射線等による架橋処理等の後処理を行ってもよい。

【0039】

多孔膜には、収縮を抑制する観点から熱固定を施すことが好ましい。熱固定の方法としては、所定の温度雰囲気及び所定の緩和率で緩和操作を行うことが挙げられ、テンターやロール延伸機を用いて行うことができる。緩和操作とは、膜のMD及び／又はTDへの縮小操作のことである。緩和率とは、緩和操作後の膜のMD寸法を操作前の膜のMD寸法で除した値、緩和操作後のTD寸法を操作前の膜のTD寸法で除した値、或いはMD、TD双方を緩和した場合は、MDの緩和率とTDの緩和率を乗じた値のことである。緩和率は

、1.0以下であることが好ましく、0.97以下であることがより好ましく、0.95以下であることがさらに好ましい。

【0040】

緩和操作は、MD、TD両方向で行ってもよいが、MD或いはTD片方だけ行ってもよい。この緩和操作の前に、MD方向及び／又はTD方向に1.8倍以上、より好ましくは2.0倍以上の延伸を施すことによって、高強度かつ高気孔率な多孔膜が得られ易くなる。この可塑剤抽出後の延伸及び緩和操作は、好ましくはTD方向に行う。緩和操作及び緩和操作前の延伸工程における温度は、ポリオレフィン樹脂の融点(T_m)より低いことが好ましく、T_m−5℃からT_m−25℃の範囲がより好ましく、T_m−7℃からT_m−23℃の範囲がさらに好ましく、T_m−8℃からT_m−21℃の範囲が特に好ましい。緩和操作及び緩和操作前の延伸工程における温度が上記範囲であると、小孔径、低曲路率であり、かつ孔数が多くて高気孔率な多孔膜が得られ易い。

10

【0041】

次に、無機フィラーと樹脂製バインダとを含む多孔層について説明する。

前記多孔層に使用する無機フィラーとしては、特に限定されないが、200℃以上の融点を持ち、電気絶縁性が高く、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。

【0042】

無機フィラーとしては、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックス；窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス；シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリナイト、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス、ガラス繊維などが挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、複数を併用してもよい。

20

【0043】

上記の中でも、電気化学的安定性及び多層多孔膜の耐熱特性を向上させる観点から、アルミナ、水酸化酸化アルミニウムなどの酸化アルミニウム化合物や、カオリナイト、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライトなどのイオン交換能を持たないケイ酸アルミニウム化合物が好ましい。前記酸化アルミニウム化合物としては、水酸化酸化アルミニウムが特に好ましい。イオン交換能を持たないケイ酸アルミニウム化合物としては、安価で入手も容易なため、カオリン鉱物で主に構成されているカオリンがより好ましい。カオリンには湿式カオリン及びこれを焼成処理した焼成カオリンがあるが、焼成カオリンは焼成処理の際に結晶水が放出されるのに加え、不純物が除去されるので、電気化学的安定性の点で特に好ましい。

30

【0044】

前記無機フィラーの平均粒径は、0.1μmを超えて4.0μm以下であることが好ましく、0.2μmを超えて3.5μm以下であることがより好ましく、0.4μmを超えて3.0μm以下であることが更に好ましい。無機フィラーの平均粒径を上記範囲に調整することは、多孔層の厚さが薄い場合（例えば、7μm以下）であっても、高温での熱収縮を抑制する観点から好ましい。

40

【0045】

前記無機フィラーにおいて、0.2μmを超えて1.4μm以下の粒径を有する粒子が無機フィラー全体に占める割合としては、好ましくは2体積%以上、より好ましくは3体積%以上、更に好ましくは5体積%以上であり、上限としては、好ましくは90体積%以下、より好ましくは80体積%以下である。

【0046】

前記無機フィラーにおいて、0.2μmを超えて1.0μm以下の粒径を有する粒子が

50

無機フィラー全体に占める割合としては、好ましくは1体積%以上、より好ましくは2体積%以上であり、上限としては、好ましくは80体積%以下、より好ましくは70体積%以下である。

【0047】

また、前記無機フィラーにおいて、0.5 μm を超えて2.0 μm 以下の粒径を有する粒子が無機フィラー全体に占める割合としては、好ましくは8体積%以上、より好ましくは10体積%以上であり、上限としては、好ましくは60体積%以下、より好ましくは50体積%以下である。

【0048】

更に、前記無機フィラーにおいて、0.6 μm を超えて1.4 μm 以下の粒径を有する粒子が無機フィラー全体に占める割合としては、好ましくは1体積%以上、より好ましくは3体積%以上であり、上限としては、好ましくは40体積%以下、より好ましくは30体積%以下である。

【0049】

無機フィラーの粒度分布を上記範囲に調整することは、多孔層の厚さが薄い場合（例えば、7 μm 以下）であっても、高温での熱収縮を抑制する観点から好ましい。なお、無機フィラーの粒径の割合を調整する方法としては、例えば、ボールミル・ビーズミル・ジェットミル等を用いて無機フィラーを粉砕し、粒径を小さくする方法等を挙げることができる。

【0050】

無機フィラーの形状としては、板状、鱗片状、針状、柱状、球状、多面体状、塊状等が挙げられ、上記形状を有する無機フィラーを複数種組み合わせ用いてもよい。多層多孔膜とした際に、後述の150℃熱収縮を10%以下に抑制することが可能であれば、無機フィラーの形状は特に限定されないが、透過性向上の観点からは複数の面からなる多面体状、柱状、紡錘状が好ましい。

【0051】

前記無機フィラーが、前記多孔層中に占める割合としては、無機フィラーの結着性、多層多孔膜の透過性及び耐熱性等の観点から適宜決定することができるが、50質量%以上100質量%未満であることが好ましく、より好ましくは70質量%以上99.99質量%以下、さらに好ましくは80質量%以上99.9質量%以下、特に好ましくは90質量%以上99質量%以下である。

【0052】

樹脂製バインダの種類としては、特に限定されないが、本実施形態における多層多孔膜をリチウムイオン二次電池用セパレータとして使用する場合には、リチウムイオン二次電池の電解液に対して不溶であり、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定なものをを用いることが好ましい。

【0053】

樹脂製バインダの具体例としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素樹脂；フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体等の含フッ素ゴム；スチレンーブタジエン共重合体及びその水素化物、アクリロニトリルーブタジエン共重合体及びその水素化物、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体及びその水素化物、メタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリルーアクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のゴム類；エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステル等の融点及び／又はガラス転移温度が180℃以上の樹脂等が挙げられる。

【0054】

樹脂製バインダとしてポリビニルアルコールを使用する場合、そのケン化度は85%以上100%以下であることが好ましい。ケン化度が85%以上であると、多層多孔膜を電池用セパレータとして使用した際に、短絡する温度（ショート温度）が向上し、より良好な安全性能が得られる傾向にあるため好ましい。ケン化度は、より好ましくは90%以上100%以下、さらに好ましくは95%以上100%以下、特に好ましくは99%以上100%以下である。また、ポリビニルアルコールの重合度は、200以上5000以下であることが好ましく、より好ましくは300以上4000以下、さらに好ましくは500以上3500以下である。重合度が200以上であると、少量のポリビニルアルコールで焼成カオリン等の無機フィラーを多孔膜に強固に結着でき、多孔層の力学的強度を維持しながら多孔層形成による多層多孔膜の透気度増加を抑えることができる傾向にあるため好ましい。また、重合度が5000以下であると、塗布液を調製する際のゲル化等を防止できる傾向にあるため好ましい。

10

【0055】

樹脂製バインダとしては、樹脂製ラテックスバインダが好ましい。樹脂製ラテックスバインダを用いた場合、無機フィラーとバインダとを含む多孔層をポリオレフィン多孔膜の少なくとも片面に積層した際、イオン透過性が低下しにくく高出力特性が得られやすい。加えて異常発熱時の温度上昇が速い場合においても、円滑なシャットダウン特性を示し、高い安全性が得られやすい。一方、樹脂製バインダの一部又は全てを溶媒に溶解させた後に、得られた溶液をポリオレフィン多孔膜の少なくとも片面に積層し、貧溶媒への浸漬や乾燥による溶媒除去等により樹脂製バインダを多孔膜に結着させた場合は、高出力特性が得られにくいばかりか、円滑なシャットダウン特性を示しにくく安全性に劣る傾向にある。

20

【0056】

樹脂製ラテックスバインダとしては、電気化学的安定性と結着性を向上させる観点から、脂肪族共役ジエン系単量体や不飽和カルボン酸単量体、及びこれらと共重合可能な他の単量体を乳化重合して得られるものが好ましい。乳化重合の方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。単量体及びその他の成分の添加方法については特に制限されるものではなく、一括添加方法、分割添加方法、連続添加方法の何れも採用することができ、また、一段重合、二段重合又は多段階重合等の何れも採用することができる。

30

【0057】

脂肪族共役ジエン系単量体としては、特に限定されず、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換及び側鎖共役ヘキサジエン類などが挙げられ、これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。上記の中でも、特に1, 3-ブタジエンが好ましい。

【0058】

不飽和カルボン酸単量体としては、特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノ又はジカルボン酸（無水物）等が挙げられ、これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。上記の中でも、特にアクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

40

【0059】

これらと共重合可能な他の単量体としては、特に限定されず、例えば、芳香族ビニル系単量体、シアニ化ビニル系単量体、不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体、ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体、不飽和カルボン酸アミド単量体等が挙げられ、これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。上記の中でも、特に不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体が好ましい。不飽和カルボ・BR>樺—アルキルエステル単量体としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ジメチルフマ

50

レート、ジエチルフマレート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジメチルイタコネート、モノメチルフマレート、モノエチルフマレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられ、これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。上記の中でも、特にメチルメタクリレートが好ましい。

【0060】

なお、これらの単量体に加えて様々な品質及び物性を改良するために、上記以外の単量体成分をさらに使用することもできる。

【0061】

本実施形態1における樹脂製バインダの平均粒径は、50～500nmであることが好ましく、より好ましくは60～460nm、更に好ましくは80～250nmである。樹脂製バインダの平均粒径が50nm以上である場合、無機フィラーとバインダとを含む多孔層をポリオレフィン多孔膜の少なくとも片面に積層した際、イオン透過性が低下しにくく高出力特性が得られやすい。加えて異常発熱時の温度上昇が速い場合においても、円滑なシャットダウン特性を示し、高い安全性が得られやすい。樹脂製バインダの平均粒径が500nm以下である場合、良好な結着性を発現し、多層多孔膜とした場合に熱収縮が良好となり安全性に優れる傾向にある。

【0062】

樹脂製バインダの平均粒径は、重合時間、重合温度、原料組成比、原料投入順序、pHなどを調整することで制御することが可能である。

【0063】

多孔層の層厚は、耐熱性、絶縁性を向上させる観点から1μm以上であることが好ましく、電池の高容量化と透過性を向上させる観点から50μm以下であることが好ましい。多孔層の層厚は、より好ましくは1.5μm以上20μm以下、さらに好ましくは2μm以上10μm以下、さらにより好ましくは3μm以上10μm以下、特に好ましくは3μm以上7μm以下である。

【0064】

多孔層の層密度は、0.5～2.0g/cm³であることが好ましく、0.7～1.5g/cm³であることがより好ましい。多孔層の層密度が0.5g/cm³以上であると、高温での熱収縮率が良好となる傾向にあり、2.0g/cm³以下であると、透気度が低下する傾向にある。

【0065】

多孔層の形成方法としては、例えば、ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜の少なくとも片面に、無機フィラーと樹脂製バインダとを含む塗布液を塗布して多孔層を形成する方法を挙げることができる。

塗布液の溶媒としては、前記無機フィラー、及び前記樹脂製バインダを均一かつ安定に分散できるものが好ましく、例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、水、エタノール、トルエン、熱キシレン、塩化メチレン、ヘキサン等が挙げられる。

【0066】

塗布液には、分散安定化や塗工性の向上のために、界面活性剤等の分散剤；増粘剤；湿潤剤；消泡剤；酸、アルカリを含むpH調製剤等の各種添加剤を加えてもよい。これらの添加剤は、溶媒除去の際に除去できるものが好ましいが、リチウムイオン二次電池の使用範囲において電気化学的に安定で、電池反応を阻害せず、かつ200℃程度まで安定ならば多孔層内に残存してもよい。

【0067】

前記無機フィラーと前記樹脂製バインダとを、塗布液の溶媒に分散させる方法については、塗布工程に必要な塗布液の分散特性を実現できる方法であれば特に限定はない。例えば、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、アトライター、ロールミル、高速インペラー分散、ディスパーザー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、超音波分散、攪拌羽根等による機械攪拌等が挙げられる。

【0068】

塗布液を多孔膜に塗布する方法については、必要とする層厚や塗布面積を実現できる方法であれば特に限定はなく、例えば、グラビアコーター法、小径グラビアコーター法、リバースロールコーター法、トランスファロールコーター法、キスコーター法、ディップコーター法、ナイフコーター法、エアドクタコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、スクイズコーター法、キャストコーター法、ダイコーター法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法等が挙げられる。

【0069】

さらに、塗布液の塗布に先立ち、多孔膜表面に表面処理を施すと、塗布液を塗布し易くなると共に、塗布後の無機フィラー含有多孔層と多孔膜表面との接着性が向上するため好ましい。表面処理の方法は、多孔膜の多孔質構造を著しく損なわない方法であれば特に限定はなく、例えば、コロナ放電処理法、機械的粗面化法、溶剤処理法、酸処理法、紫外線酸化法等が挙げられる。

10

【0070】

塗布後に塗布膜から溶媒を除去する方法については、多孔膜に悪影響を及ぼさない方法であれば特に限定はなく、例えば、多孔膜を固定しながらその融点以下の温度にて乾燥する方法、低温で減圧乾燥する方法等が挙げられる。多孔膜及び多層多孔膜のMD方向の収縮応力を制御する観点から、乾燥温度、巻取り張力等は適宜調整することが好ましい。

