

(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2022-51520
(P2022-51520A)

(43)公開日 令和4年3月31日(2022.3.31)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/417</i>	<i>(2021.01)</i>	H 0 1 M 50/417	4 F 0 7 1
<i>B 3 2 B</i>	<i>27/32</i>	<i>(2006.01)</i>	B 3 2 B 27/32	4 F 0 7 4
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/457</i>	<i>(2021.01)</i>	H 0 1 M 50/457	4 F 1 0 0
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/491</i>	<i>(2021.01)</i>	H 0 1 M 50/491	5 E 0 7 8
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/489</i>	<i>(2021.01)</i>	H 0 1 M 50/489	5 H 0 2 1
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2021-142577(P2021-142577)	(71)出願人	000000033
(22)出願日	令和3年9月1日(2021.9.1)		旭化成株式会社
(31)優先権主張番号	特願2020-157431(P2020-157431)		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(32)優先日	令和2年9月18日(2020.9.18)	(74)代理人	100099759
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 青木 篤
		(74)代理人	100123582
			弁理士 三橋 真二
		(74)代理人	100108903
			弁理士 中村 和広
		(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】蓄電デバイス用セパレータ及び蓄電デバイス

(57)【要約】

【課題】高強度、高安全性、及び高温での高い寸法安定性を有し、かつ薄膜化の可能な蓄電デバイス用セパレータを提供する。

【解決手段】微多孔層を備える蓄電デバイス用セパレータであって、前記微多孔層が、荷重2.16kg及び温度230℃におけるメルトフローレート(MFR)0.7g/10分以下を有するポリオレフィンを含み、前記蓄電デバイス用セパレータのフューズショート試験におけるショート温度が、200℃以上であり、前記蓄電デバイス用セパレータを105℃で1時間熱処理したときの幅方向(TD)の熱収縮率及び機械方向(MD)の熱収縮率が、それぞれ、TD≤1%、及びMD≤4%である、蓄電デバイス用セパレータ。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

微多孔層を備える蓄電デバイス用セパレータであって、
前記微多孔層が、荷重2.16kg及び温度230℃におけるメルトフローレート（MFR）0.7g/10分以下を有するポリオレフィンを含み、
前記蓄電デバイス用セパレータのフューズショート試験におけるショート温度が、200℃以上であり、
前記蓄電デバイス用セパレータを105℃で1時間熱処理したときの幅方向（TD）の熱収縮率及び機械方向（MD）の熱収縮率が、それぞれ、 $TD \leq 1\%$ 、及び $MD \leq 4\%$ である、蓄電デバイス用セパレータ。

10

【請求項2】

前記ポリオレフィンが、ポリプロピレンを主成分とする、請求項1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項3】

前記ポリオレフィンの重量平均分子量（ M_w ）を数平均分子量（ M_n ）で除した値（ M_w/M_n ）が、7以下である、請求項1又は2に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項4】

前記フューズショート試験でのフューズ温度が、150℃以下である、請求項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。

【請求項5】

ポリプロピレンを主成分とする微多孔層と、ポリエチレンを主成分とする微多孔層との多層構造を有する、請求項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。

20

【請求項6】

前記微多孔層の広角X線散乱測定において、幅方向（TD）の配向割合に対する機械方向（MD）の配向割合の比 MD/TD が、1.3以上である、請求項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。

【請求項7】

厚みが18μm以下であり、気孔率が42%以上であり、透気抵抗度が250秒/100cm³以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

30

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータを備える、蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイス用セパレータ等に関する。

【背景技術】

【0002】

微多孔膜、特にポリオレフィン系微多孔膜は、精密濾過膜、電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、燃料電池用材料等の多くの技術分野で使用されており、特にリチウムイオン電池に代表される蓄電デバイス用セパレータとして使用されている。リチウムイオン電池は、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータ等の小型電子機器用途のほか、ハイブリッド自動車、及びプラグインハイブリッド自動車を含む電気自動車等、様々な用途へ応用されている。

40

近年、高エネルギー容量、高エネルギー密度、かつ高出力特性を有するリチウムイオン電池が求められ、それに伴い、薄膜であり高安全性かつ高強度（例えば、高突刺強度）なセパレータへの需要が高まっている。

【0003】

特許文献1は、ポリプロピレン系樹脂を含むポリオレフィン微多孔膜であって、メルトダウン温度が195℃以上230℃以下であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜を

