

(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2021-193177

(P2021-193177A)

(43) 公開日 令和3年12月23日(2021.12.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 J 9/26 (2006.01)	C O 8 J 9/26 I O 2	4 F O 7 4
H O 1 M 50/417 (2021.01)	C O 8 J 9/26 C E S	5 E O 7 8
H O 1 M 50/406 (2021.01)	H O 1 M 50/417	5 H O 2 1
H O 1 M 50/403 (2021.01)	H O 1 M 50/406	
H O 1 M 50/489 (2021.01)	H O 1 M 50/403 A	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2021-126753 (P2021-126753)	(71) 出願人	000000033
(22) 出願日	令和3年8月2日(2021.8.2)		旭化成株式会社
(62) 分割の表示	特願2020-530389 (P2020-530389) の分割		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
原出願日	令和1年9月25日(2019.9.25)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	特願2018-179515 (P2018-179515)		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成30年9月25日(2018.9.25)	(74) 代理人	100123582
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 三橋 真二
(31) 優先権主張番号	特願2018-179491 (P2018-179491)	(74) 代理人	100108903
(32) 優先日	平成30年9月25日(2018.9.25)		弁理士 中村 和広
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74) 代理人	100142387
			弁理士 齋藤 都子
		(74) 代理人	100135895
			弁理士 三間 俊介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高強度セパレータ

(57) 【要約】

【課題】本発明は、使用可能な品質と強度を有する蓄電デバイス用セパレータ、又はそれを形成するための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。

【解決手段】ポリオレフィン製微多孔膜の製造方法が、 $20 \sim 70$ の温度、 $100 \sim 400,000$ 秒 $^{-1}$ のせん断速度及び 1.0 秒 ~ 60 秒の滞留時間の条件下で連続混合機を用いて、ポリエチレンを含むポリオレフィンパウダーと可塑剤とを混合して、混合スラリーを製造する工程と、混合スラリーを押出して冷却固化してシート状成形体に加工する工程と、シート状成形体を 20 倍 ~ 200 倍の面倍率で二軸延伸する工程とを含む。

【選択図】 図1

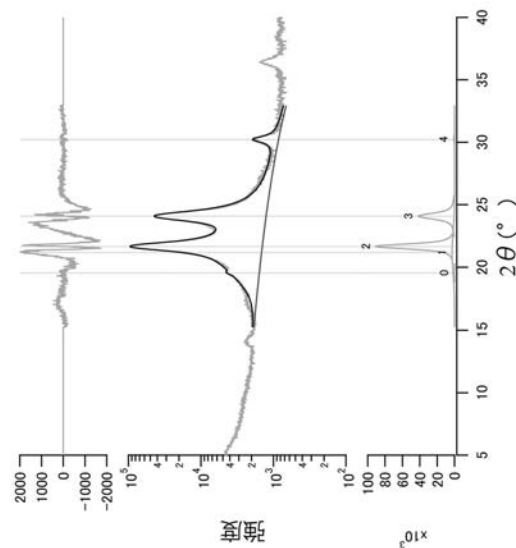


図1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

リチウムイオン二次電池用セパレータとして使用されるポリオレフィン製微多孔膜の製造方法であって、以下の工程：

(1) 20 ～ 70 の温度、100 秒⁻¹ ～ 400,000 秒⁻¹ のせん断速度及び 1.0 秒 ～ 60 秒の滞留時間の条件下で連続混合機を用いて、ポリエチレン (PE) を含むポリオレフィンパウダーと可塑剤とを混合して、混合スラリーを製造する工程；

(2) 前記混合スラリーを二軸押出機に投入し、押出して、樹脂組成物を製造する工程；

(3) 前記樹脂組成物をシート状に押出し、冷却固化させてシート状成形体に加工する工程；

(4) 前記シート状成形体を 20 倍以上 200 倍以下の面倍率で二軸延伸して、延伸物を形成する工程；

(5) 前記延伸物から前記可塑剤を抽出して、多孔体を形成する工程；並びに

(6) 前記多孔体の融点以下の温度で前記多孔体の熱処理を行って、前記多孔体を延伸する工程；

を含むことを特徴とするポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

【請求項 2】

前記工程 (2) では、前記二軸押出機において、前記ポリオレフィンパウダーの膨潤、溶融及び / 又は混練を行う、請求項 1 に記載のポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

【請求項 3】

前記ポリエチレンが超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) であり、かつ前記ポリオレフィンパウダー中の前記 UHMWPE の含有率が、前記ポリオレフィンパウダーの質量を基準として、2 質量 % ～ 90 質量 % 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の製造方法。

【請求項 4】

前記ポリエチレンが超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) であり、かつ前記 UHMWPE は、粘度平均分子量 (M_v) が 300,000 ～ 9,700,000 であり、かつ数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の比として表される分子量分布 (M_w / M_n) が、3 ～ 15 である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

【請求項 5】

前記工程 (2) では、前記混合スラリーを 25 ～ 80 の温度で前記二軸押出機へフィードして、前記樹脂組成物を製造する、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の製造方法。

【請求項 6】

前記工程 (6) では、前記多孔体を幅方向及び / 又は長手方向に延伸する、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の製造方法。

【請求項 7】

X 線回折 (XRD) において測定された前記ポリオレフィン製微多孔膜のポリエチレン結晶化度が、80 ～ 99 % であり、かつ前記 XRD において測定された前記ポリオレフィン製微多孔膜のポリエチレン結晶子サイズが、14.2 ～ 40.0 nm であり、かつ前記ポリオレフィン製微多孔膜の断面結晶配向度が、0.80 ～ 0.99 である、請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載のポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

【請求項 8】

前記ポリオレフィン製微多孔膜の小角 X 線散乱 (SAXS) 測定において、ポロド則に従って算出された換算平均孔径が、50 ～ 150 nm である、請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載のポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、蓄電デバイス用セパレータ、蓄電デバイス用セパレータの製造方法、ポリオレフィン製微多孔膜の製造方法などに関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

微多孔膜は、種々の物質の分離又は選択透過分離膜、及び隔離材等として広く用いられており、その用途例としては、精密ろ過膜、燃料電池用、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て新たな機能を発現させるための機能膜の母材、蓄電デバイス用セパレータ等が挙げられる。中でも、ポリオレフィン製微多孔膜は、ノート型パーソナルコンピュータ又は携帯電話、デジタルカメラ等に広く使用されている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ている。

10

【 0 0 0 3 】

一般に、ポリオレフィン製微多孔膜は、比較的低い分子量のポリエチレンを使用して製造されるが、近年、比較的高い分子量のポリエチレンを用いて、リチウムイオン電池用セパレータとして使用可能なポリオレフィン製微多孔膜の製造が試みられていた（特許文献1～3）。

【 0 0 0 4 】

特許文献1には、蓄電デバイス用セパレータの機械強度とシャットダウン特性を維持しながら、セパレータの空孔内に電解液が保持されなくなる現象（いわゆる液枯れ減少）を防止するために、重量平均分子量1,000,000以上の第一ポリエチレンと密度0.942 g/cm³以上の第二ポリエチレンの併用が提案され、具体的には、ポリエチレン製微多孔膜の製造において重量平均分子量4,150,000及び融点141の第一ポリエチレンパウダーと、重量平均分子量560,000及び融点135の第二ポリエチレンパウダーとが使用される。

20

【 0 0 0 5 】

特許文献2には、刃による非水電解質電池用セパレータの切断時に切断不良を抑制し、かつシャットダウン特性に優れるように、重量平均分子量500,000以上のポリエチレンをセパレータの主成分として使用して、セパレータの膜厚方向からX線照射したときの(110)面の回折ピークの面積I(110)と(200)面の回折ピークの面積I(200)とにより表される面積比率I(110)/(I(110)+I(200))を0.90以上に調整することが記述されている。

30

【 0 0 0 6 】

特許文献3には、重量平均分子量が500,000以上のポリオレフィン樹脂と流動パラフィンとを含む樹脂組成物を溶融混練し、得られた溶融混練物をシート状に成形し、得られたシート状成形物の圧延処理と脱流動パラフィン処理を行う工程を含むポリオレフィン製微多孔膜の製造方法が記述されており、10～500rpmの回転数のバタフライブレードと500～3000rpmの回転数のタービンブレードを備える攪拌機により予め攪拌した樹脂組成物を溶融混練に供することが提案されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

40

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 1 1 / 1 1 8 6 6 0 号

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 7 - 1 0 3 0 4 4 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 2 - 8 8 1 8 9 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

微多孔膜の分野では、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)は、成形が困難であることが知られている。

【 0 0 0 9 】

50

特許文献 1 又は 2 に記載の技術には、粘度平均分子量 M_w が 300,000 ~ 900,000 及び分散度 (重量平均分子量 M_w / 数平均分子量 M_n) が 3 ~ 15 の超高分子量ポリエチレンを用いるポリオレフィン製微多孔膜の提供に際して、蓄電デバイス用セパレータとしての品質、例えば、ゲルの少なさ、分子量劣化の抑制、電池安全性とサイクル性等；及びセパレータ強度、例えば、引張強度と突刺強度等について未だ改良の余地がある。

【0010】

特許文献 3 に記載のポリオレフィン製微多孔膜の製造方法は、重量平均分子量が 500,000 以上のポリオレフィン樹脂を伴うため、各工程の実施可能な条件について未だに検討の余地がある。また、特許文献 3 に記載の方法により得られるポリオレフィン製微多孔膜は、リチウムイオン電池用セパレータとしての品質、例えば、ゲルの少なさ、分子量劣化の抑制等；及びセパレータ強度、例えば、引張強度と突刺強度等についても改良の余地がある。

【0011】

上記の事情に鑑みて、本発明は、使用可能な品質と強度を有する蓄電デバイス用セパレータ、又はそれを形成するための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】

【0012】

本発明者らは、蓄電デバイス用セパレータに使用されるポリエチレン結晶性を X 線回折 (XRD) で特定することによって、又は特定の条件下、液状可塑剤と超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) の混合スラリーを用いて押出及び成形を行って、得られた成形物を多孔化することによって上記課題を解決できることを見出して、本発明を完成させた。すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

断面結晶配向度が、0.85 以上である、蓄電デバイス用セパレータ。

[2]

前記蓄電デバイス用セパレータの 1 nm^3 当たりの比表面積 S が、 $1 \times 10^{-2}\text{ nm}^2$ ~ $5 \times 10^{-2}\text{ nm}^2$ である、項目 1 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[3]

前記蓄電デバイス用セパレータの小角 X 線散乱 (SAXS) 測定において、ポロド則に従って算出された換算平均孔径が、50 nm ~ 150 nm である、項目 1 又は 2 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[4]

前記蓄電デバイス用セパレータが、ポリエチレン (PE) を含み、かつポリエチレン結晶子サイズが、14.2 nm ~ 40.0 nm である、項目 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[5]

前記蓄電デバイス用セパレータが、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) を含む、項目 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[6]

前記断面結晶配向度が、0.99 以下である、項目 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[7]

粘度平均分子量 (M_v) が 300,000 ~ 9,000,000 であり、かつ数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の比として表される分散度 (M_w / M_n) が 3 ~ 15 である超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) を含む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製微多孔膜が、蓄電デバイス用セパレータに使用され、X 線回折 (XRD) において測定された前記ポリオレフィン製微多孔膜のポリエチレン結晶化度が、80 ~ 99 % であり、かつ前記 XRD において測定された前記ポリオレフィン製微多孔膜

10

20

30

40

50

のポリエチレン結晶子サイズが、 $14.2 \sim 40.0 \text{ nm}$ であることを特徴とするポリオレフィン製微多孔膜。

[8]

前記ポリオレフィン製微多孔膜の断面結晶配向度が、 $0.80 \sim 0.99$ である、項目7に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

[9]

前記ポリオレフィン製微多孔膜の小角X線散乱 (S A X S) 測定において、ポロド則に従って算出された換算平均孔径が、 $50 \sim 150 \text{ nm}$ である、項目7又は8に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

[10]

10

下記式6：

$10 \mu\text{m}$ 換算透過係数 (J) = 透気度 (P e) \div 気孔率 (P o) \cdots (式 6)

で表される膜厚 $10 \mu\text{m}$ 当たりの換算透過係数が、 $0.5 \sim 14$ である、項目7～9のいずれか1項に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

[11]

前記 U H M W P E は、ポリ (エチレン及び / 又はプロピレン - c o - - オレフィン) である、項目7～10のいずれか1項に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

[12]

