(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3682120号

(P3682120)

(45)発行日　平成17年8月10日(2005.8.10)　(24)登録日　平成17年5月27日(2005.5.27)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01M 2/16	H01M	2/16	L
B32B 5/32	H01M	2/16	P
B32B 27/32	B32B	5/32	
	B32B	27/32	E

請求項の数 6　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平8-163776
(22)出願日　平成8年6月4日(1996.6.4)
(65)公開番号　特開平9-326250
(43)公開日　平成9年12月16日(1997.12.16)
審査請求日　平成14年7月18日(2002.7.18)

(73)特許権者　000221627
東燃化学株式会社
東京都港区港南一丁目８番１５号
(74)代理人　100087918
弁理士　久保田　耕平
(72)発明者　滝田　耕太郎
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社　技術開発センター内
(72)発明者　開米　教充
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社　技術開発センター内
(72)発明者　山口　総一郎
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社　技術開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電池セパレーター用複合膜及び電池用セパレーター

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

重量平均分子量が５×１０^5 以上のポリオレフィンまたは重量平均分子量が５×１０^5 以上のポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物からなり、空孔率が３０～９５％、平均貫通孔径が０．００１～１μm、引張り破断強度が５００ｋｇ／ｃｍ^2 以上であるポリオレフィン微多孔膜に、ポリプロピレン製不織布を積層した電池セパレーター用複合膜。

【請求項２】

重量平均分子量５×１０^5 以上のポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物が、（ａ）重量平均分子量１×１０^6 ～１５×１０^6 の超高分子量ポリオレフィンまたは（ａ）重量平均分子量１×１０^6 ～１５×１０^6 の超高分子量ポリオレフィンと（ｂ）重量平均分子量１×１０^5 以上１×１０^6 未満のポリオレフィンとの組成物７０～９５重量％と、（ｃ）重量平均分子量１０００～４０００で、融点が８０～１３０℃の低分子量ポリエチレン５～３０重量％とからなり、空孔率が３０～９５％、平均貫通孔径０．００１～１μm、引張り破断強度が５００ｋｇ／ｃｍ^2 以上であるポリオレフィン微多孔膜に、ポリプロピレン不織布を積層した電池セパレーター用複合膜。

【請求項３】

重量平均分子量５×１０^5 以上のポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物が、（ａ）重量平均分子量１×１０^6 ～１５×１０^6 の超高分子量ポリオレフィンまたは（ａ）重量平均分子量１×１０^6 ～１５×１０^6 の超高分子量ポリオレフィンと（ｂ）重

量平均分子量１×１０^5 以上１×１０^6 未満のポリオレフィンとの組成物７０～９５重量％と、（ｃ'）低密度ポリエチレンまたは直鎖状低密度ポリエチレン５～３０重量％とからなり、空孔率が３０～９５％、平均貫通孔径０．００１～１μｍ、引張り破断強度が５００ｋｇ／ｃｍ^2 以上であるポリオレフィン微多孔膜に、ポリプロピレン不織布を積層した電池セパレーター用複合膜。

【請求項４】

請求項１記載のポリオレフィン微多孔膜に使用されるポリオレフィンが、重量平均分子量５×１０^5 以上の成分を含有するポリオレフィン組成物である電池セパレーター用複合膜。

【請求項５】

請求項１ないし４のいずれかの１項記載の電池セパレーター用複合膜において、ポリプロピレン製不織布の繊維径が０．１～５０μｍ、目付けが５～５０ｇ／ｍ^2 、厚さが４０～５００μｍである電池セパレーター用複合膜。

【請求項６】

請求項１ないし５のいずれかの１項記載の電池セパレーター用複合膜を用いた電池セパレーター。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム電池等の非水溶媒電池に対応するセパレーターとして使用される、透過性能及び機械的強度に優れるとともに、短絡による異常発熱時において低温で透過性を遮断する機能を有し、かつ安全性の高い電池セパレーター用複合膜に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

