

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5586152号
(P5586152)

(45) 発行日 平成26年9月10日(2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日(2014.8.1)

(51) Int.Cl. F I
 CO8J 9/00 (2006.01) CO8J 9/00 CESA
 HO1M 2/16 (2006.01) HO1M 2/16 P

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-548298 (P2008-548298)	(73) 特許権者	309002329
(86) (22) 出願日	平成19年12月4日 (2007.12.4)		旭化成イーマテリアルズ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/073422		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(87) 国際公開番号	W02008/069216	(74) 代理人	100079108
(87) 国際公開日	平成20年6月12日 (2008.6.12)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	平成21年4月22日 (2009.4.22)	(74) 代理人	100109346
(31) 優先権主張番号	特願2006-326454 (P2006-326454)		弁理士 大貫 敏史
(32) 優先日	平成18年12月4日 (2006.12.4)	(74) 代理人	100117189
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	稲垣 大助
			東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン製微多孔膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

バブルポイントが1MPa以下であり、長さ方向の引張強度、幅方向の引張強度が各々50MPa以上であり、下記方法Aにより測定された130におけるTD熱収縮率が20%以下であり、ポリマー材料全体の粘度平均分子量が30万以上80万以下であるポリオレフィン製微多孔膜であって、

前記ポリオレフィンが、ポリエチレンである、又は、ポリエチレン及びポリプロピレンのブレンドである、ポリオレフィン微多孔膜。

【方法A】

MDに100mm、TDに100mmに切り取り、130のオープン中に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、2枚の紙にはさんだ。オープ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TD熱収縮率を算出した(サンプル長が確保できないものに関しては、100mm×100mmに入る範囲で、可能な限り長いサンプル。)。

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

ここで、MDは長さ方向を意味し、TDは幅方向を意味する。

【請求項2】

透水量/透気量の比が 1.7×10^{-3} 以上 2.3×10^{-3} 未満である、請求項1に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

【請求項3】

M D引張伸度とT D引張伸度の合計が20～250%である、請求項1又は2に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

【請求項4】

M D引張伸度とT D引張伸度の合計が20～200%である、請求項3に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

【請求項5】

粘度平均分子量が50万以上の超高分子量ポリエチレンと、粘度平均分子量が50万未満のポリエチレンとを含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

【請求項6】

気孔率が20%以上60%以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項に記載のポリオレフィン製微多孔膜からなる電池用セパレータ。

【請求項8】

請求項7に記載の電池用セパレータを備える非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、物質の分離、選択透過などの分離膜、及びアルカリ、リチウム二次電池や燃料電池、コンデンサーなど電気化学反応装置の隔離材等として広く使用されている微多孔膜に関し、特にリチウムイオン電池用セパレータとして好適に使用される、ポリオレフィン製微多孔膜に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン製微多孔膜は、種々の物質の分離や選択透過分離膜、及び隔離材等として広く用いられており、用途例としては、精密ろ過膜、燃料電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、又は機能材を孔の中に充填させ新たな機能を出現させるための機能膜の母材、電池用セパレータなどが挙げられる。これらの用途において、ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話、デジタルカメラなどに広く使用されているリチウムイオン電池用のセパレータとして、特に好適に使用されている。その理由としては、膜の機械強度や孔閉塞性を有していることが挙げられる。

孔閉塞性とは、電池内部が過充電状態などで過熱した時に、溶融して孔閉塞し、電池反応を遮断することにより、電池の安全性を確保する性能のことであり、孔閉塞の生じる温度は低いほど、安全性への効果は高いとされている。

また、セパレータを捲回する際や、電池内の異物などによる短絡を防ぐためにも、セパレータの突刺強度や長さ方向（機械方向を指し、以下M Dとも言う）、幅方向（機械方向と垂直方向を指し、以下T Dとも言う）の引張強度は、ある程度以上の強度を有している必要がある。加えて、近年のリチウムイオン二次電池においては、電池の高出力、高容量化のためにも、セパレータには大孔径化だけでなく、高温下での熱収縮性にも優れている必要がある。

セパレータの気孔率は高く、孔径は大きいほど電池電気特性はよいとされているが、高气孔率化や大孔径化は、熱収縮率の大きさや強度と相反する関係にある。そのため、高气孔率化や大孔径化が施されたセパレータは、電池電気特性が良好であっても、電池オープン試験の高温下では収縮が大きかったり、強度が不足するという問題があった。

【0003】

これらを解決する手段として、本出願人は、特許文献1でポリマーとフィラー、可塑剤とを混練して相分離させ、抽出後に延伸を施す方法を提案している。これにより、高气孔率・大孔径でありながら低熱収縮である微多孔膜が提案されているが、抽出後における延

10

20

30

40

50

伸では、全方向に十分な強度を発現させながら低熱収縮を両立させることが困難である。

また本出願人は、特許文献2で特定の抽出・延伸工程を経ることによって、特定の孔径範囲にあり、かつ透水量/透気量比を規定した微多孔膜を提案している。しかしながら、斯様な抽出・延伸工程を経た膜であっては、熱収縮率が大きくなる傾向があるばかりか、当該文献に記載の透水量/透気量では近年の高出力化されたリチウムイオン二次電池などにおいては電気特性が不十分になりがちである。

特許文献3では、高分子量のポリオレフィンを用い、孔径の大きな微多孔膜が提案されてはいるが、高耐熱、高強度でありながら大孔径といった、バランスに優れた微多孔膜にまでには至っていない。

また、特許文献4では、高耐熱かつ大孔径である微多孔膜が提案されているが、斯様の製法であっては膜の高強度化は困難である

さらに、特許文献5では、特定のポリオレフィンブレンドによって高強度な微多孔膜が提案されているが、低密度ポリエチレンがブレンドされているため、高温での熱固定が困難となる。