【0071】

〔本実施形態2〕

本実施形態2における多孔膜は、
ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜であって、
前記多孔膜の気孔率 ε が $\varepsilon = 50 \sim 90\%$ であり、かつ前記多孔膜の 85°C における収縮応力が 2.2 g f 以下である。

20

【0072】

本実施形態2における多孔膜に含まれるポリオレフィン樹脂及び添加剤については、上記本実施形態1で記載したものと同様のものを用いることができる。

【0073】

本実施形態2における多孔膜は、 85°C における収縮応力が 2.2 g f 以下に調整されている。

30

非水電解液電池において水分の混入は、サイクル寿命の劣化や容量低下などを引き起こす原因となりうる。そこで電池に電解液を注液する前に乾燥工程を施すことが多い。このとき多くの場合、加熱を伴うが、無機フィラーと樹脂製バインダからなる多孔層が形成されていると熱収縮抑制効果が大きいため、セパレータの収縮は低減される。しかしながら、上記乾燥工程で多孔膜が一度加熱された後に常温に戻る過程でポリオレフィン樹脂が複雑に流動し多孔構造が変化してしまうと考えられる。そしてこの現象は、特に気孔率の高い場合に顕著となると考えられる。本発明者らは、上記知見を基に、特定温度における収縮応力が特定範囲以下に調整されたポリオレフィン多孔膜が高い出力特性と均一性を両立し得ることを見出した。そして、上記多孔膜に、無機フィラーと樹脂製バインダからなる多孔層を積層することで、さらに高い出力特性と均一性を両立し得ることを見出した。

40

【0074】

多孔膜の 85°C における収縮応力は、好ましくは 2 g f 以下であり、より好ましくは 1.8 g f 以下である。収縮応力は後述の実施例に記載された方法(TMA)により測定することができる。収縮応力とは、MD(機械方向)、TD(機械方向を 90° の角度で横切る方向)の両方向における収縮応力をいい、MD、TDのいずれの収縮応力も 2.2 g f 以下に調整する。 85°C における収縮応力が 2.2 g f 以下である場合、電池乾燥時においてポリオレフィン多孔構造の変化がほとんど生じず、イオン伝導性やイオン伝導性の均一性が損われ難くなるという利点を有する。

【0075】

多孔膜の収縮応力を 2.2 g f 以下に調整する方法としては熱緩和が有効である。例え

50

ば、気孔率が50%以上であり、かつ85℃における収縮応力が2.2gf以下である多孔膜を作製するためには、気孔率が51%以上の高気孔率多孔膜を作製した後、緩和率1.0未満で熱緩和することが好ましい。熱緩和による収縮応力の制御は、緩和率、熱処理温度、強度、ポリオレフィン樹脂組成などを調整することにより行うことができる。

【0076】

本実施形態2における多孔膜の気孔率 ε は、 $\varepsilon = 50 \sim 90\%$ に調整されている。多孔膜の気孔率が50%以上の場合、膜抵抗が低下する傾向にあるため、それに伴ってイオン伝導性が向上する傾向にある。また、多孔膜の気孔率が90%以下の場合、突刺強度が向上する傾向にある。多孔膜の気孔率は、50~80%であることが好ましく、52~75%であることがより好ましく、55~70%であることがさらに好ましい。ここで、多孔膜の気孔率は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤の混合比率、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、熱固定時の緩和率を制御することや、これらを組み合わせることによって調整することができる。

10

【0077】

本実施形態2における多孔膜の上記以外の物性及び製造方法についての説明は、本実施形態1における説明と同様である。また、無機フィラーと樹脂製バインダとを含む多孔層についての説明も、本実施形態1における説明と同様である。

【0078】

[本実施形態3]

本実施形態における多層多孔膜は、ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜(A)の少なくとも片面に、無機フィラーと樹脂製バインダとを含む多孔層(B)が積層された多層多孔膜であって、

20

前記多孔膜(A)の気孔率が50%以上90%以下、孔数が100個/ μm^2 以上500個/ μm^2 以下であり、

前記多孔層(B)における樹脂製バインダが、平均粒径が50nm以上500nm以下の樹脂製ラテックスバインダである。

【0079】

本実施形態3における多孔膜に含まれるポリオレフィン樹脂及び添加剤については、上記本実施形態1で記載したものと同様のものを用いることができる。

【0080】

30

本実施形態3におけるポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜(A)は、気孔率が50%以上90%以下に調整されている。気孔率が50%以上であると、イオン透過性に優れるため、多層多孔膜を非水電解液電池用セパレータとして使用した場合に出力特性に優れる。気孔率が90%以下であると、多層多孔膜を非水電解液電池用セパレータとして使用した場合に、自己放電のリスクが少なく信頼性が向上する。多孔膜(A)の気孔率は、好ましくは50%以上80%以下、より好ましくは52%以上75%以下、さらに好ましくは55%以上70%以下である。

【0081】

気孔率は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤の混合比率、押出シートのドロー比、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、熱固定時の緩和率などを制御することや、これらを組み合わせることにより調整することが可能である。

40

【0082】

多孔膜(A)の単位面積当たりの孔数は、100個/ μm^2 以上500個/ μm^2 以下に調整されている。孔数が100個/ μm^2 以上500個/ μm^2 以下であると、多孔膜(A)表面上に、無機フィラーとバインダとを含む多孔層(B)を形成した際に、無機フィラーやバインダの浸透、目詰まり等による透過性低下が小さいために、出力特性が良好となる。また、異常発熱による温度上昇速度が著しく速い場合におけるシャットダウン性が良好であるため、安全性に優れる。多孔膜(A)の孔数の下限は、好ましくは120個/ μm^2 以上、より好ましくは130個/ μm^2 以上であり、上限は、好ましくは460個/ μm^2 以下、より好ましくは400個/ μm^2 以下である。

50

【0083】

孔数は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤の混合比率、押出シートの冷却速度、押出シートの圧延度合、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、熱固定時の緩和率などを制御することや、これらを組み合わせることにより調整することが可能である。特に、孔数は、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度の影響が大きい。

【0084】

多孔膜（A）の膜厚は、2 μm 以上40 μm 以下の範囲が好ましく、5 μm 以上35 μm 以下の範囲がより好ましく、5 μm 以上35 μm 以下の範囲がさらに好ましい。膜厚が2 μm 以上であると機械強度が十分となる傾向にあり、40 μm 以下であるとセパレータの占有体積が減るため、電池の高容量化の点において有利となる傾向にある。

10

【0085】

多孔膜（A）の透気度は、好ましくは10秒以上500秒以下、より好ましくは20秒以上400秒以下の範囲である。透気度が10秒以上であると、多層多孔膜を電池用セパレータとして使用した際に自己放電が少なくなる傾向にあり、500秒以下であると良好な充放電特性が得られる傾向にある。

【0086】

多孔膜（A）の孔径は、0.01～3 μm が好ましく、より好ましくは0.02～1 μm 、さらに好ましくは0.035 μm ～0.060 μm である。孔径が0.01 μm 以上であると、多孔膜（A）表面上に無機フィラーとバインダとを含む多孔層（B）を形成した際に、無機フィラーやバインダの浸透、目詰まり等による透過性低下が小さいために、出力特性が良好となる傾向にある。孔径が5 μm 以下であると、多層多孔膜を電池用セパレータとして使用した際に自己放電が少なくなる傾向にある。

20

【0087】

孔径は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤の混合比率、押出シートの冷却速度、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、熱固定時の緩和率などを制御することや、これらを組み合わせることにより調整することが可能である。特に、孔径は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤の混合比率、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度の影響が大きい。

【0088】

次に、無機フィラーと樹脂製バインダとを含む多孔層（B）について説明する。

本実施形態3における多孔層（B）に含まれる無機フィラー及び樹脂製バインダについては、上記本実施形態1で記載したものと同様のものを用いることができる。

30

【0089】

本実施形態3においては、樹脂性バインダとして樹脂製ラテックスバインダを用いる。なお、本明細書において「樹脂製ラテックス」とは樹脂が媒体に分散した状態のものを示す。樹脂製ラテックスバインダは、無機フィラーとバインダとを含む多孔層（B）をポリオレフィン多孔膜の少なくとも片面に積層した際、イオン透過性が低下しにくく高出力特性が得られやすい。加えて異常発熱時の温度上昇が速い場合においても、円滑なシャットダウン特性を示し、高い安全性が得られやすい。

【0090】

本実施形態3における樹脂製ラテックスバインダの平均粒径は、50～500 nmに調整されている。樹脂製ラテックスバインダ平均粒径は、好ましくは60～460 nm、より好ましくは80～220 nmである。平均粒径を50 nm以上とした場合、無機フィラーとバインダとを含む多孔層（B）をポリオレフィン多孔膜の少なくとも片面に積層した際、イオン透過性が低下しにくく高出力特性が得られやすい。加えて異常発熱時の温度上昇が速い場合においても、円滑なシャットダウン特性を示し、高い安全性が得られやすい。平均粒径が500 nm以下であれば良好な結着性を発現し、多層多孔膜とした場合に熱収縮が良好となり安全性に優れる傾向にある。

40

【0091】

樹脂製ラテックスバインダの平均粒径は、重合時間、重合温度、原料組成比、原料投入順序、pHなどを調整することで制御することが可能である。

50

【0092】

多孔層（B）の層厚は、耐熱性、絶縁性を向上させる観点から $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、電池の高容量化と透過性を向上させる観点から $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。多孔層の層厚は、より好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下である。

【0093】

多孔層（B）の形成方法についての説明は、上記本実施形態1における説明と同様である。

【0094】

次に、本実施形態1～3における多孔膜又は多層多孔膜を電池用セパレータとして用いる場合について説明する。

本実施形態における多孔膜又は多層多孔膜は、耐熱性に優れ、シャットダウン機能を有しているので、電池内で正極と負極を隔離する電池用セパレータとして適している。

特に、本実施形態における多孔膜又は多層多孔膜は、高温においても短絡し難いため、高起電力電池用のセパレータとして安全に使用できる。

【0095】

高起電力電池としては、例えば、非水電解液電池が挙げられる。非水電解液電池は、通常の方法により製造することができ、例えば、本実施形態の多孔膜又は多層多孔膜を正極と負極の間に配置し、非水電解液を保持させることにより製造することができる。

【0096】

正極、負極、非水電解液としては、特に限定はなく、公知のものを用いることができる。

正極材料としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、スピネル型 LiMnO_4 、 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ （ x 、 y 、 z は $x+y+z=1$ かつ $0\leq x<1$ 、 $0\leq y<1$ 、 $0\leq z<1$ を満たす）、オリビン型 LiFePO_4 等のリチウム含有複合酸化物等が挙げられ、負極材料としては、例えば、黒鉛質、難黒鉛化炭素質、易黒鉛化炭素質、複合炭素体等の炭素材料；シリコン、スズ、金属リチウム、各種合金材料等が挙げられる。

【0097】

また、非水電解液としては、電解質を有機溶媒に溶解した電解液を用いることができ、有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等が挙げられ、電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩が挙げられる。

【0098】

多孔膜又は多層多孔膜を電池用セパレータとして使用する場合、多孔膜又は多層多孔膜の透気度は、 $10\text{秒}/100\text{cc}$ 以上 $500\text{秒}/100\text{cc}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $20\text{秒}/100\text{cc}$ 以上 $400\text{秒}/100\text{cc}$ 以下であり、さらに好ましくは $30\text{秒}/100\text{cc}$ 以上 $300\text{秒}/100\text{cc}$ 以下である。透気度が $10\text{秒}/100\text{cc}$ 以上であると電池用セパレータとして使用した際の自己放電が少なくなる傾向にあり、 $500\text{秒}/100\text{cc}$ 以下であると良好な充放電特性が得られる傾向にある。

【0099】

多孔膜又は多層多孔膜の膜厚は、 $2\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $7\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である。膜厚が $2\mu\text{m}$ 以上であると機械強度が十分となる傾向にあり、 $200\mu\text{m}$ 以下であるとセパレータの占有体積が減るため、電池の高容量化の点において有利となる傾向にある。

【0100】

多孔膜又は多層多孔膜の 150°C での熱収縮率は、MD方向、TD方向ともに 0% 以上 15% 以下であることが好ましく、より好ましくは 0% 以上 10% 以下、さらに好ましくは 0% 以上 5% 以下である。熱収縮率がMD方向、TD方向ともに 15% 以下であると、

電池の異常発熱時の多層多孔膜の破膜が抑制され、短絡が起こりにくくなるため好ましい。

【0101】

多孔膜又は多層多孔膜のシャットダウン温度は、120℃以上160℃以下であることが好ましく、より好ましくは120℃以上150℃以下である。シャットダウン温度が160℃以下であると、電池が発熱した場合等においても、電流遮断を速やかに促進し、より良好な安全性能が得られる傾向にあるため好ましい。一方、シャットダウン温度が120℃以上であると、電池を100℃前後で使用することができるため好ましい。

【0102】

シャットダウン温度は、ポリオレフィン樹脂の種類と組成比、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、熱固定時の緩和率を制御することや、これらを組み合わせることにより調整することができる。

10

【0103】

多孔膜又は多層多孔膜のショート温度は、180℃以上1000℃以下であることが好ましく、より好ましくは200℃以上1000℃以下である。ショート温度が180℃以上であると、電池に異常発熱が発生しても、すぐには短絡が起こらないため、その間に放熱することができ、より良好な安全性能が得られる。

【0104】

ショート温度は、ポリプロピレンの含有量や、ポリプロピレン以外のポリオレフィンの種類、無機フィラーの種類、無機フィラー含有多孔層の厚さ等を調整することにより所望の値に制御することができる。

20

【0105】

なお、上述した各種パラメータについては、特に断りのない限り、後述する実施例における測定法に準じて測定される。

【実施例】

【0106】

次に、実施例及び比較例を挙げて本実施形態をより具体的に説明するが、本実施形態はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

以下の実施例1～11は、本実施形態1の実施例に相当する。

実施例中の物性は以下の方法により測定した。なお、特に測定雰囲気が明示されていないものは、23℃、1気圧の大気中にて測定した。

30

【0107】

(1) ポリオレフィンの粘度平均分子量 (M_v)