ポリオレフィン微多孔膜は、各種の分離膜や、電池用セパレーター、電解コンデンサー用セパレーター等に使用されている。特にリチウム電池においては、リチウム金属、リチウムイオンが用いられているために非プロトン性極性有機溶媒が電解液溶媒として用いられ、また、電解質としては、リチウム塩を用いている。したがって正極と負極との間に設置するセパレーターには、有機溶媒に不溶でありかつ電解質や電極活物質に対して安定なポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系材料を微多孔膜や不織布に加工したものをセパレーターとして用いている。

【０００３】

最近、超高分子量のポリオレフィンを用いて高強度および高弾性の微多孔膜が開発されてきている。例えば、重量平均分子量が７×１０^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調整し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することにより、微多孔膜を製造する方法が提案されている（特開昭６０－２４２０３５号他）。また、超高分子量ポリオレフィンの高濃度溶液からのポリオレフィン微多孔膜の製法として、超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物の分子量分布を特定の値にする方法が提案されている（特開平３－６４３３４号）。

【０００４】

ところで、上記ポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池用セパレーター等に用いる場合には、電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時に、発火等の事故が生じるのを防止する必要がある。このため、リチウムの発火以前に溶融してその孔を目詰りさせ、電流をシャットダウンさせる機能をセパレーターに持たせる必要がある。ところが上記各微多孔膜においては微多孔膜の閉塞による透過性遮断温度が安全性の点で必ずしも十分に低いものではなく、より一層安全性を向上させるためには、さらに低い温度で電流のシャットダウンを起こすセパレーターとすることが望ましい。したがって、低い無孔化温度を有しているほど、かつ、無孔化温度と膜破れ温度の差が大きいほど、高温特性が良好で安全性の高い電池用セパレーターになりうると考えられる。

【０００５】
電池用セパレーターの短絡時のシャットダウン機能を付与する技術としては、特開昭６０－２３９５４号公報に、電池が外部ショートした場合にジュール熱により電池内温度が上昇してセパレーター部材が溶融し、内部ショートして電池の発火、爆発等の事故防止をする目的で、ポリプロピレンまたはポリエチレン製の単層の微孔性フィルムを使用することが望ましいと開示されている。
【０００６】
ポリプロピレン及びポリエチレン製微孔性フィルムを用いた電池では、外部ショートさせた場合、ジュール熱で電池温度が上昇して各フィルム素材の有する溶融点に達すると微細孔が溶融物で塞がれ、電気的絶縁は勿論のことイオンの移動も阻止する絶縁体となるため電流は流れなくなる。その結果、電池温度もそれ以上に上昇することなく発火や爆発といった不都合は抑制されることになると記載されている。しかしながら、上記の非水電解液型セパレーターでは、ある程度安全性は向上するものの、温度が上昇し、熱可塑性樹脂の融点近傍では樹脂の凝集力が小さくなってしまい、セパレーターが破れてしまう場合があり、発火、爆発の危険性の解決には十分とはいえない。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
したがって、本発明の課題は、透過性能及び機械的強度に優れるとともに、低温で透過性を遮断する機能を有する安全性に優れた電池セパレーター用複合膜を提供することである。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本発明は、上記課題を達成するため、超高分子量ポリオレフィンまたはその成分を含有する組成物からなる微多孔膜とポリプロピレン製不織布を積層することにより、透過性能及び機械的強度に優れるとともに、低温で透過性を遮断しかつ安全性に優れた複合膜が得られることを見いだし、本発明に想到した。
【０００９】
すなわち、本発明の第一は、重量平均分子量が5×10^5以上のポリオレフィンまたは重量平均分子量が5×10^5以上の超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物からなり、空孔率が３０～９５％、平均貫通孔径が０．００１～１μｍ、引張り破断強度が５００ｋｇ／ｃｍ^{2}以上であるポリオレフィン微多孔膜に、ポリプロピレン製不織布を積層した電池セパレーター用複合膜に関するものである。
【００１０】
また、本発明の第二は、重量平均分子量5×10^5以上のポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物が、（ａ）重量平均分子量1×10^6～15×10^6の超高分子量ポリオレフィンまたは（ａ）重量平均分子量1×10^6～15×10^6の超高分子量ポリオレフィンと（ｂ）重量平均分子量1×10^5以上1×10^6未満のポリオレフィンとの組成物７０～９５重量％と、（ｃ）重量平均分子量が１０００～４０００で、融点が８０～１３０℃の低分子量ポリエチレン５～３０重量％とからなり、空孔率が３０～９５％、平均貫通孔径が０．００１～１μｍ、引張り破断強度が５００ｋｇ／ｃｍ^{2}以上であるポリオレフィン微多孔膜に、ポリプロピレン製不織布を積層した電池セパレーター用複合膜に関するものである。
【００１１】
さらに、本発明の第三は、重量平均分子量5×10^5以上のポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物が、（ａ）重量平均分子量1×10^6～15×10^6の超高分子量ポリオレフィンまたは（ａ）重量平均分子量1×10^6～15×10^6の超高分子量ポリオレフィンと（ｂ）重量平均分子量1×10^5以上1×10^6未満のポリオレフィンとの組成物７０～９５％重量％と、（ｃ'）低密度ポリエチレンまたは直鎖状低密度ポリエチレン５～３０重量％とからなり、空孔率が３０～９５％、平均貫通孔径が０．００１～１μｍ、引張り破断強度が５００ｋｇ／ｃｍ^{2}以上であるポリオレフィン微多孔膜に、ポリ