【0004】

【特許文献1】特許3258737号公報

【特許文献2】特開2004-323820号公報

【特許文献3】特開平10-258462号公報

【特許文献4】特許3050021号公報

【特許文献5】特開平8-34873号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、従来のポリオレフィン製微多孔膜が有する特性を低下させることなく、大孔径で電気特性に優れながら、強度と低熱収縮性に優れたポリオレフィン製微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】

【0006】

本発明者らは上述の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、バブルポイント、長さ方向及び幅方向の引張強度、並びに、130におけるTD熱収縮率が特定範囲に調整されたポリオレフィン製微多孔膜が、大孔径であり、かつ、強度と低熱収縮性に優れることを見出し本発明を完成させた。すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) バブルポイントが1MPa以下であり、長さ方向の引張強度、幅方向の引張強度が各々50MPa以上であり、下記方法Aにより測定された130におけるTD熱収縮率が20%以下であり、ポリマー材料全体の粘度平均分子量が30万以上80万以下であるポリオレフィン製微多孔膜であって、

前記ポリオレフィンが、ポリエチレンである、又は、ポリエチレン及びポリプロピレンのブレンドである、ポリオレフィン微多孔膜。

[方法A]

MDに100mm、TDに100mmに切り取り、130のオープン中に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、2枚の紙にはさんだ。オープ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TD熱収縮率を算出した(サンプル長が確保できないものに関しては、100mm×100mmに入る範囲で、可能な限り長いサンプル。)

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

ここで、MDは長さ方向を意味し、TDは幅方向を意味する。

(2) 透水量/透気量の比が 1.7×10^{-3} 以上 2.3×10^{-3} 未満である、上記(1)に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

(3) MD引張伸度とTD引張伸度の合計が20~250%である、上記(1)又は(2)に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

(4) MD引張伸度とTD引張伸度の合計が20～200%である、上記(1)又は(2)に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

(5) 粘度平均分子量が50万以上の超高分子量ポリエチレンと、粘度平均分子量が50万未満のポリエチレンとを含有する、上記(1)～(4)のいずれか記載のポリオレフィン製微多孔膜。

(6) 気孔率が20%以上60%以下である、上記(1)～(5)のいずれか記載のポリオレフィン製微多孔膜。

(7) 上記(1)～(6)のいずれか記載のポリオレフィン製微多孔膜からなる電池用セパレータ。

(8) 上記(7)に記載の電池用セパレータを備えた非水電解液二次電池。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明のポリオレフィン製微多孔膜は、従来のポリオレフィン製微多孔膜と比較して大孔径化されており、かつ、優れた強度と低熱収縮性を有する。そのため、本発明のポリオレフィン製微多孔膜を電池用セパレータに使用することにより、電池特性と電池安全性を改善することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、「本実施の形態」とも称される)について詳細に説明する。なお、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。

20

【0009】

本実施の形態のポリオレフィン製微多孔膜は、バブルポイントが1MPa以下であり、長さ方向の引張強度、幅方向の引張強度が各々50MPa以上、130 における幅方向の熱収縮率が20%以下である。

【0010】

ポリオレフィン製微多孔膜のバブルポイントは、孔が緻密に成り過ぎないようにするため、1.0MPa以下である必要があり、好ましくは0.8MPa以下である。バブルポイントの下限としては、好ましくは0.1MPa以上であり、より好ましくは0.3MPa以上である。0.1MPa未満では孔が粗大化して膜強度の低下を招くおそれがある。

30

【0011】

このバブルポイント法は最大孔径を表す簡易な方法として知られているが、バブルポイントの観点とは別に、微多孔膜の透水量、透気量の比(透水量/透気量)は、平均的な孔径との間に相関を持つ。この比は 1.7×10^{-3} 以上であることが好ましい。 1.7×10^{-3} 未満であると透過性が不十分になりやすく、電池の容量維持率が低下する傾向にある。上限に規定はないが、 2.3×10^{-3} 未満、より好ましくは 2.1×10^{-3} 未満の範囲であることが好ましい。 2.3×10^{-3} 以上であると、孔が大きくなりすぎて強度不足となったり、リチウム dendrite によるショートが生じやすくなるおそれがある。バブルポイントが1.0MPa以下であって、透水量/透気量比が上記範囲にあると、平均的な孔径のバランスに優れ、透過性を維持したまま高強度と低熱収縮性を備えやすくなり、近年のリチウムイオン電池の特性に良好な性能をもたらすため、特に好ましい。

40

【0012】

また、本実施の形態のポリオレフィン製微多孔膜は、長さ方向(MD)、幅方向(TD)の両方向の引張強度が50MPa以上である必要があり、70MPa以上がより好ましく、100MPa以上がさらに好ましい。引張強度が弱いと(50MPa未満であると)、電池捲回性が悪くなったり、外部からの電池衝撃試験や、電池内の異物などにより短絡を生じやすくなる。

【0013】

さらに、本実施の形態のポリオレフィン製微多孔膜は、オープン試験などにおける安全性確保の観点から、130 における幅方向(TD)の熱収縮率が、20%以下、好まし

50

くは17%以下、より好ましくは15%以下である。130における長さ方向(MD)の熱収縮率は特に制限はないが、幅方向と同様に、安全性確保の観点から、好ましくは20%以下であり、より好ましくは17%以下であり、さらに好ましくは15%以下である。

