

明 細 書

発明の名称：電池用セパレータ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層ポリオレフィン微多孔膜を用いた電池用セパレータ及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質電池はエネルギー密度が高いため、ノートパソコン、携帯電話、電気自動車等の電源として広く用いられている。

[0003] 高エネルギー密度化されたこれらの非水電解質電池は、内部短絡が発生すると異常発熱が起きやすいため、一定以上の温度の上昇を防止する機能が求められる。

セパレータとして用いることで安全性を確保する方法がとられている。ポリオレフィン微多孔膜は、約130℃で樹脂が溶融し、細孔を閉塞することから、内部短絡に起因する電池内の異常な温度上昇を抑えることができる。その際、電池の安全性を保つために、ある一定の温度で素早く細孔を閉塞することが求められる。

[0004] また、電池内の温度上昇によりポリオレフィン微多孔膜は収縮や破膜を生じ、これにより電極同士が接触することで短絡を起して電池内が異常発熱する可能性があるため、耐熱性も求められている。

[0005] さらに、非水電解質電池、特にリチウムイオン電池では、リチウム金属負極に用いた場合、充放電を繰り返すことでデンドライト状のリチウム金属が析出し、セパレータを突き破り内部短絡を起すことがあるため、ポリオレフィン微多孔膜には物理的強度が求められる。

[0006] 一方で、ポリオレフィン微多孔膜に水溶性樹脂または水分分散性樹脂と微粒子を含む改質多孔層を積層し、耐熱性及び／又は物理的強度を改善する検討

がなされている。しかしながら、ポリオレフィン微多孔膜の細孔内部へ樹脂成分が浸透することで膜のシャットダウン特性と透気抵抗度が悪化する問題がある。また、樹脂成分がポリオレフィン微多孔膜の表面上に薄膜を形成し、透気抵抗度をより悪化させることがあった。さらに、ポリオレフィン微多孔膜に改質多孔質層を積層する工程やスリット工程、あるいは電池組み立て工程において改質多孔層が剥離してしまうことがあり、このような場合は安全性の確保が困難となるという問題もあった。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1には、カルボキシメチルセルロースナトリウム（以下、「CMC」と略すことがある）換算で100重量部のCMC溶液に対してアルミナを3500重量部からなるスラリーをポリエチレンフィルムからなる基材多孔質フィルムの表面に塗布することで耐熱層（改質多孔層が）積層された積層多孔質フィルムが開示されている。
- [0008] 特許文献2には、イオン交換水591g、水溶性ポリマーであるCMC9gとアルミナ微細粒子45gからなる多孔質層を多孔質ポリエチレンフィルムに積層する非水電解液二次電池用セパレータが開示されている。これらのセパレータは、寸法安定性と負荷特性を有する。
- [0009] 特許文献3には、多孔質ポリオレフィン層とフィラーを主成分とする耐熱層を含む積層フィルムにおいて、耐熱層の全目付を多孔質ポリオレフィン層の全目付の0.5倍以上とすることで、熱収縮性及び形状維持に優れる積層フィルムが得られることが開示されている。
- [0010] 一方、特許文献4では、ポリエチレン系樹脂を含み、（a）シャットダウン温度が135℃以下で、（b）透気抵抗度変化率が $1 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc} / ^\circ\text{C}$ 以上で、（c）130℃における横方向の収縮率が20%以下であるポリオレフィン多孔質膜が開示され、当該ポリオレフィン多孔質膜は優れたシャットダウン特性を有することが記載されている。

特許文献1：特開2013-46998号公報

特許文献2：特開2004-227972号公報

特許文献3：特開2012-226921号公報

特許文献4：国際公開WO2007/60991

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 特許文献1～3に記載されたこれらの積層微多孔膜は、基材となる多孔質膜の細孔内部への水溶性樹脂の浸透により基材の特性を維持することが難しく、特に低温でのシャットダウン特性の悪化が問題となる。また、特許文献1では、水溶性樹脂及び粒子を含む改質多孔層をポリオレフィン多孔質膜に積層した場合においても基材の特性を維持することを目的としているが、スラリーを塗布するにあたってスラリーの基材多孔質膜に対する接触角を調整する必要がある。

[0012] 一方、特許文献4に記載されたポリオレフィン微多孔膜では、耐熱性かつ物理的強度の向上には限界がある。そこで、例えば特許文献1～3の改質多孔層を特許文献4のポリオレフィン多孔質膜に積層することが考えられるが、単に積層しただけではシャットダウン特性の低下が避けられない。

[0013] すなわち、ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン特性を生かしつつ、耐熱性及び物理的強度を満足する積層ポリオレフィン微多孔膜はこれまで得られていなかった。

[0014] 本発明の目的は、ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン特性を大幅に低下させることなく、かつ、物理的強度及び耐熱性をポリオレフィン微多孔膜に付与し、ポリオレフィン微多孔膜との密着性を有する改質多孔層とポリオレフィン微多孔膜との積層ポリオレフィン微多孔からなる電池用セパレータ、及びその電池用セパレータの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 上記課題を解決するために本発明の電池用セパレータは以下の構成を有する。すなわち、
ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片面に水溶性樹脂または水分散性樹脂

と微粒子を含む改質多孔層が積層される積層ポリオレフィン微多孔膜であって、該ポリオレフィン微多孔膜はポリエチレン系樹脂を含み、(a) シャットダウン温度（5℃／分の昇温速度で加熱しながら測定した透気抵抗度が $1 \times 10^5 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ に達する温度）が135℃以下で、(b) 透気抵抗度変化率（前記透気抵抗度の温度に対する依存性を表す曲線の $1 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ の透気抵抗度における勾配）が $1 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc} / ^\circ\text{C}$ 以上で、(c) 130℃における横方向の収縮率（2 g fの荷重及び5℃／分の昇温速度で熱機械分析により測定）が20％以下であり、ポリオレフィン微多孔膜の厚さが16 μm以下であり、ポリオレフィン微多孔膜と積層ポリオレフィン微多孔膜の前記シャットダウン温度差が4.0℃以下である電池用セパレータ、である。

[0016] 本発明の電池用セパレータは、水溶性樹脂または水分散性樹脂がカルボキシメチルセルロース、アクリル系樹脂の少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0017] 本発明の電池用セパレータは、微粒子が二酸化チタン、アルミナ、ベーマイトから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0018] 本発明の電池用セパレータは、ポリエチレン系樹脂が10℃／分の昇温速度での示差走査熱量分析により測定した結晶融解熱量のうち125℃までの吸熱量の割合 $\Delta H_{m \leq 125^\circ\text{C}}$ が20％以下で、吸熱量が前記結晶融解熱量の50％に達した時の温度 $T_{50\%}$ が135℃以下であることが好ましい。

[0019] 本発明の電池用セパレータは、ポリエチレン系樹脂がエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体を含むことが好ましい。

[0020] 本発明の電池用セパレータは、ポリエチレン系樹脂がエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体を含み、前記共重合体は、シングルサイト触媒により製造され、かつ 1×10^4 以上、 7×10^6 未満の質量平均分子量を有することが好ましい。

[0021] 上記課題を解決するために本発明の電池用セパレータの製造方法は以下の構成を有する。すなわち、

上記のいずれかの電池用セパレータの製造方法であって、（a） $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度での示差走査熱量分析により測定した結晶融解熱量のうち 125°C までの吸熱量の割合 $\Delta H_{m \leq 125^{\circ}\text{C}}$ が 20% 以下で、吸熱量が結晶融解熱量の 50% に達した時の温度 $T_{50\%}$ が 135°C 以下のポリエチレン系樹脂を含むポリオレフィン樹脂と成膜用溶剤とを、二軸押出機中でスクリー回転数 N_s （ rpm ）に対する前記ポリオレフィン樹脂の投入量 Q （ kg/h ）の比 Q/N_s が $0.1 \sim 0.55 \text{ kg}/\text{h}/\text{rpm}$ となるように溶融混練してポリオレフィン樹脂溶液を調製する工程

（b）前記ポリオレフィン樹脂溶液をダイより押し出し、冷却することによりゲル状シートを形成する工程

（c）前記ゲル状シートを延伸前の長さ 100% 当たり $1 \sim 80\%/秒$ の速度で延伸する工程

（d）前記成膜用溶剤を除去し、ポリオレフィン微多孔膜を得る工程

（e）前記にて得られたポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片面に水溶性樹脂または水分散性樹脂と微粒子を含み、水溶性樹脂または水分散性樹脂が微粒子に対して体積比で $2 \sim 8\%$ であり、水溶性樹脂または水分散性樹脂の濃度が $0.8 \sim 5\%$ である塗工液にて塗布し乾燥する工程を含む電池用セパレータの製造方法、である。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、ポリオレフィン微多孔膜と改質多孔質層との密着性を有しつつ、優れたシャットダウン特性、物理的強度および耐熱性を有する積層ポリオレフィン微多孔膜が得られる。なお、本発明でいう改質多孔層とは、耐熱性、電極材料との密着性、電解液浸透性などの機能を少なくとも一つ以上、付与または向上させる樹脂を含む層をいう。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]典型的な融解吸熱曲線の例を示す。

[図2]図1と同じ融解吸熱曲線において 125°C までの吸熱量を示す。

[図3]図1と同じ融解吸熱曲線において、吸熱量が結晶融解熱量の 50% に達

した時の温度 $T_{50\%}$ を示す。

[図4]シャットダウン開始温度を求めるための温度 $T - (\text{透気抵抗度 } p)^{-1}$ 曲線の典型的な例を示す。

[図5]シャットダウン温度、透気抵抗度変化率及びメルトダウン温度を求めるための温度 $T - \text{透気抵抗度 } p$ 曲線の典型的な例を示す。

発明を実施するための形態

- [0024] 本発明は、特定の特性を有するポリオレフィン樹脂の配合、および高度に制御された製膜技術により得られるシャットダウン特性、耐熱性および透過抵抗度変化率に優れたポリオレフィン微多孔膜の細孔内に、改質多孔層を形成する水溶性樹脂成分または水分散性樹脂成分を薄く浸透させることによって、改質多孔層中の水溶性樹脂成分または水分散性樹脂成分の微多孔膜への浸透によるシャットダウン温度上昇を小さく抑えられる。さらに、耐熱性を有した改質多孔層とすることで、ポリオレフィン微多孔膜の優れた耐熱性との相乗効果によってさらに優れた耐熱性を有する電池用セパレータが得られる。本発明の電池用セパレータについて以下に説明するが、当然これらに限定されるものではない。
- [0025] 本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜は、(i) 所定の昇温速度での示差走査熱量分析により測定した結晶融解熱量のうち 125°C までの吸熱量 $\Delta H_{m \leq 125^{\circ}\text{C}}$ が 20% 以下で、吸熱量が結晶融解熱量の 50% に達した時の温度 $T_{50\%}$ が 135°C 以下のポリエチレン系樹脂を含むポリオレフィン樹脂から、シャットダウン開始温度からシャットダウン温度までの温度範囲での耐熱性に優れ、低いシャットダウン温度を有し、及び(ii) 上記ポリエチレン系樹脂を含むポリオレフィン樹脂と成膜用溶剤とを、二軸押出機中でスクリー回転数 N_s (rpm) に対する前記ポリオレフィン樹脂の投入量 Q (kg/h) の比 Q/N_s が $0.1 \sim 0.55 \text{ kg/h/rpm}$ となるように溶融混練してポリオレフィン樹脂溶液を調製し、得られたポリオレフィン樹脂溶液をダイより押出し、冷却してゲル状シートとし、得られたゲル状シートから成膜用溶剤を除去することにより得られ、シャットダウン開始までの物性安定