A STM-D 4020に基づき、デカリン溶媒における135℃での極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) を求めた。

ポリエチレンについては、次式により算出した。

$$[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M_v^{0.67}$$

ポリプロピレンについては、次式により M_v を算出した。

$$[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} M_v^{0.80}$$

【0108】

40

(2) 多孔膜及び多層多孔膜の膜厚、多孔層の層厚

多孔膜、多層多孔膜からMD10mm×TD10mmのサンプルを切り出し、格子状に9箇所(3点×3点)を選んで、膜厚をダイヤルゲージ(尾崎製作所製PEACOCK No. 25(登録商標))を用いて測定し、9箇所の測定値の平均値を多孔膜、多層多孔膜の膜厚(μm)とした。また、このように測定された多層多孔膜と多孔膜の膜厚の差を多孔層の層厚(μm)とした。

【0109】

(3) 多孔膜の気孔率

10cm×10cm角の試料を多孔膜から切り取り、その体積(cm^3)と質量(g)を求め、多孔膜の密度を0.95(g/cm^3)として、次式を用いて計算した。

50

$$\text{気孔率 (\%)} = (1 - \text{質量} / \text{体積} / 0.95) \times 100$$

【0110】

(4) 多孔膜及び多層多孔膜の透気度

J I S P-8117 準拠のガーレー式透気度計（東洋精機製 G-B2（商標）、内筒質量：567 g）を用い、645 mm²の面積（直径 28.6 mm の円）の多孔膜及び多層多孔膜について、空気 100 cc が通過する時間（秒）を測定し、これを多孔膜及び多層多孔膜の透気度（秒 / 100 cc）とした。

【0111】

(5) 無機フィラーの平均粒径

無機フィラーを蒸留水に加え、ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を少量添加してから超音波ホモジナイザーで 1 分間分散させた後、レーザー式粒度分布測定装置（日機装（株）製マイクロトラック MT3300EX）を用いて粒径分布を測定し、累積頻度が 50 % となる粒径を平均粒径（μm）とした。

【0112】

(6) 気液法から求めた多孔膜の平均孔径、曲路率、及び孔数

キャピラリー内部の流体は、流体の平均自由行程がキャピラリーの孔径より大きいときはクヌーセンの流れに、小さい時はポアズイユの流れに従うことが知られている。そこで、多孔膜の透気度測定における空気の流れがクヌーセンの流れに、また多孔膜の透水量測定における水の流れがポアズイユの流れに従うと仮定する。

この場合、多孔膜の平均孔径 d （μm）と曲路率 τ_a （無次元）は、空気の透過速度定数 R_{gas} （m³ / (m² · sec · Pa)）、水の透過速度定数 R_{liq} （m³ / (m² · sec · Pa)）、空気の分子速度 v （m / sec）、水の粘度 η （Pa · sec）、標準圧力 P_s （= 101325 Pa）、気孔率 ε （%）、膜厚 L （μm）から、次式を用いて求めた。

$$d = 2v \times (R_{liq} / R_{gas}) \times (16\eta / 3P_s) \times 10^6$$

$$\tau_a = (d \times (\varepsilon / 100) \times v / (3L \times P_s \times R_{gas}))^{1/2}$$

ここで、 R_{gas} は透気度（sec）から次式を用いて求めた。

$$R_{gas} = 0.0001 / (\text{透気度} \times (6.424 \times 10^{-4}) \times (0.01276 \times 101325))$$

また、 R_{liq} は透水量（cm³ / (cm² · sec · Pa)）から次式を用いて求めた。

$$R_{liq} = \text{透水量} / 100$$

なお、透水量は次のように求めた。直径 41 mm のステンレス製の透液セルに、あらかじめエタノールに浸しておいた多孔膜をセットし、該膜のエタノールを水で洗浄した後、約 50000 Pa の差圧で水を透過させ、120 sec 間経過した際の透水量（cm³）より、単位時間・単位圧力・単位面積当たりの透水量を計算し、これを透水量とした。

また、 v は気体定数 R （= 8.314）、絶対温度 T （K）、円周率 π 、空気の平均分子量 M （= 2.896 × 10⁻² kg / mol）から次式を用いて求めた。

$$v = ((8R \times T) / (\pi \times M))^{1/2}$$

さらに、孔数 B （個 / μm²）は、次式より求めた。

$$B = 4 \times (\varepsilon / 100) / (\pi \times d^2 \times \tau_a)$$

【0113】

(7) 多孔膜の突刺強度

カトーテック製のハンディー圧縮試験機 KES-G5（商標）を用いて、開口部の直径 11.3 mm の試料ホルダーで多孔膜を固定した。次に固定された多孔膜の中央部を、針先端の曲率半径 0.5 mm、突刺速度 2 mm / sec で、25℃雰囲気下にて突刺試験を行うことにより、最大突刺荷重（gf）を求めた。この値に、25 / 膜厚（μm）を乗じて、膜厚 25 μm で換算した突刺強度（gf / 25 μm）を算出した。

【0114】

(8) 多孔膜の膜抵抗

サンプルを 2.6 cm × 2.0 cm のサイズに切り出し、非イオン性界面活性剤（花王

10

20

30

40

50

社製エマルゲン 210P) を 3 質量% 溶解したメタノール溶液に切り出したサンプルを浸漬し、風乾した。厚さ 20 μm のアルミ箔を 2.0 $\text{cm} \times 1.4 \text{ cm}$ に切り出し、リードタブを付けた。このアルミ箔を 2 枚用意して、アルミ箔間に切り出したサンプルをアルミ箔が短絡しないように挟んだ。サンプルに電解液である 1 M の LiBF_4 プロピレンカーボネート／エチレンカーボネート (1 / 1 質量比) を含浸させた。これをアルミラミネートパック中にタブがアルミパックの外に出るようにして減圧封入した。このようなセルをアルミ箔中に多孔膜が 1 枚、2 枚、3 枚となるようにそれぞれ作製した。該セルを 20 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽中に入れ、交流インピーダンス法で振幅 10 mV、周波数 100 kHz にて該セルの抵抗を測定した。測定されたセルの抵抗値を多孔膜の枚数に対してプロットし、このプロットを線形近似し傾きを求めた。この傾きに電極面積である 2.0 $\text{cm} \times 1.4 \text{ cm}$ を乗じて多孔膜 1 枚当たりの膜抵抗 R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) を求めた。

【0115】

(9) 膜抵抗から求めた多孔膜の曲路率

多孔膜の膜抵抗 R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)、空孔率 ε (%)、電解液の比抵抗 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)、多孔膜の膜厚 L (μm) から次式を用いて求めた。

$$\tau_b = \{ (R \cdot \varepsilon) / (\rho \cdot L) \}^{(1/2)}$$

ここで、上記式において、電解液には 1 M の LiBF_4 プロピレンカーボネート／エチレンカーボネート (1 / 1 質量比) (キシダ化学社製) を 20 $^{\circ}\text{C}$ で用いたが、この場合の ρ は $2.663 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0116】

(10) 多孔膜及び多層多孔膜の耐電圧

直径 4 cm のアルミニウム製電極で多孔膜及び多層多孔膜を挟み 15 g の荷重をかけ、これを菊水電子工業製の耐電圧測定機 (TOS9201) に繋いで測定を実施した。測定条件は、交流電圧 (60 Hz) を 1.0 kV / sec の速度でかけていき、短絡した電圧値を多孔膜及び多層多孔膜の耐電圧 (kV) とした。

【0117】

(11) 樹脂製バインダの平均粒径

光散乱法による粒径測定装置 (LEED & NORTHRUP 社製 MICROTRACT MUPA150) を用い、体積平均粒子径 (nm) を測定し、平均粒径とした。

【0118】

(12) 150 $^{\circ}\text{C}$ における熱収縮率 (%)

セパレータを MD 方向に 100 mm、TD 方向に 100 mm に切り取り、150 $^{\circ}\text{C}$ のオーブン中に 1 時間静置した。このとき、温風が直接サンプルにあたらないよう、サンプルを 2 枚の紙に挟んだ。サンプルをオーブンから取り出し冷却した後、長さ (mm) を測定し、以下の式にて MD 及び TD の熱収縮率を算出した。

$$\text{MD 熱収縮率 (\%)} = (100 - \text{加熱後の MD の長さ}) / 100 \times 100$$

$$\text{TD 熱収縮率 (\%)} = (100 - \text{加熱後の TD の長さ}) / 100 \times 100$$

【0119】

(13) 多層多孔膜のシャットダウン温度、ショート温度

a. 正極の作製

正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を 92.2 質量部、導電材としてリン片状グラファイトとアセチレンブラックをそれぞれ 2.3 質量部、樹脂製バインダとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を 3.2 質量部用意し、これらを N-メチルピロリドン (NMP) 中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを正極集電体となる厚さ 20 μm のアルミニウム箔の片面にダイコーターを用いて、正極活物質塗布量が 250 g / m^2 となるように塗布した。130 $^{\circ}\text{C}$ で 3 分間乾燥後、ロールプレス機を用いて、正極活物質かさ密度が 3.00 g / cm^3 となるように圧縮成形し、これを正極とした。

b. 負極の作製

負極活物質として人造グラファイトを 96.6 質量部、樹脂製バインダとしてカルボキ

シメチルセルロースのアンモニウム塩 1.4 質量部とスチレンーブタジエン共重合体ラテックス 1.7 質量部を用意し、これらを精製水中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを、負極集電体となる厚さ $12\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の片面に、ダイコーターを用いて負極活物質塗布量が 106 g/m^2 となるように塗布した。 120°C で 3 分間乾燥後、ロールプレス機を用いて、負極活物質かさ密度が 1.35 g/cm^3 となるように圧縮成形し、これを負極とした。

c. 非水電解液の調製

プロピレンカーボネート：エチレンカーボネート： γ -ブチラクトン = 1 : 1 : 2 (体積比) の混合溶媒に、溶質として LiBF_4 を濃度 1.0 mol/L となるように溶解させ、非水電解液を調製した。

10

d. シャットダウン温度、ショート温度の測定

$65\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ に切り出して非水電解液に 1 分以上浸漬した負極、中央部に直径 16 mm の穴をあけた $9\text{ }\mu\text{m}$ (厚さ) $\times 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ のアラミドフィルム、 $65\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ に切り出して非水電解液に 1 時間以上浸漬した多層多孔膜又は多孔膜、 $65\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ に切り出して非水電解液に 1 分以上浸漬した正極、カプトンフィルム、厚さ約 4 mm のシリコンゴムを用意し、熱電対を接続したセラミックプレート上に、上記の順で積層した。この積層体をホットプレート上にセットし、油圧プレス機にて 4.1 MPa の圧力をかけた状態で 15°C/min の速度で昇温し、正負極間のインピーダンス変化を交流 1 V 、 1 kHz の条件下で 200°C まで測定した。

インピーダンスが $1000\text{ }\Omega$ に達した時点の温度をシャットダウン温度とし、シャットダウン後、再びインピーダンスが $1000\text{ }\Omega$ を下回った時点の温度をショート温度とした。

20

【0120】

(14) 多層多孔膜のレート特性

a. 正極の作製

正極活物質としてリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 ($\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$) を 91.2 質量部、導電材としてリン片状グラファイトとアセチレンブラックをそれぞれ 2.3 質量部、樹脂製バインダとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 4.2 質量部用意し、これらを N-メチルピロリドン (NMP) 中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを正極集電体となる厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面にダイコーターを用いて、正極活物質塗布量が 120 g/m^2 となるように塗布した。 130°C で 3 分間乾燥後、ロールプレス機を用いて、正極活物質かさ密度が 2.90 g/cm^3 となるように圧縮成形し、正極とした。これを面積 2.00 cm^2 の円形に打ち抜いた。

30

b. 負極の作製

負極活物質として人造グラファイトを 96.6 質量部、樹脂製バインダとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩 1.4 質量部とスチレンーブタジエン共重合体ラテックス 1.7 質量部を用意し、これらを精製水中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを負極集電体となる厚さ $16\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の片面にダイコーターを用いて負極活物質塗布量が 53 g/m^2 となるように塗布した。 120°C で 3 分間乾燥後、ロールプレス機を用いて、負極活物質かさ密度が 1.35 g/cm^3 となるように圧縮成形し、負極とした。これを面積 2.05 cm^2 の円形に打ち抜いた。

40

c. 非水電解液

エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート = 1 : 2 (体積比) の混合溶媒に、溶質として LiPF_6 を濃度 1.0 mol/L となるように溶解させて非水電解液を調製した。

d. 電池組立

正極と負極の活物質面が対向するように、下から負極、多層多孔膜、正極の順に重ねた。この積層体を、容器本体と蓋が絶縁されている蓋付きステンレス金属製容器に、負極の銅箔、正極のアルミ箔が、それぞれ、容器本体、蓋と接するように収納した。この容器内

50

に、非水電解液を注入して密閉した。

e. レート特性の評価

d. で組み立てた簡易電池を、25℃において、電流値3mA（約0.5C）で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を3mAから絞り始めるという方法で、合計約6時間、電池作成後の最初の充電を行い、その後電流値3mAで電池電圧3.0Vまで放電した。

次に、25℃において、電流値6mA（約1.0C）で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を6mAから絞り始めるという方法で、合計約3時間充電を行い、その後電流値6mAで電池電圧3.0Vまで放電して、その時の放電容量を1C放電容量（mAh）とした。

次に、25℃において、電流値6mA（約1.0C）で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を6mAから絞り始めるという方法で、合計約3時間充電を行い、その後電流値12mA（約2C）で電池電圧3.0Vまで放電して、その時の放電容量を2C放電容量（mAh）とした。

次に、25℃において、電流値6mA（約1.0C）で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を6mAから絞り始めるという方法で、合計約3時間充電を行い、その後電流値60mA（約10C）で電池電圧3.0Vまで放電して、その時の放電容量を10C放電容量（mAh）とした。