【0014】

本実施の形態のポリオレフィン製微多孔膜は、好ましくはポリプロピレンを含む。微多孔膜中にポリプロピレンを含むことにより、耐熱性を向上させることができるばかりか、高延伸倍率下でも破断しにくくなる傾向にある。更には、後述するMD及びTD引張伸度を、好適な範囲に調整することが容易となり、結果として、得られる電池の耐衝撃性を向上させ、短絡のリスクを低減させることができる。ポリプロピレンの含有量としては、ポリマー材料に対して好ましくは1~80質量%であり、より好ましくは2~50質量%、さらに好ましくは3~30質量%である。1質量%未満では効果が発現しにくくなる傾向にあり、80質量%を超えると透過性が確保しにくくなる傾向にある。

10

【0015】

また、本実施の形態のポリオレフィン製微多孔膜は、MD及びTD引張伸度が、それぞれ10~200%であることが好ましく、10~150%であることがより好ましく、10~120%であることがさらに好ましい。MD引張伸度とTD引張伸度の合計は、20~250%であることが好ましく、20~230%がより好ましく、20~200%であることがさらに好ましい。MD及びTD引張伸度が上記範囲にある微多孔膜は、電池捲回性が良好であるばかりでなく、電池衝撃試験などにおいて捲回体の変形を受けにくくなる。引張伸度が上記範囲を超えると、微多孔膜の伸びが大きくなり、電池衝撃試験などにおいて繰り返しの衝撃に対して変形しやすく、結果として短絡を生じさせるリスクが増大するおそれがある。

20

【0016】

MD及びTD引張伸度が上記範囲にある微多孔膜を得るには、いくつかの方法を組み合わせる必要があり、例えば、後述する延伸倍率や、抽出後の延伸及び緩和操作における各種条件を調整することによって達成し得る。また、上述したように、ポリマー中にポリプロピレンを混合することも有効な方法の1つである。

【0017】

本実施の形態のポリオレフィン製微多孔膜は、粘度平均分子量が50万以上の超高分子量ポリエチレンと、粘度平均分子量が50万未満のポリエチレンとを含有するのが好ましい。上記各種ポリエチレンを含有することにより、セパレータ溶融時に溶融粘度が増加するばかりか、溶融張力の早期緩和によって耐破膜性が向上する傾向にある。

30

【0018】

本実施の形態のポリオレフィン製微多孔膜の気孔率は、透過性の観点から、20%以上、膜強度及び耐電圧、熱収縮率の観点から、60%以下であることが好ましい。より好ましくは25%以上60%以下、さらに好ましくは30%以上55%以下である。

【0019】

本実施の形態のポリオレフィン製微多孔膜の透気度は低いほど好ましいが、厚み、気孔率とのバランスの観点から、好ましくは1sec以上であり、より好ましくは50sec以上である。また、透過性の観点から、好ましくは1000sec以下、より好ましくは500sec以下である。

40

【0020】

本実施の形態のポリオレフィン製微多孔膜の厚みは、膜強度の観点より1 μ m以上であることが好ましく、5 μ m以上がより好ましい。また、透過性の観点より50 μ m以下であることが好ましく、30 μ m以下がより好ましい。

【0021】

また、本実施の形態のポリオレフィン製微多孔膜の突刺強度は、0.2N/ μ m以上であることが好ましく、0.22N/ μ m以上がより好ましい。突刺強度が低いと(0.2N/ μ m未満であると)、電池用セパレータとして使用される場合、電極材等の鋭利部が

50

微多孔膜に突き刺さり、ピンホールや亀裂が発生しやすくなったり、外部からの電池の衝撃試験などにおいて変形しやすくなる傾向にある。

【0022】

次に、本実施の形態のポリオレフィン製微多孔膜の製造方法について説明するが、得られる微多孔膜が上記特性を有していれば、ポリマー種、溶媒種、押出方法、延伸方法、抽出方法、開孔方法、熱固定・熱処理方法などにおいて、何ら限定されることはない。

【0023】

本実施の形態のポリオレフィン製微多孔膜の製造方法としては、少なくともポリオレフィンと可塑剤を含有する樹脂組成物を溶融混練し押出してシート状物を得る工程、前記シート状物を延伸してフィルムを得る工程、前記シート状物又は前記フィルムから可塑剤を抽出する工程、前記フィルムを熱固定する工程を含むことが好ましい。

10

【0024】

本実施の形態のポリオレフィン製微多孔膜は、例えば以下の(a)～(e)の工程からなる方法により得られる。

(a) ポリオレフィン単体、ポリオレフィン混合物、ポリオレフィン溶媒混合物及びポリオレフィン混練物のいずれかのポリマー材料を溶解混練する。

(b) 溶解物を押出し、シート状に成型して冷却固化させる。必要に応じて可塑剤および無機剤を抽出する。

(c) 得られたシートを一軸以上の方向へ延伸を行う。

(d) 延伸後、必要に応じて可塑剤および無機剤を抽出する。

20

(e) つづいて熱固定及び熱処理を行う。

【0025】

本実施の形態で使用されるポリオレフィンとは、エチレン、プロピレンのホモ重合体、またはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンおよび1-オクテン、ノルボルネンの共重合体であって、上記重合体の混合物でもかまわない。中でも、微多孔膜の性能を向上させる観点から、ポリエチレンおよびその共重合体が好ましい。このようなポリオレフィンの重合触媒としては、チーグラ-ナッタ系触媒、フィリップス系触媒、メタロセン触媒などが挙げられる。ポリオレフィンは、1段重合法によって得られたものでもよいし、多段重合法によって得られたものでもよい。

【0026】

30

供給するポリマーの組成としては、二種類以上のポリオレフィンをブレンドすることが好ましい。これによりヒューズ温度とショート温度のコントロールが可能となる。より好ましくは二種類以上のポリエチレンをブレンドすることであり、粘度平均分子量(M_v)が50万以上の超高分子量ポリエチレンと、粘度平均分子量(M_v)が50万未満のポリエチレンとを含むのが好ましい。ブレンドするポリエチレンは、孔が閉塞せずに、より高温で熱固定が行えるという点から、高密度のホモポリマーであることが好ましい。