性、及びシャットダウン開始後の透気抵抗度変化率が高く、シャットダウン開始温度からシャットダウン温度までの温度範囲での耐熱性に優れ、低いシャットダウン温度を有する。上記ポリオレフィン微多孔膜を用いることによって、耐熱性に優れた改質多孔層を積層してもポリオレフィン膜のシャットダウン特性の悪化を抑え、優れた電池用セパレータが得られることを見いだした。

[0026] すなわち、本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜は、ポリエチレン系樹脂を含み、（a）シャットダウン温度（5℃／分の昇温速度で加熱しながら測定した透気抵抗度が $1 \times 10^5 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ に達する温度）が135℃以下で、（b）透気抵抗度変化率（前記透気抵抗度の温度に対する依存性を表す曲線の $1 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ の透気抵抗度における勾配）が $1 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc} / ^\circ\text{C}$ 以上で、（c）130℃における横方向の収縮率（2 g f の荷重及び5℃／分の昇温速度で熱機械分析により測定）が20％以下であり、ポリオレフィン微多孔膜の厚さが16 μm以下であり、ポリオレフィン微多孔膜と積層ポリオレフィン微多孔膜の前記シャットダウン温度差が4.0℃以下であることを特徴とする。

[0027] また、本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、（1）10℃／分の昇温速度での示差走査熱量分析により測定した結晶融解熱量のうち125℃までの吸熱量 $\Delta H_{m \leq 125^\circ\text{C}}$ が20％以下で、吸熱量が結晶融解熱量の50％に達した時の温度 $T_{50\%}$ が135℃以下のポリエチレン系樹脂を含むポリオレフィン樹脂と成膜用溶剤とを、二軸押出機中でスクリー回転数 N_s （rpm）に対する前記ポリオレフィン樹脂の投入量 Q （kg／h）の比 Q / N_s が0.1～0.55 kg／h／rpmとなるように溶融混練してポリオレフィン樹脂溶液を調製し、（2）前記ポリオレフィン樹脂溶液をダイより押し出し、冷却することによりゲル状シートを形成し、（3）前記ゲル状シートを延伸した後、（4）前記成膜用溶剤を除去することを特徴とする。

[0028] 本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜について詳述する。

[1] ポリオレフィン微多孔膜

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜を形成するポリオレフィン樹脂は、以下に述べるポリエチレン系樹脂を含む。

(1) ポリエチレン系樹脂の結晶融解熱量

本発明において原料として用いるポリエチレン系樹脂は、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度での示差走査熱量 (DSC) 分析により測定した結晶融解熱量 ΔH_m のうち 125°C までの吸熱量の割合 (以下、 $\Delta H_m \leq 125^{\circ}\text{C}$ と表記する) を 20% 以下とするのが好ましく、また、吸熱量が結晶融解熱量 ΔH_m の 50% に達した時の温度 (以下、 $T_{50\%}$ と表記する) を 135°C 以下とするのが好ましい。

[0029] $\Delta H_m \leq 125^{\circ}\text{C}$ はポリエチレンの分子量、分岐度及び分子の絡み合い度が影響するパラメータである。 $\Delta H_m \leq 125^{\circ}\text{C}$ が 20% 以下であると、シャットダウン温度が低くなり、シャットダウン開始温度からシャットダウン温度までの温度範囲での耐熱性に優れる。 $\Delta H_m \leq 125^{\circ}\text{C}$ は 17% 以下であるのがより好ましい。

[0030] $T_{50\%}$ はポリエチレン [単独重合体又はエチレン・ α -オレフィン共重合体 (以下同じ)] の分子量、分子量分布、分岐度、分岐鎖の分子量、分岐点の分布、コポリマーの分率等の一次構造、並びに結晶の大きさ及びその分布、結晶格子の規則性等の高次構造の形態に影響するパラメータであり、シャットダウン温度及びシャットダウン開始後の透気抵抗度変化率の指標である。 $T_{50\%}$ が 135°C 以下であると、ポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレータとして用いた時にシャットダウン特性が低く良好で、過熱時の遮断応答性に優れる。

[0031] ポリエチレン系樹脂の結晶融解熱量 ΔH_m (J/g) は JIS K 7122 に準じて以下の手順で求める。まずポリエチレン系樹脂サンプル (210°C で溶融プレスした成型品 (厚さ: 0.5mm)] を走査型示差熱量計 (Perkin Elmer, Inc. 製、Pyris Diamond DSC) のサンプルホルダー内に静置し、窒素雰囲気中で 230°C で 1 分間熱処理し、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 30°C まで冷却し、 30°C に 1 分間保持し、 $10^{\circ}\text{C}/$

分の速度で230℃まで加熱する。図1に示すように、昇温過程で得られたDSC曲線（融解吸熱曲線）とベースラインとで囲まれた領域（ハッチングで示す）の面積 S_1 から吸熱量（J）を算出し、吸熱量をサンプルの重量（g）で割ることにより、結晶融解熱量 ΔH_m を求める。 $\Delta H_m \leq 125^\circ\text{C}$ （J/g）は、図2に示すように、ベースラインに直交する直線 L_1 （125℃）から低温側の領域（ハッチングで示す）の面積 S_2 の面積 S_1 に対する割合（面積%）である。 $T_{50\%}$ は、図3に示すように、面積 S_3 （ベースラインに直交する直線 L_2 から低温側の領域（ハッチングで示す）の面積）が面積 S_1 の50%となるときの温度である。

（2）ポリエチレン系樹脂の成分

ポリエチレン系樹脂は、 $\Delta H_m \leq 125^\circ\text{C}$ 及び $T_{50\%}$ が各々上記範囲にある限り、単一物であってもよいし、二種以上のポリエチレンからなる組成物であってもよい。ポリエチレン系樹脂は、（a）超高分子量ポリエチレン、（b）超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は（c）超高分子量ポリエチレンとそれ以外のポリエチレンとの混合物（ポリエチレン組成物）であるのが好ましい。いずれの場合も、ポリエチレン系樹脂の質量平均分子量（Mw）は特に制限されないが、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ であり、より好ましくは $5 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$ であり、特に好ましくは $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ である。

（a）超高分子量ポリエチレン

超高分子量ポリエチレンは 7×10^5 以上のMwを有する。超高分子量ポリエチレンは、エチレンの単独重合体のみならず、他の α -オレフィンを少量含有するエチレン・ α -オレフィン共重合体でもよい。エチレン以外の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル及びスチレンが好ましい。超高分子量ポリエチレンのMwは $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ が好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ がより好ましい。

（b）超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン

超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは $1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ 未満の M_w を有し、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐状低密度ポリエチレン及び鎖状低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましく、高密度ポリエチレンがより好ましい。 M_w が $1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ 未満のポリエチレンは、エチレンの単独重合体のみならず、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1 等の他の α -オレフィンを少量含有する共重合体でも良い。このような共重合体としてシングルサイト触媒により製造されたものが好ましい。超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは単独物に限定されず、超高分子量ポリエチレン以外の二種以上のポリエチレンの混合物であってもよい。

(c) ポリエチレン組成物

ポリエチレン系樹脂としてポリエチレン組成物を用いる場合について説明する。ポリエチレン組成物は、 M_w が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと、それ以外の M_w が $1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ 未満のポリエチレンとからなる混合物である。超高分子量ポリエチレン及びそれ以外のポリエチレンは上記と同じでよい。このポリエチレン組成物は、用途に応じて分子量分布（質量平均分子量／数平均分子量（ M_w/M_n ））を容易に制御することができる。ポリエチレン組成物としては、上記超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとの組成物が好ましい。ポリエチレン組成物に用いる高密度ポリエチレンの M_w は $1 \times 10^5 \sim 7 \times 10^5$ 未満が好ましく、 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ がより好ましく、 $2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$ が最も好ましい。ポリエチレン組成物中の超高分子量ポリエチレンの含有量は、ポリエチレン組成物全体を 100 質量％として、1 質量％以上が好ましく、2～50 質量％がより好ましい。ポリエチレン組成物は、用途に応じて分子量分布（質量平均分子量／数平均分子量（ M_w/M_n ））を容易に制御することができる。

(d) 分子量分布 M_w/M_n

M_w/M_n は分子量分布の尺度であり、この値が大きいほど分子量分布の幅は大きい。ポリエチレン系樹脂の M_w/M_n は特に限定されないが、ポリ

エチレン系樹脂が上記（a）～（c）のいずれからなる場合でも、5～300が好ましく、10～100がより好ましい。

[0032] 以上のようなポリエチレン系樹脂として市販品を用いてもよい。市販品として、例えば “ニポロンハード”（登録商標）6100A、同7300A、同5110A（以上、東ソー（株）製）、 “ハイゼックス”（登録商標）640UF、同780UF（以上、（株）プライムポリマー製）等が挙げられる。

（3）添加可能なその他の樹脂

ポリエチレン系樹脂は、本発明の効果を阻害しない範囲で、ポリエチレン系樹脂以外のポリオレフィンや、ポリオレフィン以外の樹脂も含む組成物であってもよい。従って、用語「ポリエチレン系樹脂」は、ポリエチレンのみならず、ポリエチレン以外の樹脂も含むものと理解すべきである。ポリエチレン系樹脂以外のポリオレフィンとしては、各々のMwが $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ のポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン及びエチレン・ α -オレフィン共重合体、並びにMwが $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ のポリエチレンワックスからなる群から選ばれた少なくとも一種を用いることができる。ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリオクテン-1、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル及びポリスチレンは単独重合体のみならず、他の α -オレフィンを含有する共重合体であってもよい。

