

(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2021-34159
(P2021-34159A)

(43) 公開日 令和3年3月1日(2021. 3. 1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 50/409 (2021. 01)	HO 1 M 2/16 L	5 E O 7 8
HO 1 G 11/52 (2013. 01)	HO 1 M 2/16 P	5 H O 2 1
HO 1 G 11/84 (2013. 01)	HO 1 G 11/52	
	HO 1 G 11/84	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2019-150583 (P2019-150583)	(71) 出願人	000003159
(22) 出願日	令和1年8月20日 (2019. 8. 20)		東レ株式会社
			東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
		(72) 発明者	林 健一
			栃木県那須塩原市井口1190番13 東
			レ株式会社那須工場内
		(72) 発明者	水野 直樹
			栃木県那須塩原市井口1190番13 東
			レ株式会社那須工場内
		Fターム(参考)	5E078 AA03 AA09 AA10 AA14 AB02
			CA02 CA06 CA09 CA12 CA17
			CA19 CA20 LA08 ZA01
			5H021 BB12 CC04 EE02 EE04 EE10
			EE21 EE22 HH00 HH03 HH06

(54) 【発明の名称】 電池用セパレータの製造方法

(57) 【要約】

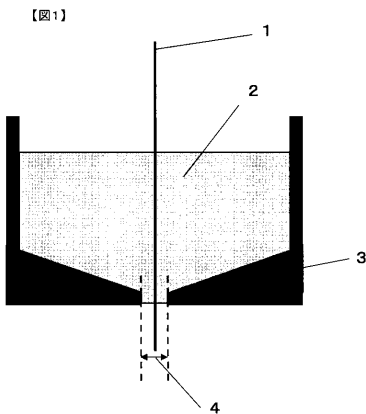
【課題】

本発明はリチウムイオン二次電池が今後ますます低コスト化へ進むことを想定し、ポリオレフィン系樹脂からなる微多孔膜の両面に多孔層を積層した電池用セパレータの製造方法において、両面同時、高速塗工で、長尺品を長時間塗工しても、微多孔膜の両面に均一な膜厚の多孔層を設ける製造方法を提供する。

【解決手段】

ディップ塗工によりポリオレフィン微多孔膜の両面に塗工液を塗布する塗工工程、凝固槽による凝固工程、水洗槽による水洗工程、及び乾燥工程を順次含む電池用セパレータの製造方法であって、ディップヘッドと前記塗工液との温度差を2 以内に制御し、前記塗工工程における前記ポリオレフィン微多孔膜の搬送速度を5 0 m / m i n 以上とすることを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ディップ塗工によりポリオレフィン微多孔膜の両面に塗工液を塗布する塗工工程、凝固槽による凝固工程、水洗槽による水洗工程、及び乾燥工程を順次含む電池用セパレータの製造方法であって、ディップヘッドと前記塗工液との温度差を 2 以内に制御し、前記塗工工程における前記ポリオレフィン微多孔膜の搬送速度を 50 m/min 以上とすることを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【請求項 2】

前記ポリオレフィン微多孔膜が長さ 2000 m 以上である請求項 1 に記載の電池用セパレータの製造方法。

10

【請求項 3】

前記塗工工程における塗工ブース内の温度変化を 2 以内に制御する請求項 1 または 2 に記載の電池用セパレータの製造方法。

【請求項 4】

前記塗工工程の下流側の凝固槽からディップヘッドへの熱伝達を抑制する装置を設けてなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電池用セパレータの製造方法。

【請求項 5】

前記塗工液の粘度が 50 ~ 5000 mPa・s である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電池用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0001】**

本発明は電池用セパレータの製造方法に関する。特に、多孔層を有する電池用セパレータの製造方法として有用である。

【背景技術】**【0002】**

熱可塑性樹脂微多孔膜は隔離材やフィルター等として広く用いられている。例えば、隔離材としてはリチ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、又はポリマー電池に用いる電池用セパレータや、電気二重層コンデンサ用セパレータ、フィルターとしては逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等が挙げられる。その他にも透湿防水衣料、医療用材料等などに用いられる。特にリチウムイオン二次電池用セパレータとしては、電解液含浸によりイオン透過性を有し、電気絶縁性、耐電解液性及び耐酸化性に優れ、また電池異常昇温時には 120 ~ 150 程度の温度においてイオン透過を遮断し、過度の昇温を抑制する孔閉塞効果をも備えているポリエチレン製微多孔膜が好適に使用されている。しかしながら、何らかの原因で孔閉塞後も昇温が続く場合、膜を構成するポリエチレンの粘度低下や膜の収縮により破膜を生じることがある。この現象はポリエチレンに限定された現象ではなく、他の熱可塑性樹脂を用いた場合においても、その微多孔膜を構成する樹脂の融点以上では避けることができない。