【0027】

また、ポリマー材料全体の粘度平均分子量(M_v)は10万以上120万以下であることが好ましい。より好ましくは30万以上80万以下である。粘度平均分子量(M_v)が10万未満では溶融時の耐破膜性が十分でなくなるおそれがあり、120万を超えると押出工程が困難となったり、溶融時の収縮力の緩和が遅く、耐熱性に劣るおそれがある。

40

【0028】

これらに、ポリエチレンよりも高融点のポリオレフィンであるポリプロピレンなどをブレンドすることは、耐熱性を高めるばかりか、抽出後の延伸・緩和工程において、ポリエチレン単体よりも高温で操作できるようになり、また、微多孔膜の強度、熱収縮率、孔径を維持しながらも、引張伸度を低減させることが可能となる。更には、理由は定かではないが、高延伸倍率下でも破断しにくいという効果もあるため特に好ましい。

【0029】

上記のようなブレンドによる耐熱性の向上は、本願の低熱収縮性と組み合わせることで、高温での耐破膜性がより良好となるため好ましい。

50

【 0 0 3 0 】

また、ステアリン酸カルシウムや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、着色顔料などの公知の添加剤も混合して使用することが出来る。

【 0 0 3 1 】

さらに、アルミナ、チタニアなどに代表されるような無機剤を添加することもできる。この無機剤は全工程内のいずれかで全量あるいは一部を抽出してもよいし、製品中に残存させてもよい。

【 0 0 3 2 】

本実施の形態で使用される可塑剤とは、沸点以下の温度でポリオレフィンと均一な溶液を形成しうる有機化合物のことであり、具体的にはデカリン、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、n - デカン、n - ドデカン、パラフィン油等が挙げられる。このうちパラフィン油、ジオクチルフタレートが好ましい。

10

【 0 0 3 3 】

可塑剤の割合は特に限定されないが、得られる微多孔膜の気孔率の観点から20質量%以上が好ましく、粘度の観点から90質量%以下が好ましい。より好ましくは50質量%以上70質量%以下である。

【 0 0 3 4 】

可塑剤の抽出に用いられる抽出溶媒としては、ポリオレフィンに対して貧溶媒、可塑剤に対しては良溶媒であり、かつ、沸点がポリオレフィンの融点よりも低いものが望ましい。このような抽出溶媒としては、例えば、n - ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレンや1, 1, 1 - トリクロロエタン、フルオロカーボン系等ハロゲン化炭化水素類、エタノールやイソプロパノール等のアルコール類、アセトンや2 - ブタノン等のケトン類が挙げられる。この中から選択し、単独若しくは混合して使用する。これらの抽出溶媒は、可塑剤の抽出後に蒸留などにより再生し、再度使用しても構わない。

20

【 0 0 3 5 】

溶融混練される全混合物中に占める可塑剤と無機剤との合計重量割合は、膜の透過性と製膜性の観点より20 ~ 95質量%が好ましく、30 ~ 80質量%がより好ましい。

【 0 0 3 6 】

また、溶融混練時の熱劣化とそれによる品質悪化を防止する観点より、混合物中に酸化防止剤を配合することが好ましい。酸化防止剤の濃度は、全ポリオレフィン重量に対して、0.3質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましい。また、5.0質量%以下が好ましく、3.0質量%以下がより好ましい。

30

【 0 0 3 7 】

酸化防止剤としては、1次酸化防止剤であるフェノール系酸化防止剤が好ましく、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、ペンタエリスリチル - テトラキス - [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]、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート等が挙げられる。なお、2次酸化防止剤も併用して使用可能であり、トリス(2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル)フォスファイト、テトラキス(2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) - 4, 4 - ビフェニレン - ジフォスフォナイト等のリン系酸化防止剤、ジラウリル - チオ - ジプロピオネート等のイオウ系酸化防止剤などが挙げられる。

40

【 0 0 3 8 】

溶融混練及び押し出しの方法として、まず、原材料の一部或いは全部を必要に応じてヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で事前混合する。少量の場合は、手で攪拌してもよい。次いで、全ての原材料について、一軸押し出し機、二軸押し出し機のスクリー押し出し機、ニーダー、ミキサー等により溶融混練し、T型ダイや環状ダイ等より押し出される。

【 0 0 3 9 】

50

溶融混練は、原料ポリマーに酸化防止剤を所定の濃度で混合した後、窒素雰囲気置換し、窒素雰囲気を維持した状態で行うことが好ましい。溶融混練時の温度は、160以上が好ましく、180以上がさらに好ましい。また300未満が好ましく、240未満がより好ましく、230未満がさらに好ましい。

【0040】

本実施の形態でいう溶融物には、無機剤抽出工程で抽出可能な未溶融の無機剤を含んでもよい。また、溶融混練され均一化された溶融物は、膜品位向上のためスクリーンを通過させるのが好ましい。

【0041】

次に、ゲルシートの成形について説明する。ゲルシートの成形方法としては、溶融混練し押出された溶融物を、圧縮冷却により固化させるのが好ましい。冷却方法としては、冷風や冷却水等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やプレス機に接触させる方法等が挙げられるが、冷媒で冷却したロールやプレス機に接触させる方法が、厚み制御が優れる点で好ましい。

【0042】

続いて実施される、延伸と可塑剤抽出、或いは延伸と可塑剤抽出と無機剤抽出については、それらの順序、方法及び回数については特に制限はない。無機剤抽出は、必要に応じて行わなくてもよい。