[0033] ポリエチレン系樹脂以外の樹脂としては、融点又はガラス転移温度（ T_g ）が150℃以上の耐熱性樹脂が挙げられる。耐熱性樹脂としては、融点が150℃以上の結晶性樹脂（部分的に結晶性である樹脂を含む）、及び T_g が150℃以上の非晶性樹脂が好ましい。ここで融点及び T_g はJIS K 7121により測定することができる（以下同じ）。

[2] ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、（１）上記ポリオレフィン樹脂及び成膜用溶剤を溶融混練してポリオレフィン樹脂溶液を調製する工程、（２）得られたポリオレフィン樹脂溶液をダイより押し出す工程、（３）得られた押し出し成形体を冷却してゲル状シートを形成する工程、（４）延伸工程、（５）成膜用溶剤除去工程、及び（６）乾燥工程を含む。すなわち、所謂湿式法とよばれる製造方法である。必要に応じて、工程（５）と（６）との間に（７）熱ロール処理工程、（８）熱溶剤処理工程及び（９）熱固定処理工程のいずれかを設けてもよい。また、工程（６）の後、（１０）微多孔膜を延伸する工程、（１１）熱処理工程、（１２）電離放射による架橋処理工程、（１３）親水化処理工程等を設けることができる。

（１）ポリオレフィン樹脂溶液の調製工程

ポリオレフィン樹脂溶液は、前述したポリオレフィン樹脂に適当な成膜用溶剤を添加した後、溶融混練することにより調製する。ポリオレフィン樹脂溶液には必要に応じて上記無機充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料等の各種添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。例えば、孔形成剤として微粉珪酸を添加できる。

[0034] 成膜用溶剤としては液体溶剤及び固体溶剤のいずれも使用できる。液体溶剤としてはノナン、デカン、デカリン、パラキシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィン等の脂肪族又は環式の炭化水素、及び沸点がこれらに対応する鉱油留分が挙げられる。溶剤含有量が安定したゲル状シートを得るためには、流動パラフィンのような不揮発性の液体溶剤を用いるのが好ましい。固体溶剤は融点が８０℃以下のものが好ましく、このような固体溶剤としてパラフィンワックス、セリルアルコール、ステアリルアルコール、ジシクロヘキシルフタレート等が挙げられる。液体溶剤と固体溶剤を併用してもよい。

[0035] 液体溶剤の粘度は２５℃において３０～５００ｃＳｔであるのが好ましく、３０～２００ｃＳｔであるのがより好ましい。

- [0036] 溶融混練方法に特に限定はないが、押出機中で均一に混練する方法が好ましい。この方法はポリエチレン系樹脂の高濃度溶液を調製するのに適する。溶融混練温度は、ポリオレフィン樹脂の成分により適宜設定すればよいが、一般的にポリエチレン系樹脂の融点 $T_m + 10^\circ\text{C} \sim T_m + 110^\circ\text{C}$ とする。ポリエチレン系樹脂の融点 T_m は、ポリエチレン系樹脂が (a) 超高分子量ポリエチレン、(b) それ以外のポリエチレン、又は (c) ポリエチレン組成物の場合、これらの融点である。ポリエチレン系樹脂以外のポリオレフィン又は耐熱性樹脂を含むポリエチレン組成物の場合、超高分子量ポリエチレン、それ以外のポリエチレン、又はポリエチレン組成物のうち上記組成物が含むものの融点である（以下同じ）。
- [0037] 押出機としては二軸押出機が好ましい。二軸押出機は、かみ合い型同方向回転二軸押出機、かみ合い型異方向回転二軸押出機、非かみ合い型同方向回転二軸押出機及び非かみ合い型異方向回転二軸押出機のいずれでもよい。セルフクリーニング作用を有する点、及び異方向回転型に比べて負荷が小さく回転数を高くできる点で、かみ合い型同方向回転二軸押出機が好ましい。
- [0038] 本発明の電池用セパレータの製造方法において、ポリエチレン系樹脂を二軸押出機に入れる際、スクリー回転数 N_s (rpm) に対するポリエチレン系樹脂の投入量 Q (kg/h) の比 Q/N_s を $0.1 \sim 0.55 \text{ kg/h/rpm}$ とする。 Q/N_s を 0.1 kg/h/rpm 未満にすると、ポリオレフィン樹脂が過度にせん断破壊されてしまうので、メルトダウン温度が低下し、シャットダウン後の温度上昇時の破膜防止性が悪化する。一方、 Q/N_s を 0.55 kg/h/rpm 超にすると、均一に混練できない。 Q/N_s は $0.2 \sim 0.5 \text{ kg/h/rpm}$ であるのがより好ましい。スクリー回転数 N_s は 250 rpm 以上にするのがより好ましい。スクリー回転数 N_s の上限は特に制限されないが、 500 rpm が好ましい。
- [0039] ポリエチレン系樹脂の濃度は、ポリエチレン系樹脂と成膜用溶剤の合計を 100 質量%として、 $10 \sim 50$ 質量%とするのが好ましく、より好ましくは $20 \sim 45$ 質量%である。

(2) 押出工程

溶融混練したポリエチレン系樹脂溶液を直接に又は一旦ペレット化した後、ダイを介して押出機から押し出す。長方形の口金を有するシート用ダイを用いる場合、ダイのギャップは通常0.1～5 mmであり、押し出し時には140～250℃に加熱する。加熱溶液の押し出し速度は0.2～15 m／分であるのが好ましい。

(3) ゲル状シートの形成工程

ダイから押し出した成形体を冷却することによりゲル状シートを形成する。冷却は少なくともゲル化温度まで50℃／分以上の速度で行うのが好ましい。このような冷却を行うことによりポリエチレン系樹脂が成膜用溶剤によりミクロに相分離された構造（ポリエチレン系樹脂相と成膜用溶剤相とからなるゲル構造）を固定化できる。冷却は25℃以下まで行うのが好ましい。

[0040] 冷却ロールの温度はポリエチレン系樹脂の結晶化温度 $T_c - 120^\circ\text{C} \sim T_c - 5^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $T_c - 115^\circ\text{C} \sim T_c - 15^\circ\text{C}$ であるのがより好ましい。冷却ロールの温度を上記好ましい範囲にすると、十分な急冷が可能となる。ポリオレフィン樹脂の結晶化温度 T_c は、ポリエチレン系樹脂が上記の（a）超高分子量ポリエチレン、（b）超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン、又は（c）ポリエチレン組成物の場合、これらの結晶化温度である。ポリオレフィン樹脂がポリエチレン以外のポリオレフィン又は耐熱性樹脂を含む組成物の場合は、前記組成物に含まれる超高分子量ポリエチレン、それ以外のポリエチレン、又はポリエチレン組成物の結晶化温度である（以下同じ）。ここで結晶化温度とは、JIS K 7121により求められる値をいう。超高分子量ポリエチレン、それ以外のポリエチレン及びポリエチレン組成物の結晶化温度は一般的に110～115℃である。よって冷却ロールの温度を $-10^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ の範囲内にし、好ましくは $-5^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ の範囲内にする。冷却ロールとシートとの接触時間は1～30秒であるのが好ましく、2～15秒であるのがより好ましい。

(4) 延伸工程

洗浄前のゲル状シートを少なくとも一軸方向に延伸するのが好ましい。ゲル状シートは、加熱後、テンター法又はロール法により所定の倍率で延伸するのが好ましい。ゲル状シートは成膜用溶剤を含むので、均一に延伸できる。延伸により機械的強度が向上するとともに、細孔が拡大するので、電池用セパレータとして用いる場合に特に好ましい。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。二軸延伸の場合、同時二軸延伸、逐次延伸又は多段延伸（例えば同時二軸延伸及び逐次延伸の組合せ）のいずれでもよいが、特に同時二軸延伸が好ましい。

[0041] 延伸倍率は、一軸延伸の場合、2倍以上が好ましく、3～30倍がより好ましい。二軸延伸ではいずれの方向でも少なくとも3倍とするのが好ましく、面積倍率で9倍以上とするのが好ましい。

[0042] 延伸温度は、ポリオレフィン樹脂の融点 $T_m + 10^\circ\text{C}$ 以下にするのが好ましく、上記結晶分散温度 T_{cd} ～上記融点 T_m 未満の範囲内にするのがより好ましい。この延伸温度が上記好ましい範囲であると、ポリエチレン系樹脂が熔融せず、延伸による分子鎖の十分な配向が期待できる一方、ポリエチレン系樹脂の軟化が十分で、延伸により破膜しにくく、高倍率の延伸が可能となる。ここで結晶分散温度とは、ASTM D4065に基づいて動的粘弾性の温度特性測定により求められる値をいう。上記の超高分子量ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレン及びポリエチレン組成物は約 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ の結晶分散温度を有することから、延伸温度を通常 $90 \sim 140^\circ\text{C}$ の範囲内にするのが好ましく、より好ましくは $100 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲内にする。

[0043] 本発明の電池用セパレータの製造方法において、延伸速度は $1 \sim 80\%/秒$ とする。一軸延伸の場合、長手方向（MD方向）又は横方向（TD方向）において $1 \sim 80\%/秒$ にする。二軸延伸の場合、MD方向及びTD方向に各々 $1 \sim 80\%/秒$ にする。ゲル状シートの延伸速度（ $\%/秒$ ）は延伸前の長さ 100% 当たりの割合で表す。延伸速度を $1\%/秒$ 未満にすると、安定的に延伸できない。一方延伸速度を $80\%/秒$ 超にすると、耐熱性が低下す

る。延伸速度は2～70%/秒がより好ましい。二軸延伸の場合、MD方向及びTD方向の各延伸速度は1～80%/秒である限り、MD方向とTD方向で同じでも異なってもよいが、同じであるのが好ましい。

[0044] 以上のような延伸によりポリエチレン結晶ラメラ層間の開裂が起こり、ポリエチレン相（超高分子量ポリエチレン、それ以外のポリエチレン又はポリエチレン組成物）が微細化し、多数のフィブリルが形成される。得られるフィブリルは三次元網目構造（三次元的に不規則に連結したネットワーク構造）を形成する。

[0045] 所望の物性に応じて、膜厚方向に温度分布を設けて延伸してもよく、これにより一層機械的強度に優れた微多孔膜が得られる。その方法は、具体的には、特許第3347854号に記載されている。