前記 U H M W P E は、ポリ (エチレン - c o - プロピレン)、ポリ (エチレン - c o - ブテン) 及びポリ (エチレン - c o - プロピレン - c o - ブテン) から成る群から選択される少なくとも1つである、項目7～11のいずれか1項に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

20

[13]

前記 U H M W P E は、エチレン由来の構成単位を 98.5 mol\% 以上 100 mol\% 以下で含む、項目7～12のいずれか1項に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

[14]

前記 U H M W P E は、エチレン以外の - オレフィンに由来する構成単位を 0.0 mol\% 超 1.5 mol\% 以下で含む、項目7～13のいずれか1項に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

[15]

30

前記 U H M W P E の質量割合は、前記ポリオレフィン製微多孔膜の全粉体原料の合計質量に対して、 $2 \text{ 質量\%} \sim 90 \text{ 質量\%}$ である、項目7～14のいずれか1項に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

[16]

前記 U H M W P E の質量割合は、前記ポリオレフィン製微多孔膜の全粉体原料の合計質量に対して、 $5 \text{ 質量\%} \sim 70 \text{ 質量\%}$ である、項目7～15のいずれか1項に記載のポリオレフィン製微多孔膜。

[17]

リチウムイオン二次電池用セパレータとして使用されるポリオレフィン製微多孔膜の製造方法であって、以下の工程：

40

(1) $20 \sim 70$ の温度、 $100 \text{ 秒}^{-1} \sim 400,000 \text{ 秒}^{-1}$ のせん断速度及び $1.0 \text{ 秒} \sim 60 \text{ 秒}$ の滞留時間の条件下で連続混合機を用いて、ポリエチレン (P E) を含むポリオレフィンパウダーと可塑剤とを混合して、混合スラリーを製造する工程；

(2) 前記混合スラリーを二軸押出機に投入し、押出して、樹脂組成物を製造する工程；

(3) 前記樹脂組成物をシート状に押出し、冷却固化させてシート状成形体に加工する工程；

(4) 前記シート状成形体を 20 倍以上 200 倍以下の面倍率で二軸延伸して、延伸物を形成する工程；

(5) 前記延伸物から前記可塑剤を抽出して、多孔体を形成する工程；並びに

50

(6) 前記多孔体の融点以下の温度で前記多孔体の熱処理を行って、前記多孔体を延伸する工程；

を含むことを特徴とするポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

[1 8]

前記工程(2)では、前記二軸押出機において、前記ポリオレフィンパウダーの膨潤、溶融及び/又は混練を行う、項目17に記載のポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

[1 9]

前記ポリエチレンが超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)であり、かつ前記ポリオレフィンパウダー中の前記UHMWPEの含有率が、前記ポリオレフィンパウダーの質量を基準として、2質量%~90質量%である、項目17又は18に記載のポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

10

[2 0]

前記ポリエチレンが超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)であり、かつ前記UHMWPEは、粘度平均分子量(Mv)が300,000~9,700,000であり、かつ数平均分子量(Mn)に対する重量平均分子量(Mw)の比として表される分子量分布(Mw/Mn)が、3~15である、項目17~19のいずれか1項に記載のポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

[2 1]

前記工程(2)では、前記混合スラリーを25~80の温度で前記二軸押出機へフィードして、前記樹脂組成物を製造する、項目17~20のいずれか1項に記載のポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

20

[2 2]

前記工程(6)では、前記多孔体を幅方向及び/又は長手方向に延伸する、項目17~21のいずれか1項に記載のポリオレフィン製微多孔膜の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、高品質及び高強度を有する蓄電デバイス用セパレータ、及びそれに使用されるポリオレフィン製微多孔膜を提供することができ、さらに蓄電デバイス用セパレータ又はポリオレフィン製微多孔膜の厚さ(断面)方向の耐圧縮性を向上させることもできる。また、本発明は、混合スラリーを押出工程に供することができるので、パウダー又は固体混合物の供給に比べて、分子量の劣化を抑制することができ、かつ/又はハンドリング性に優れることがある。

30

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係るポリオレフィン製微多孔膜のX線回折(XRD)における回折角と回折強度の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明を実施するための形態(以下、「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。

40

本明細書で説明される物性値又は評価値は、特に言及されない限り、実施例に記載される方法に従って測定又は算出されるものである。

【0016】

<蓄電デバイス用セパレータ>

蓄電デバイス用セパレータ(以下、単に「セパレータ」ともいう)は、絶縁性とリチウムイオン透過性が必要なため、一般的には、多孔質体構造を有する絶縁材料である紙、ポリオレフィン製不織布又は樹脂製微多孔膜などから形成される。特に、リチウムイオン電池においては、セパレータの耐酸化還元劣化及び緻密で均一な多孔質構造を構築できるポリオレフィン製微多孔膜が優れている。

50

【0017】

セパレータは、平膜（例えば、1枚の微多孔膜で形成される）、積層膜（例えば、複数のポリオレフィン製微多孔膜の積層体、ポリオレフィン製微多孔膜と他の膜の積層体）、コーティング膜（例えば、ポリオレフィン製微多孔膜の少なくとも片面に機能性物質がコーティングされている場合）などの形態でよい。

【0018】

第一実施形態に係るセパレータは、断面結晶配向度が、0.85以上である。セパレータは、断面結晶配向度 0.85 のときに、セパレータ品質、例えば、ゲルの少なさ、分子量劣化の抑制、電池安全性とサイクル性等と、セパレータ強度、例えば、セパレータの厚さ（ z ）方向の耐圧縮性、引張強度と突刺強度等とを両立し得る傾向にある。中でも、厚さ（断面）方向の圧縮耐性という効果は、以下のような産業的価値がある。

10

【0019】

近年、リチウムイオン電池の高容量化に伴い、電極に使用する活物質として、正極は従来のニッケル：マンガン：コバルトの割合が1：1：1であるものから、ニッケル：マンガン：コバルトの割合が8：1：1である高ニッケル含有タイプへ変更され、また、それ以上の高ニッケル含有のケースもある。負極材料は、黒鉛からシリコンへ、又はシリコン含有タイプへ変更され、それにより、電池の高密度化が進められている。しかしながら、いずれの場合でも、電池放充電過程では、電極の膨張収縮が顕著に発生し、セパレータへ圧縮力が掛かり、それにより、セパレータには、膜厚減少と透気度上昇に伴い、イオン伝導率の低下とサイクル特性の悪化が発生する。

20

【0020】

他方、車載用電池の製造過程では、電極とセパレータの積層状態を圧縮させながら、製造する工程が多く、特に、近年では材料間の密着度向上と生産速度の向上を目的とし、加熱しながら圧縮する場合もある。

【0021】

したがって、電池生産工程中でもセパレータの物性を悪化させず、かつ高容量電池の長期使用が可能な電池を実現させるために、本発明によって、特定方向での、例えば厚さ（断面、 z ）方向での圧縮条件下で、良い耐圧縮性（膜厚減少しない）を示すセパレータを提供し、高分子化学の視点から、その耐性を維持できる最も重要な制御因子として断面結晶配向度を見出し、他の制御因子としてセパレータの 1 nm^3 当たりの比表面積（ S ）、換算平均孔径、ポリエチレン結晶子サイズ等を見出した。

30

【0022】

断面結晶配向度は、実施例に説明される透過法による1枚の膜サンプルの広角X線散乱測定により算出されることができる。

【0023】

本明細書では、セパレータが平膜の場合、セパレータをX線散乱又はX線回折測定に供する。セパレータが積層膜の場合、積層膜から1枚の膜サンプルを取り外してX線散乱又はX線回折測定に供する。セパレータがコーティング膜の場合、コーティング膜をX線散乱又はX線回折測定に供する。X線散乱測定及びX線回折測定は、実施例に記載の方法により行われることができる。

40

【0024】

セパレータは、広角X線散乱測定において断面結晶配向度 0.85 のときに、理論に拘束されることを望まないが、投影面では c 軸がランダムに配向するのに対して、断面では c 軸が膜サンプルの表面と概ね平行に配向し、結晶相が完全配向に近付き（すなわち、非晶相も完全配向に近付き）、それにより特定方向からの応力に対して、例えば、厚さ（ z ）方向からの圧縮等に対して、耐えられることが考えられる。セパレータの断面結晶配向度は、 z 方向の耐圧縮性及び機械的強度の観点から、0.86以上又は0.87以上であることが好ましく、0.88以上又は0.89以上であることが好ましい。また、セパレータの断面結晶配向度は、デバイスの作製時のハンドリング性及びしなやかさの観点から、0.99以下であることが好ましく、0.98以下又は0.97以下であることがよ

50

り好ましい。

【0025】

第一実施形態では、セパレータの 1 nm^3 当たりの比表面積 (S) が、セパレータの品質及び z 方向の耐圧縮性の向上という観点から、 $1 \times 10^{-2} \text{ nm}^2 \sim 5 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ であることが好ましく、 $1.4 \times 10^{-2} \text{ nm}^2 \sim 4.5 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ であることがより好ましい。比表面積 (S) は、セパレータのナノオーダーの単位体積当たりの比表面積を表し、セパレータの立体構造又は内部構造により制御されることができる。また、比表面積 (S) は、セパレータが微多孔膜を含む場合には、微多孔性の調整によっても制御されることができる。なお、セパレータの 1 nm^3 当たりの比表面積 S は、実施例に説明される透過法による小角 X 線散乱測定時に測定される。

10

【0026】

第一実施形態に係るセパレータの小角 X 線散乱 (SAXS) 測定において、ポロド則に従って算出された換算平均孔径は $50 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $55 \text{ nm} \sim 145 \text{ nm}$ 又は $91 \text{ nm} \sim 136 \text{ nm}$ であることが、z 方向の耐圧縮性、引張強度及び突刺強度を向上させるという観点からより好ましい。当該範囲が好ましい理由は明らかではないが、セパレータの力学強度は平均孔径に強く影響され、またリチウムイオン電池セパレータとして通常用いられる膜厚範囲 ($25 \mu\text{m}$ 以下) および本発明の結晶子サイズとの関係から当該範囲が特に応力分散に寄与し、被測定サンプル膜の特定の欠陥への応力集中を妨げるなどの理由が考えられる。さらに、電池内でのリチウムイオンクラスタの膜内部の通り易さは、当該クラスタの大きさと、非接触において SAXS で計測された現実の膜の平均孔径と強く相関し、結果としてイオン抵抗を適度な範囲に調整できると考えられる。また、この平均孔径範囲では、サイクル特性が良好で、放充電時の抵抗も少ないことから、初期放充電時に固体電解質界面 (SEI) が極めて均一に電極表面に形成されていることも推測される。なお、小角 X 線散乱測定においてポロド則に従って換算平均孔径を算出する方法は、実施例の項目において詳述される。

20

【0027】

第一実施形態に係るセパレータがポリエチレンを含む場合には、セパレータの X 線回折 (XRD) において測定されたときに、ポリエチレン結晶子サイズが、 $14.2 \text{ nm} \sim 40.0 \text{ nm}$ であることが好ましい。ポリエチレンの XRD において、結晶子サイズは、ポリエチレン分子鎖と垂直な方向の結晶の厚みを表す。ポリエチレン結晶子サイズが $14.2 \text{ nm} \sim 40.0 \text{ nm}$ の範囲内にあると、ポリエチレン中の開裂点が拡散して、応力集中を抑制できることが考えられ、それにより蓄電デバイス用セパレータの使用可能な水準の品質と強度と z 方向の耐圧縮性とを達成することができる傾向にある。この傾向は、セパレータが、従来は成形の困難であった超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) を含む場合に顕著である。

30

【0028】

セパレータの品質と z 方向の耐圧縮性をさらに向上させるために、セパレータの XRD 測定において、ポリエチレン結晶子サイズは、好ましくは $15.0 \text{ nm} \sim 35.0 \text{ nm}$ 、より好ましくは $15.5 \text{ nm} \sim 36.5 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $16.0 \text{ nm} \sim 36.0 \text{ nm}$ である。なお、XRD は、実施例に記載の方法により行われることができる。

40

【0029】

セパレータの構成要素について以下に説明する。

【0030】

< ポリオレフィン製微多孔膜 >

第二実施形態に係るポリオレフィン製微多孔膜は、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) を含む。本明細書では、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) とは、粘度平均分子量 (Mv) が $300,000 \sim 9,000,000$ であり、かつ数平均分子量 (Mn) に対する重量平均分子量 (Mw) の比として表される分散度 (Mw/Mn) が $3 \sim 15$ であるポリエチレンをいう。