【0043】

延伸方法としては、ロール延伸機によるMD一軸延伸、テンターによるTD一軸延伸、ロール延伸機とテンター、或いはテンターとテンターとの組み合わせによる逐次二軸延伸、同時二軸テンターやインフレーション成形による同時二軸延伸などが挙げられる。延伸倍率はトータルの面倍率で、所望の引張強度、引張伸度を得るために、8倍以上が好ましく、15倍以上がより好ましく、30倍以上がさらに好ましく、40倍以上が特に好ましい。中でも、同時又は逐次二軸延伸が好ましい。また、すべての工程の総延伸倍率は同様の理由から、50倍以上が好ましく、60倍以上がより好ましい。

【0044】

可塑剤抽出においては、抽出溶媒に浸漬、あるいはシャワーすることにより可塑剤を抽出する。その後、十分に乾燥させる。

【0045】

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。テンターやロール延伸機を利用し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、或いは緩和操作後の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。所定の緩和率としては、熱収縮率の観点より0.9以下が好ましく、0.8以下であることがより好ましい。また、しわ発生防止と気孔率及び透過性の観点より0.6以上であることが好ましい。緩和操作は、MD、TD両方向で行ってもよいが、MD或いはTD片方だけの緩和操作でも、操作方向だけでなく操作と垂直方向についても、熱収縮率を低減することが可能である。この緩和操作の前に、1.5倍以上、より好ましくは1.8倍以上の延伸を施すことによって、高強度で、かつ、大孔径化された微多孔膜が得られ易くなる。

【0046】

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。熱収縮率及び大孔径化の観点より、緩和操作及び緩和操作前の延伸工程における温度としては、いずれも好ましくは125以上であり、少なくともいずれか一方が好ましくは130以上、より好ましくは132以上である。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、ポリオレフィンがポリエチレンの場合、融点付近で延伸・緩和操作を行うこととなり、従来の微多孔膜と比較して、大孔径かつ低熱収縮率のものが得られ易い。更には、理由は定かではないが、低伸度の膜であっても破膜性に優れた微多孔膜が得られ

10

20

30

40

50

易い。このような従来とは異なる、より高温条件で延伸・緩和でき、また、総延伸倍率が大きいような条件下であっても破断しにくいという観点からも、ポリオレフィンとして、ポリエチレン以外にポリプロピレンがブレンドされていることが好ましい。

【0047】

また、本実施の形態のポリオレフィン微多孔膜には、電子線照射、プラズマ照射、界面活性剤塗布、化学的改質などの表面処理を施すこともできる。

【実施例】

【0048】

以下に実施例を示して、本実施の形態をより詳細に説明する。

[測定方法]

本明細書中の物性等の測定方法は以下の通りである。

(1) 粘度平均分子量 (M_v)

ASTM - D 4020に基づき、デカリン溶媒における135 での極限粘度 [] を求める。ポリエチレンのM_vは次式により算出した。

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

ポリプロピレンについては、次式によりM_vを算出した。

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

【0049】

(2) 膜厚 (μm)

東洋精機製の微小測厚器、KBM (商標) を用いて室温 23 ± 2 で測定した。

【0050】

(3) 気孔率 (%)

10 cm × 10 cm 角の試料を微多孔膜から切り取り、その体積 (cm³) と質量 (g) を求め、それらと膜密度 (g/cm³) より、次式を用いて計算した。

$$\text{気孔率} = (\text{体積} - \text{質量} / \text{膜密度}) / \text{体積} \times 100$$

なお、膜密度は材料密度より計算した。

【0051】

(4) 透気度 (sec)

JIS P - 8117 に準拠し、ガーレー式透気度計 (東洋精器 (株) 製、G - B 2 (商標)) を用いた。内筒重量は 567 g で、直径 28.6 mm、645 mm² の面積を空

気 100 ml が通過する時間を測定した。

【0052】

(5) 透気量

空気の透過速度定数 R_{gas} は、透気度 (sec) から次式を用いて求めた。測定は室温 23 の室内で実施した。

$$R_{gas} (\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})) = 0.0001 / \text{透気度} / 0.00064$$

$$24 / (0.01276 \times 101325)$$

【0053】

(6) 透水量

直径 41 mm のステンレス製の透液セルに、予めアルコールに浸しておいた微多孔膜をセットし、該膜のアルコールを水で洗浄したあと約 50000 Pa の差圧で水を透過させ、120 秒間経過した際の透水量 (cm³) から、単位時間・単位圧力・単位面積当たりの透水量を計算し、これを透水量度 (cm³ / (cm² · sec · Pa)) とした。測定は室温 23 の室内で実施した。水の透過速度定数 R_{liq} は透水量度 (cm³ / (cm² · sec · Pa)) から次式を用いて求めた。

$$R_{liq} (\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})) = \text{透水量度} / 100$$

【0054】

(7) 突刺強度 (N/μm)

カトーテック製のハンディー圧縮試験器 KES - G 5 (商標) を用いて、開口部の直径 11.3 mm の試料ホルダーで微多孔膜を固定した。次に固定された微多孔膜の中央部を

10

20

30

40

50

、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 (N) に 1 / 膜厚 (μm) を乗じた突刺強度 (N / μm) を算出した。

【0055】

(8) 引張強度 (MPa)、引張伸度 (%)

JIS K7127 に準拠し、島津製作所製の引張試験機、オートグラフ AG-A 型 (商標) を用いて、MD 及び TD サンプル (形状; 幅 10 mm × 長さ 100 mm) について測定した。また、サンプルはチャック間を 50 mm とし、サンプルの両端部 (各 25 mm) の片面にセロハンテープ (日東電工包装システム (株) 製、商品名: N.29) を貼ったものを用いた。更に、試験中のサンプル滑りを防止するために、引張試験機のチャック内側に、厚み 1 mm のフッ素ゴムを貼り付けた。