プロピレン製不織布を積層した電池セパレーター用複合膜に関するものである。

【００１２】

【発明の実施の形態】

本発明の電池セパレーター用複合膜は、ポリオレフィン微多孔膜とポリプロピレン製不織布を積層することによって得られる。以下複合膜について詳細を説明する。

【００１３】

（１）ポリオレフィン微多孔膜

本発明の微多孔膜の空孔率は３０～９５％、好ましくは３０～５０％である。空孔率が３０％未満では電解液の空孔内への充填量が少なくなり、好ましくない。一方９５％を超えると膜の機械的強度が小さくなり実用性に劣る。

【００１４】

微多孔膜の平均貫通孔径は０．００１～１μｍ、好ましくは０．００５～０．５μｍである。平均貫通孔径が０．００１μｍ未満であると、電解液の空孔内への充填が物理的に困難となるとともに、イオンの通過に支障をきたす。一方１μｍを超える場合は、活物質や反応生成物の拡散を防止することが困難となる。

【００１５】

引張り破断強度は５００ｋｇ／ｃｍ^2 以上である。高強度で裂けにくいセパレーターとすることができる。

【００１６】

本発明のポリオレフィン微多孔膜のポリオレフィンは、重量平均分子量が５×１０^5 以上、好ましくは１×１０^6 ～１５×１０^6 のものである。重量平均分子量が５×１０^5 未満では、微多孔膜の製造時の延伸工程において最大延伸倍率が低く、目的の微多孔膜が得られない。一方、上限は特に限定的ではないが１５×１０^6 を超えるものは、微多孔膜の製造時のゲル状成形物の形成において成形性に劣る。

【００１７】

また、本発明においては、後述のポリオレフィン溶液の高濃度化と微多孔膜の強度の向上を図るために、重量平均分子量１×１０^6 ～１５×１０^6 の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量１×１０^5 以上１×１０^6 未満のポリオレフィンとの組成物を用いることができる。前記超高分子量ポリオレフィン成分のポリオレフィン組成物中の含有量は、ポリオレフィン組成物全体を１００重量％として１重量％以上が好ましく、より好ましくは１０～７０重量％である。前記超高分子量ポリオレフィンが１重量％未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜が得られない。

【００１８】

さらに、前記ポリオレフィンまたはそのポリオレフィン組成物の分子量分布の尺度として用いられる重量平均分子量／数平均分子量（以下「Ｍｗ／Ｍｎ」という）は３００以下が好ましく、より好ましくは５～５０である。このＭｗ／Ｍｎが３００を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起り膜全体の強度が低下するため好ましくない。上記ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－ペンテン－１、１－ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、２段重合体、または共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうちではポリプロピレン、ポリエチレン（特に高密度ポリエチレン）及びこれらの組成物等が好ましい。