50

記載し、当該ポリプロピレン系樹脂の重量平均分子量が50万以上80万以下であってよいこと、及び分子量分布が7.5以上16以下であってよいことを記載する。

【0004】

特許文献2は、第1の樹脂組成物からなる第1の微多孔性フィルムと、第2の樹脂組成物からなる第2の微多孔性フィルムとを積層して備え、第1の樹脂組成物及び第2の樹脂組成物のMFRがいずれも1.0g/10分以下であり、第1の樹脂組成物に含まれる樹脂の分子量分布(Mw/Mn)が10以上である積層微多孔性フィルムを記載する。

【0005】

特許文献3は、融点 T_m を有する第1の樹脂組成物を含む第1の微多孔性フィルムと、前記融点 T_m よりも低い融点 T_m を有する第2の樹脂組成物を含む第2の微多孔性フィルムと、を備え、伸長粘度が、18000~40000Pa・sであり、せん断粘度が、5000~10000Pa・sである、積層微多孔性フィルムを記載する。

【0006】

特許文献4は、極限粘度 $[\eta]$ が1dl/g以上7dl/g未満であり、メソペンタッド分率が94.0~99.5%の範囲であり、昇温時の100℃までの溶出積分量が10%以下であり、融点が153~167℃であり、溶出温度-溶出量曲線において、最大ピークのピークトップ温度が105~130℃に存在し、該ピークの半値幅が7.0℃以下である、プロピレン単独重合体を必須成分とする、微多孔膜形成用ポリプロピレン樹脂組成物を記載する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2017/138512号

【特許文献2】特開2016-22679号公報

【特許文献3】特開2016-022676号公報

【特許文献4】国際公開第2010/079784号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

微多孔膜に高分子量のポリオレフィンを使用すると、高強度かつ高安全性の蓄電デバイス用セパレータを形成できることが知られている。しかしながら、高分子量のポリオレフィンは、溶融時の粘度が高いため、薄膜化が困難である。例えば、上記に挙げた特許文献1に記載されるセパレータは、安全性が高いとされているが、溶融張力が高すぎるために薄膜化はできていない。特許文献2に記載される技術によれば、共押出によって薄膜化は達成できているが、高出力特性は得られていない。また特許文献1、2に記載されるセパレータは、いずれも高温時の電池の安全性は低い傾向にある。特許文献3及び4によれば、セパレータの熱収縮率は低減され得るものの、どちらも溶融時の粘度が低いため、安全性が低いと予想される。これらのことから、薄膜化が可能でありながら、強度、安全性、及び高温での寸法安定性が高度に両立されたセパレータを得る点では改善の余地があった。

【0009】

したがって、本発明は、高強度、高安全性、及び高温での高い寸法安定性を有し、かつ薄膜化の可能な蓄電デバイス用セパレータ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】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、特定のMFR（メルトフローレート）を有するポリオレフィンを用い、フューズショート試験時のショート温度を特定範囲に制御し、更に、105℃における熱収縮率を特定範囲に制御することが、上記課題の解決に有利であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

本発明の実施形態の例を以下の項目[1]~[11]に列記する。

〔１〕 微多孔層を備える蓄電デバイス用セパレータであって、前記微多孔層が、荷重 2.16 kg 及び温度 230℃におけるメルトフローレート（MFR）0.7 g/10 分以下を有するポリオレフィンを含み、前記蓄電デバイス用セパレータのフューズショート試験におけるショート温度が、200℃以上であり、前記蓄電デバイス用セパレータを 105℃で 1 時間熱処理したときの幅方向（TD）の熱収縮率及び機械方向（MD）の熱収縮率が、それぞれ、 $TD \leq 1\%$ 、及び $MD \leq 4\%$ である、蓄電デバイス用セパレータ。