10

引張伸度 (%) は、破断に至るまでの伸び量 (mm) をチャック間距離 (50 mm) で除して、100 を乗じることにより求めた。

引張強度 (MPa) は、破断時の強度を、試験前のサンプル断面積で除することで求めた。

また、MD と TD の値を合計することにより、MD 引張伸度と TD 引張伸度の合計 (%) を求めた。なお、測定は、温度 23 ± 2 、チャック圧 0.30 MPa、引張速度 200 mm / 分 (チャック間距離を 50 mm 確保できないサンプルにあっては、ひずみ速度 400 % / 分) で行った。

【0056】

20

(9) 130 熱収縮率 (%)

MD 方向に 100 mm、TD 方向に 100 mm に切り取り、130 のオープン中に 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、2 枚の紙にはさんだ。オープ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 熱収縮率及び TD 熱収縮率を算出した。(サンプル長が確保できないものに関しては、100 mm × 100 mm に入る範囲で、可能な限り長いサンプル。)

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

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

【0057】

(10) バブルポイント (MPa)

30

ASTM F316-86 に準拠し、エタノール溶媒で測定した。連続的な泡が確認された点をバブルポイントとした。

【0058】

(11) 高速熱破膜性 (耐破膜性)

厚さ 10 μm のニッケル箔 A (長さ 100 mm × 幅 25 mm)、ニッケル箔 B (長さ 100 mm × 幅 15 mm)、電解液に 30 分以上浸したセパレータ (MD 長さ 75 mm × TD 長さ 25 mm)、中心に 10 mm × 10 mm の窓を設けたアラミカフィルム (商標)、スライドガラス (長さ 75 mm × 幅 25 mm)、ガラス板 (長さ 25 mm × 幅 20 mm) を用意する。

図 1 のように、スライドガラス、ニッケル箔 A、セパレータ、アラミカフィルム、ニッケル箔 B、ガラス板の順に重ね合わせ、クリップで固定した。

40

上記セルに熱電対を繋ぎ、オープン内に静置した。その後 5 / min の速度で昇温し、150 に達したのち 150 1 時間のホールドを行った。このときのインピーダンス変化を、LCR メーターにて交流 10 mV, 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 150 に保持した時点から、60 分以上 1000 以上の絶縁状態を保持できたものを A、30 分以上保持できたものを B、10 分以上保持できたものを C、5 分以上保持できたものを D、5 分保持できなかったものを E とした。

なお、規定の電解液の組成比は以下の通りであった。

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

50

溶質の組成比：上記溶媒にて LiBF_4 を $1 \text{ mol} / \text{リットル}$ の濃度になるように溶解させた。

【0059】

[電池の作製，及び評価]

(1) 正極の作製

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%、導電剤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%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) 3.2 質量% 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 $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面にダイコーターで塗付し、 130°C で 3 分間乾燥後、ロールプレス機で

10

(2) 負極の作製

活物質として人造グラファイト 96.9 質量%、バインダー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% とスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス 1.7 質量% 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 $12 \mu\text{m}$ の銅箔の片面にダイコーターで塗付し、 120°C で 3 分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形した。このとき、負極の活物質塗付量は $106 \text{ g} / \text{m}^2$ 、活物質嵩密度は $1.35 \text{ g} / \text{cm}^3$ になるようにした。これを幅約 40 mm に切断して帯状にした。

(3) 非水電解液の調製

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 $1.0 \text{ mol} / \text{リットル}$ となるように溶解させて調製した。

20

(4) 電池組立

ポリオレフィン製微多孔膜を用いたセパレータ、帯状正極及び帯状負極を、帯状負極、セパレータ、帯状正極、セパレータの順に重ねて渦巻状に複数回捲回することで電極板積層体を作製した。この電極板積層体を平板状にプレス後、アルミニウム製容器に収納し、アルミニウム製リードを正極集電体から導出して電池蓋に、ニッケル製リードを負極集電体から導出して容器底に溶接した。さらにこの容器内に前記した非水電解液を注入し封口した。こうして作製されるリチウムイオン電池は、縦 (厚み) 6.3 mm 、横 30 mm 、高さ 48 mm の大きさで、公称放電容量が 620 mAh となるように設計した。

30

(5) 電池評価 (25 雰囲気下)

上記のようにして組み立てたリチウムイオン電池にて、電流値 310 mA (0.5 C)、終止電池電圧 4.2 V の条件で 6 時間定電流定電圧 (CCCV) 充電を行った。このとき充電終了直前の電流値はほぼ 0 の値となった。その後、 25°C 雰囲気下で 1 週間放置 (エージング) した。

その次に、電流値 620 mA (1.0 C)、終止電池電圧 4.2 V の条件で 3 時間定電流定電圧 (CCCV) 充電し、一定電流値 (CC) 620 mA で電池電圧 3.0 V まで放電放する、というサイクルを行った。このときの放電容量を初回放電容量とした。

(a) さらに前述のサイクルを 300 回繰り返した。このサイクルにおいて、初回放電容量に対する 300 サイクル目の容量の割合 (%) を容量維持率とした。この容量維持率が高いことは、サイクル特性が良好であることを意味する。

40

(b) 別途、(a) のサイクル試験の前の電池の衝撃試験をするため、 1.9 m の高さからコンクリート床に繰り返し 10 回落下させた。その後電池を解体し、観察した。捲回体の変形がほとんど見られなかったものを A とし、わずかに見られたものを B、容易に変形が確認できたものを C とした。

【0060】

[実施例 1]

Mv が 70 万のホモポリマーのポリエチレンを 47 質量%、Mv 30 万のホモポリマーのポリエチレンを 46 質量%、Mv 40 万のポリプロピレンを 7 質量% 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