1C放電容量に対する2C放電容量の割合を算出し、この値を2Cでのレート特性とした。

2Cでのレート特性（%）＝（2C放電容量／1C放電容量）×100

2Cでのレート低下率（%）＝{（用いた多孔膜の2Cでのレート特性）－（多層多孔膜の2Cでのレート特性）}／（用いた多孔膜の2Cでのレート特性）×100

1C放電容量に対する10C放電容量の割合を算出し、この値をレート特性とした。

10Cでのレート特性（%）＝（10C放電容量／1C放電容量）×100

10Cでのレート低下率（%）＝{（用いた多孔膜の10Cでのレート特性）－（多層多孔膜の10Cでのレート特性）}／（用いた多孔膜の10Cでのレート特性）×100

【0121】

〔実施例1〕

Mv70万のホモポリマーのポリエチレン47.5質量部とMv25万のホモポリマーのポリエチレン47.5質量部とMv40万のホモポリマーのポリプロピレン5質量部とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。得られたポリマー混合物99質量部に対して酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキスー[3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]を1質量部添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また流動パラフィン（37.78℃における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ）を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が67質量%（樹脂組成物濃度が33質量%）となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度200℃であり、スクリュウ回転数100rpm、吐出量12kg/hで行った。

続いて、溶融混練物を、Tダイを経て表面温度25℃に制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、厚み1600μmのゲルシートを得た。

次に、同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は、MD倍率7.0倍、TD倍率6.1倍、設定温度121℃とした。

次に、メチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去した。

次に、TDテンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は120℃で、TD最大倍率を2.0倍、緩和率は0.90とした。その結果、膜厚17μm、気孔率60%、透気度

84秒/100cc、気液法によって算出した平均孔径 $d = 0.057 \mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau a = 1.45$ 、孔数 $B = 165 \text{個}/\mu\text{m}^2$ 、突刺強度が $25 \mu\text{m}$ 換算で 567gf のポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

次に、焼成カオリン（カオリナイト（ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ）を主成分とする湿式カオリンを高温焼成処理したもの、平均粒径 $1.8 \mu\text{m}$ ）を95.0質量部とアクリルラテックス（固形分濃度40%、平均粒径 220nm 、最低成膜温度 0°C 以下）5.0質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノプロコ社製 SNディスパーサント5468）0.5質量部を180質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にグラビアコーターを用いて塗布した。 60°C にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ $7 \mu\text{m}$ の多孔層を形成した多層多孔膜を得た。

10

【0122】

[実施例2]

溶融混練物をT-ダイを経てキャストして得たゲルシートの厚みを $1550 \mu\text{m}$ 、同時二軸テンター延伸機での二軸延伸の設定温度を 119°C としたこと以外は、実施例1と同様にして、膜厚 $18 \mu\text{m}$ 、気孔率64%、透気度78秒/100cc、気液法によって算出した平均孔径 $d = 0.055 \mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau a = 1.38$ 、孔数 $B = 191 \text{個}/\mu\text{m}^2$ 、突刺強度が $25 \mu\text{m}$ 換算で 542gf のポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

次に、水酸化アルミニウム（平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ ）を96.0質量部とアクリルラテックス（固形分濃度40%、平均粒径 145nm 、最低成膜温度 0°C 以下）4.0質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノプロコ社製 SNディスパーサント5468）1.0質量部を100質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にマイクログラビアコーターを用いて塗布した。 60°C にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ $7 \mu\text{m}$ の多孔層を形成した多層多孔膜を得た。

20

【0123】

[実施例3]

溶融混練物をT-ダイを経てキャストして得たゲルシートの厚みを $1400 \mu\text{m}$ 、同時二軸テンター延伸機での二軸延伸の設定温度を 119°C 、TDテンターでの熱固定温度を 128°C 、TD最大倍率を2.0倍、緩和率は0.88としたこと以外は、実施例1と同様にして、膜厚 $15 \mu\text{m}$ 、気孔率60%、透気度90秒/100cc、気液法によって算出した平均孔径 $d = 0.056 \mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau a = 1.54$ 、孔数 $B = 157 \text{個}/\mu\text{m}^2$ 、突刺強度が $25 \mu\text{m}$ 換算で 600gf のポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

30

次に、焼成カオリン（カオリナイト（ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ）を主成分とする湿式カオリンを高温焼成処理したもの、平均粒径 $1.8 \mu\text{m}$ ）を95.0質量部とアクリルラテックス（固形分濃度40%、平均粒径 145nm 、最低成膜温度 0°C 以下）5.0質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノプロコ社製 SNディスパーサント5468）0.5質量部を180質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にマイクログラビアコーターを用いて塗布した。 60°C にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ $6 \mu\text{m}$ の多孔層を形成した多層多孔膜を得た。

40

【0124】

[実施例4]

溶融混練物をT-ダイを経てキャストして得たゲルシートの厚みを $1150 \mu\text{m}$ 、同時二軸テンター延伸機での二軸延伸の設定温度を 120°C としたこと以外は、実施例1と同様にして、膜厚 $13 \mu\text{m}$ 、気孔率64%、透気度65秒/100cc、気液法によって算出した平均孔径 $d = 0.050 \mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau a = 1.41$ 、孔数 $B = 222 \text{個}/\mu\text{m}^2$ 、突刺強度が $25 \mu\text{m}$ 換算で 618gf のポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

次に、焼成カオリン（カオリナイト（ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ）を主成分とする湿式カオリンを高温焼成処理したもの、平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$ ）を95.0質量部とアクリルラテックス（固形分濃度40%、平均粒径 145nm 、最低成膜温度 0°C 以下）5.0質量部

50

、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ社製 SNディスパーサント5468）0.5質量部とを180質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にマイクログラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ5μmの多孔層を形成した多層多孔膜を得た。

【0125】

〔実施例5〕

溶融混練物をT-ダイを経てキャストして得たゲルシートの厚みを1700μm、同時二軸テンター延伸機での二軸延伸の設定温度を117℃、TDテンターでの熱固定温度を117℃としたこと以外は、実施例1と同様にして、膜厚17μm、気孔率57%、透気度132秒/100cc、気液法によって算出した平均孔径 $d = 0.052\mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau a = 1.64$ 、孔数 $B = 163\text{個}/\mu\text{m}^2$ 、突刺強度が25μm換算で788gfのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

次に、焼成カオリン（カオリナイト（ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ）を主成分とする湿式カオリンを高温焼成処理したもの、平均粒径1.1μm）を96.0質量部とアクリルラテックス（固形分濃度40%、平均粒径145nm、最低成膜温度0℃以下）4.0質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ社製 SNディスパーサント5468）1.0質量部を100質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にグラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ7μmの多孔層を形成した多層多孔膜を得た。

【0126】

〔実施例6〕

溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が68質量%（樹脂組成物濃度が32質量%）の溶融混練物をT-ダイを経てキャストすることにより得たゲルシートの厚みを1050μm、同時二軸テンター延伸機での二軸延伸の設定温度を120℃、TDテンターでの熱固定温度を119℃としたこと以外は、実施例1と同様にして、膜厚12μm、気孔率65%、透気度61秒/100cc、気液法によって算出した平均孔径 $d = 0.043\mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau a = 1.36$ 、孔数 $B = 325\text{個}/\mu\text{m}^2$ 、突刺強度が25μm換算で678gfのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

次に、酸化アルミニウム（平均粒径1.0μm）を96.5質量部とアクリルラテックス（固形分濃度40%、平均粒径145nm、最低成膜温度0℃以下）3.5質量部とを150質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にマイクログラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ6μmの多孔層を形成した多層多孔膜を得た。

【0127】

〔実施例7〕

Mv25万のホモポリマーのポリエチレン95質量部とMv40万のホモポリマーのポリプロピレン5質量部とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。得られたポリマー混合物99質量部に対して酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を1質量部添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また流動パラフィン（37.78℃における動粘度 $7.59 \times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ ）を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が62質量%（樹脂組成物濃度が38質量%）となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度200℃であり、スクリー回転数100rpm、吐出量12kg/hで行った。

続いて、溶融混練物を、T-ダイを経て表面温度25℃に制御された冷却ロール上に押

出しキャストすることにより、厚み1200 μm のゲルシートを得た。

次に、同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は、MD倍率7.0倍、TD倍率5.0倍、設定温度123 $^{\circ}\text{C}$ とした。

次に、メチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去した。

次に、TDテンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は125 $^{\circ}\text{C}$ で、TD最大倍率を3.5倍、緩和率は0.94とした。その結果、膜厚11 μm 、気孔率67%、透気度40秒/100cc、気液法によって算出した平均孔径 $d=0.056\mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau_a=1.25$ 、孔数 $B=223\text{個}/\mu\text{m}^2$ 、突刺強度が25 μm 換算で658gfのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

10

次に、水酸化酸化アルミニウム（平均粒径1.0 μm ）を96.0質量部とアクリルラテックス（固形分濃度40%、平均粒径140nm、最低成膜温度0 $^{\circ}\text{C}$ 以下）4.0質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノプロコ社製 SNディスパーサント5468）0.5質量部を180質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にグラビアコーターを用いて塗布した。60 $^{\circ}\text{C}$ にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ5 μm の多孔層を形成した多層多孔膜を得た。

【0128】

[実施例8]

水酸化酸化アルミニウム（平均粒径1.0 μm ）を96.0質量部とアクリルラテックス（固形分濃度40%、平均粒径140nm、最低成膜温度0 $^{\circ}\text{C}$ 以下）4.0質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノプロコ社製 SNディスパーサント5468）0.5質量部を180質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、実施例6で得たポリオレフィン樹脂多孔膜の片面にマイクログラビアコーターを用いて塗布し、60 $^{\circ}\text{C}$ にて乾燥して水を除去した後、反対面にもマイクログラビアコーターを用いて塗布し、60 $^{\circ}\text{C}$ にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ6 μm の多孔層を両面に形成した多層多孔膜を得た。

20

【0129】

[実施例9]

熱固定装置の直後に、マイクログラビアコーターと乾燥機を直列に配置し、熱固定後のポリオレフィン樹脂多孔膜をいったん巻き取らずに、直接マイクログラビアコーターに導き、ポリオレフィン多孔膜の表面に、塗布液を塗布・乾燥させたこと以外は実施例1と同様の方法により多層多孔膜を得た。

30

【0130】

[実施例10]

Mv15万の共重合ポリエチレン（モノマー：プロピレン、プロピレン単量体単位含量0.6mol%、密度0.95）28.5質量部、Mv30万のホモ高密度ポリエチレン28.5質量部、Mv70万のホモ高密度ポリエチレン14.2質量部とMv200万のホモ超高分子量ポリエチレン23.8質量部、ホモポリマーのポリプロピレン5質量部とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。

40

得られたポリマー混合物99質量部に対して酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を1質量部添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また流動パラフィン（37.78 $^{\circ}\text{C}$ における動粘度 $7.59\times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ ）を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が62質量%（樹脂組成物濃度が38質量%）となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度200 $^{\circ}\text{C}$ であり、スクリー回転数100rpm、吐出量12kg/hで

50

行った。

続いて、溶融混練物を、T-ダイを経て表面温度25℃に制御された冷却ロール上に押しキャストすることにより、厚み1600μmのゲルシートを得た。

次に、同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は、MD倍率7.0倍、TD倍率6.1倍、設定温度123℃とした。

次に、メチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去した。

次に、TDテンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は117℃で、TD最大倍率を2.0倍、緩和率は0.90とした。その結果、膜厚18μm、気孔率57%、透気度116秒/100cc、気液法によって算出した平均孔径 $d=0.057\mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau a=1.61$ 、孔数 $B=138\text{個}/\mu\text{m}^2$ 、突刺強度が25μm換算で506gfのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、実施例1と同じ多孔層を形成して多層多孔膜を得た。

【0131】

[実施例11]

水酸化アルミニウム（平均粒径1.0μm）を96.0質量部とアクリルラテックス（固形分濃度40%、平均粒径140nm、最低成膜温度0℃以下）4.0質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ社製 SNディスパーサント5468）0.5質量部を180質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、実施例10で得たポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にグラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ6μmの多孔層を形成した多層多孔膜を得た。

【0132】

[比較例1]

高密度ポリエチレン（重量平均分子量25万、分子量分布7、密度0.956）40.5質量部、線状共重合ポリエチレン（メルトインデックス0.017、密度0.930、プロピレン含有率1.6モル%）4.5質量部、流動パラフィン55質量部及び該ポリエチレンに対して0.3質量部のテトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを、2軸押出機を用いて混練することにより高分子溶液を調整した。得られた高分子溶液をリップ間1.8mmのハンガーコートダイから冷却ロール上にキャストして厚さ1.8mmのシートを得た。得られたシートを、同時2軸テンター延伸機を用いて、延伸温度120℃で7×4倍に抽出前延伸し、続いて塩化メチレン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去した。さらに、テンター延伸機を用いて、延伸温度110℃で幅方向に2.8倍抽出後、延伸した後、幅方向の延伸を35%緩和させつつ熱処理した。その結果、膜厚26μm、気孔率65%、透気度75秒/100cc、気液法によって算出した平均孔径 $d=0.060\mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau a=1.18$ 、孔数 $B=195\text{個}/\mu\text{m}^2$ 、突刺強度が25μm換算で339gfのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、実施例2と同じ多孔層を形成して多層多孔膜を得た。

【0133】

[比較例2]

高密度ポリエチレン（重量平均分子量25万、分子量分布7、密度0.956）28質量部、線状共重合ポリエチレン（メルトインデックス0.017、密度0.930、プロピレン含有率1.6モル%）12質量部、流動パラフィン60質量部及び該ポリエチレンに対して0.3質量部のテトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを、抽出前延伸7×7倍、抽出後延伸を1.87倍とした後、緩和率を10%としたこと以外は、比較例1と同様にして、膜厚30μm、気孔率57%、透気度172秒/100cc、気液法によって算出した平均

孔径 $d = 0.050 \mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau a = 1.43$ 、孔数 $B = 203 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 、突刺強度が $25 \mu\text{m}$ 換算で 415 gf のポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、実施例 2 と同じ多孔層を形成して多層多孔膜を得た。

【0134】

[比較例 3]