〔２〕 前記ポリオレフィンが、ポリプロピレンを主成分とする、上記態様 1 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔３〕 前記ポリオレフィンの重量平均分子量（ M_w ）を数平均分子量（ M_n ）で除した値（ M_w/M_n ）が、7 以下である、上記態様 1 又は 2 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔４〕 前記フューズショート試験でのフューズ温度が、150℃以下である、上記態様 1～3 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔５〕 ポリプロピレンを主成分とする微多孔層と、ポリエチレンを主成分とする微多孔層との多層構造を有する、上記態様 1～4 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔６〕 前記微多孔層の広角 X 線散乱測定において、幅方向（TD）の配向割合に対する機械方向（MD）の配向割合の比 MD/TD が、1.3 以上である、上記態様 1～5 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔７〕 厚みが $18\mu m$ 以下であり、気孔率が 42% 以上であり、透気抵抗度が 250 秒/100 cm^3 以下である、上記態様 1～6 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔８〕 上記態様 1～7 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータを備える、蓄電デバイス。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高強度、高安全性、及び高温での高い寸法安定性を有し、かつ薄膜化の可能な蓄電デバイス用セパレータを提供することができる。なお、上述の記載は、本発明の全ての実施形態及び本発明に関する全ての利点を開示したものとはみなしてはならない。本発明の更なる実施形態及びその利点は、以下の記載を参照することにより明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】 図 1 は、広角 X 線散乱における（110）結晶ピーク面積比（ MD/TD ）の測定を説明するための、散乱強度の方位角分布の例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施形態（以下、「本実施形態」という。）を例示する目的で詳細に説明するが、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

【0015】

《蓄電デバイス用セパレータ》

〈微多孔層〉

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、ポリオレフィンを含む微多孔層を備える。微多孔層は、好ましくはポリオレフィンを主成分とする。本実施形態において、微多孔層は、単層で用いても、二層以上を積層して多層で用いても良い。ポリオレフィンを主成分とする微多孔層とは、当該微多孔層の全質量を基準として、ポリオレフィンを 50 質量%以上含む膜をいう。微多孔層中のポリオレフィンの含有量の下限は、膜の電解液に対する濡れ性、薄膜化、及びシャットダウン特性等の観点から、好ましくは 55 質量%以上、60

10

20

30

40

50

質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、又は95質量%以上である。微多孔層中のポリオレフィンの含有量の上限は、例えば60質量%以下、70質量%以下、80質量%以下、90質量%以下、95質量%以下、98質量%以下、又は99質量%以下でよく、100質量%でもよい。

【0016】

〈ポリオレフィン〉

ポリオレフィンとは、炭素-炭素二重結合を有するモノマーを繰り返し単位として含むポリマーである。ポリオレフィンを構成するモノマーとしては、限定されないが、炭素-炭素二重結合を有する炭素原子数1以上10以下のモノマー、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、及び1-オクテン等が挙げられる。ポリオレフィンは、例えば、ホモポリマー、コポリマー、又は多段重合ポリマー等であり、好ましくはホモポリマーである。

10

【0017】

ポリオレフィンとしては、具体的には、シャットダウン特性等の観点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンとプロピレンとの共重合体、及びこれらの混合物が好ましい。ポリオレフィンは、より好ましくはポリプロピレンである。

【0018】

本実施形態のポリオレフィンはポリプロピレンを主成分とすることが好ましい。ここで、ポリオレフィンはポリプロピレンを主成分とするとは、ポリオレフィンの全質量を基準として、ポリプロピレンを50質量%以上含むものをいう。ポリオレフィン中のポリプロピレンの含有量の下限は、良好なシャットダウン特性等を得る観点から、好ましくは55質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、又は95質量%以上である。ポリオレフィン中のポリプロピレンの含有量の上限は、100質量%でよく、99質量%以下、又は98質量%以下でもよい。

20

【0019】

ポリプロピレンの立体規則性としては、限定されないが、例えば、アタクチック、アイソタクチック、又はシンジオタクチック等が挙げられる。ポリプロピレンは、好ましくはアイソタクチック、又はシンジオタクチックの高結晶性ホモポリマーである。

【0020】

ポリプロピレンは、好ましくはホモポリマーであり、プロピレン以外の少量のコモノマー、例えば α -オレフィンコモノマーを共重合したコポリマー、例えばブロックポリマーであってもよい。ポリプロピレンに繰り返し単位として含まれるプロピレン構造の量は、例えば70モル%以上、80モル%以上、90モル%以上、95モル%以上、又は99モル%以上でよい。ポリプロピレンに含まれる、プロピレン構造以外のコモノマーに由来する繰り返し単位の量は、例えば30モル%以下、20モル%以下、10モル%以下、5モル%以下、又は1モル%以下でよい。ポリプロピレンは、1種を単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

30

【0021】

ポリオレフィンの重量平均分子量(M_w)は、微多孔層の強度等の観点から、好ましくは100,000以上、より好ましくは200,000以上、さらに好ましくは300,000以上、さらに好ましくは500,000以上、特に好ましくは550,000以上であり、好ましくは2,000,000以下、より好ましくは1,500,000以下である。