（5）成膜用溶剤除去工程

成膜用溶剤の除去には洗浄溶媒を用いる。ゲル状シート中のポリエチレン系樹脂相は成膜用溶剤相と分離しているので、成膜用溶剤を除去すると微多孔の膜が得られる。成膜用溶剤の除去は公知の洗浄溶媒を用いて行うことができる。洗浄溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、メチルエチルケトン等のケトン類、三フッ化エタン、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 等の鎖状フルオロカーボン、 $C_5H_3F_7$ 等の環状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 等のハイドロフルオロエーテル、 $C_4F_9OCF_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_5$ 等のパーフルオロエーテル等の易揮発性溶媒が挙げられる。これらの洗浄溶媒は低い表面張力（例えば25℃で24mN/m以下）を有する。低表面張力の洗浄溶媒を用いることにより、微多孔を形成する網状組織が洗浄後の乾燥時に気-液界面の表面張力により収縮するのが抑制され、もって高い空孔率及び透過性を有する微多孔膜が得られる。

[0046] 膜の洗浄は、洗浄溶媒に浸漬する方法、洗浄溶媒をシャワーする方法、又はこれらの組合せにより行うことができる。洗浄溶媒は、洗浄前の膜100

質量部に対し、300～30,000質量部使用するのが好ましい。洗浄溶媒による洗浄は、成膜用溶剤の残留量が当初の添加量の1質量%未満になるまで行うのが好ましい。

(6) 膜の乾燥工程

洗浄により得られたポリオレフィン微多孔膜を、加熱乾燥法、風乾法等により乾燥することによって溶剤の除去を完全なものとする。

[0047] 乾燥温度は、ポリオレフィン樹脂の結晶分散温度 T_{cd} 以下であるのが好ましく、特に T_{cd} より5℃以上低いのが好ましい。上記のようにポリエチレン系樹脂は、約90～100℃の結晶分散温度を有する。

[0048] 乾燥は、微多孔膜を100質量%（乾燥重量）として、残存洗浄溶媒が5質量%以下になるまで行うのが好ましく、3質量%以下になるまで行うのがより好ましい。乾燥が不十分であると、後段で熱処理を行った場合に微多孔膜の空孔率が低下し、透過性が悪化するので好ましくない。

(7) 熱ロール処理工程

ゲル状シートの少なくとも一面に熱ロールを接触させる処理を施してもよく、これにより微多孔膜の耐圧縮性が向上する。その具体的な方法は、例えば特開2006-248582号公報に記載されている。

(8) 熱溶剤処理工程

ゲル状シートを熱溶剤に接触させる処理を施してもよく、これにより一層機械的強度及び透過性に優れた微多孔膜が得られる。その方法は、具体的には、WO2000/20493に記載されている。

(9) 熱固定処理

延伸したゲル状シートを熱固定処理してもよい。その具体的な方法は、例えば特開2002-256099号公報に記載されている。

(10) 微多孔膜の延伸工程

乾燥後のポリオレフィン微多孔膜を、本発明の効果を損なわない範囲で、少なくとも一軸方向に延伸してもよい。この延伸は、膜を加熱しながら、上記と同様にテンター法等により行うことができる。

[0049] 微多孔膜を延伸する温度は、ポリエチレン系樹脂の融点 T_m 以下にするのが好ましく、上記 $T_{cd} \sim T_m$ の範囲内にするのがより好ましい。具体的には、 $90 \sim 135^\circ\text{C}$ の範囲内にし、好ましくは $95 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲内にする。二軸延伸する場合、少なくとも一軸方向に $1.1 \sim 2.5$ 倍にするのが好ましく、 $1.1 \sim 2.0$ 倍にするのがより好ましい。

(11) 熱処理工程

乾燥後の膜を公知の方法により熱固定処理及び／又は熱緩和処理するのが好ましい。これらはポリオレフィン微多孔膜に要求される物性に応じて適宜選択すればよい。熱処理によって結晶が安定化し、ラメラ層が均一化される。特に一度微多孔膜を延伸した後に熱緩和処理するのが好ましい。

(12) 膜の架橋処理工程

乾燥後のポリオレフィン微多孔膜に対して、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線等の電離放射線の照射により架橋処理を施してもよい。電子線の照射の場合、 $0.1 \sim 100 \text{ Mrad}$ の電子線量が好ましく、 $100 \sim 300 \text{ kV}$ の加速電圧が好ましい。架橋処理により微多孔膜のメルトダウン温度が上昇する。

(13) 親水化処理工程

乾燥後のポリオレフィン微多孔膜を、公知の方法でモノマーグラフト処理、界面活性剤処理、コロナ放電処理、プラズマ処理等を行うことにより親水化してもよい。

[0050] 本製法によれば、シャットダウン開始までの物性安定性、及びシャットダウン速度の指標の一つであるシャットダウン開始後の透気抵抗度変化率が高く、シャットダウン開始温度からシャットダウン温度までの温度範囲での耐熱性に優れ、低いシャットダウン温度を有するポリオレフィン微多孔膜が得られる。

[3] 改質多孔層

次に、本発明における改質多孔層について説明する。本発明における改質多孔層は、水溶性樹脂または水分散性樹脂と微粒子を含有させることが重要である。水溶性樹脂または水分散性樹脂と微粒子を用いることにより優れた

耐熱性が得られるだけでなく、低コストが可能となり、さらに製造工程上の環境負荷の観点からも好ましい。

[0051] 水溶性樹脂または水分散性樹脂とは、具体的には、CMC、ポリビニルアルコール、およびポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸等のアクリル系樹脂が挙げられ、CMC、アクリル系樹脂が最も好ましい。アクリル系樹脂は市販されているアクリルエマルジョンを用いることができ、具体的には“アクリセット”（登録商標）TF-300（（株）日本触媒製）、“ポリゾール”（登録商標）AP-4735（昭和電工（株）製）が挙げられる。

[0052] 改質多孔層は、水溶性樹脂または水分散性樹脂以外の組成として、界面活性剤、帯電防止剤等の各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で含むことができる。

[0053] 微粒子は無機粒子が好ましい。無機粒子としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、非晶性シリカ、結晶性のガラスフィラー、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、シリカーアルミナ複合酸化物粒子、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデン、マイカ、ベーマイトなどが挙げられる。中でも二酸化チタン、アルミナ、ベーマイトが安価に入手しやすく好適である。

[0054] 微粒子の平均粒径はポリオレフィン微多孔膜の平均細孔径の1.5倍以上、50倍以下であることが好ましい。より好ましくは2.0倍以上、20倍以下である。粒子の平均粒径が上記好ましい範囲であると、ポリオレフィン微多孔膜の細孔を塞ぐことによる透気抵抗度の大幅な上昇を防ぐ一方、電池組み立て工程において粒子が脱落することによる電池の重大な欠陥を有効に防ぐことができる。粒子の形状は真球形状、略球形状、板状、針状が挙げられるが特に限定されない。

[0055] 本発明の製造方法において、水溶性樹脂または水分散性樹脂と微粒子と溶媒を含む液（以下、「塗布液」ということがある。）をポリオレフィン微多孔膜に塗布して乾燥などにより溶媒を除去すると、水溶性樹脂または水分散

性樹脂と微粒子とを含む膜は塗布した塗布液が乾燥するときに微粒子の周囲に隙間が生じて多孔膜となる。水溶性樹脂を含む液に微粒子が含まれていなければ多孔膜とはならない場合がある。

[0056] ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン特性を維持する観点から、改質多孔層の固形分に対する水溶性樹脂または水分散性樹脂の体積比上限値は8%、好ましくは7%、同体積比下限値は2%、好ましくは3%とする。改質多孔層の固形分に対する水溶性樹脂または水分散性樹脂の体積比が8%を超える場合にはシャットダウン特性が悪化する問題点があり、一方、同体積比が2%に満たない場合には改質多孔層の膜強度が低下し、剥離しやすくなる問題点がある。

[0057] しかしながら、改質多孔層の固形分に対する樹脂の体積比を上記範囲内とただけではポリオレフィン微多孔膜と改質多孔層との十分な密着性が得られない場合がある。このため、本発明では、上記塗布液において、塗布液中の樹脂濃度の上限値を5.0重量%、好ましくは2重量%とし、下限値を0.8重量%、好ましくは1.5重量%とする。樹脂濃度が5.0重量%を超える場合には透気抵抗度が悪化しやすくなる問題点があり、一方、樹脂濃度が0.8重量%に満たない場合には改質多孔層とポリオレフィン膜との密着性が低下する問題点がある。

[0058] 本発明においては、溶媒とは、水溶性樹脂または水分散性樹脂を溶解する液だけではなく、水溶性樹脂または水分散性樹脂を粒子状に分散させるために用いる分散媒も広義的に含むものである。本発明で言う溶媒とは水を主体とする。本発明においては、イオン交換水または蒸留水を用いるのが好ましい。溶媒は水のみであってもよいが必要に応じてアルコール類などの水溶性有機溶媒を混合して用いることができる。これら水溶性有機溶媒を用いることによって、乾燥速度、塗工性を向上させることができる。水溶性有機溶媒としては、たとえばエタノール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類を、全塗布液に占める割合が0.1～10質量%の範囲で混合した混合液が好ましい。さらに、1質量%未満であれば、アルコー

ル類以外の有機溶媒を溶解可能な範囲で混合してもよい。ただし、塗布液中、アルコール類とその他の有機溶媒との合計は、10質量%未満とするのが好ましい。また、さらに必要に応じて微粒子と水溶性樹脂または水分散性樹脂以外の成分を本発明の目的を損なわない範囲で含んでいてもよい。そのような成分として、例えば、分散剤、pH調製剤などが挙げられる。

[0059] 改質多孔層の膜厚については好ましくは1～5 μm 、さらに好ましくは1～4 μm 、もっとも好ましくは1～3 μm である。改質多孔層の膜厚が上記好ましい範囲であると、電極に対する接着性が十分で、ポリオレフィン微多孔膜が融点以上で溶融収縮した際の破膜強度と絶縁性を確保できる一方、十分な孔閉塞機能が得られて異常反応を抑制でき、巻き嵩が大きくなりすぎず、今後、進むであろう電池の高容量化に適するとともに、カールが大きくなりにくく、電池組み立て工程での生産性向上に寄与できる。

[0060] 改質多孔層の空孔率は30～90%が好ましく、より好ましくは40～70%である。改質多孔層の空孔率が上記好ましい範囲であると、改質多孔層を積層して得られた積層ポリオレフィン微多孔膜（電池用セパレータ）は膜の電気抵抗が低く、大電流が流れやすく、また膜強度が維持される。