【0031】

50

ポリオレフィン製微多孔膜は、酸化還元劣化に対する耐性及び緻密で均一な多孔質構造を有するため、蓄電デバイス用セパレータに使用されたり、セパレータに含有させられたり、平膜としてセパレータを構成したりすることができる。また、第二実施形態に係るポリオレフィン製微多孔膜は、第一実施形態に係るセパレータを構成することができる。

【0032】

第二実施形態に係るポリオレフィン製微多孔膜は、そのX線回折(XRD)において測定されたときに、ポリエチレン結晶化度が80%~99%であり、かつポリエチレン結晶子サイズが、14.2nm~40.0nmであることを特徴とする。ポリエチレンのXRDにおいて、結晶化度は、ポリエチレン中の結晶相の割合を表し、結晶子サイズは、ポリエチレン分子鎖と垂直な方向の結晶の厚みを表す。本明細書では、ポリオレフィン製微多孔膜のXRDで測定されるポリエチレンは、UHMWPEだけでなく、UHMWPE以外のポリエチレンも含むことができる。

10

【0033】

ポリエチレンの結晶化度が80%~99%の範囲内にあり、かつ結晶子サイズが14.2nm~40.0nmの範囲内にあって、従来は成形が困難であったUHMWPEを用いて、蓄電デバイス用セパレータに使用可能な品質と強度を有する微多孔膜の提供を達成することができる。これに関連して、ポリエチレンの結晶化度が相対的に高い(つまり、非晶相が相対的に少ない)にもかかわらず、結晶子サイズが14.2nm~40.0nmであるため、ポリエチレン中の開裂点が拡散して、応力集中を抑制できることが考えられる。

20

【0034】

蓄電デバイス用セパレータに使用されるポリオレフィン製微多孔膜の品質と強度をさらに向上させるために、ポリオレフィン製微多孔膜のXRD測定において、ポリエチレン結晶化度は、好ましくは82%~97%、より好ましくは84%~96%又は86%~94%であり、かつ/又はポリエチレン結晶子サイズは、好ましくは15.0nm~35.0nm、より好ましくは15.5nm~36.5nm、さらに好ましくは16.0nm~36.0nmである。

なお、ポリオレフィン製微多孔膜のXRDは、実施例に記載の方法により行われることができる。

【0035】

ポリオレフィン製微多孔膜の断面結晶配向度が、蓄電デバイス用セパレータを用いて、デバイスの作製時にハンドリングの視点から良好なしなやか性を示すこと、高い機械的強度が得られる観点から、好ましくは0.80~0.99、より好ましくは0.81~0.98、さらに好ましくは0.85~0.97又は0.89~0.97である。断面結晶配向度は、透過法によるポリオレフィン製微多孔膜の広角X線散乱測定により算出されることができる。広角X線散乱測定は、実施例に記載の方法により行われることができる。

30

【0036】

ポリエチレンの広角X線散乱測定については、理論に拘束されることを望まないが、下記(1)~(3)：

(1) ポリエチレンの結晶構造ではc軸<001>面と<110>面が直交するので、一方の面の配向を観察することにより他方の面の配向も知ることができる；

40

(2) <110>面の配向は、<110>面由来の散乱の方位角方向の広がりから知ることができる；及び

(3) <110>面の配向の定量化には方位角-散乱強度プロットの半値全幅が有効であり、その半値全幅が鋭いほどポリエチレン分子鎖の配向度も高い；
が考えられる。

上記(1)~(3)を考慮すると、ポリエチレンの広角X線散乱測定において、断面結晶配向度を0.80~0.99の範囲内に調整したときに、投影面ではc軸がランダムに配向するのに対して、断面ではc軸がポリオレフィン製微多孔膜の表面と概ね平行に配向し、結晶相が完全配向に近付き(すなわち、非晶相も完全配向に近付き)、それにより特

50

定方向からの応力に耐えられることが考えられる。

【0037】

ポリオレフィン製微多孔膜の小角X線散乱(SAXS)測定において、ポロド則に従って算出された換算平均孔径は50nm~150nmであることが好ましく、55nm~145nm又は91nm~136nmであることが、引張強度及び突刺強度を向上させるという観点からより好ましい。当該範囲が好ましい理由は明らかではないがポリオレフィン製微多孔膜の力学強度は平均孔径に強く影響され、またリチウムイオン電池セパレータとして通常用いられる膜厚範囲(25μm以下)および本発明の結晶子サイズとの関係から当該範囲が特に応力分散に寄与し、特定の膜欠陥への応力集中を妨げるなどの理由が考えられる。さらに、電池内でのリチウムイオンクラスタの膜内部の通り易さは、当該クラスタの大きさと非接触において上記SAXS測定で計測された現実の膜の平均孔径と強く相関し、結果としてイオン抵抗を適度な範囲に調整できると考えられる。またこの平均孔径範囲では、サイクル特性が良好で、放充電時の抵抗も少ないことから、初期放充電時にSEIが極めて均一に電極表面に形成されていることも推測される。なお、小角X線散乱測定においてポロド則に従って換算平均孔径を算出する方法は、実施例の項目において詳述される。

10

【0038】

一般的な多孔質体の孔計測では、ガス吸着法(1~100nm)、水銀圧入法(1~100μm)などが知られている。第二実施形態で使用されるようなセパレータは、メソ~マクロが共存した構造を有しており、ガス吸着法では測定できないことが考えられる。一方、水銀圧入法は、第二実施形態で使用されるようなポリエチレン製微多孔膜の測定範囲に適応しているが、測定時に比較的高い圧力を膜に掛けるため、ポリエチレン製微多孔膜が潰れてしまい、構造が破壊されるため、測定できないことが考えられる。さらに、ガス吸着法及び水銀圧入法の他に、透空気率又は透水率を計測することにより、有管モデルに従った孔径及び曲路率を算出する方法(貫通細孔径分布測定)が挙げられるが、第二実施形態で使用されるようなセパレータは、非常に複雑な多孔質構造を有しているため、正確に描写できる工学的なモデルはない。第二実施形態では、前記X線構造解析を用いることで、非破壊的で正確にポリエチレン製微多孔膜の多孔質構造を統計的に計測でき、電池サイクル性能又は安全性評価性能へ関係付けることができる。

20

【0039】

ポリオレフィン製微多孔膜は、蓄電デバイス用セパレータに使用可能なほど高い品質と強度の観点から、下記式6:

30

$$10\mu\text{m換算透過係数}(J) = \text{透気度}(Pe) \div \text{気孔率}(Po) \cdots (\text{式6})$$

で表される膜厚10μm当たりの換算透過係数が、好ましくは0.5~14、より好ましくは0.7~13.8である。

【0040】

ポリオレフィン製微多孔膜の特性を以下に説明する。これらの特性は、蓄電デバイス用セパレータとしてのポリオレフィン製微多孔膜が平膜の場合であるが、蓄電デバイス用セパレータが積層膜の形態である場合には積層膜から微多孔膜以外の層を除いてから測定されることができる。

40

【0041】

ポリオレフィン製微多孔膜の気孔率は、好ましくは20%以上であり、より好ましくは30%以上であり、さらに好ましくは31%以上である。微多孔膜の気孔率が20%以上であることにより、リチウムイオンの急速な移動に対する追従性がより向上する傾向にある。一方、微多孔膜の気孔率は、好ましくは90%以下、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは50%以下である。微多孔膜の気孔率が90%以下であることにより、膜強度がより向上し、自己放電がより抑制される傾向にある。微多孔膜の気孔率は、実施例に記載の方法により測定することができる。

【0042】

ポリオレフィン製微多孔膜の透気度は、100cm³当たり、好ましくは1秒以上であ

50

り、より好ましくは50秒以上であり、さらに好ましくは55秒以上、よりさらに好ましくは60秒以上、100秒以上、120秒以上、140秒以上又は150秒以上である。微多孔膜の透気度が1秒以上であることにより、膜厚と気孔率と平均孔径のバランスがより向上する傾向にある。また、微多孔膜の透気度は、好ましくは400秒以下であり、より好ましくは320秒以下であり、さらに好ましくは310秒以下、300秒以下、280秒以下又は270秒以下である。微多孔膜の透気度が400秒以下であることにより、イオン透過性がより向上する傾向にある。微多孔膜の透気度は、実施例に記載の方法により測定することができる。

【0043】

ポリオレフィン製微多孔膜の引張強度は、MD及びTD（MDと直交する方向、膜幅方向）の両方向において、それぞれ、好ましくは1000kgf/cm²以上であり、より好ましくは1050kgf/cm²以上であり、さらに好ましくは1100kgf/cm²以上である。引張強度が1000kgf/cm²以上であることにより、スリット又は蓄電デバイス捲回時での破断がより抑制されるか、蓄電デバイス内の異物等による短絡がより抑制される傾向にある。一方、微多孔膜の引張強度は、好ましくは5000kgf/cm²以下であり、より好ましくは4500kgf/cm²以下であり、さらに好ましくは4000kgf/cm²以下である。微多孔膜の引張強度が5000kgf/cm²以下であることにより、加熱試験時に微多孔膜が早期に緩和して収縮力が弱まり、結果として安全性が高まる傾向にある。

10

【0044】

ポリオレフィン製微多孔膜の膜厚は、好ましくは1.0μm以上であり、より好ましくは2.0μm以上であり、さらに好ましくは3.0μm以上、4.0μm以上、又は4.5μm以上であり、よりさらに好ましくは5.0μm以上である。微多孔膜の膜厚が1.0μm以上であることにより、膜強度がより向上する傾向にある。また、微多孔膜の膜厚は、好ましくは500μm以下であり、より好ましくは100μm以下であり、さらに好ましくは80μm以下、22μm以下又は19μm以下である。微多孔膜の膜厚が500μm以下であることにより、イオン透過性がより向上する傾向にある。微多孔膜の膜厚は実施例に記載の方法により測定することができる。

20

【0045】

ポリオレフィン製微多孔膜が近年の比較的高容量のリチウムイオン二次電池に使用されるセパレータである場合、微多孔膜の膜厚は、好ましくは25μm以下であり、より好ましくは22μm以下又は20μm以下であり、さらに好ましくは18μm以下であり、特に好ましくは16μm以下、14.0μm以下、又は12.0μm以下である。この場合、微多孔膜の膜厚が25μm以下であることにより、透過性がより向上する傾向にある。この場合、微多孔膜の膜厚の下限値は、1.0μm以上、3.0μm以上、4.0μm以上、又は5.0μm以上でよい。

30

【0046】

ポリオレフィン製微多孔膜は、所望により、UHMWPE以外のポリエチレン、ポリエチレン以外のポリオレフィン、ポリオレフィン以外の樹脂、各種の添加剤などを含んでよい。

40

【0047】

<超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）>

超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）とは、粘度平均分子量（M_v）が300,000～9,700,000であり、かつ数平均分子量（M_n）に対する重量平均分子量（M_w）の比として表される分散度（M_w/M_n）が3～15であるポリエチレンをいう。

【0048】

UHMWPEの粘度平均分子量（M_v）は、好ましくは320,000～9,000,000であり、より好ましくは、350,000～8,500,000である。UHMWPEの分散度は、好ましくは3～15、4～14又は4～13である。

【0049】

50

粘度平均分子量 (M_v) は分子量によらず、精度、再現性よく測定できることに對して、GPC 測定で求められる数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) およびその比として表される分散度 (M_w / M_n) については分子量が 100 万以上の領域ではカラム排除体積限界であるため、正確に測定できない。一方、分子量が 100 万以下の領域では非常に精度、再現性よく測定でき、数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) およびその比として表される分散度 (M_w / M_n) を算出できる。また、分子量が 100 万以下の領域での検証実験により、同一種のポリエチレン重合触媒を用いた場合には、数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) が変化しても、分散度 (M_w / M_n) は変化しないことが実験的に明らかになっている。そのため、本発明では、分子量が 100 万以上の UHMWPE に関しては数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は正確な測定が不可能であるのに対して、その比として表される分散度 (M_w / M_n) は同一種ポリエチレン重合触媒を使用することで重合した 100 万以下の領域で算出した値を用いて検討を進めた。

10

20

30

40

50

【0050】

第一及び第二実施形態では、単一種又は複数種の UHMWPE を使用してよい。UHMWPE は、ポリオレフィン製微多孔膜の高強度の観点から、好ましくはポリ(エチレン及び/又はプロピレン-co-オレフィン)であり、より好ましくは、ポリ(エチレン-co-プロピレン)、ポリ(エチレン-co-ブテン)及びポリ(エチレン-co-プロピレン-co-ブテン)から成る群から選択される少なくとも 1 つである。同様の観点から、UHMWPE は、好ましくは、エチレン由来の構成単位を 98.5 モル%以上 100 モル%以下で含み、より好ましくは、エチレン以外の - オレフィンに由来する構成単位を 0.0 モル%超 1.5 モル%以下で含む。