30

【0003】

リチウムイオン電池用セパレータは電池特性、電池生産性及び電池安全性に深く関わっており、優れた機械的特性、耐熱性、透過性、寸法安定性、孔閉塞特性（シャットダウン特性）、溶融破膜特性（メルトダウン特性）等が要求される。さらに、電池のサイクル特性向上のために正極及び負極材料との接着性や生産性向上のために電解液浸透性なども要求される。そのため、これまでに微多孔膜の両面にさまざまな多孔層を積層するセパレータが検討されている。

40

【0004】

多孔層には耐熱性と電解液浸透性を併せ持つポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、電極接着性に優れたフッ素系樹脂などが好適に用いられている。さらに、耐熱性や電極接着性を向上させるために、無機粒子や有機粒子も含有させることが多い。なお、本発明でいう多孔層とは、耐熱性、電極材料との接着性、電解液浸透性

50

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。

【0005】

前記、耐熱性、電極材料との接着性、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の代表例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンなどのフッ素系樹脂、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミドなどの含窒素樹脂が挙げられる。これらの樹脂を多孔層としてポリオレフィン微多孔膜に積層させるにはこれらの樹脂を含む塗工液をポリオレフィン微多孔膜にグラビア塗工法、ダイ塗工法、ディップ塗工法などで塗工し、電池用セパレータを得る方法が一般的である。

【0006】

電池用セパレータは電池の品質安定化に対応するため、よりいっそう均一な膜厚が必要になることが予測される。また、電池生産時の電池用セパレータ切り替え時間の削減による生産性向上に対応するため、電池用セパレータの長尺化が進むことが予測される。

【0007】

ポリオレフィン微多孔膜に多孔層を長尺で塗工する際、塗工ヘッドや塗工液などの温度変化により多孔層の膜厚が不均一になる場合があり、多孔層の膜厚変動は電極への不均一な接着や電解液保液量のバラつきによる電池性能低下を引き起こすことがある。

【0008】

電極間距離を一定に保ち、電池のサイクル特性を向上させるためには、多孔層がポリオレフィン微多孔膜の両面に積層され、正極と負極の両面に接着することが好ましい。塗工方式としてはグラビア塗工法やダイ塗工法などのように片面ずつ塗工する両面逐次塗工より、塗工装置を小型化でき、管理も比較的容易で両面同時塗工が可能なディップ塗工法が好ましい。

【0009】

ディップ塗工法は図1に示すようにディップヘッド3を塗工液2で満たし、その中にポリオレフィン微多孔膜1を浸漬し、ディップヘッド3の先端で塗工液をかき落として塗工する方法である。ディップヘッド3とは図1に示す塗工液2を溜める部分(以下、液溜めと略記する場合がある)とポリオレフィン微多孔膜1から塗工液をかき落とすヘッドギャップ4の全体を意味する。

【0010】

上記課題を解決するために、さまざまな検討がなされている。

【0011】

特許文献1の実施例1では、グラビア塗工法で膜厚16 μ mのポリオレフィン微多孔膜の片面にアルミナ粒子を含む塗工液を塗工し、乾燥させることによって、膜厚23 μ m、巻長1500m、膜厚差0.5 μ mの電池用セパレータを得ている。

【0012】

特許文献2の実施例15では、グラビア塗工法で膜厚16 μ mのポリオレフィン微多孔膜の片面にアルミナ粒子を含む塗工液を搬送速度50m/分で塗工し、乾燥させることによって、膜厚19 μ m、巻長5000m、膜厚差0.3 μ mの電池用セパレータを得ている。

【0013】

特許文献3の実施例30では、グラビア塗工法で膜厚5 μ mのポリオレフィン微多孔膜の両面にアルミナ粒子を含む塗工液を搬送速度50m/分で塗工し、乾燥させることによって、膜厚9 μ m、巻長5000m、膜厚差0.6 μ mの電池用セパレータを得ている。

【0014】

特許文献4の実施例2では、ディップ塗工法で膜厚25 μ mのポリオレフィン微多孔膜の両面にポリフッ化ビニリデンを含む塗工液を搬送速度2m/分で塗工し、凝固槽で凝固させることによって、膜厚35 μ m、膜厚差4 μ mの電池用セパレータを得ている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

【特許文献 1】特開 2 0 1 6 - 7 8 4 3 5 号公報

【特許文献 2】特許第 5 9 1 4 7 9 0 号公報

【特許文献 3】国際公開第 2 0 1 7 / 1 8 7 7 7 9 号

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 1 6 6 2 1 8 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 6 】

本発明者らはリチウムイオン二次電池が今後ますます低コスト化へ進むことを想定し、ポリオレフィン系樹脂からなる微多孔膜の両面に多孔層を積層した電池用セパレータの製造方法において、両面同時、高速塗工で、ポリオレフィン微多孔膜の両面に均一な膜厚の多孔層を設ける製造方法を提供するものである。本発明に用いるディップ塗工法は例えば図 1 に示すような塗工ヘッド構造を有しており、両面同時に比較的均等な膜厚で塗工しやすいという優れた特徴を有している。さらに、グラビア塗工法やダイ塗工法などのように片面ずつ塗工する両面逐次塗工より、塗工装置を小型化でき、管理も比較的容易というメリットもある。その反面、グラビア塗工に比べ、高粘度で高固形分濃度の塗工液を塗工する必要があるため、長時間に及ぶ高速連続塗工の際には、ヘッドギャップの変動が多孔層膜厚の変動に繋がりやすい場合がある。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