Mv70 万のホモポリマーのポリエチレン 47.5 質量部と Mv25 万のホモポリマーのポリエチレン 47.5 質量部と Mv40 万のホモポリマーのポリプロピレン 5 質量部とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。得られたポリマー混合物 99 質量部に対して酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-
10
t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を 1 質量部添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また、可塑剤として流動パラフィン (37.78℃における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が 65 質量%となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度 200℃、スクリー回転数 240 rpm、吐出量 12 kg/h で行った。

続いて、溶融混練物を、Tダイを経て表面温度 25℃に制御された冷却ロール上に押しキャストすることにより、厚さ 1300 μm のシート状のポリオレフィン組成物を得た。
20

次に同時二軸テンター延伸機へ導き、MD 方向に 7 倍、TD 方向に 6.4 倍に同時二軸延伸を行った。この時、同時二軸テンターの設定温度は 118℃であった。次にメチルエチルケトン槽に導き、流動パラフィンを抽出除去した後、メチルエチルケトンを乾燥除去した。

次に、TD テンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は 122℃で、TD 最大倍率を 1.4 倍、緩和率は 0.85 とした。その結果、膜厚 16 μm 、気孔率 47%、透気度 163 秒/100 cc、気液法によって算出した平均孔径 $d = 0.058 \mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau a = 1.86$ 、孔数 $B = 91 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 、突刺強度が $25 \mu\text{m}$ 換算で 525 gf のポリオ
30
レフィン樹脂多孔膜を得た。

次に、焼成カオリン (カオリナイト ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) を主成分とする湿式カオリンを高温焼成処理したもの、平均粒径 1.8 μm) を 95.0 質量部とアクリルラテックス (固形分濃度 40%、平均粒径 220 nm、最低成膜温度 0℃以下) 5.0 質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液 (サンノプロコ社製 SN ディスパーサント 5468) 0.5 質量部を 180 質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にマイクログラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ 7 μm の多孔層を形成した多層多孔膜を得た。

【0135】

[比較例 4]

Mv70 万のホモポリマーのポリエチレン 47 質量部と Mv25 万のホモポリマーのポリエチレン 46 質量部と Mv40 万のホモポリマーのポリプロピレン 7 質量部とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。得られたポリマー混合物 99 質量部に、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-
40
t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を 1 質量部添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また、可塑剤として流動パラフィン (37.78℃における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が 65 質量%となるように、フィーダ
50

ー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度 200℃、スクリー回転数 240 rpm、吐出量 12 kg/h で行った。

続いて、溶融混練物を、Tダイを経て表面温度 25℃に制御された冷却ロール上に押出しキャストすることにより、厚さ 2000 μm のシート状のポリオレフィン組成物を得た。

次に同時二軸テンター延伸機へ導き、MD方向に7倍、TD方向に7倍に同時二軸延伸を行った。この時、同時二軸テンターの設定温度は125℃であった。次にメチルエチルケトン槽に導き、流動パラフィン抽出除去した後、メチルエチルケトンを乾燥除去した。

次に、TDテンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は133℃で、TD最大倍率を1.9倍、緩和率は0.84とした。その結果、膜厚16 μm、気孔率41%、透気度157秒/100cc、気液法によって算出した平均孔径 $d = 0.085 \mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau a = 2.10$ 、孔数 $B = 36 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 、突刺強度が25 μm換算で572 gfのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

次に、焼成カオリン（カオリナイト（ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ）を主成分とする湿式カオリンを高温焼成処理したもの、平均粒径1.8 μm）を95.0質量部とアクリルラテックス（固形分濃度40%、平均粒径145 nm、最低成膜温度0℃以下）5.0質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノプロコ社製 SNディスパーサント5468）0.5質量部を180質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にグラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ6 μmの多孔層を形成した多層多孔膜を得た。

【0136】

[比較例5]

TDテンターでの熱固定温度を125℃、TD最大倍率を1.6倍、緩和率を0.80としたこと以外は、比較例4と同様にして、膜厚20 μm、気孔率41%、透気度283秒/100cc、気液法によって算出した平均孔径 $d = 0.069 \mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau a = 2.29$ 、孔数 $B = 50 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 、突刺強度が25 μm換算で760 gfのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に、比較例3と同じ多孔層を形成して多層多孔膜を得た。

【0137】

[比較例6]

多孔層を形成しなかったこと以外は実施例1と同様にして多孔膜を得た。

[比較例7]

多孔層を形成しなかったこと以外は実施例2と同様にして多孔膜を得た。

[比較例8]

多孔層を形成しなかったこと以外は実施例3と同様にして多孔膜を得た。

[比較例9]

多孔層を形成しなかったこと以外は実施例4と同様にして多孔膜を得た。

[比較例10]

多孔層を形成しなかったこと以外は実施例5と同様にして多孔膜を得た。

[比較例11]

多孔層を形成しなかったこと以外は実施例6と同様にして多孔膜を得た。

[比較例12]

多孔層を形成しなかったこと以外は実施例7と同様にして多孔膜を得た。

[比較例13]

多孔層を形成しなかったこと以外は比較例1と同様にして多孔膜を得た。

[比較例14]

多孔層を形成しなかったこと以外は比較例2と同様にして多孔膜を得た。

[比較例15]

10

20

30

40

50

多孔層を形成しなかったこと以外は比較例 3 と同様にして多孔膜を得た。

[比較例 1 6]

多孔層を形成しなかったこと以外は比較例 4 と同様にして多孔膜を得た。

[比較例 1 7]

多孔層を形成しなかったこと以外は比較例 5 と同様にして多孔膜を得た。

[比較例 1 8]

多孔層を形成しなかったこと以外は実施例 1 0 と同様にして多孔膜を得た。

【0 1 3 8】

以下の表 1 及び表 2 に、各実施例及び比較例において得られた多孔膜、多孔層及び多層多孔膜の物性及び評価結果を示す。

【0 1 3 9】

【表 1】

	多孔膜										多孔層					多層多孔膜									
	膜厚 L μm	気孔率 ε %	透気度 sec./100cc	平均 孔径 d μm	曲率率 t _a	孔数 B 個/μm ²	交刺 強度 gf	25μ 線算 交刺 強度 gf/25μm	膜抵抗 R Ω・cm ²	耐電圧 kV	膜抵抗から 求めた 曲率率 t _b	無機ファイバー		バインダ	層厚 μm	総厚 μm	透気度 sec./100cc	耐電圧 kV	150℃ 熱収縮率		シャット ダウン 温度 ℃	20℃での シート 特性	20℃での シート 特性	100℃での シート 特性	100℃での シート 特性
												MD	TD						%	%					
実施例1	17	60	84	0.057	1.45	165	385	567	1.0	1.3	1.15			焼成ポリリン	—	LTX	7	24			88	1.3	1	145	96
実施例2	18	64	78	0.055	1.38	191	389	542	0.9	1.4	1.08	水酸化 アルミニウム	水酸化 アルミニウム	LTX	7	25	85	1.4	1	1	145	96	0	69	4
実施例3	15	60	90	0.056	1.54	157	367	600	0.9	1.3	1.15	焼成ポリリン	焼成ポリリン	LTX	6	21	92	1.4	1	2	145	96	0	73	1
実施例4	13	64	65	0.050	1.41	222	331	618	0.7	1.2	1.11	焼成ポリリン	焼成ポリリン	LTX	5	18	67	1.3	2	2	145	96	0	74	1
実施例5	17	57	132	0.052	1.64	163	525	788	1.1	1.4	1.19	焼成ポリリン	焼成ポリリン	LTX	7	24	150	1.4	2	2	145	95	0	62	5
実施例6	12	65	61	0.043	1.36	325	328	678	0.7	0.9	1.18	水酸化 アルミニウム	水酸化 アルミニウム	LTX	6	18	72	1.0	1	2	145	95	1	70	7
実施例7	11	67	40	0.056	1.25	223	300	658	0.6	0.9	1.14	水酸化 アルミニウム	水酸化 アルミニウム	LTX	5	16	45	1.0	1	1	144	97	0	74	4
実施例8	12	65	61	0.043	1.36	325	328	678	0.7	0.9	1.18	焼成ポリリン	焼成ポリリン	LTX	6+6	24	71	1.1	1	1	145	96	0	71	5
実施例9	17	60	84	0.057	1.45	165	385	567	1.0	1.3	1.15	焼成ポリリン	焼成ポリリン	LTX	7	24	87	1.3	1	1	145	96	0	68	1
実施例10	18	57	116	0.057	1.61	138	364	506	1.0	1.3	1.15	焼成ポリリン	焼成ポリリン	LTX	7	25	120	1.5	1	2	140	97	0	65	3
実施例11	18	57	116	0.057	1.61	138	364	506	1.0	1.3	1.15	水酸化 アルミニウム	水酸化 アルミニウム	LTX	6	24	130	1.5	1	2	140	96	0	64	4

【表 2】

多層多孔膜															多孔層				多層多孔膜														
膜厚 L	気孔率 ε	透気度 sec/100cc	平均孔径 d _p	曲折率 t ₀	孔数 B	穿刺 強度	25μ 穿刺 強度	膜抵抗 R	耐電圧 kV	膜抵抗から 求めた 曲折率 t ₀	無電フィラー	バインダー	層厚	総厚	透気度 sec/100cc	耐電圧 kV	150℃ 熱収縮率		シート 温度	2Cでの シート 特性	2Cでの シート 特性	10Cでの シート 特性	10Cでの シート 特性										
μm	%		μm	-	個/μm ²	gf	gf/25μm	Ω・cm ²	kV	-	-	-	μm	μm		kV	%	%	℃	%	%	%	%										
26	65	75	0.060	1.18	195	358	339	1.5	1.8	1.18	水酸化 酸化アルミニウム	LTX	7	33	86	1.9	28	25	144	165	0	48	13										
30	57	172	0.050	1.43	203	501	415	1.9	2.0	1.16	水酸化 酸化アルミニウム	LTX	7	37	183	2.0	30	27	144	162	0	44	12										
16	47	163	0.058	1.86	91	342	525	1.5	1.4	1.28	焼成カオリン	LTX	7	23	169	1.4	1	1	145	>200	96	0	50	12									
16	41	157	0.085	2.10	36	366	572	2.1	1.4	1.41	焼成カオリン	LTX	6	22	163	1.4	1	1	148	>200	95	0	41	15									
20	41	283	0.069	2.29	50	620	760	3.2	1.8	1.88	焼成カオリン	LTX	7	27	312	1.8	2	1	148	>200	94	1	34	21									
17	60	84	0.057	1.45	165	385	566	1.0	1.3	1.15	-	-	-	17	84	1.3	57	67	145	154	96	-	69	-									
18	64	78	0.055	1.38	191	399	542	0.9	1.4	1.08	-	-	-	18	78	1.4	54	64	145	154	96	-	72	-									
15	60	90	0.056	1.54	157	387	600	0.9	1.3	1.15	-	-	-	15	90	1.3	54	59	145	154	96	-	74	-									
13	64	65	0.050	1.41	222	331	618	0.7	1.2	1.11	-	-	-	13	65	1.2	60	67	145	154	96	-	75	-									
17	57	132	0.052	1.64	163	525	788	1.1	1.4	1.19	-	-	-	17	132	1.4	66	73	145	154	95	-	65	-									
12	65	61	0.043	1.36	325	328	678	0.7	0.9	1.18	-	-	-	12	61	0.9	45	71	145	154	96	-	75	-									
11	67	40	0.056	1.25	223	300	658	0.6	0.9	1.14	-	-	-	11	40	0.9	68	74	145	154	97	-	77	-									
26	65	75	0.060	1.18	195	358	339	1.5	1.8	1.18	-	-	-	26	75	1.8	67	65	144	153	95	-	55	-									
30	57	172	0.050	1.43	203	501	415	1.9	2.0	1.16	-	-	-	30	172	2.0	72	68	144	154	95	-	50	-									
16	47	163	0.058	1.86	91	342	525	1.5	1.4	1.28	-	-	-	16	163	1.4	73	53	145	155	96	-	57	-									
16	41	157	0.085	2.10	36	366	572	2.1	1.4	1.41	-	-	-	16	157	1.4	60	50	148	152	95	-	48	-									
20	41	283	0.069	2.29	50	619	759	3.2	1.8	1.88	-	-	-	20	283	1.8	63	47	148	154	95	-	43	-									
18	57	116	0.057	1.61	138	364	506	1	1.3	1.15	-	-	-	18	116	1.5	55	66	140	154	96	-	69	-									

*LTX…アクリルラテックス

比較例 6～12、18 は、気液法によって算出した平均孔径 d ・曲路率 τ_a ・孔数 B がそれぞれ、 $d = 0.035 \sim 0.060 \mu\text{m}$ 、 $\tau_a = 1.1 \sim 1.7$ 、 $B = 100 \sim 500$ 個/ μm^2 、かつ膜厚が $22 \mu\text{m}$ 以下である多孔膜を用いているが、いずれも膜抵抗が $1.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満と非常に低く、 10°C 放電時のレート特性が 65% 以上と非常に高い値を示している。膜厚が $22 \mu\text{m}$ 超である比較例 13～14、 $\tau_a > 1.8$ 、 $B < 100$ である比較例 15～17 の多孔膜の膜抵抗及びレート特性と比較すると、比較例 6～12、18 の多孔膜のイオン伝導性が非常に優れていることがわかる。さらに比較例 6～12、18 の多孔膜は、耐電圧が 0.9 kV 以上と高い値を示しており、非常に小さな孔が多数集まって緻密な連通孔を形成することにより、イオン伝導性は優れるが膜厚方向の空中放電が起こりにくい孔構造を実現していると考えられる。なお、比較例 6～14、18 の多孔膜の、膜抵抗から求めた曲路率 τ_b はいずれも 1.2 未満であった。一方、熱収縮率は TD 方向で 30% を大幅に超え、ショート温度も約 154°C と、耐熱特性は不十分であることがわかる。