[0061] 改質多孔層を積層して得られた積層ポリオレフィン微多孔膜の全体の膜厚の上限は35 μm が好ましく、より好ましくは20 μm である。下限は6 μm 以上が好ましく、より好ましくは9 μm 以上である。積層ポリオレフィン微多孔膜の全体の膜厚が上記好ましい範囲であると、電池用セパレータとして十分な機械強度と絶縁性を確保することができる一方、容器内に充填できる電極面積が減少することを防ぎ、容量の低下を回避することができる。

[4] 改質多孔層の積層方法

改質多孔層の積層方法は、前述した塗布液をポリオレフィン微多孔膜に塗布する方法が好ましい。塗布液を塗布する方法としては、例えば、リバースロール・コート法、グラビア・コート法、キス・コート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、マイヤーバーコート法、パイプドクター法、ブレードコート法およびダイコート法などが挙げられ、こ

れらの方法は単独であるいは組み合わせて行うことができる。この場合、水平方向に搬送されているポリオレフィン微多孔膜の下面側に塗工するのが好ましい。下面側に塗工することによって比較的比重の小さい樹脂成分がポリオレフィン微多孔膜界面に多くなりやすく、密着性が得られやすい。

[0062] 溶媒の除去は、乾燥による方法が一般的である。乾燥前にポリオレフィン微多孔膜に塗布液を塗工した積層生産物を水溶性樹脂または水分散性樹脂を溶かさず、水より揮発性の高い液体に浸漬して、該液体を該媒体に置換して塗布中の媒体を除去することもできる。なお、塗布液をポリオレフィン微多孔膜の上に塗布した場合、乾燥温度は、透気度を低下させない温度が好ましく、具体的には100℃以下、好ましくは90℃以下、さらに好ましくは80℃以下である。水より揮発性の高い液体とは例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類が挙げられる。

[0063] 本発明の電池用セパレータは、乾燥状態で保存することが望ましいが、絶乾状態で保存が困難な場合は、使用の直前に100℃以下の減圧乾燥処理を行うことが好ましい。

[0064] また、本発明の電池用セパレータは、ニッケル-水素電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、銀-亜鉛電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池等の二次電池などの電池用セパレータとして用いることができるが、特にリチウムイオン二次電池のセパレータとして用いるのが好ましい。

[5] ポリオレフィン微多孔膜の物性

本発明の積層ポリオレフィン微多孔膜の基材として用いるポリオレフィン微多孔膜は次の物性を有する。

(1) シャットダウン温度

本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度は135℃以下とするものである。135℃超であると、ポリオレフィン微多孔膜に改質多孔層を積層した場合に、電池用セパレータの過熱時の遮断応答性が低くなる場合がある。

(2) 透気抵抗度変化率（シャットダウン速度の指標）

本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン開始後の透気抵抗度変化率は、 $1 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc} / ^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $1.2 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc} / ^\circ\text{C}$ 以上とするものである。透気抵抗度変化率が $1 \times 10^4 \text{ sec} / 100 \text{ cc} / ^\circ\text{C}$ 未満であると、ポリオレフィン微多孔膜に改質多孔層を積層した場合に、電池用セパレータのシャットダウン温度が高くなる。

(3) 130°C における収縮率

本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜の 130°C における横方向の収縮率（ 2 g f の荷重及び $5^\circ\text{C} / \text{分}$ の昇温速度で熱機械分析により測定）は 20% 以下とするものである。 20% を超えると、ポリオレフィン微多孔膜に改質多孔層を積層した場合に電池用セパレータの耐熱性が大幅に低下する。この熱収縮率は 17% 以下であるのが好ましい。

(4) ポリオレフィン微多孔膜の厚さ

本発明の積層ポリオレフィン微多孔膜の基材として用いるポリオレフィン微多孔膜の厚さは $16 \mu\text{m}$ 以下である。好ましい上限は $12 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ である。ポリオレフィン微多孔膜の厚さの好ましい下限は $5 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $6 \mu\text{m}$ である。ポリオレフィン微多孔膜の厚さが $16 \mu\text{m}$ を越える場合、電池ケースの単位容積当たりの面積が大きく制約され、今後、進むであろう電池の高容量化には適さない。ポリオレフィン微多孔膜の厚さの下限が上記好ましい範囲であると、実用的な膜強度と孔閉塞機能を保有させることが容易である。

(5) 透気抵抗度

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度の上限は $400 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ が好ましく、より好ましくは $350 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ 、さらに好ましくは $150 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ であり、下限は $50 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ が好ましく、より好ましくは $70 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ 、さらに好ましくは $100 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ であ

る。ポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度が上記好ましい範囲であると、十分な電池の充放電特性を有し、特にイオン透過性（充放電動作動電圧）、電池の寿命（電解液の保持量と密接に関係する）において十分であり電池としての機能を十分に発揮することが出来る一方、十分な機械的強度と絶縁性が得られるので充放電時に短絡が起こる可能性はない。

(6) 空孔率

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜の空孔率については、上限は好ましくは70%、より好ましくは60%、さらに好ましくは55%である。下限は好ましくは30%、より好ましくは35%、さらに好ましくは40%である。

[0065] ポリオレフィン微多孔膜の空孔率が上記好ましい範囲であると、十分な電池の充放電特性を有し、特にイオン透過性（充放電動作動電圧）、電池の寿命（電解液の保持量と密接に関係する）において十分であり電池としての機能を十分に発揮することが出来る一方、十分な機械的強度と絶縁性が得られるので充放電時に短絡が起こる可能性はない。

(7) 引張破断強度

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜の引張破断強度はMD方向及びTD方向のいずれにおいても80,000kPa以上であることが好ましい。80,000kPa以上であると、電池用セパレータとして用いたときに破膜の心配がない。引張破断強度は100,000kPa以上であるのがさらに好ましい。

(8) 引張破断伸び

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜の引張破断伸びはMD方向及びTD方向のいずれにおいても100%以上であることが好ましい。引張破断伸びが100%以上であると、電池用セパレータとして用いたときに破膜の心配がない。

(9) シャットダウン開始温度

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン開始温度は13

0℃以下が好ましい。ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン開始温度が上記好ましい範囲であると、ポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池用セパレータとして用いた場合に、過熱時の遮断応答性が十分に高い。

(10) メルトダウン温度

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜のメルトダウン温度は150℃以上であることが好ましい。また積層ポリオレフィン微多孔膜は200℃以上であることが好ましい。ポリオレフィン微多孔膜のメルトダウン温度、積層ポリオレフィン微多孔膜のメルトダウン温度がそれぞれ上記好ましい範囲であると、シャットダウン後の温度上昇時の破膜防止性が良好である。

(11) 平均孔径

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜の平均孔径は、シャットダウン特性等に大きく影響を与えるため、0.05～0.30 μm が好ましく、より好ましくは0.07～0.50 μm 、さらに好ましくは0.08～0.13 μm である。ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径が上記好ましい範囲であると、水溶性樹脂または水分散性樹脂がポリオレフィン微多孔膜の細孔内に浸透しやすく、十分な多孔質改質層の密着性が得られ、また、電解液浸透性に優れる一方、シャットダウン特性が低下することもない。

[6] その他の物性

(1) 透気抵抗度の増加率

積層ポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度の増加率は、135%以下が好ましく、より好ましくは130%以下である。積層ポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度の増加率は、ポリオレフィンの微多孔膜の透気抵抗度に対する積層ポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度を百分率で表したものである。

(2) シャットダウン温度差

シャットダウン温度差とは、積層ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度からポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度を減算した値をいう。本発明においては、シャットダウン温度差は、4.0℃以下とする。シャットダウン温度差は好ましくは3.0℃以下である。シャットダウン温度

差が4. 0℃を超えるとポリオレフィン微多孔質膜が有する過熱時の遮断応答が緩慢になり、リチウムイオン二次電池に代表される電池の安全性を損ねる場合がある。

(3) 改質多孔層とポリオレフィン微多孔膜の接着性

改質多孔層とポリオレフィン微多孔膜の接着性は0. 8以上が好ましく、より好ましくは1. 0以上である。なお、ここでいう密着性とは、後述する(11)改質多孔層とポリオレフィン微多孔膜の剥離強度の測定方法で測定した値である。

[0066] 本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜は、シャットダウン特性と、シャットダウン開始温度からシャットダウン温度までの温度範囲での耐熱性と、メルトダウン特性とのバランスに優れ、さらに透過性及び機械的特性にも優れている。

実施例

[0067] 以下、実施例を示して具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。なお、実施例中の測定値は以下の方法で測定した値である。

(1) 平均膜厚

ポリオレフィン微多孔膜および電池用セパレータについて、10cm角の試料でランダムに10点、接触厚み計により膜厚を測定し、その平均値を平均膜厚(μm)とした。

(2) 透気抵抗度

王研式透気抵抗度計EGO-1T(旭精工(株)製)を使用してポリオレフィン微多孔膜と電池用セパレータそれぞれの試料についてシワが入らないように固定し、JIS P 8117に従って測定した。試料は10cm角とし、測定点は試料の中央部と4隅の計5点として、その平均値を透気抵抗度 $p(\text{sec}/100\text{cc Air})$ として用いた。なお、試料の1辺の長さが10cmに満たない場合は5cm間隔で5点測定した値を用いてもよい。透気抵抗度上昇率は電池用セパレータの透気抵抗度をポリオレフィン微多孔

膜の透気抵抗度で除して%として求めた。

(3) ポリオレフィン微多孔膜の突刺強度

先端が球面（曲率半径 $R : 0.5 \text{ mm}$ ）の直径 1 mm の針で、膜厚 T_1 (μm) の微多孔膜を 2 mm/秒 の速度で突刺したときの最大荷重を測定した。最大荷重の測定値 L_a を、式： $L_b = (L_a \times 20) / T_1$ により、膜厚を $20 \mu\text{m}$ としたときの最大荷重 L_b に換算し、突刺強度 ($Mn / 20 \mu\text{m}$) とした。

(4) ポリオレフィン微多孔膜の引張破断強度及び引張破断伸度

幅 10 mm の短冊状試験片を用いて ASTM D882 により測定した。

(5) ポリオレフィン微多孔膜および電池用セパレータのシャットダウン温度 T_{SD}

シャットダウン温度 T_{SD} ($^{\circ}\text{C}$) は、ポリオレフィン微多孔膜を 5°C/分 の昇温速度で加熱しながら、王研式透気抵抗度計 EGO-1T（旭精工（株）製）により透気抵抗度を測定し、透気抵抗度が検出限界である $1 \times 10^5 \text{ sec/100 cc}$ に到達した温度を求め、シャットダウン温度 T ($^{\circ}\text{C}$) とした。