【0051】

UHMWPE の質量割合は、高強度の観点から、ポリオレフィン製微多孔膜の全粉体原料の合計質量に対して、好ましくは 5 質量% ~ 70 質量%、より好ましくは 7 質量% ~ 68 質量%である。

【0052】

< UHMWPE 以外のポリエチレン >

UHMWPE 以外のポリエチレンとしては、例えば、高密度ポリエチレン (HDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、高圧法低密度ポリエチレン、又はこれらの混合物等が挙げられる。また、メタロセン触媒を利用して得られた分子量分布の狭いポリエチレン、多段重合により得られた HDPE を使用してよい。これらのポリエチレンは、単数又は複数で使用されることができ、UHMWPE を含むポリオレフィン製微多孔膜の残分を構成することができる。

【0053】

< ポリエチレン以外のポリオレフィン >

ポリエチレン以外のポリオレフィンとしては、例えば、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルペンテン、シラングラフト変性ポリオレフィン等が挙げられる。これらのポリオレフィン、単数又は複数で使用されることができ、UHMWPE を含むポリオレフィン製微多孔膜の残分を構成することができる。

【0054】

< ポリオレフィン以外の樹脂 >

ポリオレフィン以外の樹脂としては、例えば、ポリフェニレンエーテル等のエンブラ樹脂；ナイロン 6、ナイロン 6-12、アラミド樹脂等のポリアミド樹脂；ポリイミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブテンテレフタレート (PBT) 等のポリエステル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；エチレンとビニルアルコールの共重合体、 $C_2 \sim C_{12}$ の - オレフィンと一酸化炭素の共重合体及びその水添物；スチレン系重合体の水添物；スチレンと - オレフィンとの共重合体及びその水添物；スチレンと脂肪族モノ不飽和脂肪酸との共重合体；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート及び/又は

それらの誘導体の重合体；スチレンと共役ジエン系不飽和単量体との共重合体及びこれらの水添物から選択される熱可塑性樹脂；ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリケトン等が挙げられる。これらの樹脂は、単数又は複数で使用されることができ、UHMWPEを含むポリオレフィン製微多孔膜の残分を構成することができる。

【0055】

< 添加剤 >

ポリオレフィン製微多孔膜は、所望により、UHMWPEに加えて、脱水縮合触媒、ステアリン酸カルシウム又は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、着色顔料等の公知の添加剤を含んでよい。

【0056】

< ポリオレフィン製微多孔膜の製造方法 >

ポリオレフィン製微多孔膜が上記で説明された結晶構造を有する限り、本技術分野で知られる任意の方法によりポリオレフィン製微多孔膜を製造してよい。例えば、ポリオレフィン製膜は、ポリオレフィン樹脂の溶融押出、その後の延伸等により形成され、その多孔化は、湿式法により行われることができる。

湿式法としては、例えば、ポリオレフィンに、可塑剤などの孔形成材を添加し、分散させ、成形した後に、孔形成材を溶媒などにより抽出して孔を形成し、必要に応じて抽出前後に延伸加工を行う方法などがある。

【0057】

ポリオレフィン製微多孔膜のXRDにおいて測定されるポリエチレン結晶化度を80～99%の範囲内に、かつポリエチレン結晶子サイズを14.2～40.0nmの範囲内に制御するための手段の一例は、ポリオレフィン製微多孔膜のための原料中の樹脂組成を調整すること、流動パラフィンなどの液状可塑剤とUHMWPEの混合スラリーを用いて押出、混練及び成形を行って成形物を湿式法により多孔化すること等である。

【0058】

第三実施形態に係るポリオレフィン製微多孔膜の製造方法は、以下の工程：

(1) 20～70の温度、100秒⁻¹～400,000秒⁻¹のせん断速度及び1.0秒～60秒の滞留時間の条件下で連続混合機を用いて、ポリエチレン(PE)を含むポリオレフィンパウダーと可塑剤とを混合して、混合スラリーを製造する混合スラリー製造工程；

(2) 前記混合スラリーを二軸押出機に投入し、押出して、樹脂組成物を製造する押出工程；

(3) 前記樹脂組成物をシート状に押出し、冷却固化させてシート状成形体に加工する工程；

(4) 前記シート状成形体を20倍以上200倍以下の面倍率で二軸延伸して、延伸物を形成する工程；

(5) 前記延伸物から前記可塑剤を抽出して、多孔体を形成する工程；並びに

(6) 前記多孔体の融点以下の温度で前記多孔体の熱処理を行って、前記多孔体を延伸する工程；

を含む。

【0059】

理論に拘束されることを望まないが、(1)混合スラリー製造工程により得られたPEと可塑剤の混合スラリーを、(2)押出工程、(3)シート加工工程、(4)延伸工程、(5)抽出工程及び(6)熱処理工程に供することによって、(2)押出工程では過度なせん断力を掛けなくても均一な樹脂組成物を得られるので、PEを含む微多孔膜について、未溶融ゲルの発生又は分子量の低下を抑制し、かつリチウムイオン二次電池用セパレータに利用した際に高品質及び高強度を達成することができる。

【0060】

また、理論に拘束されることを望まないが、第三実施形態では、前記工程(2)において押出機へ均一にPEおよび可塑剤をフィードすることで、均一な混練が実現できるため

10

20

30

40

50

、工程（１）によりＰＥ含有ポリオレフィンパウダーの均一分散が確保され、従来のように溶融混練時に高いせん断力でポリマー鎖を切断し、ＰＥの高次構造を損なうことなく、得られたポリオレフィン製微多孔膜の結晶性を高めて応力集中点を拡散させることが考えられる。

【００６１】

さらに、第三実施形態ではＰＥ含有ポリオレフィンパウダーと可塑剤の均一な混合スラリーを押出工程に供することができるので、樹脂粉体及び液体を個別に押出機に供給してから均一分散することに比べて、ハンドリング性に優れることがある。

【００６２】

第三実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜の製造方法の各工程について以下に説明する。特に言及しない場合、各工程について既知の条件又は方法を採用することができる。

【００６３】

〔（１）混合スラリー製造工程〕

工程（１）では、連続混合機において、 $20 \sim 70$ の温度、 $100 \text{ 秒}^{-1} \sim 400$ 、 000 秒^{-1} のせん断速度及び $1.0 \text{ 秒} \sim 60 \text{ 秒}$ の滞留時間の条件下で、ポリエチレン（ＰＥ）含有ポリオレフィンパウダーと可塑剤とを混合して、混合スラリーを得る。工程（１）では、得られるポリオレフィン製微多孔膜の品質及び強度を高めるという観点から、ＰＥ原料として超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭＷＰＥ）を使用することが好ましい。

【００６４】

原料のＵＨＭＷＰＥ粉体は、可塑剤との共存条件下では、系内の発熱又は外部からの加熱により、ＵＨＭＷＰＥの結晶・非結晶部の割合が変化するとともに、全体の運動性が徐々に増加するため、可塑剤が、ＵＨＭＷＰＥ粉体の非結晶部、又は結晶と非結晶部の間の中間層部へ浸漬することができるようになる。この段階では、樹脂パウダーの融解もしくは溶解が発生せず、この現象を可塑剤の膨潤と呼ぶ。押出工程（２）において押出機へ投入する前に、工程（１）においてＵＨＭＷＰＥ粉体を所定の水準で膨潤させることによって、押出工程（２）ではＵＨＭＷＰＥに過剰なせん断を加えることなく、均一な溶解樹脂物組成を得ることができる。また、混合スラリー製造工程（１）を含まない従来法では、ＵＨＭＷＰＥ粉体を押出機へフィードする際に、ＵＨＭＷＰＥ粉体表面の融解もしくは溶解が進行することで、押出機内部での膨潤が抑制され、未溶融物又はゲルの発生を著しく誘発させる。

【００６５】

なお、ＵＨＭＷＰＥ粉体の圧着樹脂物の固体粘弾性測定より、貯蔵弾性率（ E' ）が $0 \sim 120$ においてブロードなピークを示し、これは結晶緩和と呼ばれており、結晶粒界の滑り（ γ_1 ）又は結晶そのものが弾性率的になる変化（ γ_2 ）[対応する温度 T は、 $T_2 > T_1$ である]と対応している。なお、ＵＨＭＷＰＥ粉体は、分子量、分子量分布又は密度などで変動又は違いがあるが、一般に、それらの全てについて、 T_2 は 100 程度と知られており、貯蔵弾性率（ E' ）から 60 付近に大きなピーク、 γ_1 が観測される。約 70 以上 100 付近までに γ_2 の緩和が観測される。このことから、ＵＨＭＷＰＥ粉体を溶融させずに最大限に膨潤させるためには、 $70 \sim 100$ での結晶そのものが弾性率的になる変化を与えずに、結晶粒界の滑り状態を選択的に作り、非結晶部、又は結晶と非結晶部の間の中間層部への可塑剤の膨潤を促進できる。また、 70 以上の温度では、結晶が徐々に融解し、膨潤が阻害される。

【００６６】

以上のことから、連続混合機の設定温度の下限は、ＰＥ粉体を最大限に膨潤する目的の観点から、 20 以上であり、好ましくは 25 以上、より好ましくは 30 以上であり、その上限は、混合時にＵＨＭＷＰＥの溶解を抑制してスラリーを得るという観点から、 70 以下であり、好ましくは 68 以下、より好ましくは、 67 以下、 66 以下又は 65 以下である。

連続混合機のせん断速度は、ＰＥ含有ポリオレフィンパウダーが均一に可塑剤と接触させ、分散体を得るという観点から、 $100 \text{ 秒}^{-1} \sim 400$ 、 000 秒^{-1} であり、好まし

10

20

30

40

50

くは $120 \text{ 秒}^{-1} \sim 398,000 \text{ 秒}^{-1}$ 、より好ましくは $1,000 \text{ 秒}^{-1} \sim 100,000 \text{ 秒}^{-1}$ である。

連続混合機の滞留時間は、可塑剤中の PE の分散を確保するという観点から、 $1.0 \text{ 秒} \sim 60 \text{ 秒}$ であり、好ましくは $2.0 \text{ 秒} \sim 58 \text{ 秒}$ 、より好ましくは $2.0 \text{ 秒} \sim 56 \text{ 秒}$ である。

【0067】

第三実施形態で使用される超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) は、第一又は第二実施形態について上記で説明された UHMWPE でよい。

【0068】

第三実施形態では、単一種又は複数種の UHMWPE を使用してよい。UHMWPE は、ポリオレフィン製微多孔膜の高強度の観点から、好ましくはポリ (エチレン及び / 又はプロピレン - co - オレフィン) であり、より好ましくは、ポリ (エチレン - co - プロピレン)、ポリ (エチレン - co - ブテン) 及びポリ (エチレン - co - プロピレン - co - ブテン) から成る群から選択される少なくとも 1 つである。同様の観点から、UHMWPE は、好ましくは、エチレン由来の構成単位を $98.5 \text{ モル} \%$ 以上 $100 \text{ モル} \%$ 以下で含み、より好ましくは、エチレン以外の - オレフィンに由来する構成単位を $0.0 \text{ モル} \% \sim 1.5 \text{ モル} \%$ 以下で含む。

【0069】

混合スラリー中のポリオレフィンパウダーの含有率は、混合スラリーの質量を基準として、得られるポリオレフィン微多孔膜の強度の観点から、好ましくは $0 \text{ 質量} \%$ を超え、より好ましくは $1 \text{ 質量} \%$ 以上、さらに好ましくは $2 \text{ 質量} \%$ 以上又は $4 \text{ 質量} \%$ 以上であり、この含有率は、ポリオレフィンパウダーの未溶融ゲルの発生を抑制するという観点から、好ましくは $50 \text{ 質量} \%$ 以下、より好ましくは $40 \text{ 質量} \%$ 以下、さらに好ましくは $30 \text{ 質量} \%$ 以下又は $20 \text{ 質量} \%$ 以下である。

【0070】

ポリオレフィンパウダー中の PE 又は UHMWPE の含有率は、ポリオレフィンパウダーの質量を基準として、得られるポリオレフィン微多孔膜の強度の観点から、好ましくは $2 \text{ 質量} \%$ 以上、より好ましくは $4 \text{ 質量} \%$ 以上であり、この含有率は、PE 又は UHMWPE の未溶融ゲルの発生を抑制するという観点から、好ましくは $90 \text{ 質量} \%$ 以下、より好ましくは $88 \text{ 質量} \%$ 以下である。