ディップ塗工で多孔層膜厚が変動する原因を調査した結果、ディップヘッドや塗工液の温度が微妙に変化し、金属製であるディップヘッドの先端が膨張収縮してディップヘッドのポリオレフィン微多孔膜が通る隙間（以下、ヘッドギャップと略す）が変動することで、多孔層の膜厚が変動することがわかった。特に、高速塗工では低速塗工に比べ、単位時間あたりに使用する塗工液の量が多くなるため、塗工液の温度変化が大きくなりやすい。

20

【 0 0 1 8 】

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、

（１）ディップ塗工によりポリオレフィン微多孔膜の両面に塗工液を塗布する塗工工程、凝固槽による凝固工程、水洗槽による水洗工程、及び乾燥工程を順次含む電池用セパレータの製造方法であって、ディップヘッドと前記塗工液の温度差を 2 以内に制御し、前記塗工工程における前記ポリオレフィン微多孔膜の搬送速度を 5 0 m / m i n 以上とすることを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

30

（２）前記ポリオレフィン微多孔膜が長さ 2 0 0 0 m 以上であることが好ましい。

（３）前記塗工工程における塗工ブース内の温度変化を 2 以内に制御することが好ましい。

（４）前記塗工工程の下流側の凝固槽からディップヘッドへの熱伝達を抑制する装置を設けることが好ましい。

（５）前記塗工液の粘度が 5 0 ~ 5 0 0 0 m P a ・ s であることが好ましい。

【発明の効果】

40

【 0 0 1 9 】

本発明の製造方法によれば、ポリオレフィン微多孔膜の両面に均一な膜厚の多孔層を積層した電池用セパレータを生産することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】ディップヘッドの一例を示す概略図である。

【図 2】塗工液供給タンク、塗工液供給配管、ディップヘッド、凝固槽、水洗槽の一例を示す概略図である。

【図 3】ディップヘッド、塗工液の温度測定位置を示す概略図であり、（ A ）は上面図、（ B ）は側面図である。

50

【 0 0 2 1 】

なお、図面においては、各構成をわかりやすくするために、一部を強調して、あるいは一部を簡略化して表しており、実際の構造または形状、縮尺等が異なっている場合がある。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 2 】

以下に本発明のポリオレフィン微多孔膜の表面に多孔層を有する電池用セパレータの製造方法について説明する。

【 0 0 2 3 】

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜は、ポリオレフィン樹脂を含む微多孔膜である。なお、本明細書において、微多孔膜とは内部に連結した空隙を有する膜を意味する。以下、ポリオレフィン微多孔膜の一例について説明するが、本発明に用いられるポリオレフィン微多孔膜は、これに限定されるものではない。

10

【 0 0 2 4 】

ポリオレフィン微多孔膜を構成するポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレンやポリプロピレンが好ましい。また、単一物又は２種以上の異なるポリオレフィン樹脂の混合物、例えばポリエチレンとポリプロピレンの混合物であってもよいし、異なるオレフィンの共重合体でもよい。ポリオレフィン樹脂を用いることで得られるセパレータは電気絶縁性、イオン透過性などの基本特性に加え、電池異常昇温時において、電流を遮断し、過度の昇温を抑制する孔閉塞効果を具備することができる。なかでも孔閉塞性能の観点から特にポリエチレンが好ましい。

20

【 0 0 2 5 】

ポリオレフィン微多孔膜は単層膜であってもよいし、分子量あるいは平均孔径の異なる二層以上からなる層構成であってもよい。また、二層以上からなる層構成の場合、ポリエチレンとポリエチレン以外のポリオレフィン樹脂を含む層の積層体であってもよい。

【 0 0 2 6 】

本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜の膜厚は $16\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $12\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $9\text{ }\mu\text{m}$ である。また、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ である。ポリオレフィン微多孔膜の膜厚を上記範囲とすることで、高容量の電池が得やすく、実用的な膜強度と孔閉塞機能を保有させることができる。ポリオレフィン微多孔膜の膜厚は断面をSEMで観察して求めることができる。

30

【 0 0 2 7 】

後述する塗工工程に供給する際のポリオレフィン微多孔膜の幅としては、 600 mm 以上が好ましく、より好ましくは 700 mm 以上である。また、 2000 mm 以下が好ましく、より好ましくは 1500 mm 以下、さらに好ましくは 1200 mm 以下である。ポリオレフィン微多孔膜の幅を 2000 mm 以下とすることで、平面性を維持しながら捲回体とすることが可能となる。