(6) シャットダウン開始温度 T_s

上記シャットダウン温度の測定において得られた温度 T ($^{\circ}\text{C}$) に対する透気抵抗度 p (sec/100 cc Air) のデータから、図4に示すような温度に対する透気抵抗度 p の逆数の関係を示す曲線を作成し、昇温開始（室温）からシャットダウン開始前までの直線部の延長線 L_3 と、シャットダウン開始後からシャットダウン温度 T_{SD} ($^{\circ}\text{C}$) に到達するまでの直線部の延長線 L_4 との交点をシャットダウン開始温度 T_s ($^{\circ}\text{C}$) とした。

(7) シャットダウン速度（透気抵抗度変化率）

上記シャットダウン温度の測定において得られた温度 T に対する透気抵抗度 p のデータから、図5に示すような温度－透気抵抗度曲線を作成し、透気抵抗度が $1 \times 10^4 \text{ sec/100 cc}$ となった温度での曲線の勾配（図5に示す接線 L_5 の傾き $\Delta p / \Delta T$ ）を求め、透気抵抗度変化率とした。

(8) 130℃における収縮率

熱機械的分析装置TMA/SS6000（セイコーインスツル（株）製）を用い、10mm（TD）×3mm（MD）の試験片を、荷重2gで試験片の長手方向に引っ張りながら、5℃/分の速度で室温から昇温し、23℃における寸法に対する寸法変化率を130℃で3回測定し、平均することにより収縮率を求めた。

(9) ポリオレフィン微多孔膜および電池用セパレータのメルトダウン温度 T_{MD}

上記シャットダウン温度 T_{SD} に到達後、さらに5℃/分の昇温速度で加熱を継続し、透気抵抗度が再び $1 \times 10^5 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ となった温度を求め、メルトダウン温度 T_{MD} （℃）とした（図5参照）。

(10) 電池用セパレータの耐熱性

ポリオレフィン微多孔膜及び電池用セパレータの耐熱性は130℃のオーブンでの60分間保管したときのMDとTDの初期寸法に対する変化率の平均値から求めた。

(11) 改質多孔層とポリオレフィン微多孔膜の剥離強度

実施例及び比較例で得られたセパレータの改質多孔層面に粘着テープ405番（ニチバン（株）製、24mm幅）を貼り、幅24mm、長さ150mmに裁断し、試験用サンプルを作製した。23℃、50%RH条件下で引張り試験機“テンシロン”（登録商標）RTM-100（（株）エー・アンド・デイ製）を用いて、ピール法（剥離速度500mm/分、T型剥離）にて改質多孔層とポリオレフィン微多孔膜界面の剥離強度を測定した。測定開始から測定終了までの100mmの間において、経時的に測定し、測定値の平均値を算出し、幅25mm換算して剥離強度とした。なお、前記剥離界面において、ポリオレフィン微多孔膜側に改質多孔層面が残存する場合があるが、この場合も改質多孔層とポリオレフィン微多孔膜の剥離強度として算出した。

(12) 透気抵抗度の増加率

積層ポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度の増加率は、ポリオレフィンの微多孔膜の透気抵抗度に対する積層ポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度を百分率で表す。

[0068] 透気抵抗度の増加率 (%) = (積層ポリオレフィンの微多孔膜の透気抵抗度 / 積層ポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度) × 100

(13) シャットダウン温度差

シャットダウン温度差は、積層ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度からポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度を引いた値で表す。

実施例 1

<ポリオレフィン微多孔膜>

質量平均分子量 (Mw) が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 30 質量%と、Mw が 2.8×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 70 質量%とからなるポリエチレン (PE) 組成物 100 質量部に、テトラキス [メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート] メタン 0.375 質量部をドライブレンドし、混合物を得た。

[0069] UHMWPE 及び HDPE の Mw は以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により求めた (以下同じ)。

- ・測定装置: Waters Corporation 製 GPC-150C
- ・カラム: 昭和電工 (株) 製 “Shodex” (登録商標) UT806M
- ・カラム温度: 135℃
- ・溶媒 (移動相): o-ジクロロベンゼン
- ・溶媒流速: 1.0 mL / 分
- ・試料濃度: 0.1 質量% (溶解条件: 135℃ / 1h)
- ・インジェクション量: 500 μL
- ・検出器: Waters Corporation 製ディファレンシャルリフラクトメーター
- ・検量線: 単分散ポリスチレン標準試料を用いて得られた検量線から、所定

の換算定数を用いて作成した。

[0070] 得られた混合物 25 質量部を強混練タイプの二軸押出機に投入し（ポリエチレン組成物の投入量 $Q : 54 \text{ kg/h}$ ）、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 75 質量部を供給し、スクリー回転数 N_s を 180 rpm に保持しながら、 210°C の温度で溶融混練して（ $Q/N_s : 0.3 \text{ kg/h/rpm}$ ）、ポリエチレン溶液を調製した。

[0071] 得られたポリエチレン溶液を、二軸押出機から T ダイに供給し、シート状成形体となるように押し出した。押し出した成形体を、 50°C に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートを、バッチ式延伸機により 116°C で MD 方向及び TD 方向ともに 5 倍となるように、両方向ともに $20\%/秒$ の速度で同時二軸延伸した。続いて、TD 方向に 127°C 、延伸倍率 1.4 倍で再延伸し、ゲル状シートを得た。このゲル状シートを枠板（サイズ： $30 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ 、アルミニウム製）に固定し、 25°C に温調した塩化メチレンの洗浄槽中に浸漬し、 100 rpm で 3 分間揺動させながら洗浄し、流動パラフィンを除去した。洗浄した膜を室温で風乾し、テンターに固定して 127°C で 10 分間熱固定処理することにより厚さ $9 \mu\text{m}$ ポリオレフィン微多孔膜（a）を作製した。

<塗布液の調製>

CMC 品番 2200（ダイセルファインケム（株）製）0.8 質量部に溶媒 60.8 質量部を加え、2 時間攪拌した。続いて平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の略球形状のアルミナ微粒子を 38.4 質量部加え、2 時間攪拌してアルミナ微粒子を十分分散させた後、濾過粒子サイズ（初期濾過効率： 95% ）が $10 \mu\text{m}$ のフェルト型ポリプロピレン製フィルターで精密濾過し、塗布液（A）とした。この時、樹脂成分と微粒子の体積比は 5 : 95 であった。（CMC の比重 1.6 g/cm^3 、アルミナの比重 4.0 g/cm^3 として計算した。）

<改質多孔層の積層>

水平方向に搬送させたポリオレフィン微多孔膜（a）の下面にグラビアコ

ート法にて塗布液（A）を塗布し、熱風乾燥炉（温度60℃）で20秒間乾燥し、最終厚み11μmの電池用セパレータを得た。

実施例2

<ポリオレフィン微多孔膜>

実施例1と同じポリオレフィン微多孔膜（a）を用いた。

<塗布液の調製>

CMC品番2200（ダイセルファインケム（株）製）1.0質量部に溶媒50.0質量部を加え、2時間攪拌した。続いて平均粒径0.5μmの略球形状のアルミナ微粒子を49.0質量部加え、2時間攪拌してアルミナ微粒子を十分分散させた後、濾過粒子サイズ（初期濾過効率：95%）が10μmのフェルト型ポリプロピレン製フィルターで精密濾過し、塗布液（B）とした。この時、樹脂成分と微粒子の体積比は5：95であった。

<改質多孔層の積層>

ポリオレフィン微多孔膜（a）に塗布液（B）を用いて実施例1と同様の方法で塗布、乾燥し、電池用セパレータを得た。

実施例3

<ポリオレフィン微多孔膜>

実施例1と同じポリオレフィン微多孔膜（a）を用いた。

<塗布液の調製>

CMC品番2200（ダイセルファインケム（株）製）1.2質量部に溶媒41.2質量部を加え、2時間攪拌した。続いて平均粒径0.5μmの略球形状のアルミナ微粒子を57.6質量部加え、2時間攪拌してアルミナ微粒子を十分分散させた後、濾過粒子サイズ（初期濾過効率：95%）が10μmのフェルト型ポリプロピレン製フィルターで精密濾過し、塗布液（C）とした。この時、樹脂成分と微粒子の体積比は5：95であった。

<改質多孔層の積層>

ポリオレフィン微多孔膜（a）に塗布液（C）を用いて実施例1と同様の方法で塗布、乾燥し、電池用セパレータを得た。

実施例 4

<ポリオレフィン微多孔膜>

実施例 1 と同じポリオレフィン微多孔膜 (a) を用いた。

<塗布液の調製>

CMC 品番 2200 (ダイセルファインケム (株) 製) 1.5 質量部に溶媒 28.6 質量部を加え、2 時間攪拌した。続いて平均粒径 0.5 μm の略球形状のアルミナ微粒子を 70.0 質量部加え、2 時間攪拌してアルミナ微粒子を十分分散させた後、濾過粒子サイズ (初期濾過効率: 95%) が 10 μm のフェルト型ポリプロピレン製フィルターで精密濾過し、塗布液 (D) とした。この時、樹脂成分と微粒子の体積比は 5 : 95 であった。

<改質多孔層の積層>

ポリオレフィン微多孔膜 (a) に塗布液 (D) を用いて実施例 1 と同様の方法で塗布、乾燥し、電池用セパレータを得た。

実施例 5

<ポリオレフィン微多孔膜>

実施例 1 と同じポリオレフィン微多孔膜 (a) を用いた。

<塗布液の調製>

CMC 品番 2200 (ダイセルファインケム (株) 製) 1.8 質量部に溶媒 13.0 質量部を加え、2 時間攪拌した。続いて平均粒径 0.5 μm の略球形状のアルミナ微粒子を 85.2 質量部加え、2 時間攪拌してアルミナ微粒子を十分分散させた後、濾過粒子サイズ (初期濾過効率: 95%) が 10 μm のフェルト型ポリプロピレン製フィルターで精密濾過し、塗布液 (E) とした。この時、樹脂成分と微粒子の体積比は 5.0 : 95.0 であった。