【0071】

工程 (1) で使用される可塑剤は、 $20 \sim 70$ の温度で液状であり、かつ PE の分散性に優れる限り、既知の材料であることができる。工程 (1) で使用される可塑剤は、(5) 抽出工程も考慮すると、ポリオレフィンの融点以上において均一溶液を形成し得る不揮発性溶媒が好ましい。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、デカン、デカリン等の炭化水素類；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、ステアシルアルコール等の高級アルコール等が挙げられる。中でも、流動パラフィンは、ポリエチレン又は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難く、均一な延伸が実施し易くなる傾向にあるため好ましい。

【0072】

混合スラリーは、所望により、UHMWPE 以外のポリエチレン、ポリエチレン以外のポリオレフィン、ポリオレフィン以外の樹脂、各種の添加剤などを含んでよい。また、ポリオレフィンパウダーは、所望により、UHMWPE 以外のポリエチレン、及び / 又はポリエチレン以外のポリオレフィンを含んでよい。

【0073】

UHMWPE 以外のポリエチレンとしては、例えば、高密度ポリエチレン (HDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、高圧法低密度ポリエチレン、又はこれらの混合物等が挙げられる。また、メタロセン触媒を利用して得られた分子量分布の狭いポリエチレン、多段重合により得られた HDPE を使用してよい。これらのポリエチレンは、単

10

20

30

40

50

数又は複数で使用されることができ、UHMWPEを含むポリオレフィン製微多孔膜の残分を構成することができる。

【0074】

ポリエチレン以外のポリオレフィンとしては、例えば、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルペンテン、シラングラフト変性ポリオレフィン等が挙げられる。これらのポリオレフィンは、単数又は複数で使用されることができ、UHMWPEを含むポリオレフィン製微多孔膜の残分を構成することができる。

【0075】

ポリオレフィン以外の樹脂としては、例えば、ポリフェニレンエーテル等のエンブラ樹脂；ナイロン6、ナイロン6-12、アラミド樹脂等のポリアミド樹脂；ポリイミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブテンテレフタレート（PBT）等のポリエステル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；エチレンとビニルアルコールの共重合体、 $C_2 \sim C_{12}$ の α -オレフィンと一酸化炭素の共重合体及びその水添物；スチレン系重合体の水添物；スチレンと α -オレフィンとの共重合体及びその水添物；スチレンと脂肪族モノ不飽和脂肪酸との共重合体；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリレート及び／又はそれらの誘導体の重合体；スチレンと共役ジエン系不飽和単量体との共重合体及びこれらの水添物から選択される熱可塑性樹脂；ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリケトン等が挙げられる。これらの樹脂は、単数又は複数で使用されることができ、UHMWPEを含むポリオレフィン製微多孔膜の残分を構成することができる。

10

20

【0076】

混合スラリーは、公知の添加剤、例えば、脱水縮合触媒、ステアリン酸カルシウム又は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、着色顔料等を含んでよい。

【0077】

〔（２）押出工程〕

工程（２）では、混合スラリーを二軸押出機に投入し、押出して、樹脂組成物を得る。

【0078】

工程（２）では、混合スラリーを25～80の温度で二軸押出機へフィードして、樹脂組成物を製造することが好ましい。混合スラリーの適切な粘度を確保しながら、ポリオレフィンパウダーに含まれるPEの分子量の低下を起こさない程度にポリマー鎖の絡み合いを確保するという観点から、フィード温度を25～80の範囲内に調整することが好ましい。同様の観点から、フィード温度は、より好ましくは30～76、さらに好ましくは30～70である。

30

【0079】

第三実施形態では、（１）混合スラリー製造工程によりPEの均一分散が確保されるため、（２）押出工程は、フィード温度及び押出温度を上記で説明された範囲内に制御するならば、二軸押出機の種類、二軸押出機へのスラリーの供給、押出時間、押出速度、せん断速度、せん断力などの条件により限定されるものではない。

40

【0080】

二軸押出機において、樹脂組成物における未溶融ゲルの発生又は分子量の低下を抑制するという観点から、PE含有ポリオレフィンパウダーの膨潤、溶融及び／又は混練を行うことが好ましい。溶融混練方法としては、例えば、混合スラリーを二軸押出機に投入することで、PE含有ポリオレフィンパウダーなどの樹脂成分を加熱溶融させ、かつ可塑剤と混練する方法が挙げられる。

【0081】

混合スラリーの押出時に、所望により、UHMWPE以外のポリエチレン、ポリエチレン以外のポリオレフィン、ポリオレフィン以外の樹脂、各種の添加剤などを二軸押出機に供給してよい。（１）混合スラリー製造工程について説明されたUHMWPE以外のポリエチレン、ポリエチレン以外のポリオレフィン、ポリオレフィン以外の樹脂及び添加剤を

50

、(2)押出工程において二軸押出機に投入することができる。

【0082】

[(3)シート加工工程]

(3)シート加工工程では、工程(2)で得られた樹脂組成物をシート状に押出し、冷却固化させて、シート状成形体を形成する。樹脂組成物は、UHMWPEを含むポリオレフィン樹脂、可塑剤等を含んでよい。

【0083】

シート状成形体中のポリオレフィン樹脂の割合は、シート成形性の観点から、シート状成形体の質量を基準として、好ましくは10質量%~80質量%、より好ましくは20質量%~60質量%、最も好ましくは30質量%~50質量%である。

10

【0084】

シート状成形体を製造する方法としては、例えば、工程(2)で得られた樹脂組成物を、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、可塑剤等が挙げられる。これらの中でも、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、押出した樹脂組成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ことも、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好ましい。樹脂組成物をTダイからシート状に押出す際のダイリップ間隔は200 μ m以上3,000 μ m以下であることが好ましく、500 μ m以上2,500 μ m以下であることがより好ましい。ダイリップ間隔が200 μ m以上であると、メヤ二等が低減され、スジ又は欠点などの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3,000 μ m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。

20

【0085】

また、工程(3)中に、押し出されたシート状成形体を圧延してもよい。

【0086】

[(4)延伸工程]

工程(4)では、工程(3)で得られたシート状成形体を20倍以上200倍以下の面倍率で二軸延伸して、延伸物を得る。

30

【0087】

延伸処理としては、幅方向の膜厚分布と透気度分布を小さくできるという観点から、一軸延伸よりも二軸延伸が好ましい。シートを二軸方向に同時に延伸することでシート状成形体が製膜工程の中で冷却・加熱を繰り返す回数が減り、幅方向の分布が良くなる。二軸延伸方法としては、例えば、同時二軸延伸、逐次二軸延伸、多段延伸、多数回延伸等の方法を挙げることができる。突刺強度の向上及び延伸の均一性の観点からは、同時二軸延伸が好ましく、また、面配向の制御容易性の観点からは、逐次二軸延伸が好ましい。

【0088】

本明細書では、同時二軸延伸とは、MD(微多孔膜連続成形の機械方向)の延伸とTD(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及びTDの延伸が独立して施される延伸方法をいい、MD又はTDに延伸が為されているときは、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。

40

【0089】

延伸倍率は、面倍率で20倍以上200倍以下の範囲内であり、25倍以上170倍以下の範囲であることが好ましく、30倍以上150倍以下がより好ましい。各軸方向の延伸倍率は、MDに2倍以上15倍以下、TDに2倍以上15倍以下の範囲であることが好ましく、MDに3倍以上12倍以下、TDに3倍以上12倍以下の範囲であることがより好ましく、MDに5倍以上10倍以下、TDに5倍以上10倍以下の範囲であることがさらに好ましい。総面積倍率が20倍以上であると、得られる微多孔膜に十分な強度を付与

50

できる傾向にあり、一方、総面積倍率が200倍以下であると、工程(4)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。

【0090】

延伸温度は、ポリオレフィン樹脂の溶融性及び製膜性の観点から、好ましくは90 ~ 150、より好ましくは100 ~ 140、さらに好ましくは110 ~ 130である。

【0091】

[(5) 抽出工程]

工程(5)では、工程(4)で得られた延伸物から可塑剤を抽出除去して多孔体を得る。可塑剤の抽出方法としては、例えば、抽出溶剤に延伸物を浸漬して可塑剤を抽出して、乾燥させる方法が挙げられる。抽出方法は、バッチ式と連続式のいずれであってもよい。多孔体の収縮を抑えるために、浸漬及び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、多孔体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。

なお、(5)抽出工程の後に、蒸留等の操作により可塑剤を回収して再利用してよい。

【0092】

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あり、可塑剤に対して良溶媒であり、かつ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。

【0093】

[(6) 熱処理工程]

工程(6)では、多孔体に対して、収縮の抑制、熱固定などを目的として、多孔体の融点以下の温度で熱処理を行い、多孔体を延伸させ、微多孔膜を得る。

【0094】

多孔体には、収縮を抑制する観点から熱固定を目的として熱処理を施す。熱処理の方法としては、物性の調整を目的として、所定の雰囲気、所定の温度及び所定の延伸倍率で行う延伸操作、並びに/又は、延伸応力低減を目的として、所定の雰囲気、所定の温度及び所定の緩和率で行う緩和操作が挙げられる。延伸操作を行った後に緩和操作を行ってよい。これらの熱処理は、テンター又はロール延伸機を用いて行うことができる。

【0095】

延伸操作は、微多孔膜の強度及び気孔率を高めるという観点から、膜のMD及び/又はTDに1.1倍以上であることが好ましく、より好ましくは1.2倍以上の延伸を行う。

また、緩和操作は、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、緩和操作後の膜の寸法を緩和操作前の膜の寸法で除した値のことである。なお、MDとTDの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。緩和率は膜品質の観点から0.5以上であることが好ましい。緩和操作は、MDとTDの両方向で、又はMDとTDの片方だけで行ってよい。

【0096】

延伸又は緩和操作などを含む熱処理の温度は、ポリオレフィン樹脂の融点(以下、「 T_m 」ともいう。)の観点から、100 ~ 170の範囲内であることが好ましい。延伸及び緩和操作の温度が上記範囲であると、熱収縮率の低減と気孔率とのバランスの観点から好ましい。熱処理温度の下限は、より好ましくは110以上、さらに好ましくは120以上、よりさらに好ましくは125以上であり、その上限は、より好ましくは16

10

20

30

40

50

0 以下、さらに好ましくは 150 以下、よりさらに好ましくは 140 以下である。

【0097】

工程(6)中又は工程(6)後に、微多孔膜に対して、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。なお、上記で説明された工程(4)、(5)及び(6)の順序を並べ替えたり、これらの工程を同時に行ったりしてよいが、製膜性の観点からは、二軸延伸機を用いて、工程(4)、(5)及び(6)の順序で、これらの工程を行うことが好ましい。

得られた微多孔膜は、取り扱い性及び保管安定性の観点から、巻取機により巻き取られ、ロールを形成したり、スリッターにより切断されたりすることができる。

【0098】

また、第三実施形態に係る方法を実施することによって、第二の実施形態に係るポリオレフィン製微多孔膜を製造することもできる。

【0099】

<蓄電デバイス用セパレータの製造方法>

第二又は第三実施形態に係るポリオレフィン製微多孔膜を用いて、第一実施形態に係る蓄電デバイス用セパレータを製造することができる。ポリオレフィン製微多孔膜を平膜として用いて単層セパレータを形成することができる。複数のポリオレフィン製微多孔膜を積層し、かつ/又はポリオレフィン製微多孔膜と他の膜/層とを積層して、セパレータ積層膜を形成することができる。ポリオレフィン製微多孔膜を塗料でコーティングすることによりセパレータのコーティング膜を形成することができる。

【0100】

<蓄電デバイス>

第一実施形態に係るセパレータ、又は第二若しくは第三実施形態に係るポリオレフィン製微多孔膜を含むセパレータは、蓄電デバイスにおいて使用されることができる。蓄電デバイスは、正極と、負極と、正負極間に配置されたセパレータと、電解液とを備える。蓄電デバイスとしては、具体的には、リチウム電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、ナトリウム二次電池、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウム二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カルシウム二次電池、カルシウムイオン二次電池、アルミニウム二次電池、アルミニウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、レドックスフロー電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、亜鉛空気電池などが挙げられる。これらの中でも、実用性の観点から、リチウム電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、又はリチウムイオンキャパシタが好ましく、リチウム電池又はリチウムイオン二次電池がより好ましい。

【0101】

<リチウムイオン二次電池>

リチウムイオン二次電池は、正極として、コバルト酸リチウム、リチウムコバルト複合酸化物等のリチウム遷移金属酸化物、負極として、グラファイト、黒鉛等の炭素材料、そして電解液としてLiPF₆等のリチウム塩を含む有機溶媒を使用した蓄電池である。リチウムイオン二次電池の充電・放電時に、イオン化したリチウムが電極間を往復する。また、電極間の接触を抑制しながら、イオン化したリチウムが電極間を比較的高速で移動する必要があるため、電極間にセパレータが配置される。