【 0 0 2 8 】

本発明の電池用セパレータの製造方法は、ポリオレフィン微多孔膜の膜厚と幅が前記範囲内であるときに特に顕著な効果を奏する。

40

【 0 0 2 9 】

ポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度は $300\text{ sec}/100\text{ mL Air}$ 以下が好ましく、より好ましくは $200\text{ sec}/100\text{ mL Air}$ 以下、さらに好ましくは $150\text{ sec}/100\text{ mL Air}$ 以下である。また、 $50\text{ sec}/100\text{ mL Air}$ 以上が好ましく、より好ましくは $70\text{ sec}/100\text{ mL Air}$ 以上、さらに好ましくは $90\text{ sec}/100\text{ mL Air}$ 以上である。なお、透気抵抗度はJIS P 8117に準拠した王研式試験法で求めることができる。

【 0 0 3 0 】

ポリオレフィン微多孔膜の空孔率は、 30% 以上が好ましく、より好ましくは 35% 以上、さらに好ましくは 40% 以上である。また、 70% 以下が好ましく、より好ましくは

50

60%以下、さらに好ましくは55%以下である。ポリオレフィン微多孔膜の空孔率は下式より求めることができる。

ポリオレフィン微多孔膜の空孔率(%) = [1 - (ポリオレフィン微多孔膜の単位面積あたりの質量 / ポリオレフィン微多孔膜の膜厚 / ポリオレフィン微多孔膜の真密度)] × 100

透気抵抗度および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、特にイオン透過性および電池の寿命(電解液の保持量と密接に関係する)において電池としての機能を十分に発揮することができる。また、機械的強度と絶縁性が得られることで充放電時に短絡が起こる可能性を低くすることができる。

【0031】

ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径は、好ましくは0.01~1.0μm、より好ましくは0.02~0.5μm、さらに好ましくは0.03~0.1μmである。0.01μm以上、より好ましくは0.02μm以上、さらに好ましくは0.03以上とすることで、多孔層を積層しても損なわれない良好なイオン透過性を得ることができる。また、1.0μm以下、より好ましくは0.5μm以下、さらに好ましくは0.1μm以下とすることで、昇温に対する孔閉塞の応答性が優れたものとなる。さらに、ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径が上記範囲内であると、機能性樹脂のアンカー効果により適度な多孔層の剥離強度を得ることができる。平均孔径はJIS K 3832に準拠した方法で求めることができる。

【0032】

次に、本発明に用いる多孔層の積層方法について説明する。

【0033】

本発明の電池用セパレータの製造方法は、フッ素系樹脂やポリアミドイミド樹脂等の樹脂が可溶で、かつ水と混和する溶媒で溶解した塗工液をポリオレフィン微多孔膜の両面に塗布する塗工工程、凝固槽による凝固工程、水洗槽による水洗工程、及び乾燥工程を順次含む。

【0034】

図2は、本発明に用いる塗工工程の塗工液供給タンク、塗工液供給配管、ディップヘッド、凝固工程の凝固槽、水洗工程の水洗槽を直列に2槽設け、ディップヘッドと凝固槽は塗工ブースで囲まれた例を示す概略図である。

【0035】

ディップヘッドにおいては、塗工対象のポリオレフィン微多孔膜が液溜りの塗工液内に浸漬され、ディップヘッド底部のギャップをポリオレフィン微多孔膜が通過する際に、当該ギャップの間隔により塗布厚さが規定される。

【0036】

塗工液供給タンク6には塗工液を攪拌するための攪拌翼を設け、攪拌により塗工液に含まれる無機粒子や有機粒子の沈降を抑制することが好ましい。ただし、攪拌により塗工液の温度が上昇する場合があるため、塗工液は攪拌後恒温環境下で、例えば500Lの場合4時間から12時間かけてディップヘッドの温度と同じ温度になるまで静置させることが好ましい。塗工液供給タンク6にヒーターやチラーを設置し、塗工液の温度を調節しても良い。その後、塗工に使用することによって無機粒子や有機粒子が沈降することなく、温度が上昇した塗工液で金属製であるディップヘッド3の先端が膨張し、ヘッドギャップ4(図1)が狭くなることにより多孔層の膜厚が薄くなることも抑制できる。

【0037】

塗工液供給タンク6とディップヘッド3をつなぐ塗工液供給配管7の内壁は塗工液との摩擦による発熱の抑制、および無機粒子が配管内壁を磨耗して金属異物を発生させることを抑制するために、表面エネルギーが低い合成樹脂、例えばポリテトラフルオロエチレンなどでコーティングしておくことが好ましい。

【0038】

図3はディップヘッド、塗工液の温度測定位置を示す概略図であり、(A)は上面図、

10

20

30

40

50

(B) は側面図である。

【0039】

本発明においては、ディップヘッドとその近傍の塗工液との温度差を2 以下に保つことが重要であり、より好ましくは1 以下である。ディップヘッドと塗工液との温度差をこの範囲内とすることで、ディップヘッドの膨張収縮によるヘッドギャップの変動が抑制され、多孔層を均一に塗工することができる。