<改質多孔層の積層>

ポリオレフィン微多孔膜 (a) に塗布液 (E) を用いて実施例 1 と同様の方法で塗布、乾燥し、電池用セパレータを得た。

実施例 6

<ポリオレフィン微多孔膜>

実施例 1 と同じポリオレフィン微多孔膜 (a) を用いた。

<塗布液の調製>

CMC 品番 2200 (ダイセルファインケム (株) 製) 2.0 質量部に溶媒 39.4 質量部を加え、2 時間攪拌した。続いて平均粒径 0.5 μm の略球形状のアルミナ微粒子を 58.6 質量部加え、2 時間攪拌してアルミナ微粒子を十分分散させた後、濾過粒子サイズ (初期濾過効率: 95%) が 10 μm のフェルト型ポリプロピレン製フィルターで精密濾過し、塗布液 (F) とした。この時、樹脂成分と微粒子の体積比は 7.9 : 92.1 であった。

<改質多孔層の積層>

ポリオレフィン微多孔膜 (a) に塗布液 (F) を用いて実施例 1 と同様の方法で塗布、乾燥し、電池用セパレータを得た。

実施例 7

<ポリオレフィン微多孔膜>

実施例 1 と同じポリオレフィン微多孔膜 (a) を用いた。

<塗布液の調製>

CMC 品番 2200 (ダイセルファインケム (株) 製) 2.4 質量部に溶媒 28.6 質量部を加え、2 時間攪拌した。続いて平均粒径 0.5 μm の略球形状のアルミナ微粒子を 69.1 質量部加え、2 時間攪拌してアルミナ微粒子を十分分散させた後、濾過粒子サイズ (初期濾過効率: 95%) が 10 μm のフェルト型ポリプロピレン製フィルターで精密濾過し、塗布液 (G) とした。この時、樹脂成分と微粒子の体積比は 7.9 : 92.1 であった。

<改質多孔層の積層>

ポリオレフィン微多孔膜 (a) に塗布液 (G) を用いて実施例 1 と同様の方法で塗布、乾燥し、電池用セパレータを得た。

実施例 8

<ポリオレフィン微多孔膜>

実施例 1 と同じポリオレフィン微多孔膜 (a) を用いた。

<塗布液の調製>

“アクリセット”（登録商標）TF-300（（株）日本触媒製）（固形分40%）6.3質量部に溶媒48.0質量部を加え、2時間攪拌した。続いて平均粒径0.5 μm の略球形状のアルミナ微粒子を64.2質量部加え、2時間攪拌してアルミナ微粒子を十分分散させた後、濾過粒子サイズ（初期濾過効率：95%）が10 μm のフェルト型ポリプロピレン製フィルターで精密濾過し、塗布液（H）とした。この時、樹脂成分と微粒子の体積比は8：92であった。

<改質多孔層の積層>

ポリオレフィン微多孔膜（a）に塗布液（H）を用いて実施例1と同様の方法で塗布、乾燥し、電池用セパレータを得た。

実施例9

<ポリオレフィン微多孔膜>

ポリオレフィン微多孔膜の製膜において、 M_w が 2.0×10^6 のUHMWPE30質量%、及び M_w が 2.8×10^5 のHDPE70質量%からなるポリエチレン組成物を用い、それ以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜（b）を作製した。

<改質多孔層の積層>

ポリオレフィン微多孔膜（b）に塗布液（D）を用いて実施例1と同様の方法で塗布、乾燥し、電池用セパレータを得た。

実施例10

<ポリオレフィン微多孔膜>

質量平均分子量（ M_w ）が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）30質量%と、 M_w が 3.0×10^5 の高密度ポリエチレン（HDPE）70質量%とからなるポリエチレン（PE）組成物100質量部に、テトラキス〔メチレン-3-（3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル）-プロピオネート〕メタン0.375質量部をドライブレンドし、混合物を得た。

[0072] 得られた混合物25質量部を強混練タイプの二軸押出機に投入し（ポリエ

チレン組成物の投入量 Q ：120 kg/h)、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン75質量部を供給し、スクリー回転数 N_s を400 rpmに保持しながら、210℃の温度で溶融混練して(Q/N_s ：0.3 kg/h/rpm)、ポリエチレン溶液を調製した。

[0073] 得られたポリエチレン溶液を、二軸押出機からTダイに供給し、シート状成形体となるように押し出した。押し出した成形体を、50℃に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートを、バッチ式延伸機により114℃でMD方向及びTD方向ともに5倍となるように、両方向ともに20%/秒の速度で同時二軸延伸し、ゲル状シートを得た。このゲル状シートを枠板(サイズ：30cm×30cm、アルミニウム製)に固定し、25℃に温調した塩化メチレンの洗浄槽中に浸漬し、100 rpmで3分間揺動させながら洗浄し、流動パラフィンを除去した。洗浄した膜を室温で風乾し、テンターに固定して126℃で10分間熱固定処理することにより厚さ16 μmのポリオレフィン微多孔膜(d)を作製した。

<改質多孔層の積層>

ポリオレフィン微多孔膜(d)に塗布液(D)を用いて実施例1と同様の方法で塗布、乾燥し、電池用セパレータを得た。

実施例11

<ポリオレフィン微多孔膜>

質量平均分子量(M_w)が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)20質量%と、 M_w が 3.0×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)80質量%とからなるポリエチレン(PE)組成物100質量部に、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン0.375質量部をドライブレンドし、混合物を得た。UHMWPE及びHDPEからなるPE組成物について測定した $\Delta H_{m \leq 125^\circ\text{C}}$ は16%であり、 $T_{50\%}$ は132.9℃であった。

[0074] 得られた混合物25質量部を強混練タイプの二軸押出機に投入し(ポリエ

チレン組成物の投入量 $Q : 72 \text{ kg/h}$ ）、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 75 質量部を供給し、スクリー回転数 N_s を 240 rpm に保持しながら、 210°C の温度で溶融混練して ($Q/N_s : 0.3 \text{ kg/h/rpm}$)、ポリエチレン溶液を調製した。

[0075] 得られたポリエチレン溶液を、二軸押出機から T ダイに供給し、シート状成形体となるように押し出した。押し出した成形体を、 50°C に温調した冷却ロールで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。得られたゲル状シートを、バッチ式延伸機により 118°C で MD 方向及び TD 方向ともに 5 倍となるように、両方向ともに $20\%/秒$ の速度で同時二軸延伸し、ゲル状シートを得た。このゲル状シートを枠板（サイズ： $30 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ 、アルミニウム製）に固定し、 25°C に温調した塩化メチレンの洗浄槽中に浸漬し、 100 rpm で 3 分間揺動させながら洗浄し、流動パラフィンを除去した。洗浄した膜を室温で風乾し、テンターに固定して 119°C で 10 分間熱固定処理することにより厚さ $12 \mu\text{m}$ のポリオレフィン微多孔膜 (e) を作製した。

<改質多孔層の積層>

ポリオレフィン微多孔膜 (e) に塗布液 (D) を用いて実施例 1 と同様の方法で塗布、乾燥し、電池用セパレータを得た。

実施例 12

<ポリオレフィン微多孔膜>

ポリオレフィン微多孔膜の製膜において、 M_w が 2.5×10^6 の UHMWPE 20 質量%と、 M_w が 3.0×10^5 の HDPE 80 質量%からなり、 $\Delta H_{m \leq 125^\circ\text{C}}$ が 16%で、 $T_{50\%}$ が 132.9°C のポリエチレン組成物を用い、ゲル状シートを 114°C で延伸し、それ以外は実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜 (f) を作製した。

<改質多孔層の積層>

ポリオレフィン微多孔膜 (f) に塗布液 (D) を用いて実施例 1 と同様の方法で塗布、乾燥し、電池用セパレータを得た。

比較例 1

＜ポリオレフィン微多孔膜＞

ポリオレフィン微多孔膜（a）を、改質多孔層を積層せずに電池用セパレータとした。

比較例 2

＜ポリオレフィン微多孔膜＞

実施例 1 と同じポリオレフィン微多孔膜（a）を用いた。

＜塗布液の調製＞

CMC 品番 2200（ダイセルファインケム（株）製）6.0 質量部に溶媒 50.0 質量部を加え、2 時間攪拌した。続いて平均粒径 0.5 μm の略球形状のアルミナ微粒子を 44.0 質量部加え、2 時間攪拌してアルミナ微粒子を十分分散させた後、濾過粒子サイズ（初期濾過効率：95%）が 10 μm のフェルト型ポリプロピレン製フィルターで精密濾過し、塗布液（I）とした。この時、樹脂成分と微粒子の体積比は 25.4 : 74.6 であった。

＜改質多孔層の積層＞

ポリオレフィン微多孔膜（a）に塗布液（I）を用いて実施例 1 と同様の方法で塗布、乾燥し、電池用セパレータを得た。

比較例 3

＜ポリオレフィン微多孔膜＞

ポリオレフィン微多孔膜の製膜において、 M_w が 2.5×10^6 の UHMWPE 20 質量%、 M_w が 3.0×10^5 の HDPE 80 質量% とからなるポリエチレン（PE）組成物 100 質量部に、テトラキス〔メチレン-3-（3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル）-プロピオネート〕メタン 0.375 質量部をドライブレンドし、混合物を得た。PE 組成物について測定した $\Delta H_{m \leq 125^\circ\text{C}}$ は 21% で、 $T_{50\%}$ が 132.2 $^\circ\text{C}$ であった。

[0076] 得られた混合物 25 質量部を強混練タイプの二軸押出機に投入し（ポリエチレン組成物の投入量 $Q : 54 \text{ kg/h}$ ）、二軸押出機のサイドフィーダー

から流動パラフィン75質量部を供給し、スクリー回転数 N_s を720rpmに保持しながら、210℃の温度で溶融混練して($Q/N_s:0.075\text{ kg/h/rpm}$)、ポリエチレン溶液を調製し、ゲル状シートを114℃で延伸し、熱固定処理温度を120℃とし、それ以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜(g)を得た。

<改質多孔層の積層>

ポリオレフィン微多孔膜(g)に塗布液(D)を用いて実施例1と同様の方法で塗布、乾燥し、電池用セパレータを得た。

比較例4

<ポリオレフィン微多孔膜>

ポリオレフィン微多孔膜の製膜において、 M_w が 2.5×10^6 のUHMWPE20質量%、及び M_w が 3.0×10^5 のHDPE80質量%からなるポリエチレン組成物を用い、延伸速度を100%にし、再延伸せず、かつ熱固定処理温度を120℃とし、それ以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜(c)を作製した。

<改質多孔層の積層>

ポリオレフィン微多孔膜(c)に塗布液(D)を用いて実施例1と同様の方法で塗布、乾燥し、電池用セパレータを得た。

[0077] 実施例1～12及び比較例1～4で得られたポリオレフィン微多厚膜の樹脂組成、成膜条件及び物性について表1に示し、電池用セパレータの物性を表2および3に示す。表1～3中の注記(1)～(3)を次に示す。