【実施例】

【0102】

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。なお、実施例又は比較例の物性値を以下の方法により測定した。

【0103】

<重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)>

Waters社製ALC/GPC150C型(商標)を用い、標準ポリスチレンを

10

20

30

40

50

以下の条件で測定して校正曲線を作成した。また、下記各ポリマーについても同様の条件でクロマトグラムを測定し、校正曲線に基づいて、下記方法により各ポリマーの重量平均分子量と数平均分子量を算出した。

カラム : 東ソー製 G M H₆ - H T (商標) 2 本 + G M H₆ - H T L (商標) 2 本
 移動相 : o - ジクロロベンゼン
 検出器 : 示差屈折計
 流速 : 1 . 0 m l / m i n
 カラム温度 : 1 4 0
 試料濃度 : 0 . 1 w t %

(ポリエチレンの重量平均分子量と数平均分子量)

10

得られた校正曲線における各分子量成分に 0 . 4 3 (ポリエチレンの Q ファクター / ポリスチレンの Q ファクター = 1 7 . 7 / 4 1 . 3) を乗じることによりポリエチレン換算の分子量分布曲線を得て、重量平均分子量と数平均分子量を算出した。

【 0 1 0 4 】

< 粘度平均分子量 (M_v) >

A S T M - D 4 0 2 0 に基づき、デカリン溶媒における 1 3 5 での極限粘度 [] を求めた。ポリエチレンの M_v を次式により算出した。

$$[] = 6 . 7 7 \times 1 0^{-4} M_v^{0 . 6 7}$$

ポリプロピレンの M_v を次式により算出した。

$$[] = 1 . 1 0 \times 1 0^{-4} M_v^{0 . 8 0}$$

20

【 0 1 0 5 】

< 融点 () >

示差走査熱量 (D S C) 測定装置「 D S C - 6 0 」 (島津製作所社製) を用いてポリオレフィン樹脂の融点を測定した。

【 0 1 0 6 】

< 各層の厚み (μ m) >

東洋精機製の微少測厚器 (タイプ K B N 、端子径 5 m m) を用いて、雰囲気温度 2 3 ± 2 で膜厚を測定した。なお、厚みを測定する際には微多孔膜を 1 0 枚重ねて測定し、その総厚みを 1 0 で割った値を 1 枚の厚みとする。

【 0 1 0 7 】

30

< 気孔率 (%) >

1 0 c m × 1 0 c m 角の試料を微多孔膜から切り取り、その体積 (c m³) と質量 (g) を求め、それらと密度 (g / c m³) より、次式を用いて気孔率を計算した。なお、混合組成物の密度は、用いた原料の各々の密度と混合比より計算して求められる値を用いた。

$$\text{気孔率 (\%)} = (\text{体積} - \text{質量} / \text{混合組成物の密度}) / \text{体積} \times 1 0 0$$

【 0 1 0 8 】

< 透気度 (s e c / 1 0 0 c m³) >

J I S P - 8 1 1 7 (2 0 0 9 年) に準拠し、東洋精器 (株) 製のガーレー式透気度計、G - B 2 (商標) により試料の透気度を測定した。

40

【 0 1 0 9 】

< (1 1 0) 結晶子サイズ、結晶化度 >

(測定)

リガク社製 X 線回折装置 U l t i m a - I V を用いて X R D 測定を行った。C u - K 線を試料に入射し、リガク社製検出器 D / t e x U l t r a により回折光を検出した。試料 - 検出器間距離 2 8 5 m m 、励起電圧 4 0 k V 及び電流 4 0 m A の条件下で K R D 測定を行った。光学系としては集中光学系を採用し、D S = 1 / 2 °、S S = 解放及び縦スリット = 1 0 m m というスリット条件下で測定を行った。

【 0 1 1 0 】

(解析)

50

得られたXRDプロファイルの $2\theta = 9.7^\circ$ から $2\theta = 29.0^\circ$ までの範囲を斜方晶(110)面回折ピークと斜方晶(200)面回折ピークと非晶ピークの3つに分離し、(110)面回折ピークの半値全幅より、シェラーの式(式1)に従って、結晶子サイズを算出した。(110)面回折ピークと(200)面回折ピークはvoigt関数で近似し、非晶ピークはgauss関数で近似した。なお、非晶ピークのピーク位置は、 $2\theta = 19.6^\circ$ 、半値全幅は 6.3° で固定し、結晶ピークのピーク位置と半値全幅は特に固定せずにピーク分離を行った。ピーク分離により算出された(110)面回折ピークの半値全幅より、シェラーの式(式1)に従って、結晶子サイズを算出した。

$$D(110) = K / (\cos \theta) \quad \text{式 1}$$

式1中の記号の説明

$D(110)$: 結晶子サイズ(nm)

K : 0.9 (定数)

λ : X線の波長(nm)

θ : $(\theta_1^2 - \theta_2^2)^{0.5}$

θ_1 : ピーク分離の結果算出された(hkl)ピークの半値全幅(rad)

θ_2 : 入射ビームの広がり半値全幅(rad)

θ : ブラッグ角

また、必要に応じて、この解析により得られた(110)面回折ピークの面積 $I(110)$ と(200)面回折ピークの面積 $I(200)$ を用いて、下記式に従って面積比率 R を算出した。

$$R = I(110) / \{I(110) + I(200)\}$$

また、結晶化度(X)は下記式により算出した。

$$X = \{I(110) + I(200)\} / \{I(110) + I(200) + I_{amr}\}$$

I_{amr} : 非晶ピークの面積

【0111】

<断面配向>

(測定)

リガク社製X線構造評価装置NANO-Viewerを用いて、透過法による広角X線散乱測定を行った。CuK α 線を試料に照射し、イメージングプレートにより散乱を検出した。試料-検出器間距離95.2mm、出力60kV及び45mAの条件下で広角X線散乱測定を行った。光学系にはポイントフォーカスを採用し、スリット径については、1st slit: 0.4mm 、及び2nd slit: 0.2mm の条件下で測定を行った。なお、試料は、試料面とX線入射方向とが 10.5° の角度を成すようにセットした。

【0112】

(解析)

試料面法線方向のうち、上流側を向いている方向を検出器面に射影した方向を方位角 $\phi = 0^\circ$ とし、検出器面上で時計回りに方位角 $\phi = -180^\circ$ から $\phi = 180^\circ$ まで定義する。続いて、イメージングプレートから得られたX線散乱パターンに対して検出器のバックグラウンド補正と空セル散乱補正を行った。その後、各方位角 ϕ における、ポリエチレンの(110)面回折ピークが存在する $19.5^\circ < 2\theta < 21.3^\circ$ の範囲の積算強度 $I(\phi)$ を方位角 ϕ に対して、方位角 $\phi - 45^\circ < \phi < 45^\circ$ の範囲でプロットする。 $I(\phi)$ は、断面において、分子鎖がフィルム面と平行方向に配向していた場合、 $\phi = 0^\circ$ を中心とする単一ピークとなる。この曲線を、式2で示すような定数とガウス関数の足し合わせでフィットし、フィッティング結果のガウス関数の半値全幅より、式3に従って、断面配向度 f を算出した。

$$I(\phi) = A + B * \exp(-((\phi - \phi_0)/w)^2) \quad \text{式 2}$$

式2中の記号の説明

$I(\phi)$: バックグラウンド補正、空セル散乱補正後のある方位角 ϕ における19.

10

20

30

40

50

5° < 2θ < 21.3° の範囲の積算強度

：方位角 (rad)

$$f = 1 - FWHM / 180 \quad \text{式 3}$$

式 3 中の記号の説明

f : 断面配向度

FWHM : フィッティング結果より得られたガウス関数の半値全幅 (°)

【0113】

< 孔径 >

(測定)

リガク社製 X 線構造評価装置 NANO - Viewer を用いて、透過法による小角 X 線散乱測定を行った。CuK α 線を試料に照射し、Dectris 社の半導体検出器 PILATUS により散乱を検出した。試料 - 検出器間距離 841.5 mm、出力 60 kV 及び 45 mA の条件下で測定を行った。光学系にはポイントフォーカスを採用し、スリット径については、1st slit : = 0.4 mm、2nd slit : = 0.2 mm、及び guard slit : = 0.8 mm の条件下で測定を行った。なお、試料は、試料面と X 線入射方向とが垂直になるようにセットした。

10

【0114】

(解析)

PILATUS から得られた X 線散乱パターンに対して検出器の絶対強度補正を行い、円環平均により SAXS プロフィール $I(q)$ を得た。得られた 1 次元プロフィール $I(q)$ の $0.33 \text{ nm}^{-1} < q < 1.04 \text{ nm}^{-1}$ の範囲を、式 4 に示す Porod 則によりフィッティングし、 1 nm^3 当たりの比表面積 S を得た。その後、膜の孔の形は全て球形であると仮定して、比表面積 S と気孔率 P より、式 5 により孔径 d を得た。

20

$$I(q) = 2e^2 S q^{-4} \quad \text{式 4}$$

式 4 中の記号の説明

$I(q)$: 絶対強度補正済みの SAXS プロフィール (e^2 / nm^3)

q : 散乱ベクトルの絶対値 (nm^{-1})

e : 空気と膜の電子密度差 (e / nm^3)

S : 1 nm^3 当たりの比表面積 (nm^2)

$$d = 3P / 50S \quad \text{式 5}$$

30

式 5 中の記号の説明

d : 孔径 (nm)

P : 気孔率 (%)

S : 1 nm^3 当たりの比表面積 (nm^2)

【0115】

< 突刺強度 (gf) >

ハンディー圧縮試験器「KES - G5」(カトーテック製、商標)を用いて、針先端の曲率半径 0.5 mm、突刺速度 2 mm / sec の条件で試料膜の突刺試験を行うことにより突刺強度を求めた。

40

【0116】

< 引張破断強度 (kgf / cm²) >

10 mm × 100 mm に切り出した試料膜と引張試験機とを用いて、ロードセル荷重 5 kgf 及びチャック間距離 50 mm の条件下で試料膜の引張強度を測定した。

【0117】

< セパレータ中樹脂凝集物の定量化 >

セパレータ中樹脂凝集物(ゲル含有物)は、後述される実施例と比較例の製膜工程を経て得られたセパレータを透過型光学顕微鏡で観察したときに、縦 100 μm × 横 100 μm 以上の面積を有し、かつ光が透過しない領域として定義されるものである。透過型光学顕微鏡による観察において、セパレータ面積 1000 m² 当たりの樹脂凝集物の個数を測定した。

50

【 0 1 1 8 】

< 分子量劣化の定量化 >

押出機に投入前の混合原料を一定量測り取り、上記項目<粘度平均分子量 (M_v) >に記載された粘度平均分子量測定方法を用いて、粘度 [] を測定し、これを [η_0] とする。また、製膜工程で得られた最終膜を同一定量で測り取り、粘度測定を行い、 [η_a] とする。下記式に従って、分子量劣化率 (%) を算出する。

$$\text{分子量劣化率 (\%)} = 100 \times [\quad \eta_a \quad] / [\quad \eta_0 \quad]$$

【 0 1 1 9 】

< 圧縮耐性試験 >

セパレータを2枚、10 cm × 10 cmに切り出し、重ね合わせ、上面視において対角線の交点を基準として8 cm × 8 cmの面積内の任意の9点で厚みを測定し、それらの平均値を算出し、次にその上下から2枚のPETフィルム (10 cm × 10 cm) でカバーして積層体を形成した。さらに、積層体を、その上下から厚み5 mmの2枚のゴムシート (10 cm × 10 cm) で挟み、TOYOSEIKI社製ミニテストプレス (品番 : MP - WCH) を用いて、加熱しながら圧力を掛けた。なお、PETフィルムとゴムシートは均一に全面に圧力を掛けるように使用し、かつ圧力センサーでその均一性を確認した。プレス機の上下ヒータ温度は70 であり、10 cm × 10 cmのサンプルに8 Mpaが均一に加えられるように、3分間保持した。加熱圧縮操作後に、2枚重ねたセパレータの厚みを、上面視において対角線の交点を基準として8 cm × 8 cmの面積内の任意の9点で測定し、それらの平均値を算出して、下記式に従って、圧縮操作前の厚みとの差分を厚み