【0040】

ディップヘッド、塗工液の温度測定位置はディップヘッド幅方向中央部に加え、両端部も測定し、制御することが好ましい。すなわち、ディップヘッド3 は幅方向3 点の両側で計6 点、塗工液は幅方向3 点の温度を測定し、制御することが好ましい。搬送速度の高速化が進むと、ディップヘッドを制御するモーターなどの発熱によるディップヘッドの温度変化はますます顕著になるため、PID 制御などによりディップヘッドの温度を制御することがより好ましい。

10

【0041】

さらに、ディップヘッドの温度を長時間一定に保つためにディップヘッドは塗工ブース10 で囲まれていることが好ましい。また、塗工ブース内の温度変化は2 以下に保つことが好ましく、より好ましくは1 以下に保つことが好ましい。温度変化がこの範囲であると、ディップヘッドの膨張収縮、ヘッドギャップの変動が抑制され、均一な膜厚で多孔層を塗工することができる。具体的には塗工ブース10 の上面から一定温度の空気を供給し、塗工ブースの下面から空気を排気するなどの方法で塗工ブース内の温度を制御することができる。塗工ブースの上面から空気を供給し、塗工ブースの下面から空気を排気することで、塗工液に含まれる溶媒が凝固槽に溶解する際の発熱で凝固槽の温度が上昇し、その熱がディップヘッドへ伝わることを抑制することができる。

20

【0042】

ディップヘッド3 と凝固槽8 の液面との距離は1 ~ 2 m が好ましい。その距離が2 m 以内であると塗工装置が小さくでき、ディップヘッド出口から凝固槽内搬送支持ロール9 までの距離が短くなるため、電池用セパレータの搬送を安定させることができる。1 m 以上であると、凝固槽の温度変化がディップヘッドへ伝わりにくくなり、金属製であるディップヘッドの先端が膨張収縮し、ヘッドギャップが変動することで多孔層の膜厚が不均一になることを抑制することができる。

30

【0043】

本発明の電池用セパレータの製造方法は、塗工工程の下流側の凝固槽からディップヘッドへの熱伝達を抑制する装置を設けてなることが好ましい。そうすることで、前述のようなディップヘッドと塗工液との温度差や塗工ブース内の温度変化を効率良く抑えることができる。

【0044】

例えば、凝固槽8 には塗工部への熱伝達を抑制する装置を設置するのが好ましい。このような装置を設けることによって、塗工液に含まれる溶媒が凝固槽に溶解する際の発熱で凝固槽の温度が上昇し、その熱がディップヘッドへ伝わることで金属製であるディップヘッド先端が膨張してヘッドギャップが狭くなり、多孔層の膜厚が薄くなることを抑制することができる。

40

【0045】

塗工部への熱伝達を抑制する装置としては凝固槽上面の電池用セパレータが通る場所以外を覆うカバーを設置してもよいし、ディップヘッドと凝固槽間に排気装置を設置し、凝固槽の発熱で熱せられた空気を塗工ブース外へ排出してもよい。また、チラーなどを利用し凝固槽の溶液を一定温度に制御してもよい。

【0046】

塗工液を塗工した電池用セパレータを凝固槽に浸漬させることで、塗工された樹脂成分、または樹脂成分と粒子が三次元網目状に凝固する。凝固液は多孔層を構成する樹脂成分に対する良溶媒を1 ~ 20 質量%、さらに好ましくは5 ~ 15 質量% 含有する水溶液であ

50

る。凝固槽内での浸漬時間は１秒以上とすることが好ましい。１秒以上とすることで十分に樹脂成分の凝固を行なわせることができる。上限は制限されないが１０秒もあれば十分である。さらに、水を用いた洗浄工程、１００以下の熱風を用いた乾燥工程を経て、最終的な電池用セパレータを得ることができる。

【００４７】

溶媒を除去するための洗浄工程は、加温、超音波照射やバブリングといった一般的な手法により洗浄効率を高めることができる。具体的には、空気または不活性ガスで多孔層内部の溶液を押し出す手法、ガイドロールによって物理的に膜内部の溶液を絞り出す手法などが挙げられる。

【００４８】

洗浄工程の水洗槽の数は２槽から５槽が好ましい。２槽以上とすることで十分な洗浄を行なわせることができる。また、５槽以内であると、水による抵抗のため電池用セパレータに高い張力がかかって変形しやすくなることを抑制できる。本発明によれば２槽から５槽で十分な洗浄効果が得られる。水洗水は下流の水洗槽から上流の水洗槽へ、例えば液面落差を利用して順送りさせても良い。

【００４９】

水洗槽の１槽あたりの容量は洗浄効率の観点から大きい方が好ましいが、生産コストの観点からは小さい方が好ましい。５００Ｌ～２０００Ｌが適当な範囲である。

【００５０】

本発明の製造方法における搬送速度は５０ｍ／分以上であることが好ましい。搬送速度は生産性の観点からはより好ましくは５５ｍ／分以上、さらに好ましくは６０ｍ／分以上である。上限は特に定めないが、１６０ｍ／分以下であることが好ましい。１６０ｍ／分以内であると、電池用セパレータの水洗、および乾燥を十分に行える。