50

止剤としてペンタエリスリチル - テトラキス - [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 % 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 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 であり、スクリュウ回転数 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出しキャストすることにより、厚み 2000 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 7 . 0 倍、設定温度 125 であった。

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。熱固定時の延伸温度・倍率は 128 ・ 2 . 0 倍で行い、その後の緩和時の温度・緩和率を 133 、 0 . 80 とした。

得られたポリオレフィン製微多孔膜の物性を表 1 に示した。

【 0061 】

[実施例 2]

二軸延伸温度が 120 である以外は、実施例 1 と同様に行った。得られたポリオレフィン製微多孔膜の物性を表 1 に示した。

【 0062 】

[実施例 3]

押し出し後の原反厚みを 900 μm 、二軸延伸温度が 122 、熱固定時の延伸温度・倍率を 130 ・ 2 . 0 倍で行い、その後の緩和時の温度・緩和率を 135 、 0 . 80 とした以外は、実施例 1 と同様に行った。得られたポリオレフィン製微多孔膜の物性を表 1 に示した。

【 0063 】

[実施例 4]

Mv が 250 万のホモポリマーのポリエチレンを 30 質量 % と、Mv が 25 万のホモポリマーのポリエチレンを 70 質量 % とを用い、押し出し後の原反厚みを 2400 μm 、熱固定時の延伸温度・倍率を 125 ・ 1 . 9 倍で行い、その後の緩和時の温度・緩和率を 132 、 0 . 7 とした以外は、実施例 1 と同様に行った。得られたポリオレフィン製微多孔膜の物性を表 1 に示した。

【 0064 】

[実施例 5]

純ポリマー混合物 99 質量 % に、Mv が 50 万のホモポリマーのポリエチレンを使用し、熱固定時の延伸温度を 125 とした以外は、実施例 1 と同様に行った。得られたポリオレフィン製微多孔膜の物性を表 1 に示した。

【 0065 】

[実施例 6]

押し出し後の原反厚みを 1800 μm 、二軸延伸倍率を 5 × 5 倍、二軸延伸温度を 115 、熱固定時の延伸温度・倍率を 125 ・ 1 . 7 倍で行い、その後の緩和時の温度・緩和率を 131 、 0 . 70 とした以外は、実施例 4 と同様に行った。得られたポリオレフィン製微多孔膜の物性を表 1 に示した。

【 0066 】

[実施例 7]

Mv が 120 万のホモポリマーのポリエチレンを使用し、二軸延伸温度を 128 とした以外は、実施例 5 と同様に行った。得られたポリオレフィン製微多孔膜の物性を表 1 に

10

20

30

40

50

示した。

【0067】

[実施例8]

M_vが70万のホモポリマーのポリエチレンを45質量%、M_v30万のホモポリマーのポリエチレンを40質量%、M_v40万のポリプロピレンを15質量%のブレンド物を用い、二軸延伸温度を123とした以外は、実施例1と同様に行った。得られたポリオレフィン製微多孔膜の物性を表1に示した。

【0068】

[実施例9]

M_vが70万のホモポリマーのポリエチレンを45質量%、M_v30万のホモポリマーのポリエチレンを30質量%、M_v40万のポリプロピレンを25質量%のブレンド物を用い、二軸延伸温度を123とした以外は、実施例1と同様に行った。得られたポリオレフィン製微多孔膜の物性を表1に示した。

【0069】

[実施例10]

ゲルシートの厚みを1600μm、熱固定時の延伸温度を125、その後の緩和時の温度を130とした以外は、実施例1と同様に行った。得られたポリオレフィン製微多孔膜の物性を表1に示した。

【0070】

[実施例11]

M_vが250万のホモポリマーのポリエチレンを30質量%と、M_vが25万のホモポリマーのポリエチレンを60質量%と、M_v40万のポリプロピレンを10質量%を用い、熱固定時の延伸・緩和温度を128、133とした以外は、実施例4と同様に行った。得られたポリオレフィン製微多孔膜の物性を表1に示した。

【0071】

[比較例1]

熱固定時の延伸温度・倍率を120・1.5倍で行い、その後の緩和時の温度・緩和率を125、0.80とした以外は、実施例1と同様に行った。得られたポリオレフィン製微多孔膜の物性を表1に示した。

【0072】

[比較例2]

熱固定時の延伸温度・倍率を122・1.3倍で行い、緩和を施さないこと以外は、実施例2と同様に行った。得られたポリオレフィン製微多孔膜の物性を表1に示した。

【0074】

[比較例4]

M_vが70万のホモポリマーのポリエチレンを30質量%と、M_vが30万であるホモポリエチレンを15質量%と、M_v40万のホモポリマーのポリプロピレンを5質量%、ジオクチルフタレート(DOP)30.6質量%、微紛シリカ18.4質量%、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-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%添加し、混合した。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。

溶融混練条件は、設定温度200であり、スクリュウ回転数240rpm、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80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110μmのゲルシートを得た。

このゲルシートからDOP、微紛シリカを抽出除去し、微多孔膜を得た。該微多孔膜を2枚重ねて110で5倍縦方向に延伸した後、TDテンターに導き、130で横方向に2倍延伸した。その後、130でTD緩和率0.80とした。