減少率 (%) として定量化した。

$$\text{厚み減少率 (\%)} = ((\text{圧縮操作後厚み (} \mu\text{m}) - \text{圧縮操作前厚み (} \mu\text{m})) / \text{圧縮操作前厚み (} \mu\text{m})) \times 100$$

【 0 1 2 0 】

< 電池破壊安全性試験 >

電池破壊安全性試験は、4 . 5 Vまで充電した電池に鉄釘を20 mm / secの速度で打ち込み、貫通させて、内部短絡を起こす試験である。本試験は、内部短絡による電池の電圧低下の時間変化挙動および内部短絡による電池表面温度上昇挙動を測定することで、内部短絡時の現象を明らかにできる。また、内部短絡時にセパレータの不十分なシャットダウン機能や低温での破膜により、電池の急激な発熱が生じる場合があり、それに伴い、

【 0 1 2 1 】

(電池破壊安全性試験に用いられる電池の作製)

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%、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%、及び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 μm のアルミニウム箔の片面にダイコーターで塗布し、130 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、正極の活物質塗布量は250 g / m^2 、活物質嵩密度は3 . 00 g / cm^3 になるように調整した。

【 0 1 2 2 】

b . 負極の作製

負極活物質として人造グラファイト96 . 9質量%、及び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 μm の銅箔の片面にダイコーターで塗布し、120 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、負極の活物質塗布量は106 g / m^2 、活物質嵩密度は1 . 35 g / cm^3 になるように調整した。

【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

50

c．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 mol/L となるように溶解させて調製した。

【０１２４】

d．電池組立

セパレータを横（ＴＤ）方向 60 mm 、縦（ＭＤ）方向 1000 mm に切出し、セパレータに対して、九十九折し、正極と負極を交互にセパレータ間（正極１２枚、負極１３枚）に重ねる。なお、正極は $30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 、負極は $32 \text{ mm} \times 52 \text{ mm}$ の面積の物を使用した。この九十九折した積層体をラミ袋へ入れた後、上記 c．で得られた非水電解液を注入して密閉した。室温にて１日放置した後、 25°C 雰囲気下、 3 mA （ 0.5 C ）の電流値で電池電圧 4.2 V まで充電し、到達後 4.2 V を保持するようにして電流値を 3 mA から絞り始めるという方法で、合計６時間、電池作製後の最初の充電を行った。続いて、 3 mA （ 0.5 C ）の電流値で電池電圧 3.0 V まで放電した。

10

【０１２５】

（最大発熱速度）

得られた電池へ鉄釘を貫通させた後、電池表面温度は熱電対を用いて、 300 秒間に亘って測定した温度変化グラフから、 1 sec 当たりに昇温変化が最も大きかった時の速度を最大発熱速度と定めた。

【０１２６】

（電圧低下時間）

得られた電池へ鉄釘を貫通させた後、 4.5 V から 3 V までの電圧低下に要した時間を電圧低下時間（ 3 V 低下時間）として定めた。

20

【０１２７】

< サイクル特性評価およびその電池の作製方法 >

上記項目< 電池破壊安全性試験 > に用いられる電池の作製方法の a．～ c．と同じ方法に従って、ただし組立は下記 d．によりサイクル特性評価用電池を作製した。

得られた電池の充放電は、 60°C 雰囲気下で 100 サイクル実施した。充電は 6.0 mA （ 1.0 C ）の電流値で電池電圧 4.2 V まで充電し、到達後 4.2 V を保持するようにして電流値を 6.0 mA から絞り始めるという方法で、合計３時間充電した。放電は 6.0 mA （ 1.0 C ）の電流値で電池電圧 3.0 V まで放電した。 100 サイクル目の放電容量と１サイクル目の放電容量から、容量維持率を算出した。容量維持率が高い場合、良好なサイクル特性を有するものと評価した。

30

d．電池組立

セパレータを直径 18 mm 、正極及び負極を直径 16 mm の円形に切り出し、正極と負極の活物質面が対向するよう、正極、セパレータ、負極の順に重ね、蓋付きステンレス金属製容器に収納した。容器と蓋とは絶縁されており、容器は負極の銅箔と、蓋は正極のアルミニウム箔と接していた。この容器内に、上記項目「（７）電池破壊安全性試験」の c．において得られた非水電解液を注入して密閉した。室温にて１日放置した後、 25°C 雰囲気下、 3 mA （ 0.5 C ）の電流値で電池電圧 4.2 V まで充電し、到達後 4.2 V を保持するようにして電流値を 3 mA から絞り始めるという方法で、合計６時間、電池作製後の最初の充電を行った。続いて、 3 mA （ 0.5 C ）の電流値で電池電圧 3.0 V まで放電した。

40

【０１２８】

< 実験グループ I >

【０１２９】

< 製膜例 >

ホモポリマーの超高分子量ポリエチレン（ UHMWPE 、重量平均分子量および数平均分子量は測定不可、粘度平均分子量： 250 万） 35 質量％、ホモポリマーの高密度ポリエチレン（ HDPE 、重量平均分子量： 13 万、数平均分子量： 2 万、粘度平均分子量： 35 万） 60 質量％、ホモポリマーのポリプロピレン（ PP 、重量平均分子量： 40 万、

50

数平均分子量：3万、粘度平均分子量：35万)5質量%及び酸化防止剤としての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]を前記ポリオレフィン混合物の全量に対して1質量%を添加し、流動パラフィン(37.78における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)と連続混合機で混合又は分散して混合スラリーを得た(ただし、混合スラリー中のポリエチレンは35質量%となるように)。得られた混合スラリーをフィーダーで二軸押出機へ供給した。押出機内で混合スラリーを熔融混練し、押し出されるポリオレフィン組成物中に占める流動パラフィン量比が質量70%となるように(すなわち、ポリマー濃度が30質量%となるように)、フィーダー及びポンプを調整した。熔融混練条件は、設定温度230、スクリー回転数240rpm、及び吐出量18kg/hrであった。

10

続いて、熔融混練物を、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、原反膜厚1400 μm のゲルシートを得た。

次に、ゲルシートを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6.0倍(即ち、7 \times 6倍)、二軸延伸温度125とした。

次に、延伸後のゲルシートをメチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に充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、熱固定を行なうべくTDテンターに導き、熱固定温度125、延伸倍率1.8倍でHSを行い、その後、TD方向に0.5倍の緩和操作(即ち、HS緩和率が0.5倍)を行った。その後、得られた微多孔膜について、端部を裁断し幅1,100mm、長さ5,000mのマザーロールとして巻き取った。

20

【0130】

<実施例I-1~I-23、比較例I-1~I-12>

上記の製膜例に対して、表1~3に示されるように、原料中の樹脂組成、原料フィードの態様、XRD、WAXD及びSAXSプロファイルなどを変更して、微多孔膜を得た。得られた微多孔膜について、上記評価方法に従って各種の評価を行って、評価結果も表1~3に示した。

実施例I-1で得られたポリオレフィン製微多孔膜の(110)面については、X線回折(XRD)における回折角と回折強度の関係を図1に示す。

【0131】

30

【表 1】

		実施例 1									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原料 (質量部)	UHMWPE	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	その他の ポリオレフィン	60	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	PP	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	流動パラフィン	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
微多孔膜	原料フィード	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー
	PE 結晶化度 (%)	90	96	82	90	91	93	92	89	90	92
	PE 結晶子サイズ (nm)	29.1	14.3	39.8	20	19	20	19	20.3	18	18.6
	XRD 面積比率 $R=I(110)/[I(110)+I(200)]$	0.62	0.61	0.63	0.7	0.7	0.54	0.6	0.48	0.51	0.57
	WAXD 断面結晶配向度	0.89	0.9	0.91	0.75	0.81	0.97	1.0	0.87	0.87	0.89
	SAXS 平均換算孔径 (nm)	130	150	145	135	157	131	130	23	346	109
	比表面積 S (nm ²)	0.0189	0.0156	0.0157	0.0173	0.0153	0.0183	0.0175	0.1096	0.0071	0.0176
	膜厚 (μm)	5	11	12	5	5	6	5	10	7	12
	気孔率 (%)	41	39	38	39	40	40	38	42	41	32
	透気度 (sec/100cm ²)	150	320	280	250	130	145	200	270	198	198
電池	10 μm 換算透過係数 J	7.3	7.5	6.1	12.8	6.5	6	10.5	6.4	6.9	5.2
	突刺強度 (gf)	480	999	1091	460	451	533	521	894	643	452
	強度 MD 引張強度 (kgf/cm ²)	3500	3200	3250	3300	3700	3100	3250	3200	3300	3530
	TD 引張強度	3800	3700	3670	3150	3150	3500	3266	3600	3750	3300
	品質 ゲル含有物 (個/1000m ²)	2	3	5	15	3	2	20	1	4	2
	分子量子劣化率 (%)	98%	97%	99%	95%	99%	98%	92%	97%	95%	93%
圧縮耐性 破壊 安全性 サイクル特性	厚み減少率 (%)	1.3	1.3	1.2	39	38	1.6	29	45	36	1
	最大発熱速度 (°C/sec)	10	11	9	25	12	15	26	13	15	11
	電圧低下時間 (sec)	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
	容量維持率 (%)	99	98	98	85	90	97	80	95	96	98

【 0 1 3 2 】

10

20

30

40

【表 2】

原料 (質量部)		実施例I															
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23			
UH/MWPE	その他の ホ [※] ポリイソ	HDPE	35	35	35	35	1	4	7	68	71	92	35	35	35		
		PP	65	65	65	65	99	96	93	12	29	8	60	65	65		
	流動パラフィン		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0		
			70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70				
原料フィード [*]	XRD	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー	混合 スラリー		
		PE結晶化度 (%)	90	91	93	91	90	93	94	90	90	90	86	83	97		
		PE結晶子サイズ [*] (nm)	18	18.4	19	17.9	19	19.1	19.1	18.2	19	18.5	18.6	17.9	35.7		
	WAXD	面積比率 $R=I(110)/[I(110)+I(200)]$		0.55	0.65	0.63	0.67	0.55	0.56	0.54	0.65	0.67	0.54	0.53	0.61	0.65	
			断面結晶配向度	0.87	0.9	0.9	0.88	0.9	0.91	0.89	0.92	0.9	0.91	0.91	0.89	0.98	
		SAXS	平均換算孔径 (nm)	120	136	91	95	130	145	165	91	100	120	170	297	335	
	比表面積S (nm ²)		0.0425	0.0353	0.0211	0.0240	0.0162	0.0137	0.0138	0.0244	0.0210	0.0165	0.0134	0.0097	0.0075		
	微多孔膜		膜厚 (μm)	15	11	7	5	5	5	8	6	5	5	6	12	6	
			気孔率 (%)	85	80	32	38	35	33	38	37	35	33	38	48	42	
		透気度 (sec/100cm ³)		55	60	310	285	150	145	186	165	140	150	170	97	125	
10μm換算透過係数J			0.4	0.7	13.8	15	8.6	8.8	6.1	7.4	8	9.1	7.5	1.7	5		
強度		突刺強度 (gf)	450	810	680	750	350	320	710	523	300	350	492	433	320		
		MD引張強度 (kgf/cm ²)	3600	3100	3300	3800	2700	2500	3500	3800	2600	2500	3100	2507	2840		
		TD引張強度	3300	3310	3210	3200	2500	2650	3100	3600	2300	2450	3150	2900	3000		
品質		ゲル含有物 (個/1000m ²)	11	3	5	12	25	18	2	2	20	25	1	7	9		
		分子量劣化率 (%)	85%	95%	96%	88%	90%	88%	95%	97%	89%	90%	91%	83%	88%		
圧縮耐性		厚み減少率 (%)	23	3.4	1.5	2.8	3.1	3.3	2.6	3.5	3.6	4	3.8	16	4.9		
	最大発熱速度 (°C/sec)	21	16	3	22	35	25	18	21	25	40	15	17	14			
	安全性	>300	>300	>300	>300	290	>300	>300	>300	>300	268	>300	300	300			
	サイクル特性	容量維持率 (%)	88	97	98	78	78	85	90	96	86	70	89	72	74		