【００５１】

次に、本発明に用いる多孔層について説明する。

【００５２】

多孔層を構成する樹脂としては電極との接着性や熱収縮抑制機能（耐熱性）を付与できる樹脂であれば特に限定されないが、優れた電極への接着性を有するフッ素系樹脂などが好ましい。これらの樹脂を単独又は他の材料と組み合わせて用いても良い。

【００５３】

以下、フッ素系樹脂を例に挙げ詳述する。

【００５４】

フッ素系樹脂はフッ化ビニリデン単独重合体、フッ化ビニリデン－フッ化オレフィン共重合体、フッ化ビニル単独重合体、及びフッ化ビニル－フッ化オレフィン共重合体からなる群より選ばれる１種以上を使用することが好ましい。また、マレイン酸等をグラフト重合した樹脂であってもよい。これらの重合体は、電極との接着性に優れ、非水電解液との親和性が高く、しかも耐熱性が適切で、非水電解液に対する化学的、物理的な安定性が高いため、高温下での使用でも電解液との親和性を十分維持できる。

【００５５】

フッ素系樹脂の融点は１４０以上が好ましく、より好ましくは１７０以上、さらに好ましくは２００以上であり、上限は特に限定されない。融点が１４０以上であると、十分な耐熱破膜温度が得られ、高い安全性を確保することができる。

【００５６】

本発明の多孔層は前記樹脂が可溶でかつ水と混和する溶媒で溶解した塗工液を所定のポリオレフィン微多孔膜に塗工し、凝固槽に投入して樹脂と粒子を三次元網目状に凝固させることによって得られる。必要に応じて相分離助剤を添加しても良い。

【００５７】

樹脂を溶解するために使用できる溶媒（良溶媒）としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（DMAc）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（NMP）、ヘキサメチルリン酸トリアミド（HMPA）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（

10

20

30

40

50

DMSO)、 γ -ブチロラクトン、アセトン、アセトニトリルなどが挙げられ、樹脂の溶解性に併せて自由に選択できる。

【0058】

本発明で用いる相分離助剤としては水、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール等のアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール、水溶性ポリエステル、水溶性ポリウレタン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなどから選ばれる少なくとも一種以上である。

【0059】

本発明では塗工液に無機粒子あるいは有機粒子を添加することが好ましい。塗工液に無機粒子あるいは架橋高分子粒子を添加することによって電池の内部における電極の樹枝状結晶の成長に起因する内部短絡の抑制効果（デンドライト抑制効果）、熱収縮率の低減、滑り性付与などの効果を得ることができる。

【0060】

粒子の添加量としては、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上とすることで、デンドライトの抑制等、上記のような効果を効率良く得ることができる。また、好ましくは98質量%以下、より好ましくは95質量%以下とすることで、電極への接着性も維持することができる。

【0061】

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-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、マイカなどが挙げられる。

【0062】

有機粒子としては、ポリスチレン粒子、アクリル樹脂粒子、メタクリル酸メチル粒子、ポリエチレン粒子などが挙げられる。

【0063】

塗工液の固形分濃度は均一に塗工できれば特に制限されないが、5質量%以上、90質量%以下が好ましい。固形分濃度を5質量%以上、より好ましくは10質量%以上とすることにより、ディップヘッドのギャップから不均一に塗工液が流れ出す液ダレ現象が生じるのを抑制でき、また、得られた耐熱層が脆くなることを防止できる。また、90質量%以下、より好ましくは80質量%以下とすることで、塗工性が向上する。

【0064】

塗工液の粘度は50~5000mPa・sとすることが好ましい。50mPa・s以上、より好ましくは100mPa・s以上、さらに好ましくは200mPa・s以上とすることで、ディップヘッドから凝固槽へ塗工液が垂れることが無く塗工することができる。また、5000mPa・s以下、より好ましくは2000mPa・s以下、さらに好ましくは1000mPa・s以下とすることで、塗工液の温度が上昇しにくくなり、さらに塗工スジなどの発生を抑制することができる。

【0065】

多孔層を積層して得られる電池用セパレータの全体の膜厚としては5~20 μ mが好ましい。5 μ m以上、より好ましくは7 μ m以上とすることで、十分な機械強度と絶縁性を確保することができる。また、20 μ m以下、より好ましくは16 μ m以下とすることで、電池内に充填できる電極の面積が減少することによる電池容量の低下を回避することができる。

【0066】

多孔層の膜厚としては1~5 μ mが好ましい。膜厚を1 μ m以上とすることで、電極に対する接着性が確保される他、ポリオレフィン微多孔膜が融点以上で溶融収縮することを抑制し、破膜強度と絶縁性を確保できる。また、5 μ m以下、より好ましくは4 μ m以下

10

20

30

40

50

、さらに好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることで、電池用セパレータの膜厚を抑えることができ、今後進むことが予想される電池の高容量化に適している。多孔層の膜厚は電池用セパレータの断面をSEMで観察して求めることができる。