【0142】

実施例 1～11 は、比較例 6～12、18 の多孔膜上に、無機フィラーと樹脂製バインダからなる多孔層を形成した多層多孔膜である。多孔層を形成したことによって、熱収縮率は 150°C でも 2% 以下と非常に小さい値に抑制され、ショート温度が 200°C 超まで向上し、耐熱特性が大幅に向上している。さらに耐電圧が 1.0 kV 以上に向上している。 10°C 放電時のレート特性は 60% 以上を示し、更にレート低下率がいずれも 10% 未満と小さく、基材である比較例 6～12、18 の多孔膜の有する優れたイオン透過性を維持していることがわかる。

【0143】

比較例 1～2 は、比較例 13～14 の多孔膜上に、無機フィラーと樹脂製バインダからなる多孔層を形成した多層多孔膜である。多孔層を形成したことによって耐熱特性は向上しているが、いずれも 10% 以上と大きい値を示している。また、ショート温度も向上しているが 165°C 程度にとどまった。さらに、 10°C 放電時のレート特性は 50% 以下であり、実施例 1～7 の多層多孔膜と比較して 10% 以上も低下していることがわかる。基材である比較例 1～2 の多孔膜のように、気液法によって算出した平均孔径 d ・曲路率 τ_a ・孔数 B がそれぞれ、 $d = 0.035 \sim 0.060 \mu\text{m}$ 、 $\tau_a = 1.1 \sim 1.7$ 、 $B = 100 \sim 500$ 個/ μm^2 を満たす孔構造を有していても、膜厚が厚い場合は、イオン導電性が悪化するだけでなく、多孔層を付与したことによる耐熱性向上の度合いが小さいことがわかる。

【0144】

比較例 3～5 は、比較例 15～17 の多孔膜上に、無機フィラーと樹脂製バインダからなる多孔層を形成した多層多孔膜である。多孔層を形成したことによって、耐熱特性は大幅に向上している。 2°C でのレート特性は約 95% で、実施例 1～11 と同等の優れた値を示しているが 10°C 放電時のレート特性は 50% 以下であり、実施例 1～11 の多層多孔膜と比較して 10% 以上も低下している。 10°C でのレート低下率はいずれも 10% 以上で、高出力時の出力低下が大きいことがわかる。

【0145】

以下の実施例 12～15 は、本実施形態 2 の実施例に相当する。

実施例中の物性は以下の方法により測定し、それ以外の物性は、上記実施例と同様の方法により測定した。

(15) 85°C における収縮応力

85°C における収縮応力は、島津製作所製 TMA50 (商標) を用いて測定した。MD (TD) 方向の値を測定する場合は、TD (MD) 方向に幅 3 mm に切り出したサンプルを、チャック間距離が 10 mm となるようにチャックに固定し、専用プローブにセットした後、初期荷重を 1.0 g とし、 30°C から 200°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱し、その時発生する荷重 (gf) を測定した。 85°C における荷重 (gf) を読み取り、その値を 85°C における収縮応力とした。

10

20

30

40

50

【0146】

(16) 100℃及び150℃における熱収縮率(%)

セパレータをMD方向に100mm、TD方向に100mmに切り取り、100℃及び150℃のオーブン中に1時間静置した。このとき、温風が直接サンプルにあたらないよう、サンプルを2枚の紙に挟んだ。サンプルをオーブンから取り出し冷却した後、長さ(mm)を測定し、以下の式にてMD及びTDの熱収縮率を算出した。

$$\text{MD熱収縮率}(\%) = (100 - \text{加熱後のMDの長さ}) / 100 \times 100$$

$$\text{TD熱収縮率}(\%) = (100 - \text{加熱後のTDの長さ}) / 100 \times 100$$

【0147】

(17) 多孔膜及び多層多孔膜のレート特性

10

a. 正極の作製

正極活物質としてリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物($\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$)を91.2質量部、導電材としてリン片状グラファイトとアセチレンブラックをそれぞれ2.3質量部、樹脂製バインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を4.2質量部用意し、これらをN-メチルピロリドン(NMP)中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを正極集電体となる厚さ20μmのアルミニウム箔の片面にダイコーターを用いて、正極活物質塗布量が120g/m²となるように塗布した。130℃で3分間乾燥後、ロールプレス機を用いて、正極活物質かさ密度が2.90g/cm³となるように圧縮成形し、正極とした。これを面積2.00cm²の円形に打ち抜いた。

20

b. 負極の作製

負極活物質として人造グラファイトを96.6質量部、樹脂製バインダとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩1.4質量部とスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス1.7質量部を用意し、これらを精製水中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを負極集電体となる厚さ16μmの銅箔の片面にダイコーターを用いて負極活物質塗布量が53g/m²となるように塗布した。120℃で3分間乾燥後、ロールプレス機を用いて、負極活物質かさ密度が1.35g/cm³となるように圧縮成形し、負極とした。これを面積2.05cm²の円形に打ち抜いた。

c. 非水電解液

エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート＝1：2（体積比）の混合溶媒に、溶質として LiPF_6 を濃度1.0ml/Lとなるように溶解させて調製した。

30

d. 電池組立

正極と負極の活物質面が対向するように、下から負極、多層多孔膜、正極の順に重ねた。この積層体を、容器本体と蓋が絶縁されている蓋付きステンレス金属製容器に、負極の銅箔、正極のアルミ箔が、それぞれ、容器本体、蓋と接するように収納することによりセルを得た。このセルを、減圧下、70℃で10時間乾燥を行った。その後、アルゴンボックス中でこの容器内に非水電解液を注入して密閉し評価電池とした。

e. レート特性の評価

各セパレータにおいて、上記と同様の方法により電池を10個ずつ作製しレート特性の評価を実施した。

40

d. で組み立てた電池を、25℃において、電流値3mA（約0.5C）で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を3mAから絞り始めるという方法で、合計約6時間、電池作成後の最初の充電を行い、その後電流値3mAで電池電圧3.0Vまで放電した。

次に、25℃において、電流値6mA（約1.0C）で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を6mAから絞り始めるという方法で、合計約3時間充電を行い、その後電流値6mAで電池電圧3.0Vまで放電して、その時の放電容量を1C放電容量(mAh)とした。

次に、25℃において、電流値6mA（約1.0C）で電池電圧4.2Vまで充電し、さらに4.2Vを保持するようにして電流値を6mAから絞り始めるという方法で、合計

50

約 3 時間充電を行い、その後電流値 60 mA（約 10 C）で電池電圧 3.0 V まで放電して、その時の放電容量を 10 C 放電容量（mA h）とした。

1 C 放電容量に対する 10 C 放電容量の割合を算出し、この値をレート特性とした。

10 C でのレート特性（%）＝（10 C 放電容量／1 C 放電容量）× 100

また、各セパレータにつき 10 個ずつ作製した電池を用い、10 C でのレート特性を測定し、得られた特性値の最大値（max）と最小値（min）の差（R）により出力特性の均一性を評価した。

【0148】

〔実施例 12〕

Mv 70 万のホモポリマーのポリエチレン 47.5 質量部と Mv 25 万のホモポリマーのポリエチレン 47.5 質量部と Mv 40 万のホモポリマーのポリプロピレン 5 質量部とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。得られたポリマー混合物 99 質量部に対して酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキスー〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕を 1 質量部添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また流動パラフィン（37.78℃における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ）を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が 67 質量%（樹脂組成物濃度が 33 質量%）となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度 200℃であり、スクリー回転数 100 rpm、吐出量 12 kg/h で行った。

続いて、溶融混練物を、T-ダイを経て表面温度 25℃に制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、厚み 1600 μm のゲルシートを得た。

次に、同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は、MD 倍率 7.0 倍、TD 倍率 6.1 倍、設定温度 121℃とした。

次に、メチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去した。

次に、TD テンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は 120℃で、TD 最大倍率を 2.0 倍、緩和率は 0.90 とした。続いて、速度可変の熱ロールを用いて MD 方向へ緩和を行った。このときの緩和率は 0.95 とした。その結果、膜厚 17 μm、気孔率 60%、透気度 88 秒/100 cc、気液法によって算出した平均孔径 $d = 0.057 \mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau a = 1.45$ 、孔数 $B = 165 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 、突刺強度が 25 μm 換算で 567 gf のポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

次に、焼成カオリン（カオリナイト（ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ）を主成分とする湿式カオリンを高温焼成処理したもの、平均粒径 1.8 μm）を 95.0 質量部とアクリルラテックス（固形分濃度 40%、平均粒径 220 nm、最低成膜温度 0℃以下）5.0 質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ社製 SN ディスパーサント 5468）0.5 質量部を 180 質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にグラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ 7 μm の多孔層を形成した多層多孔膜を得た。

【0149】

〔実施例 13〕

溶融混練物を T-ダイを経てキャストして得たゲルシートの厚みを 1150 μm、同時二軸テンター延伸機での二軸延伸の設定温度を 120℃、MD 方向への緩和率を 0.92 としたこと以外は、実施例 12 と同様にして、膜厚 13 μm、気孔率 64%、透気・BR > X 67 秒/100 cc、気液法によって算出した平均孔径 $d = 0.050 \mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau a = 1.41$ 、孔数 $B = 222 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 、突刺強度が 25 μm 換算で 618 gf のポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

次に、水酸化酸化アルミニウム（平均粒径 1.0 μm）を 96.0 質量部とアクリルラ

テックス（固形分濃度40%、平均粒径140nm、最低成膜温度0℃以下）4.0質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノプロコ社製 SNデイスパーサント5468）0.5質量部を180質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にグラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ7μmの多孔層を形成した多層多孔膜を得た。

【0150】

[実施例14]

ポリオレフィン樹脂多孔膜上に形成した水酸化酸化アルミニウムを含む多孔層の厚さを4μmとしたこと以外は実施例13と同様の方法により多層多孔膜を得た。

10

【0151】

[比較例19]

MD方向の熱緩和を実施しなかったこと以外は実施例12と同様の方法により多層多孔膜を得た。

【0152】

[比較例20]

TDテンターでの熱固定温度を132℃とし、MD方向の熱緩和を実施しなかったこと以外は実施例12と同様の方法により多層多孔膜を得た。

【0153】

[比較例21]

MD方向の熱緩和を実施しなかったこと、水酸化酸化アルミニウムを含む多孔層の厚さを2μmにしたこと以外は実施例13と同様の方法により多層多孔膜を得た。

20

【0154】

[比較例22]

Mv70万のホモポリマーのポリエチレン47.5質量部とMv25万のホモポリマーのポリエチレン47.5質量部とMv40万のホモポリマーのポリプロピレン5質量部とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。得られたポリマー混合物99質量部に対して酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス-[3-(3,5-ジブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を1質量部添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また、可塑剤として流動パラフィン（37.78℃における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ）を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が65質量%となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度200℃、スクリー回転数240rpm、吐出量12kg/hで行った。

30

続いて、溶融混練物を、Tダイを経て表面温度25℃に制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、厚さ1300μmのシート状のポリオレフィン組成物を得た。

次に同時二軸テンター延伸機へ導き、MD方向に7倍、TD方向に6.4倍に同時二軸延伸を行った。この時、同時二軸テンターの設定温度は118℃であった。次にメチルエチルケトン槽に導き、流動パラフィンを抽出除去した後、メチルエチルケトンを乾燥除去した。

40

次に、TDテンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は122℃で、TD最大倍率を1.4倍、緩和率は0.85とした。その結果、膜厚16μm、気孔率47%、透気度163秒/100cc、気液法によって算出した平均孔径 $d = 0.058 \mu\text{m}$ 、曲路率 $\tau_a = 1.86$ 、孔数 $B = 91 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 、突刺強度が25μm換算で525gfのポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。

次に、焼成カオリン（カオリナイト（ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ）を主成分とする湿式カオリンを高温焼成処理したもの、平均粒径1.8μm）を95.0質量部とアクリルラテ

50

ックス（固形分濃度40%、平均粒径220nm、最低成膜温度0℃以下）5.0質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ社製 SNディスパーサント5468）0.5質量部を180質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にマイクログラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ7μmの多孔層を形成した多層多孔膜を得た。

【0155】

〔実施例15〕

無機フィラー多孔層を形成しなかったこと以外は実施例12と同様の方法により多孔膜を得た。

【0156】

〔比較例23〕

無機フィラー多孔層を形成しなかったこと以外は比較例19と同様の方法により多孔膜を得た。

【0157】

以下の表3に、各実施例及び比較例において得られた多孔膜、多孔層及び多層多孔膜の物性及び評価結果を示す。

【0158】

【表 3】

	単位	実施例12	実施例13	実施例14	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	実施例15	比較例23
多孔膜	膜厚	17	13	13	17	12	13	16	17	17
	気孔率	60	64	64	60	41	64	47	60	60
	透気度 sec./100cc	88	67	67	84	92	65	163	88	84
	85℃の収縮応力	1.8	1.6	1.6	2.3	1.7	2.5	3.2	1.8	2.3
	平均孔径	0.057	0.050	0.050	0.057	0.085	0.050	0.058	0.057	0.057
	曲折率	1.45	1.41	1.41	1.45	2.1	1.41	1.86	1.45	1.45
	孔数 個/μm ²	165	222	222	165	36	222	91	165	165
多孔層	突起強度	385	331	331	385	288	331	342	385	385
	無機フィラー	-	水酸化アルミニウム	水酸化アルミニウム	焼成カーボン	焼成カーボン	水酸化アルミニウム	焼成カーボン	-	-
	バインダー	-	アクリルアタックス	アクリルアタックス	アクリルアタックス	アクリルアタックス	アクリルアタックス	アクリルアタックス	-	-
多層多孔膜	膜厚	7	7	4	7	7	2	7	-	-
	総厚	24	20	17	24	19	15	23	17	17
	透気度 sec./100cc	92	77	75	88	96	76	169	88	84
	熱収縮 (100℃)	<1	<1	<1	<1	<1	6	<1	8	11
	TD	<1	<1	<1	<1	<1	4	0	6	8
	熱収縮 (150℃)	1	1	2	1	1	48	1	54	55
	TD	1	1	2	1	1	52	1	67	68
	ave.	67	70	70	67	51	68	50	65	66
	max.	70.4	72.3	73.2	70.6	53.4	72.1	53.8	69.9	70.1
	min.	65.7	68.8	66.8	60.5	48.5	61.6	42.8	60.2	57.2
	R	4.7	3.5	6.4	10.1	4.9	10.5	11	9.7	12.9