40

【0022】

ポリオレフィンの重量平均分子量(M_w)を数平均分子量(M_n)で除した値(M_w/M_n)の上限値は、好ましくは7以下、6.5以下、6以下、5.5以下、又は5以下である。 M_w/M_n で表される分子量分布が小さいことにより、分子同士の絡み合いが少なくなることで、溶融張力が小さくなり、薄膜化の効果が得られる。また、ポリオレフィンの M_w/M_n は、好ましくは1以上、1.3以上、1.5以上、2.0以上、又は2.5以上である。 M_w/M_n が1以上であることにより、適度な分子の絡み合いが維持され、成

50

膜時の安定性が良好となる傾向がある。

【0023】

ポリオレフィンがポリプロピレンである場合、ポリプロピレンの重量平均分子量 (M_w) は、微多孔層の強度等の観点から、好ましくは100,000以上、より好ましくは200,000以上、さらに好ましくは300,000以上、さらに好ましくは500,000以上、特に好ましくは550,000以上であり、好ましくは2,000,000以下、より好ましくは1,500,000以下である。

【0024】

ポリプロピレンの重量平均分子量 (M_w) を数平均分子量 (M_n) で除した値 (M_w/M_n) の上限値は、好ましくは7以下、6.5以下、6以下、5.5以下、又は5以下である。 M_w/M_n で表される分子量分布が小さいことにより、分子同士の絡み合いが少なくなることで、溶融張力が小さくなり、薄膜化することができる効果がある。また、 M_w/M_n は、好ましくは1以上、1.3以上、1.5以上、2.0以上、又は2.5以上である。 M_w/M_n が1以上であることにより、適度な分子の絡み合いが維持され、成膜時の安定性が良好となる傾向がある。

【0025】

なお、本実施形態のポリオレフィンの重量平均分子量、数平均分子量、 M_w/M_n は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) 測定により得られるポリスチレン換算の分子量である。

【0026】

ポリオレフィンの密度は、好ましくは0.85 g/cm³以上、0.88 g/cm³以上、0.89 g/cm³以上、又は0.90 g/cm³以上である。ポリオレフィンの密度は、好ましくは1.1 g/cm³以下、1.0 g/cm³以下、0.98 g/cm³以下、0.97 g/cm³以下、0.96 g/cm³以下、0.95 g/cm³以下、0.94 g/cm³以下、0.93 g/cm³以下、又は0.92 g/cm³以下である。ポリオレフィンの密度は、ポリオレフィンの結晶性に関連し、ポリオレフィンの密度が0.85 g/cm³以上であれば微多孔層の生産性が向上し、特に乾式で樹脂原反を多孔化する方法 (以下、乾式法という。) において有利である。

【0027】

〈微多孔層の溶融張力〉

温度230℃で測定した際の微多孔層の溶融張力 (単層の溶融張力) の上限値は、微多孔層の成形性の観点から、好ましくは30 mN以下、より好ましくは25 mN以下である。微多孔層の溶融張力 (単層の溶融張力) の下限値は、微多孔層の強度等の観点から、好ましくは10 mN以上、15 mN以上、又は20 mN以上である。

【0028】

〈メルトフローレート (MFR) 〉

本実施形態のポリオレフィンを、荷重2.16 kg、温度230℃で測定した際のメルトフローレート (MFR) (すなわち単層のMFR) は、より高強度かつ安全性の高い微多孔層を得る観点から、一態様において0.7 g/10分以下であり、例えば0.6 g/10分以下、0.55 g/10分以下、又は0.5 g/10分以下でよい。微多孔層のMFR (単層のMFR) の下限値は、微多孔層の溶融張力が高くなり過ぎず、高安全性かつ薄膜の微多孔層の成形性が良好である点で、例えば0.15 g/10分以上、0.2 g/10分以上、0.25 g/10分以上、0.3 g/10分以上、0.35 g/10分以上、又は0.4 g/10分以上でよい。

なお、セパレータが多層の微多孔層からなる場合も、粘着テープをセパレータ端部に貼り引っ張ることにより、容易に各微多孔層をはがして回収し、溶融張力等の物性を測定することが可能である。

【0029】

微多孔層のMFRが0.7 g/10分以下、特に0.6 g/10分以下であることは、微多孔層に含まれるポリオレフィンの分子量が高いことを意味する。ポリオレフィンの分子