注記：

(1) M_w は質量平均分子量を表す。

(2) Q は、二軸押出機へのポリエチレン組成物の投入量を表し、 N_s はスクリー回転数を表す。

(3) ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度と電池用セパレータのシャットダウン温度の差を表す。

[0078]

[表1]

【表1】

			実施例1-8 比較例1-2	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例3	比較例4
ポリオレフィン微多孔膜			a	b	d	e	f	g	c
樹脂組成	UHMWPE	Mw ⁽¹⁾	2.5×10 ⁶	2.0×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶
		質量%	30	30	30	20	20	20	20
	HDPE	Mw ⁽¹⁾	2.8×10 ⁵	2.8×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵
		質量%	70	70	70	80	80	80	80
	低分子量PE	Mw ⁽¹⁾	—	—	—	—	—	—	—
		質量%	—	—	—	—	—	—	—
製膜条件	PE溶液濃度	質量%	25	25	25	25	25	25	25
	混練条件 Q ⁽⁴⁾ /Ns ⁽²⁾	kg/h/rpm	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.075	0.300
	延伸温度	℃	116	116	114	118	116	114	116
	延伸倍率 (MD×TD)		5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
	変形速度	%/sec	20	20	20	20	20	20	100
	再延伸温度	℃	127	127	—	—	127	127	—
	再延伸方向		TD	TD	—	—	TD	TD	—
	再延伸倍率		1.4	1.4	—	—	1.4	1.4	—
	熱固定処理温度	℃	127	127	126	119	127	127	120
	熱固定処理時間	min	10	10	10	10	10	10	10
	平均膜厚	μm	9	9	16	12	9	9	9
ポリオレフィン微多孔膜の物性	平均孔径	μm	0.13	0.10	0.10	0.12	0.10	0.08	0.09
	透気抵抗度	sec/100ccAir	70	345	380	170	350	498	400
	引張破断強度 (MD)	kPa	118660	131520	132500	111796	123680	80360	127600
	引張破断強度 (TD)	kPa	147100	117800	115840	78453	108000	64680	117800
	引張破断伸度 (MD)	%	130	210	210	170	230	70	180
	引張破断伸度 (TD)	%	105	280	290	200	310	110	250
	シャットダウン開始温度	℃	124.5	125.2	124.4	124.5	124.3	121.5	123.9
	シャットダウン速度	sec/100cc/℃	14100	19800	14000	14100	14700	9700	14000
	シャットダウン温度	℃	134.7	134.9	133.9	133.7	133.8	132.8	133.6
	収縮率 (TD)	%	5	15	14	11	12	10	27
	メルトダウン温度	℃	162	160	162	162	161	144	160

[0079]

[表2]

【表 2】

		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
塗布液	塗工厚 (μm)	2	2	2	2	2	2	2	2
	水溶性樹脂濃度 (質量%)	0.8	1	1.2	1.5	1.8	2	2.4	6.3
	固形分に対する水溶性または水分散性樹脂の体積比 (%)	5	5	5	5	5	7.9	7.9	8
積層	塗布液	A	B	C	D	E	F	G	H
	ポリオレフィン微多孔膜	a	a	a	a	a	a	a	a
電池用セパレータの物性	平均膜厚 (μm)	11	11	11	11	11	11	11	11
	透気抵抗度 (sec/100cc)	84	88	91	93	94	94	98	93
	透気抵抗度の増加率 (%)	120	126	130	133	134	134	140	133
	シャットダウン温度 ($^{\circ}\text{C}$)	136	136.4	136.7	137.5	138.1	138.7	139.5	137.3
	シャットダウン温度差 ⁽³⁾ ($^{\circ}\text{C}$)	1.3	1.7	2.0	2.8	3.4	4.0	4.8	2.6
	メルトダウン温度 ($^{\circ}\text{C}$)	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200
	耐熱性 (収縮率) (%)	1.3	1.2	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7	1.0
	改質多孔層とポリオレフィン多孔質膜の剥離強度 (N/25mm)	0.8	1.3	1.5	1.8	1.9	2.0	2.2	1.7

[0080]

[表3]

【表3】

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
塗布液	塗工厚 (μm)	2	2	2	2	—	2	2	2
	水溶性樹脂濃度 (質量%)	1.5	1.5	1.5	1.5	—	6	1.5	1.5
	固形分に対する水溶性または水分散性樹脂の体積比 (%)	5	5	5	5	—	25.4	5	5
積層	塗布液	D	D	D	D	—	I	D	D
	ポリオレフィン微多孔膜	b	d	e	f	a	a	g	c
電池用セパレータの物性	平均膜厚 (μm)	11	18	14	11	9	11	11	11
	透気抵抗度 (sec/100cc)	407	464	204	403	70	98	539	460
	透気抵抗度の増加率 (%)	118	122	120	115	100	157	110	115
	シャットダウン温度 ($^{\circ}\text{C}$)	135.4	135.5	135.3	136.3	134.7	139.5	139.5	135.2
	シャットダウン温度差 ⁽³⁾ ($^{\circ}\text{C}$)	0.5	1.6	1.6	2.5	0	4.8	6.7	1.6
	メルトダウン温度 ($^{\circ}\text{C}$)	>200	>200	>200	>200	162	>200	>200	>200
	耐熱性 (収縮率) (%)	1.7	2.0	1.8	2.2	5.0	0.3	1.5	2.4
	改質多孔層とポリオレフィン多孔質膜の剥離強度 (N/25mm)	1.3	1.3	1.3	1.3	—	3.0	1.3	1.3

[0081] 表1から、実施例1～13のポリオレフィン微多孔膜は、シャットダウン開始温度が 130°C 以下、シャットダウン速度が $10, 000\text{sec}/100\text{cc}/^{\circ}\text{C}$ 以上、かつ、シャットダウン温度が 135°C 以下のシャットダウン特性を有することが分かる。さらに透過性及び機械的強度にも優れている

。このポリオレフィン微多孔膜に改質多孔層を積層した積層ポリオレフィン微多厚膜（電池用セパレータ）は、シャットダウン温度について、ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度と温度差が小さく、かつ耐熱性も極めて優れていることが分かる。

[0082] これに対して、比較例 1 の電池用セパレータは改質多孔層を積層していないために特性で劣る。比較例 2～3 の電池用セパレータは、シャットダウン特性、透過性及び物理的強度のいずれか一つに悪化が認められる。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明による電池用セパレータは、シャットダウン特性、耐熱性及び物理的強度に優れており、非水電解質電池用セパレータ、特にリチウムイオン二次電池用セパレータとして好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片面に水溶性樹脂または水分散性樹脂と微粒子を含む改質多孔層が積層される積層ポリオレフィン微多孔膜であって、該ポリオレフィン微多孔膜はポリエチレン系樹脂を含み、（a）シャットダウン温度（ $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱しながら測定した透気抵抗度が $1 \times 10^5 \text{ sec}/100 \text{ cc}$ に達する温度）が 135°C 以下で、（b）透気抵抗度変化率（前記透気抵抗度の温度に対する依存性を表す曲線の $1 \times 10^4 \text{ sec}/100 \text{ cc}$ の透気抵抗度における勾配）が $1 \times 10^4 \text{ sec}/100 \text{ cc}/^{\circ}\text{C}$ 以上で、（c） 130°C における横方向の収縮率（ 2 gf の荷重及び $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で熱機械分析により測定）が 20% 以下であり、ポリオレフィン微多孔膜の厚さが $16 \mu\text{m}$ 以下であり、ポリオレフィン微多孔膜と積層ポリオレフィン微多孔膜の前記シャットダウン温度差が 4.0°C 以下である電池用セパレータ。
- [請求項2] 水溶性樹脂または水分散性樹脂がカルボキシメチルセルロース、アクリル系樹脂の少なくとも一種を含む請求項1に記載の電池用セパレータ。
- [請求項3] 微粒子が二酸化チタン、アルミナ、ベーマイトから選ばれる少なくとも一種である請求項1または2に記載の電池用セパレータ。
- [請求項4] ポリエチレン系樹脂が $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度での示差走査熱量分析により測定した結晶融解熱量のうち 125°C までの吸熱量の割合 $\Delta H_{m \leq 125^{\circ}\text{C}}$ が 20% 以下で、吸熱量が前記結晶融解熱量の 50% に達した時の温度 $T_{50\%}$ が 135°C 以下である請求項1～3のいずれか1つに記載の電池用セパレータ。
- [請求項5] ポリエチレン系樹脂がエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体を含む請求項1～4のいずれか1つに記載の電池用セパレータ。
- [請求項6] ポリエチレン系樹脂がエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体を含み、前記共重合体は、シングルサイト触媒により製造され、かつ1

$\times 10^4$ 以上、 7×10^6 未満の質量平均分子量を有する請求項1～5のいずれか1つに記載の電池用セパレータ。

- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1つに記載の電池用セパレータの製造方法であって、
- (a) $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度での示差走査熱量分析により測定した結晶融解熱量のうち 125°C までの吸熱量の割合 $\Delta H_{m \leq 125^\circ\text{C}}$ が20%以下で、吸熱量が結晶融解熱量の50%に達した時の温度 $T_{50\%}$ が 135°C 以下のポリエチレン系樹脂を含むポリオレフィン樹脂と成膜用溶剤とを、二軸押出機中でスクリュウ回転数 N_s (rpm) に対する前記ポリオレフィン樹脂の投入量 Q (kg/h) の比 Q/N_s が $0.1 \sim 0.55 \text{ kg/h/rpm}$ となるように熔融混練してポリオレフィン樹脂溶液を調製する工程
 - (b) 前記ポリオレフィン樹脂溶液をダイより押し出し、冷却することによりゲル状シートを形成する工程
 - (c) 前記ゲル状シートを延伸前の長さ100%当たり $1 \sim 80\%/秒$ の速度で延伸する工程
 - (d) 前記成膜用溶剤を除去し、ポリオレフィン微多孔膜を得る工程
 - (e) 前記にて得られたポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片面に水溶性樹脂または水分散性樹脂と微粒子を含み、水溶性樹脂または水分散性樹脂が微粒子に対して体積比で $2 \sim 8\%$ であり、水溶性樹脂または水分散性樹脂の濃度が $0.8 \sim 5\%$ である塗工液にて塗布し乾燥する工程を含む電池用セパレータの製造方法。