得られたポリオレフィン製微多孔膜の物性を表1に示した。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例4
膜厚(μm)	16	16	7	20	16	20	16	16	16	16	16	16	16	22
気孔率(%)	40	40	30	42	40	43	40	40	40	51	42	40	40	45
透気度(秒)	180	190	120	210	190	190	190	230	250	100	210	260	370	90
熱収縮前引張強度(N)	4.0	5.2	2.0	6.6	4.0	6.5	4.2	4.0	4.0	3.3	6.6	4.0	5.1	4.6
引張強度(N/μm)	0.25	0.33	0.29	0.33	0.25	0.33	0.26	0.25	0.25	0.21	0.33	0.25	0.32	0.21
バブルポイント(MPa)	0.70	0.70	0.65	0.72	0.70	0.80	0.70	0.80	0.80	0.70	0.70	1.0	1.0	0.50
Riv/Pas(透水層/透気量)	1.9×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	2.1×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	1.9×10 ⁻³	1.7×10 ⁻³	1.9×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	1.7×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	1.2×10 ⁻³	1.1×10 ⁻³	2.3×10 ⁻³
MD引張強度(MPa)	110	140	125	150	115	145	120	110	110	80	150	115	135	130
TD引張強度(MPa)	110	135	120	140	110	150	115	110	110	60	140	110	140	20
MD引張伸度(%)	70	50	80	60	80	110	70	40	35	70	50	75	80	50
TD引張伸度(%)	100	80	90	90	110	140	100	70	65	100	70	90	90	350
130℃ MD熱収縮率(%)	15	17	12	17	16	18	16	15	15	18	12	25	27	18
130℃ TD熱収縮率(%)	16	18	13	18	18	20	18	16	16	19	15	27	29	17
容量維持率(%)	88	84	91	89	87	84	87	89	90	92	88	70	69	90
衝撃試験 ^{*)}	B	B	B	B	B	C	B	A	A	C	A	B	B	C
耐破膜性 ^{*)}	A	A	A	B	C	B	D	A	A	B	A	C	E	A

*1: 試験後解凍し、凍結時の変形がほとんど見られなかったものをAとし、わずかに見られたものをB、容易に変形が確認できたものをCとした。
 *2: 60分以上1000Ω以上の絶縁状態を保持できたものをA、30分以上保持できたものをB、10分以上保持できたものをC、5分以上保持できたものをD、5分保持できなかったものをEとした。

【 0 0 7 6 】

表1の結果から、以下のことが分かる。

(1) バブルポイント、長さ方向及び幅方向の引張強度及び130℃における幅方向の熱収縮率が特定範囲に調整された実施例1～11のポリオレフィン製微多孔膜は、耐衝撃性及び耐破膜性のバランスが良好であり、これを用いて製造された電池は、容量維持率に優れていた。

(2) 比較例1及び2のポリオレフィン製微多孔膜は、バブルポイントが1MPaを超えており、十分な孔径を有していないため、容量維持率に劣っていた。

(4) 比較例4のポリオレフィン製微多孔膜は、TD引張強度が50MPa未満であり、また、MD引張伸度とTD引張伸度の合計が250%を超えているため、繰り返しの衝撃に対して微多孔膜が変形しやすく、耐衝撃性に劣っていた。

(5) 実施例11のポリオレフィン製微多孔膜は、実施例5及び7と比較すると、Mvが50万以上のポリエチレンと50万未満のポリエチレン、更にはポリプロピレンとがブレンドされているため、耐破膜性、耐衝撃性共に優れていた。

(6) 実施例8及び9のポリオレフィン製微多孔膜は、実施例1と比較しポリプロピレンの含有量が高い。そのため、高温で熱固定が可能であるばかりか、引張伸度も低くなり、耐破膜性、耐衝撃性共に優れた結果となった。

(7) 実施例4のポリオレフィン製微多孔膜は、実施例6と比較すると、総延伸倍率が高く引張伸度が低いため、耐衝撃性に優れていた。

(8) 実施例1のポリオレフィン製微多孔膜は、実施例10と比較すると、気孔率が低いために容量維持率はやや劣るものの、高強度で低熱収縮率であるため、耐破膜性、耐衝撃性共に優れていた。

以上の結果から、本実施の形態のポリオレフィン微多孔膜は、大孔径でありながら、バランスに優れた強度と引張伸度、低熱収縮性を有していた。従って、本実施の形態のポリオレフィン製微多孔膜を電池用セパレータに使用することにより、電池特性と電池安全性のバランスに優れた二次電池を得ることができる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 7 】

本発明は、物質の分離や選択透過分離膜、及び隔離材等に用いられているポリオレフィン製微多孔膜に関し、特にリチウムイオン電池などに用いられるセパレータとしての産業上利用可能性を有する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 8 】

【図1】高速熱破膜性(耐破膜性)の測定試験に用いたセルの断面図を示す。1・・・セパレータ; 2・・・ニッケル箔A; 3・・・ニッケル箔B; 4・・・アラミカフィルム; 5・・・ガラス板; 6・・・スライドガラス; 7・・・熱電対; 8・・・10×10mmの窓

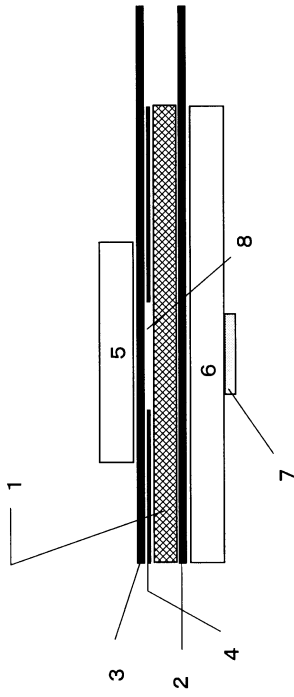
10

20

30

40

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 武田 久
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開2006-124652(JP,A)
特開2004-335255(JP,A)
特開2006-045328(JP,A)
特開2006-056929(JP,A)
特開平11-060789(JP,A)
特開平07-246322(JP,A)
特開2006-321841(JP,A)
特開2004-323820(JP,A)
特開平10-258462(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J	9/00
C08J	9/26
H01M	2/16