【００１９】

また、ポリオレフィンまたはポリオレフィン組成物にはポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池等のセパレーターとして用い、電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時、低温でシャットダウンする機能を付与する物質を加えることができる。

【００２０】

低温シャットダウン性を付与する物質としては、低密度ポリエチレンや低分子量ポリエチレンが挙げられる。低密度ポリエチレンとしては、高圧法の分岐状ポリエチレン（ＬＤＰＥ）及び低圧法による直鎖状の低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）が挙げられる。ＬＤＰ

Ｅの場合、その密度は通常０．９１～０．９３ｇ／ｃｍ^3 程度であり、またそのメルトインデックス（ＭＩ　１９０℃　２．１６ｋｇ荷重）は、０．１～２０ｇ／１０分であるのが好ましく、より好ましくは、０．５～１０ｇ／１０分である。ＬＬＤＰＥの場合、その密度は通常０．９１～０．９３ｇ／ｃｍ^3 程度であり、またそのメルトインデックス（ＭＩ　１９０℃２．１６ｋｇ荷重）は、０．１～２５ｇ／１０分であるのが好ましく、より好ましくは、０．５～１０ｇ／１０分である。また、低分子量ポリエチレンとしては重量平均分子量が１０００～４０００で、融点が８０～１３０℃の低分子量ポリエチレンである。

【００２１】

前記ＬＤＰＥ、ＬＬＤＰＥ、低分子量ポリエチレン等の配合量は、ポリオレフィンまたはポリオレフィン組成物とＬＤＰＥ、ＬＬＤＰＥもしくは低分子量ポリエチレンの合計を１００重量％として５～３０重量％、好ましくは５～２５重量％である。５重量％以下では低温シャットダウン効果が低く、３０重量％以上では得られたポリオレフィン微多孔膜の強度が著しく損なわれる。

【００２２】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、ポリオレフィン、ポリオレフィン組成物またはこれらに低温シャットダウン効果を付与するＬＤＰＥ、ＬＬＤＰＥもしくは、低分子量ポリエチレンを加えた樹脂成分（以下、これらもポリオレフィン組成物という）に有機液状体または固体を混合し、溶融混練後押出成形し、抽出、延伸を施すことにより得られる。また、樹脂成分および有機液状体または固体の混合物に、無機微粉体を添加しても何等差し支えない。本発明のポリオレフィン微多孔膜を得る好ましい方法としては、ポリオレフィン組成物、特に前記ＬＤＰＥ、ＬＬＤＰＥまたは低分子量ポリエチレンを配合したポリオレフィン組成物にポリオレフィンの良溶媒を供給しポリオレフィン組成物の溶液を調製して、この溶液を押出機のダイよりシート状に押し出した後、冷却してゲル状組成物を形成して、このゲル組成物を加熱延伸し、しかる後残存する溶媒を除去する方法である。

【００２３】

本発明において、原料となるポリオレフィンまたはポリオレフィン組成物の溶液は、上述のポリオレフィンまたはポリオレフィン組成物を、溶媒に加熱溶解することにより調製する。この溶媒としては、ポリオレフィンまたはポリオレフィン組成物を十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられるが、溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためには流動パラフィンのような不揮発性の溶媒が好ましい。加熱溶解は、ポリオレフィンまたはポリオレフィン組成物が完全に溶解する温度で強力に攪拌または押出機で混練しながら行う。その温度は、例えば１４０～２５０℃の範囲が好ましい。また、ポリオレフィンまたはポリオレフィン組成物の溶液の濃度は、１０～８０重量％好ましくは１０～５０重量％である。濃度が１０重量％未満では、使用する溶媒量が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する際に、ダイス出口でスウェルやネックインが大きくシートの成形が困難となる。なお、加熱溶解にあたってはポリオレフィンまたはポリオレフィン組成物の酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【００２４】

次に、このポリオレフィンまたはポリオレフィン組成物の加熱溶液を好ましくはダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが２重円筒状のインフレーションダイスなども用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常０．１～５ｍｍであり、押し出し成形温度は１４０～２５０℃である。