【0067】

多孔層の空孔率は $30\sim 90\%$ が好ましい。多孔層の空孔率を 30% 以上、より好ましくは 40% 以上とすることで、電池用セパレータによる電池抵抗の上昇が抑えられ、大電流を流すことができる。また、 90% 以下、より好ましくは 70% 以下とすることで膜強度を維持できる。多孔層の空孔率は下式により求めることができる。

多孔層の空孔率(%) = $[1 - (\text{多孔層の単位面積あたりの質量} / \text{多孔層の膜厚} / \text{多孔層の真密度})] \times 100$ 。

10

【実施例】

【0068】

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。

【0069】

(1) ロール長さ方向における多孔層膜厚の変動幅

電池用セパレータの幅方向に対して、両端部から $30\text{ mm} \sim 40\text{ mm}$ の2点と中央部の計3点から試験片を切り出した。断面を観察する試験片はクライオCP法を用いて作製し、電子線によるチャージアップを防ぐため、僅かに金属微粒子を蒸着してSEM観察を行った。各試験片の断面をSEMで観察し、任意の3点で両面の多孔層膜厚を合計して多孔層の膜厚を求めた後、幅方向3点と試験片内3点の計9点の平均値を算出し、長さ方向1点の多孔層の膜厚とした。長さ方向は搬送速度 55 m/min に達した時点から 30 m を基準として、 250 m 間隔で 2000 m または 5000 m 分について上記測定を行い、多孔層膜厚の最大値と最小値の差をロール長さ方向における多孔層膜厚の変動幅とした。

20

【0070】

(2) ディップヘッドと塗工液の温度差

図3に示すようにディップヘッドは幅方向中央部と両端部の3点の両側で計6点、塗工液はディップヘッド幅方向中央部と両端部の3点に接触式温度計を設置した。ロール1本を塗工する間における塗工液3点とディップヘッド6点の温度の最大差をディップヘッドと塗工液の温度差とした。

30

【0071】

(3) 塗工ブース内の温度変化

図2の12に示すようにディップヘッドの塗工液面から水平方向に $100 \sim 200\text{ mm}$ 離れた位置の1ヶ所に温度計を設置し、ロール1本を塗工する間の最高温度と最低温度の差を塗工ブースの温度変化とした。

【0072】

(4) 塗工液の粘度

コーンプレート型粘度計を用い、 25 ± 1 、せん断速度 $6 / \text{S}$ で回転開始2分後の粘度を2回測定し、その平均値を塗工液の粘度とした。

【0073】

40

[実施例1]

(塗工液の調整)

フッ素系樹脂としてポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(重量平均分子量 100万)を用いた。フッ素系樹脂、アルミナ粒子(平均粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$)、NMPをそれぞれ $3.5:8:88.5$ の質量比率で配合し、十分に攪拌して塗工液を調合した。塗工液は23に温調した塗工液供給タンクで十分に攪拌し、6時間静置してから塗工に使用した。

【0074】

(多孔層の積層)

ポリオレフィン微多孔膜としてポリエチレン微多孔膜(幅 800 mm 、膜厚 $7\text{ }\mu\text{m}$ 、空

50

孔率40%)の両面にディップ法にて前記塗工液を塗工し、図2に示す装置にて処理し、50の熱風乾燥炉を通過させることで乾燥して、両面に1.5 μ mずつの多孔層を有する電池用セパレータを得た。この際、搬送速度は段階的に増速し、55m/minに到達した時点から電池用セパレータを2100m巻き取った。なお、塗工条件は下記のようにした。

- ・PID制御によるディップヘッドの温度制御：有り
- ・塗工ブースの温度制御：有り
- ・ディップヘッドと凝固槽液面の距離：1m
- ・ディップヘッドと凝固槽間の排気設備：有り
- ・凝固槽の容量：500L
- ・凝固槽の溶液：NMP10質量%の水溶液
- ・凝固液の温度：23
- ・水洗水の温度：23。

10

【0075】

[実施例2]

電池用セパレータを5100m巻き取った以外は実施例1と同様にして電池用セパレータを製造した。

【0076】

[実施例3]

多孔層の膜厚を両面に2 μ mずつとした以外は実施例2と同様にして電池用セパレータを製造した。

20

【0077】

[実施例4]

多孔層の膜厚を両面に3 μ mずつとした以外は実施例2と同様にして電池用セパレータを製造した。

【0078】

[実施例5]

フッ素系樹脂、アルミナ粒子、NMPをそれぞれ2.1:4.9:93の質量比率で配合した以外は実施例2と同様にして電池用セパレータを製造した。

【0079】

30

[実施例6]

フッ素系樹脂、アルミナ粒子、NMPをそれぞれ4.1:9.4:86.5の質量比率で配合した以外は実施例2と同様にして電池用セパレータを製造した。

【0080】

[実施例7]

ディップヘッドの温度を測定はしたがPID制御しなかった以外は実施例2と同様にして電池用セパレータを製造した。

【0081】

[実施例8]