実施例 12～14 及び比較例 19、21 は、10℃ 放電時のレート特性が 65% 以上と非常に高い値を示している。しかしながら、比較例 19、21 は、10℃ 放電時のレート特性の値に約 10% 程度のバラツキ (max-min) が生じているのに対して、実施例 12～14 は、バラツキ (max-min) が 3.5～6.4% と小さい。これは 85℃ における収縮応力が 2.2 g f 以下と小さい範囲に調整されているためと考えられる。

また、実施例 15 と比較例 23 を比較すると、実施例 15 はレート特性のバラツキ (max-min) が小さく、これは 85℃ における収縮応力が 2.2 g f 以下と小さい範囲に調整されているためと考えられる。

【0160】

さらに実施例 13、14 と比較例 22、実施例 15 を比較すると、実施例 13、14 は多孔層の層厚が 3 μm 以上であり、熱収縮に優れるばかりか、レート特性にも優れることがわかる。

また、比較例 21 については、気孔率が低いためレート特性に劣っていた。

【0161】

以下の実施例 16～24 は、本実施形態 3 の実施例に相当する。

実施例中の物性は以下の方法により測定し、それ以外の物性は、上記実施例と同様の方法により測定した。

(18) シャットダウン速度

厚さ 10 μm のニッケル箔を 2 枚 (A、B) 用意し、ニッケル箔 A を、スライドガラス上に、縦 10 mm、横 10 mm の正方形部分を残してテフロン (登録商標) テープでマスキングすると共に固定した。

熱電対を繋いだセラミックスプレート上に、別のニッケル箔 B を載せ、この上に、規定の電解液に 3 時間浸漬させた測定試料の微多孔膜を置き、その上からニッケル箔 A を貼りつけたスライドガラスを載せ、更にシリコンゴムを載せた。

これをホットプレート上にセットした後、油圧プレス機にて 1.5 MPa の圧力をかけた状態で、2℃/min または 18℃/min の速度で昇温した。

【0162】

この際のインピーダンス変化を交流 1 V、1 kHz の条件下で測定した。この測定において、インピーダンスが 1000 Ω に達した時点の温度をヒューズ温度とし、孔閉塞状態に達した後、再びインピーダンスが 1000 Ω を下回った時点の温度をショート温度とした。シャットダウン速度 (R) は、インピーダンスが温度の上昇とともに増加し、100 Ω から 1000 Ω に増加するのに要した時間をシャットダウン速度とした。

$$R \text{ (秒)} = (t(1000) - t(100)) / V(t) \times 60$$

t(100) : 100 Ω に達した時点の温度

t(1000) : 1000 Ω に達した時点の温度

V(t) : 昇温速度 (2℃/min または 18℃/min)

【0163】

なお、規定の電解液の組成比は以下のとおりである。

溶媒の組成比 (体積比) : 炭酸プロピレン / 炭酸エチレン / γ-ブチラクトン = 1 / 1 / 2

電解液の組成比 : LiBF₄ を 1 mol / リットルの濃度になるように上記溶媒に溶かし、さらに、0.5 重量% の濃度になるようにトリオクチルフォスフェイトを加えた。

【0164】

(19) 釘刺評価

<正極の作製>

正極活物質であるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉末 (LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂) とリチウムマンガン複合酸化物粉末 (LiMn₂O₄) を質量比率 70 : 30 で機械混合した混合正極活物質 : 85 質量部、導電助剤であるアセチレンブラック : 6 質量部、およびバインダーである PVdF : 9 質量部を、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を溶剤として均一になるように混合して、正極合剤含有ペーストを調製した

。この正極合剤含有ペーストを、アルミニウム箔からなる厚さ $20\mu\text{m}$ の集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形を行って、全厚が $130\mu\text{m}$ になるように正極合剤層の厚みを調整した。短辺 95mm 、長辺 120mm の長方形シートに、短辺上部に長さ 20mm の活物質未塗工のアルミニウム箔をリードタブとした正極を作製した。

【0165】

<負極の作製>

負極活物質である黒鉛：91質量部と、バインダーであるPVdF：9質量部とを、NMPを溶剤として均一になるように混合して、負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストを、銅箔からなる厚さ $15\mu\text{m}$ の集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形を行って、全厚が $130\mu\text{m}$ になるように負極合剤層の厚みを調整した。短辺 95mm 、長辺 120mm の長方形シートに、短辺上部に長さ 20mm の活物質未塗工の銅箔をリードタブとした負極を作製した。

10

【0166】

<非水電解液の調製>

非水電解液としてエチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：ジメチルカーボネート＝1：1：1（体積比）の混合溶媒に、溶質としてLiPF₆を濃度 1.0mol/l ／リットルとなるように溶解させて調製した。

【0167】

<セル作製>

20

上記の正極シート27枚、負極シート28枚を交互に重ね、それぞれをセパレータにて隔離することで電極板積層体を作製した。セパレータは 125mm 幅の帯状のセパレータで、これを交互に九十九折に折りたたむことで電極板積層体を作製した。電極板積層体の模式図を図5に示す。

この電極板積層体を平板状にプレス後、アルミニウム製ラミネートフィルムに収納し、3辺をヒートシールした。なお正極リードタブ、負極リードタブをラミネートフィルム1辺から導出させた。さらに、乾燥後、この容器内に上記の非水電解液を注入し、残りの1辺を封口した。こうして作製されるリチウムイオン電池は、容量が 10Ah となるように設計された。

【0168】

30

<釘刺し評価>

電流値 3A （ 0.3C ）、終止電池電圧 4.2V の条件で3時間定電流定電圧（CCCV）充電したラミネートセルを防爆ブース内の鉄板上に静置し、セル中央部に、直径 2.5mm の鉄製釘を、 25°C 前後の環境下で、 3mm/s の速度で貫通させた。釘は貫通した状態で維持させ、15分以内に発火、爆発したものを不合格（×）とし、発火、爆発しないものを合格（○）とした。

【0169】

[実施例16]

Mv70万のホモポリマーのポリエチレン47.5質量部とMv25万のホモポリマーのポリエチレン47.5質量部とMv40万のホモポリマーのポリプロピレン5質量部とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。純ポリマー99wt%に酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を1wt%添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また流動パラフィン（ 37.78°C における動粘度 $7.59\times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ ）を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

40

【0170】

溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が66wt%（樹脂組成物濃度が34%）となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は

50

、設定温度 200℃、スクリー回転数 100rpm、吐出量 12kg/h で行った。

【0171】

続いて、溶融混練物を、Tダイを経て表面温度 25℃に制御された冷却ロール上に押しキャストすることにより、厚み 1570μm のゲルシートを得た。

次に、同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は、MD 倍率 7.0 倍、TD 倍率 6.1 倍、設定温度 119℃とした。

次に、メチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去した。

次に、TD テンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は 127℃で、TD 最大倍率を 2.0 倍、緩和率は 0.9 とした。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜の物性を表 4 に記す。

10

【0172】

次に、水酸化酸化アルミニウム（平均粒径 1.0μm）を 92.0 質量部とアクリルラテックス懸濁液（固形分濃度 40%、平均粒径 150nm）8.0 質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ製 SN ディスパーサント 5468）1.0 重量部を 100 質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にマイクログラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ 7μm の多孔層を形成した多層多孔膜を得た。得られた多層多孔層の物性を表 4 に記す。

【0173】

20

[実施例 17]

実施例 16 で得られたポリオレフィン樹脂多孔膜の表面に水酸化酸化アルミニウムのかわりに焼成カオリン（カオリナイト（ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ）を主成分とする湿式カオリンを高温焼成処理したもの、平均粒径 1.8μm）を主体とした塗工層を形成した。焼成カオリンを 90.0 質量部とアクリルラテックス懸濁液（固形分濃度 40%、平均粒径 150nm）10.0 質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ製 SN ディスパーサント 5468）0.5 重量部を 180 質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、実施例 14 で作製したポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にグラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ 7μm の多孔層を形成した多層多孔膜を得た。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜および多層多孔層の物性を表 4 に記す。

30

【0174】

[実施例 18]

熱固定温度を 121℃に変更した以外は、実施例 16 と同様にして多層多孔膜を得た。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜および多層多孔層の物性を表 4 に記す。

【0175】

[実施例 19]

バインダを平均粒径 60nm のアクリルラテックス懸濁液（固形分濃度 40%、平均粒径 60nm）に変更した以外は実施例 18 と同様にして多層多孔膜を得た。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜および多層多孔層の物性を表 4 に記す。

40

【0176】

[実施例 20]

バインダを平均粒径 460nm のアクリルラテックス懸濁液（固形分濃度 40%、平均粒径 460nm）に変更した以外は実施例 18 と同様にして多層多孔膜を得た。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜および多層多孔層の物性を表 4 に記す。

【0177】

[実施例 21]

TD テンターにて熱固定を実施しなかったこと以外は実施例 16 と同様にして多層多孔膜を得た。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜および多層多孔層の物性を表 4 に記す。

【0178】

50

〔実施例 22〕

Mv 25 万のホモポリマーのポリエチレン 95 質量部と Mv 40 万のホモポリマーのポリプロピレン 5 質量部とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。純ポリマー 99 wt % に酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を 1 wt % 添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また流動パラフィン (37.78 °C における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

【0179】

溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が 62 wt % (PC 量が 38 %) となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度 200 °C、スクリー回転数 100 rpm、吐出量 12 kg/h で行った。

続いて、溶融混練物を、Tダイを経て表面温度 25 °C に制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、厚み 1250 µm のゲルシートを得た。

次に、同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は、MD 倍率 7.0 倍、TD 倍率 5.2 倍、設定温度 123 °C とした。

次に、メチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去した。

次に、TD テンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は 125 °C で、TD 最大倍率を 3.5 倍、緩和率は 0.94 とした。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜の物性を表 4 に記す。

【0180】

次に、水酸化アルミニウム (平均粒径 1.0 µm) を 92.0 質量部とアクリルラテックス懸濁液 (固形分濃度 40 %、平均粒径 150 nm) 8.0 質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液 (サンノブコ製 SN ディスパーサント 5468) 1.0 重量部を 100 質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にマイクログラビアコーターを用いて塗布した。60 °C にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ 6 µm の多孔層を形成した多層多孔膜を得た。得られた多層多孔層の物性を表 4 に記す。

【0181】

〔実施例 23〕

Mv 25 万のホモポリマーのポリエチレン 26 質量部、Mv 200 万のホモポリマーのポリエチレン 16 質量部、平均一次粒径が 15 nm であるシリカ「DM10C」(商標、(株)トクヤマ製 ジメチルジクロロシランで疎水処理実施)を 8 質量部、可塑剤として流動パラフィン「スモイル P-350P」(商標、(株)松村石油研究所製)を 10 質量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を 0.3 質量部添加したものをスーパーミキサーにて予備混合した。得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し押し出される全混合物 (100 質量部)中に占める流動パラフィン量比が 65 質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。溶融混練条件は、設定温度 200 °C、スクリー回転数 180 rpm、吐出量 12 kg/h で行った。続いて、溶融混練物を Tダイを経て表面温度 25 °C に制御された冷却ロール間に押し出し、厚み 1100 µm のシート状のポリオレフィン組成物を得た。次に、同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は、MD 倍率 7.0 倍、TD 倍率 6.2 倍、設定温度 122 °C とした。次に塩化メチレン槽に導き、十分に塩化メチレンに浸漬して流動パラフィンを抽出除去した。その後塩化メチレンの乾燥を行った。次に、TD テンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は 127 °C で、TD 最大倍率を 2.0 倍、緩和率は 0.9 とした。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜の物性を表 4 に記す。

【0182】

次に、水酸化酸化アルミニウム（平均粒径1.0 μ m）を92.0質量部とアクリルラテックス懸濁液（固形分濃度40%、平均粒径150nm）8.0質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ製SNディスパーサント5468）1.0重量部を100質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にマイクログラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ7 μ mの多孔層を形成した多層多孔膜を得た。得られた多層多孔層の物性を表4に記す。

【0183】

[実施例24]

実施例18で得られたポリオレフィン樹脂多孔膜の両表面に水酸化酸化アルミニウムを主体とした塗工層を形成した。水酸化酸化アルミニウム（平均粒径1.0 μ m）を92.0質量部とアクリルラテックス懸濁液（固形分濃度40%、平均粒径150nm）8.0質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ製SNディスパーサント5468）1.0重量部を100質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、実施例16で得られたポリオレフィン樹脂多孔膜の片表面にマイクログラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ4 μ mの多孔層を形成した。次に、もう一方の表面に同様の手法で厚さ4 μ mの多孔層を形成し、3層の多層多孔膜を得た。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜および多層多孔層の物性を表4に記す。

【0184】

[比較例24]

バインダとしてポリビニルアルコールを用いて塗工層を形成した。ポリビニルアルコール（平均重合度1700、ケン化度99%以上）3.5質量部を150質量部の水に均一溶解させた後、そこに水酸化酸化アルミニウム（平均粒径1.8 μ m）96.5質量部を添加し均一に分散させて塗布液を調製し、実施例18で得られたポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にマイクログラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ7 μ mの多孔層を形成した多層多孔膜を得た。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜および多層多孔層の物性を表5に記す。

【0185】

[比較例25]

バインダとしてポリフッ化ビニリデンコポリマーを用いて塗工層を形成した。ポリフッ化ビニリデン（PVdF）-ヘキサフルオロプロピレン（HFP）共重合体溶液（HFP 1mol%、5wt% NMP溶液、）150重量部に水酸化酸化アルミニウム（平均粒径1.8 μ m）100質量部を添加し均一に分散させて塗布液を調製し、実施例16で得られたポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にマイクログラビアコーターを用いて塗布した。これを水浴に浸漬した後、60℃の温水にてNMPを洗浄後、乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ7 μ mの多孔層を形成した多層多孔膜を得た。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜および多層多孔層の物性を表5に記す。

【0186】

[比較例26]

バインダを平均粒径600nmのアクリルラテックス懸濁液（固形分濃度40%、平均粒径600nm）に変更した以外は実施例18と同様にして多層多孔膜を得た。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜および多層多孔層の物性を表5に記す。