【0133】

10

20

30

40

【表 3】

		比較例 I											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
原料 (質量部)	UHMWPE	35	35	35	35	35	35	35	35	35	3	75	75
	その他の ポリオレフィン	65	65	65	65	65	65	65	65	65	97	25	0
	流動パラフィン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25
	原料フィード	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
微多孔膜	PE結晶化度 (%)	72	73	99.5	91	92	78	76	78	78	32	76	66
	PE結晶子サイズ (nm)	11	19	20	13.7	41	15.6	15.7	16.3	19.8	40.2	15.4	39.7
	XRD 面積比率 $R=I(110)/[I(110)+I(200)]$	0.72	0.92	0.65	0.63	0.62	0.6	0.53	0.47	0.54	0.62	0.56	0.51
	WAXD 断面結晶配向度	0.68	0.75	0.99	0.83	0.85	0.82	0.81	0.81	0.8	0.73	0.71	0.64
	SAXS 平均換算孔径 (nm)	405	56	61	18	363	306	23	347	14	470	113	320
	比表面積 S (nm ²)	0.0046	0.0396	0.0403	0.1433	0.0064	0.0157	0.0835	0.0145	0.1200	0.0040	0.0356	0.0043
	膜厚 (μm)	6.2	6	6.1	5.6	5.9	5	5.6	12	12.6	5.3	6.2	6.1
	気孔率 (%)	31	37	41	43	39	80	32	84	28	31	67	23
	透気度 (sec/100cm ³)	299	210	190	322	183	15	275	41	498	181	530	231
	10 μm換算透過係数 J	15.6	9.5	7.6	13.4	8	0.4	15.3	0.4	14.1	11	12.8	16.5
電池	強度 突刺強度 (gf)	176	190	195	222	130	170	253	400	610	120	146	162
	MD引張強度 (kgf/cm ²)	1110	1300	1200	1400	680	1200	1700	1300	1800	800	995	1100
	TD引張強度 (個/1000m ²)	850	1100	1250	1670	980	1320	1790	1300	1790	960	800	920
	品質 ゲル含有物 (%)	239	220	350	256	251	200	187	156	198	253	108	1200
	圧縮耐性 分子重量劣化率 (%)	39%	42%	40%	38%	40%	39%	42%	51%	48%	65%	32%	57%
	厚み減少率 (%)	51	48	5.5	46	44	40	39	41	43	45	43	45
	破壊 最大発熱速度 (°C/sec)	73	65	51	530	65	320	43	200	45	106	52	75
	安全性 電圧低下時間 (sec)	3	5	4	2	8	0.7	12	2	18	1	5	2
	サイクル特性 容量維持率 (%)	30	36	38	32	55	35	58	31	58	56	40	35

【0134】

<実験グループII>

【0135】

[実施例II-1]

連続混合機を用いて、表 4 に示されるパウダー（重量平均分子量および数平均分子量は測定不能、粘度平均分子量 450 の超高分子量ポリエチレン；UHMWPE、重量平均分子量 12.6 万、数平均分子量 2 万、粘度平均分子量 15 万の高密度ポリエチレン；その他の PE、重量平均分子量 40 万、数平均分子量 3 万、粘度平均分子量 35 万のホモポリプロピレン；PP）および流動パラフィン（37.78 における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$ ）をせん断速度 40,000 秒^{-1} 及び滞留時間 20 秒の条件下で混合して、温度が 65 に調整された混合スラリーを得た。なお、混合スラリー中にポリオレフィンパウダーが占める質量比が 35% となるように調合を行った。表中の略語「StCa」はステアリン酸カルシウムを意味する。

得られた混合スラリーを、ダイリップ間隔 1500 μm のマニホールド（Tダイ）を備える二軸押出機へ窒素雰囲気下 60 でフィーダーにより供給し、樹脂組成物を押し出した。このとき、押出機から押し出される樹脂組成物に占める流動パラフィン量比が質量 70%、樹脂組成物の温度が 220 となるように、押出中段部から流動パラフィンを注入して、調整した。続いて、押し出された樹脂組成物を、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、シート状成形体を得た。

次に、同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行い、延伸物を得た。設定延伸条件は、延伸面倍率 50 ~ 180 倍であり、延伸温度、加熱風量又は倍率を調整することで、気孔率、透気度、厚み又は突刺強度を調整した。なお、実施例 1 は二軸延伸温度 125 とした。

次に、延伸後のシート（延伸物）をジクロロメタンに十分に浸漬して、流動パラフィンを抽出除去し、その後、ジクロロメタンを乾燥除去して、多孔体を得た。

次に、多孔体の熱固定を行なうべく TD テンターに導き、128 で熱固定（HS）を行い、その後、TD 方向に 0.5 倍の緩和操作（即ち、HS 緩和率が 0.5 倍）を行った。その後、得られた微多孔膜について、上記で説明された評価を行った。評価結果を表 4 に示す。

【0136】

[実施例 II - 2 ~ II - 19、比較例 II - 1 ~ II - 8]

上記の実施例 II - 1 に対して、表 4 ~ 6 に示されるように、原料組成、プロセス条件などを変更し、ポリオレフィン製微多孔膜の調製を試みて、得られた膜の物性評価を行った。評価結果も表 4 ~ 6 に示す。

【0137】

10

20

30

【表 4】

		実施例 I I										
プロセス 条件	(1)混合スラリー製造工程の有無 (2)押出工程における樹脂フィード形態 ポリオレ フィン パウダー 原料 (質量部) UHMWPE その他のPE PP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
微多孔膜	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー
	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%
(1)混合スラリー 製造工程	添加剤	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa
	混合温度	65	22	67	65	65	65	65	65	65	65	65
	せん断速度	40,000	40000	40000	120	398,000	40000	40000	40000	40000	40000	40000
	滞留時間	20	20	20	20	20	2	56	20	20	20	20
	フィード温度	60	60	60	60	60	60	60	20	22	56	83
(2)押出工程	押出温度	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
(3)シート加工工程	ダイリッップ間隔	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
(4)延伸工程	同時/逐次二軸延伸	同時	同時	同時	同時	同時	同時	同時	同時	同時	同時	同時
(5)抽出工程	延伸面倍率	50-180	50-180	50-180	50-180	50-180	50-180	50-180	50-180	50-180	50-180	50-180
	抽出溶剤	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン
	熱処理温度	128	128	128	128	128	128	128	128	128	128	128
	膜厚	6.2	6.1	6	6.1	6.1	6.2	6.2	6.3	6.1	6.2	6.2
	気孔率	36	36	36	36	37	38	36	38	35	35	33
強度	透気度	152	151	150	152	153	150	152	152	151	153	152
	10μm換算透過係数J	6.81	6.88	6.94	6.92	6.78	6.37	6.81	6.35	7.07	7.05	7.43
	突刺強度	410	403	390	384	378	378	378	145	372	372	190
	引張強度	3300	3300	3200	3250	3250	3300	3300	1200	3250	3300	1550
	ゲル含有物	2	2	2	5	3	3	4	2300	5	5	360
品質	分子量劣化率	98	98	98	98	98	98	98	95	98	98	95

【表 5】

		実施例 I I									
		12	13	14	15	16	17	18	19		
プロセス 条件	(1)混合スラリー製造工程の有無	有	有	有	有	有	有	有	有		
	(2)押出工程における樹脂フィード形態	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー		
	ポリオレ	40	5	87	40	40	1	92	93		
	フィン	60	95	13	55	60	99	8	2		
	パウダー	0	0	0	5	0	0	0	5		
原料 (質量部)	その他の PE	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%		
	PP	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa		
流動パラフィン (全混合量中重量割合/%)		65	65	65	65	65	65	65	65		
(1)混合スラリー製造工程		40000	40000	40000	40000	40000	40000	40000	40000		
		20	20	20	20	20	20	20	20		
(2)押出工程		60	60	60	60	60	60	60	60		
		220	220	220	220	220	220	220	220		
(3)シート加工工程		1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500		
(4)延伸工程		逐次	同時	同時	同時	同時	同時	同時	同時		
		50-180	50-180	50-180	50-180	50-180	180	180	180		
(5)抽出工程		ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	n-ヘキサン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン		
(6)熱処理工程		128	128	128	128	128	128	128	128		
		6.2	6.5	12	11	7	6.2	8	6		
		膜厚	(μm)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		
		気孔率	(sec/100cm ³)	(sec/100cm ³)	(sec/100cm ³)	(sec/100cm ³)	(sec/100cm ³)	(sec/100cm ³)	(sec/100cm ³)		
		透気度	150	155	230	154	152	152	150		
		10μm 換算透過係数 J	6.54	6.62	3.83	2.92	6.13	5.00	7.81		
		強度	408	415	613	520	263	432	301		
		引張強度	3300	3460	3200	3500	2122	2700	2350		
		ゲル含有物	2	2	4	5	2	56	70		
		分子劣化率	98	98	93	96	94	90	98		

【 0 1 3 9 】

10

20

30

40

【表 6】

		比較例 I I							
		1	2	3	4	5	6	7	8
プロセス 条件	(1)混合スラリー製造工程の有無	無	有	有	有	有	有	有	有
	(2)押出工程における樹脂フィード形態	パウダー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー
	ポリオレ	40	40	40	40	40	40	40	40
	フィン	60	60	60	60	60	60	60	60
	パウダー	0	0	0	0	0	0	0	0
原料 (質量部)	UHMWPE	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%
	その他のPE	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa	StCa
	PP	65	65	18	75	65	65	65	65
	流動パラフィン（全混合量中重量割合/%）	40000	80	40000	40000	80	400,500	40000	40000
	添加剤	20	20	20	20	20	20	0.6	63
(1) 混合スラリー 製造工程	混合温度	(°C)	65	65	18	75	65	65	65
	せん断速度	sec ⁻¹	40000	80	40000	40000	80	400,500	40000
	滞留時間	(sec)	20	20	20	20	20	20	63
(2) 押出工程	フィード温度	(°C)	60	60	60	60	60	60	60
	押出温度	(°C)	220	220	220	220	220	220	220
(3) シート加工工程	ダイリッップ間隔	(μm)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
(4) 延伸工程	同時／逐次二軸延伸		同時	逐次	同時	同時	同時	同時	同時
	延伸面倍率	(倍)	180	180	180	180	180	180	180
(5) 抽出工程	抽出溶剤		ジクロロ メタン	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン	ジクロロ メタン
微多孔膜	(6) 熱処理工程	熱処理温度	(°C)	128	128	128	128	128	128
	膜厚	(μm)	6.2	6.2	6.1	6.4	6.1	5.9	6.1
	気孔率	(%)	36	36	36	36	36	36	36
	透気度	(sec/100cm ³)	152	152	152	152	152	152	152
	10 μm換算透過係数J		6.81	6.81	6.92	6.60	6.92	7.16	6.92
	強度	突刺強度	(gf)	98	130	190	175	179	105
		引張強度	(kgf/cm ²)	800	1000	1550	1450	1500	870
	品質	ゲル含有物	(個/1000m ²)	56000	23030	4800	7908	5660	7600
		分子量劣化率	(%)	78	70	69	75	66	52

10

20

30

40

【 図 1 】

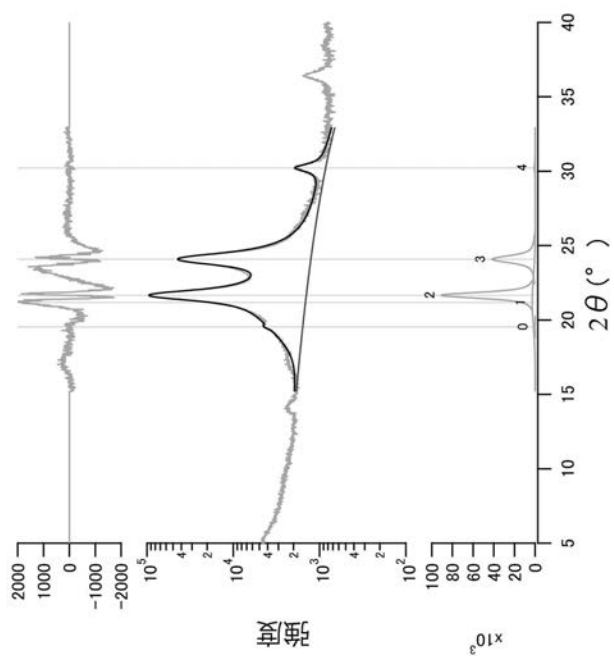


図1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 G 11/52 (2013.01)		H 0 1 M 50/403	B	
		H 0 1 M 50/403	Z	
		H 0 1 M 50/489		
		H 0 1 G 11/52		

(72)発明者 張 シュン
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

(72)発明者 黒木 諒
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

(72)発明者 井門 裕一郎
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

(72)発明者 新村 健介
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

(72)発明者 石川 知樹
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

Fターム(参考) 4F074 AA17 AA18 AA24 AA98 AB01 AB05 AD12 AG04 CB34 CB44
CC02X CC02Z DA02 DA08 DA10 DA23 DA49
5E078 AA10 CA06 CA12 CA20
5H021 BB01 BB02 BB04 BB05 BB13 EE04 EE31 HH00 HH01 HH03
HH06 HH07