【００２５】

このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状組成物に成形される。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができる。なお、ダイスから押し

出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に好ましくは１～１０、より好ましくは１～５の引き取り比で引取ってもよい。

【００２６】

次に、このゲル状成形物に延伸を行う。延伸はゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組み合わせによって所定の倍率で行う。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよいが、二軸延伸が好ましい。また、二軸延伸の場合は、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよい。延伸温度は、ポリオレフィンまたはポリオレフィン組成物の融点＋１０℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。また延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、一軸延伸では２倍以上が好ましく、より好ましくは３～３０倍である。二軸延伸では面倍率で１０倍以上が好ましく、より好ましくは１５～４００倍である。面倍率が１０倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が４００倍を超えると、延伸操作などで制約が生じる。

【００２７】

得られた延伸成形物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に侵漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

【００２８】

上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が１重量％未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。

【００２９】

以上のようにして製造したポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が３０～９５％で平均貫通孔径が０．００１～１μｍで、かつ引張り破断強度が５００ｋｇ／ｃｍ^2 以上である。またポリオレフィン微多孔膜の厚さは５～５０μｍである。

【００３０】

（２）ポリプロピレン製不織布

積層体に用いるポリプロピレン製不織布は、繊維径０．１～５０μｍ、目付け５～５０ｇ／ｍ^2 、好ましくは７～４５ｇ／ｍ^2 、通気度０．１～１００ｃｃ／ｃｍ^2 秒、厚さが４０～５００μｍのものが好ましい。

【００３１】

（３）積層体

本発明の電池セパレーター用複合膜は上記ポリオレフィン微多孔膜とポリプロピレン製不織布を積層処理することにより得られる。積層処理は通常のカレンダー処理により行う。

【００３２】

積層は、微多孔膜／不織布の２層、不織布／微多孔膜／不織布の３層のように微多孔膜の片側又は両側に不織布を積層してもよい。

【００３３】

積層体の膜厚は、電池用セパレーターとして用いることのできる範囲になるように予熱圧縮ロール及び加熱圧縮ロールをコントロールするのが好ましい。

【００３４】

【実施例】

以下に本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

（１）膜厚：断面を走査型電子顕微鏡により測定。

（２）空孔率：重量法により測定。
（３）平均貫通孔径：オムニソープ３６０（日機装（株））によって測定。
（４）引張り破断強度：ＡＳＴＭ　Ｄ８８２に準拠して測定。
（５）透気度：ＪＩＳ　Ｐ８１１７に準拠して測定。
（６）シャットダウン温度：所定温度に加熱することによって、透気度が１０万ｓｅｃ／１００ｃｃ以上となる温度。
（７）メルトダウン温度：所定温度に加熱することによって、膜が溶けて破膜する温度。

【００３５】

実施例１

重量平均分子量が２．５×10^6 の超高分子量ポリエチレン６重量部と重量平均分子量が３．５×10^5 の高密度ポリエチレン２４重量部のポリエチレン組成物１００重量部に酸化防止剤０．３７５重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。このポリエチレン組成物３０重量部を二軸押出機（５８ｍｍφ、Ｌ／Ｄ＝４２、強混練タイプ）に投入した。またこの二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン７０重量部を供給し、溶融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製した。

【００３６】

続いて、この押出機の先端に設置されたＴダイから１９０℃で押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、１１５℃で５×５に同時２軸延伸を行い、延伸膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および熱処理を行い厚さ２５μｍのポリエチレン微多孔膜を得た。

【００３７】

メルトブローポリプロピレン製不織布（繊維径：４μｍ、目付け：７ｇ／m^2 、厚さ：６０μｍ）を上記ポリエチレン微多孔膜とカレンダー積層して複合膜を得た。この積層複合膜の物性は表１のようであった。

【００３８】

実施例２

実施例１において、ポリエチレン組成物にＬＤＰＥを５重量部添加し、ポリエチレン微多孔膜の厚さを１５μｍにする以外は実施例１と同様にして複合膜を得た。この積層複合膜の物性は表１のようであった。