塗工ブースの温度を制御しなかった以外は実施例7と同様にして電池用セパレータを製造した。

40

【0082】

[実施例9]

ディップヘッドと凝固槽間に排気設備を設置しなかった以外は実施例7と同様にして電池用セパレータを製造した。

【0083】

[比較例1]

塗工ブースの温度を制御しなかった以外は実施例9と同様にして電池用セパレータを製造した。

【0084】

50

〔比較例 2〕

塗工液を 23 に温調した塗工液供給タンクで 3 時間静置した以外は実施例 2 と同様にして電池用セパレータを製造した。

【0085】

〔比較例 3〕

塗工液を 23 に温調した塗工液供給タンクで静置しなかった以外は実施例 2 と同様にして電池用セパレータを製造した。

【0086】

【表 1】

	恒温環境下 での塗工液 の 静置時間 hr	ディップヘッド の 温度制御	塗工ブース の 温度制御	ディップヘッド と凝固槽間 の排気設備	ディップヘッド と塗工液の 温度差 ℃	塗工ブース内 の温度変化 ℃	塗工液の 粘度 mPa・s	多孔層の 膜厚 μm	電池用セパレータ の長さ m	ロール長さ方向 における 多孔層膜厚 の変動幅 μm
実施例1	12	有	有	有	1	1	500	1.5 + 1.5	2,100	0.65
実施例2	12	有	有	有	1	1	500	1.5 + 1.5	5,100	0.72
実施例3	12	有	有	有	1	1	500	2 + 2	5,100	0.77
実施例4	12	有	有	有	1	1	500	3 + 3	5,100	0.87
実施例5	12	有	有	有	1	1	100	1.5 + 1.5	5,100	0.70
実施例6	12	有	有	有	1	1	1000	1.5 + 1.5	5,100	0.75
実施例7	12	無	有	有	1	1	500	1.5 + 1.5	5,100	0.82
実施例8	12	無	無	有	2	2	500	1.5 + 1.5	5,100	1.00
実施例9	12	無	有	無	2	2	500	1.5 + 1.5	5,100	0.93
比較例1	12	無	無	無	3	3	500	1.5 + 1.5	5,100	1.29
比較例2	3	有	有	有	3	1	500	1.5 + 1.5	5,100	1.32
比較例3	無	有	有	有	4	1	500	1.5 + 1.5	5,100	1.68

【表1】

【符号の説明】

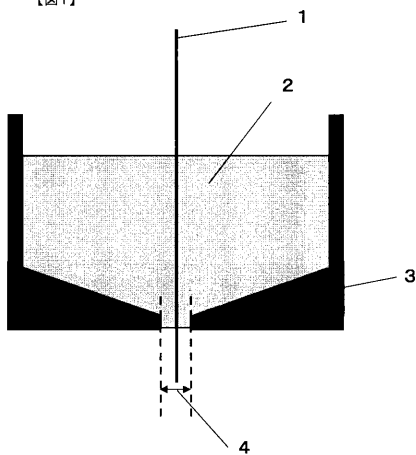
【0087】

- 1：ポリオレフィン微多孔膜
- 2：塗工液
- 3：ディップヘッド
- 4：ヘッドギャップ
- 5：搬送支持ロール

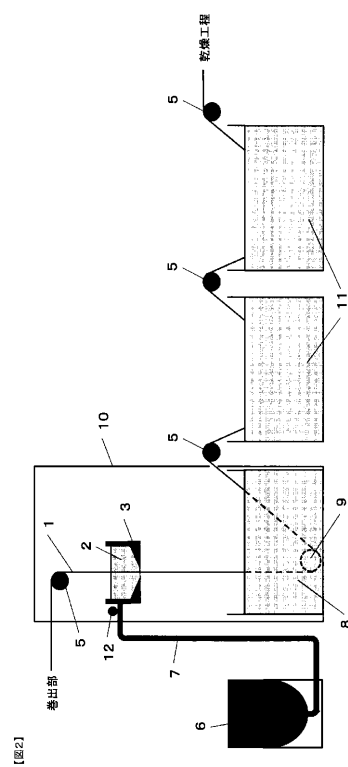
- 6 : 塗工液供給タンク
- 7 : 塗工液供給配管
- 8 : 凝固槽
- 9 : 凝固槽内搬送支持ロール
- 10 : 塗工ブース
- 11 : 水洗槽
- 12 : 塗工ブース内温度の測定位置
- 13 : 塗工液温度の測定位置
- 14 : ディップヘッド温度の測定位置

【図1】

【図1】



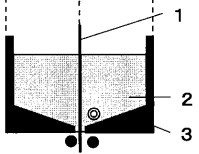
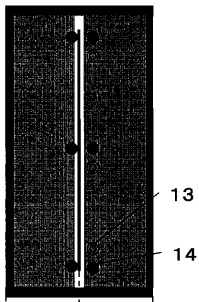
【図2】



【図 3】

【図3】

(A) 上面図



(B) 側面図