【0187】

[比較例27]

バインダを平均粒径40nmのアクリルラテックス懸濁液（固形分濃度40%、平均粒径40nm）に変更した以外は実施例18と同様にして多層多孔膜を得た。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜および多層多孔層の物性を表5に記す。

【0188】

[比較例 28]

熱固定温度を133℃に、TD最大倍率を2.6倍、緩和率は0.96に変更した以外は、実施例16と同様にして多層多孔膜を得た。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜および多層多孔層の物性を表5に記す。

【0189】

[比較例 29]

Mv70万のホモポリマーのポリエチレン47.5質量部とMv25万のホモポリマーのポリエチレン47.5質量部とMv40万のホモポリマーのポリプロピレン5質量部とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。得られた純ポリマー混合物99質量%に、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を1質量%添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また、可塑剤として流動パラフィン(37.78℃における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が68質量%となるように、フィーダーおよびポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度200℃、スクリー回転数240rpm、吐出量12kg/hで行った。

【0190】

続いて、溶融混練物を、Tダイを経て表面温度25℃に制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、厚さ1300μmのシート状のポリオレフィン組成物を得た。

次に同時二軸テンター延伸機へ導き、MD方向に7倍、TD方向に6.1倍に同時二軸延伸を行った。この時、同時二軸テンターの設定温度は117℃であった。次にメチルエチルケトン槽に導き、流動パラフィンを抽出除去した後、メチルエチルケトンを乾燥除去した。次に、TDテンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は122℃で、TD最大倍率を1.4倍、緩和率は0.85とした。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜の物性を表5に記す。

【0191】

次に、水酸化アルミニウム(平均粒径1.0μm)を92.0質量部とアクリルラテックス懸濁液(固形分濃度40%、平均粒径150nm)8.0質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液(サンノプロ製SNディスパーサント5468)1.0重量部を100質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にマイクログラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ7μmの多孔層を形成した多層多孔膜を得た。得られた多層多孔層の物性を表5に記す。

【0192】

[比較例 30]

Mv70万のホモポリマーのポリエチレン47質量部とMv25万のホモポリマーのポリエチレン46質量部とMv40万のホモポリマーのポリプロピレン7質量部とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。得られた純ポリマー混合物99質量%に、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を1質量%添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また、可塑剤として流動パラフィン(37.78℃における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が65質量%となるように、フィーダーおよびポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度200℃、スクリー回転数240rpm、吐出量12kg/hで行った。

【0193】

続いて、溶融混練物を、Tダイを経て表面温度25℃に制御された冷却ロール上に押出しキャストすることにより、厚さ1700μmのシート状のポリオレフィン組成物を得た。

次に同時二軸テンター延伸機へ導き、MD方向に7倍、TD方向に6.1倍に同時二軸延伸を行った。この時、同時二軸テンターの設定温度は125℃であった。次にメチルエチルケトン槽に導き、流動パラフィン抽出除去した後、メチルエチルケトンを乾燥除去した。次に、TDテンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は125℃で、TD最大倍率を1.7倍、緩和率は0.82とした。得られたポリオレフィン樹脂多孔膜の物性を表5に記す。

10

【0194】

次に、水酸化酸化アルミニウム（平均粒径1.0μm）を92.0質量部とアクリルラテックス懸濁液（固形分濃度40%、平均粒径150nm）8.0質量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ製SNディスパーサント5468）1.0重量部を100質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の表面にマイクログラビアコーターを用いて塗布した。60℃にて乾燥して水を除去し、ポリオレフィン樹脂多孔膜上に厚さ7μmの多孔層を形成した多層多孔膜を得た。得られた多層多孔層の物性を表5に記す。

【0195】

図1に実施例16および比較例24の昇温速度2℃/min時におけるシャットダウン測定グラフを、図2に実施例16および比較例24の昇温速度18℃/min時におけるシャットダウン測定グラフを示す。昇温速度が2℃/minの場合は、実施例16と比較例24は同程度のシャットダウン速度（実施例14：24秒、比較例22：24秒）を示したが、昇温速度が18℃/minの場合は、シャットダウン速度に違いが見られ（実施例14：8.7秒、比較例22：21秒）、昇温速度が速い場合、実施例16は短時間でシャットダウン挙動を示すことがわかる。

20

【0196】

図3に実施例16の釘刺評価結果のグラフを、図4に比較例24の釘刺評価結果のグラフを示す。実施例16は発火に至らず、比較例24は発火、爆発に至った。実施例16のセル外表面温度は60℃前後であったが、釘刺評価終了後にセルを解体し確認したところ、釘刺し周辺部においてシャットダウン挙動が確認されたことから、釘周辺部では急激にポリオレフィンの融点以上へ温度上昇が起きたと推察される。

30

【0197】

【表 4】

実施例	多孔膜(A)						多孔層(B)				多層多孔膜						
	膜厚 um	気孔率 %	透気度 秒	孔数 個/um ²	孔径 um	突起 強度 gf	無機粒子 種類	バインダ		層厚		構成	膜厚 um	透気度 秒	透気度 増加量 秒	シート 特性 %	釘刺 評価 ○/×
								種類	平均粒径 nm	種類	um						
実施例16	16	55	90	130	0.059	470	水酸化酸化アルミニウム	LTX	150	7	A/B	23	93	3	68	○	
実施例17	16	55	90	130	0.059	470	焼成カオリン	LTX	150	7	A/B	23	92	2	70	○	
実施例18	18	61	84	190	0.054	390	水酸化酸化アルミニウム	LTX	150	7	A/B	25	87	3	68	○	
実施例19	18	61	84	190	0.054	390	水酸化酸化アルミニウム	LTX	60	7	A/B	25	90	7	64	○	
実施例20	18	61	84	190	0.054	390	水酸化酸化アルミニウム	LTX	460	7	A/B	25	87	3	71	○	
実施例21	23	55	226	382	0.038	460	水酸化酸化アルミニウム	LTX	150	7	A/B	30	229	4	66	○	
実施例22	11	66	40	226	0.055	300	水酸化酸化アルミニウム	LTX	150	6	A/B	17	43	3	73	○	
実施例23	16	80	32	458	0.045	360	水酸化酸化アルミニウム	LTX	150	7	A/B	23	35	2	75	○	
実施例24	18	61	84	190	0.054	390	水酸化酸化アルミニウム	LTX	150	4, 4	B/A/B	26	92	8	66	○	

【表 5】

比較例	多孔膜(A)						多孔層(B)				多層多孔膜						
	膜厚 um	気孔率 %	透気度 秒	孔数 個/um ²	孔径 um	突起 強度 gf	無機粒子		バインダ		層厚 um	構成	膜厚 um	透気度 秒	透気度 増加量 秒	シート 特性 %	釘刺 評価 ○/×
							種類	種類	種類	平均粒径 nm							
比較例24	18	61	84	190	0.054	390	水酸化アルミニウム	-	PVA	(溶解)	7	A/B	25	109	25	52	×
比較例25	18	61	84	190	0.054	390	水酸化アルミニウム	-	PVDF-HFP	(溶解)	7	A/B	25	130	46	52	×
比較例26	18	61	84	190	0.054	390	水酸化アルミニウム	-	LTX	600	7	A/B	25	88	4	67	×
比較例27	18	61	84	190	0.054	390	水酸化アルミニウム	-	LTX	40	7	A/B	25	94	10	58	×
比較例28	11	55	33	26	0.09	380	水酸化アルミニウム	-	LTX	150	7	A/B	18	54	21	59	×
比較例29	16	48	180	109	0.055	340	水酸化アルミニウム	-	LTX	150	7	A/B	23	190	10	54	○
比較例30	16	43	230	69	0.06	500	水酸化アルミニウム	-	LTX	150	7	A/B	23	249	19	46	○

表 4 に実施例 16 ～ 24 の諸特性を、表 5 に比較例 24 ～ 30 の諸特性を示す。

実施例 18 ～ 20 は、バインダがラテックス状ではない比較例 24, 25 に対してレート特性、釘刺安全性に優れていることがわかる。さらにラテックスバインダを使用した場合、比較例 26 (平均粒径 600 nm)、比較例 27 (平均粒径 40 nm) は釘刺安全性に劣り、平均粒径による差異が明確である。

一方、比較例 29, 30 は釘刺評価に優れるものの、レート特性は顕著に劣り気孔率の寄与が明確である。また比較例 28 は多孔膜の孔数が少なく、レート特性と安全性に劣る。

実施例 16 ～ 24 においては、レート特性と釘刺安全性の両立が示され、非水電解液電池用セパレータとして使用可能なものであることが確認できた。

10

【符号の説明】

【0200】

3 セパレータ

11 正極シート

12 アルミニウム箔

21 負極シート

22 銅箔

【0201】

本出願は、2012年3月28日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願(特願2012-074669、2012-074689)、及び2012年4月11日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願(特願2012-090420、2012-090470)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

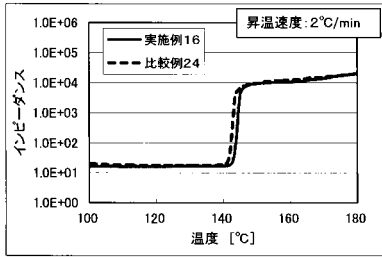
20

【産業上の利用可能性】

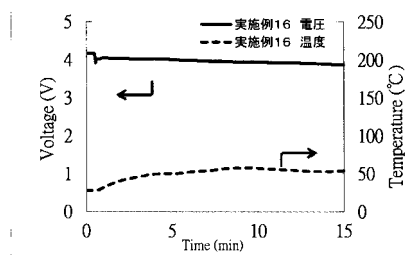
【0202】

また、本実施形態における多孔膜及び多層多孔膜は出力特性に優れており、特に高出力用途のリチウムイオン二次電池やリチウムイオンキャパシタのセパレータとしての産業上の利用可能性を有する。

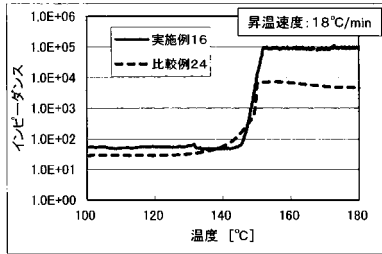
【図 1】



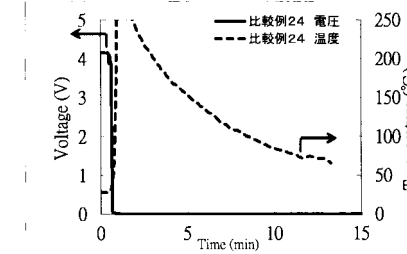
【図 3】



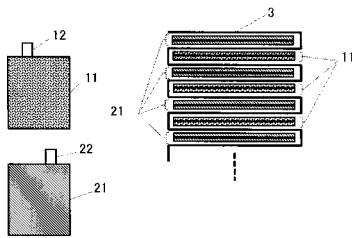
【図 2】



【図 4】



【図 5】



【手続補正書】

【提出日】平成29年3月3日(2017.3.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜であって、

前記ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレンと、ポリプロピレン以外のポリオレフィンとを含み、

前記ポリプロピレン以外のポリオレフィン樹脂として、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンのポリエチレンを用い、

総ポリオレフィンに対するポリプロピレンの割合が、1～35質量%であり、

前記多孔膜の気孔率 ε が $\varepsilon = 50 \sim 90\%$ であり、かつ前記多孔膜の85℃における収縮応力が2.2 gf以下である、多孔膜。

【請求項2】

請求項1記載の多孔膜と、前記多孔膜の少なくとも片面に積層された無機フィラーと樹脂製バインダを含む多孔層と、を有する多層多孔膜。

【請求項3】

前記多孔層の厚みが3 μm 以上50 μm 以下である、請求項2記載の多層多孔膜。

【請求項4】

請求項1記載の多孔膜或いは請求項2又は3記載の多層多孔膜からなる非水電解液電池用セパレータ。

【請求項5】

請求項4記載の非水電解液電池用セパレータと、正極と、負極と、電解液とを有する、非水電解液電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

ポリオレフィン樹脂を主成分とする多孔膜であって、

前記ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレンと、ポリプロピレン以外のポリオレフィンとを含み、

前記ポリプロピレン以外のポリオレフィン樹脂として、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンのポリエチレンを用い、

総ポリオレフィンに対するポリプロピレンの割合が、1～35質量%であり、

前記多孔膜の気孔率 ε が $\varepsilon = 50 \sim 90\%$ であり、かつ前記多孔膜の85℃における収縮応力が2.2 gf以下である、多孔膜。

[2]

[1]記載の多孔膜と、前記多孔膜の少なくとも片面に積層された無機フィラーと樹脂製バインダを含む多孔層と、を有する多層多孔膜。

[3]

前記多孔層の厚みが 3 μm 以上 50 μm 以下である、〔2〕記載の多層多孔膜。

〔4〕

〔1〕記載の多孔膜或いは〔2〕又は〔3〕記載の多層多孔膜からなる非水電解液電池用セパレータ。

〔5〕

〔4〕記載の非水電解液電池用セパレータと、正極と、負極と、電解液とを有する、非水電解液電池。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	B 3 2 B 5/32	
	B 3 2 B 27/32	Z

(31)優先権主張番号 特願2012-90470(P2012-90470)

(32)優先日 平成24年4月11日(2012.4.11)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 畑山 博司

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

(72)発明者 内田 優紀

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

(72)発明者 石川 真己

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA00B AA00C AC03 AH02 AK00B AK00C AK03A AK04 AK07A AK25
AL05A AS00B AS00C BA02 BA03 BA06 BA07 BA10A BA10B BA10C
CA23B CA23C DJ00A DJ00B DJ00C DJ10 EH46 EJ38 GB41 JA07
YY00A YY00B YY00C
5H021 CC03 CC04 EE04 EE21 EE23 EE29 EE32 HH01 HH03
5H029 AJ12 AK01 AK03 AK11 AL06 AL07 AL11 AL12 AM03 BJ12
DJ04 DJ17 EJ03 EJ05 EJ12