【００３９】

実施例３

実施例１において、ポリエチレン組成物に融点が１２６℃、分子量が４０００の低分子量ポリエチレン（ＬＭＷＰＥ）を５重量部添加し、ポリエチレン微多孔膜の厚さを１５μｍにする以外は実施例１と同様にして複合膜を得た。この積層複合膜の物性は表１のようであった。

【００４０】

実施例４

実施例１において、ポリエチレン組成物に融点が１１６℃、分子量が１０００の低分子量ポリエチレン（ＬＭＷＰＥ）を５重量部添加し、ポリエチレン微多孔膜の厚さを１５μｍにする以外は実施例１と同様にして複合膜を得た。この積層複合膜の物性は表１のようであった。

【００４１】

実施例５

実施例１の積層において、ポリプロピレン製不織布をポリエチレン微多孔膜の両側に積層して３層体にする以外は実施例１と同様にして複合膜を得た。この積層複合膜の物性は表１のようであった。

【００４２】

実施例６

実施例１のポリプロピレン製不織布として、繊維径：４μｍ、目付け：４０ｇ／m^2 、厚

さ：４４０μｍを用いる以外は実施例１と同様にして複合膜を得た。この積層複合膜の物性は表１のようであった。

【００４３】

実施例７

実施例１のポリプロピレン製不織布として、繊維径：４μｍ、目付け：２２ｇ／m^2、厚さ：２３０μｍを用いる以外は実施例１と同様にして複合膜を得た。この積層複合膜の物性は表１のようであった。

【００４４】

比較例１

実施例１において得られたポリエチレン微多孔膜の物性は表１のようであった。

【００４５】

【表１】

表　1

	実施例							比較例
	1	2	3	4	5	6	7	1
ポリオレフィン微多孔膜								
ポリエチレン（重量部）	30	30	30	30	30	30	30	30
ＬＤＰＥ（重量部）	－	5	－	－	－	－	－	－
ＬＭＷＰＥ（重量部）	－	－	5	5	－	－	－	－
膜厚（μｍ）	25	15	15	15	25	25	25	25
空孔率（％）	40	37	38	35	40	40	40	40
孔径（μｍ）	0.030	0.025	0.025	0.025	0.030	0.030	0.030	0.030
引張り破断強度（ｋｇ／ｃｍ²）								
ＭＤ／ＴＤ	1275/944	1160/830	1063/912	965/740	1225/944	1225/944	1225/944	1225/944
ポリプロピレン不織布								
目付け（ｇ／ｍ²）	7	7	7	7	7	40	22	－
厚さ（μｍ）	60	60	60	60	60	440	230	－
複合膜								
透気度	592	712	632	720	722	960	958	612
膜厚（μｍ）	40	30	32	31	64	135	100	25
シャットダウン温度	135	125	115	105	135	135	135	135
メルトダウン温度	185	185	185	185	185	185	185	165

表から明らかなように、本発明の方法による複合膜は低いシャットダウン温度及び高いメルトダウン温度を有し、電池用セパレーターとして有用であることがわかる。

【００４６】
【発明の効果】
本発明のポリオレフィン微多孔膜とポリプロピレン不織布の積層複合膜を電池セパレーターとして用いた場合、異常時に温度が上昇した際には、ポリオレフィン微多孔膜の方がまず、より低温において軟化、溶融してその孔部を閉塞することにより、短絡電流を減少させるとともに、ポリプロピレン不織布は多孔性支持体として作用し、短絡電流を減少させる機能を高温まで維持しつつ、かつ、高温まで正負電極間の短絡を防止することができ、リチウム電池用セパレーターとして用いる場合は、安全性の点でおおいに信頼できる。

フロントページの続き

(72)発明者　河野　公一
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社　技術開発センター内

審査官　冨士　美香

(56)参考文献　特開平０５－１０９４３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０２５３０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２４２０３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０９４８１２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２６３０４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０２０６５９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０７３８６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１６７３５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０２２０１４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01M 2/16
B32B 5/32
B32B 27/32