量が高いことにより、結晶質同士を結合するタイ分子が多くなるため、高強度の微多孔層が得られる傾向にある。また、分子量が高いことから溶融時の粘度が高くなり、フューズショート試験時のショート温度が高くなり、電池の高温安全性が高くなる。一態様において、 M_w/M_n で表される分子量分布が7以下、かつMFRが0.7 g/10分以下、特に0.6 g/10分以下である場合、高安全性かつ薄膜の蓄電デバイス用セパレータを得られる点で特に有利である。

【0030】

ポリオレフィンがポリプロピレンである場合、高安全性かつ高強度の微多孔層を得る観点から、荷重2.16 kg、温度230℃で測定した際のポリプロピレンのMFRは、0.2 g/10分以上0.7 g/10分以下であることが好ましい。ポリプロピレンのMFRの上限値は、より高強度の微多孔層を得る観点から、例えば、0.6 g/10分以下、0.55 g/10分以下、0.5 g/10分以下、0.45 g/10分以下、0.4 g/10分以下、又は0.35 g/10分以下でよい。ポリプロピレンのMFRの下限値は、微多孔層の成形性等の観点から、例えば0.25 g/10分以上、0.3 g/10分以上、0.35 g/10分以上、0.4 g/10分以上、0.45 g/10分以上、又は0.5 g/10分以上でよい。

【0031】

〈ペンタッド分率〉

ポリオレフィンがポリプロピレンである場合、本実施形態において、 ^{13}C -NMR（核磁気共鳴法）で測定されるポリプロピレンのペンタッド分率の下限値は、低透気度の微多孔層を得る観点で、好ましくは95.0%以上、96.0%以上、96.5%以上、97.0%以上、97.5%以上、98.0%以上、98.5%以上、又は99.0%以上でよい。ポリプロピレンのペンタッド分率の上限値は、例えば99.9%以下、99.8%以下、又は99.5%以下でよい。

【0032】

ポリプロピレンのペンタッド分率が95.0%以上であると、ポリプロピレンの結晶性が高くなる。延伸開孔法、特に乾式法で得られる微多孔層は、複数の結晶質部分の間にある非晶質部分が延伸されることにより開孔するため、ポリプロピレンの結晶性が高いと、透気度を低く制御することができるため好ましい。

【0033】

〈添加剤〉

本実施形態において、ポリオレフィンを含む（好ましくは主成分とする）微多孔層は、ポリオレフィン以外に、エラストマー、フッ素系流動改質材、ワックス類、結晶核材、酸化防止剤、脂肪族カルボン酸金属塩等の金属石鹸類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、着色顔料等などの添加剤を、必要に応じて1種単独で、又は2種以上の組合せで、含んでもよい。

【0034】

〈エラストマー〉

エラストマーとしては、熱可塑性エラストマー、例えば、エチレン/ α -オレフィン共重合体、エチレン/スチレン共重合体、プロピレン/ α -オレフィン共重合体、1-ブテン/ α -オレフィン共重合体、スチレンとブタジエンのブロック共重合体（SBS）及びその水添重合体（SEBS）、スチレンとイソプレンのブロック共重合体（SIS）及びその水添重合体（SEPS）等が挙げられる。 α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィンが挙げられる。エチレンと α -オレフィンとを共重合した高分子量体、直鎖状低密度ポリエチレン又は超低密度ポリエチレン等のように重合時に連鎖移動させて長鎖分岐を共重合させた高分子量体等も挙げられる。これらの熱可塑性エラストマーは、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0035】

〈フューズ温度及びショート温度〉

一態様においては、蓄電デバイス用セパレータの、本開示のフューズショート試験によって測定されるショート温度（本開示で、単にショート温度ということもある。）が特定範囲に制御されており、好ましい態様においては、更に、蓄電デバイス用セパレータの、本開示のフューズショート試験によって測定されるフューズ温度（本開示で、単にフューズ温度ということもある。）が特定範囲に制御されている。

【0036】

本開示のフューズショート試験は、以下のとおり行われる。熱電対が埋め込まれたセラミックプレート上にセパレータサンプルを配置し、油圧プレス機で面圧1.5 MPaを印加しながら、ヒーターを昇温し、正極及び負極の集電体部分に接続された交流電気抵抗測定装置を用いて、連続的に温度と抵抗値を測定する。なお、温度は室温（一態様において23℃）から220℃まで15℃/分の速度にて昇温し、インピーダンス（抵抗値）は1 kHzの交流にて測定する。このようなフューズショート試験によれば、正極及び負極を用い、更に面圧を印加することで、蓄電デバイス内のフューズショート挙動を反映することができる。得られたインピーダンス（ Ω ）に実効正極面積を乗じて算出した値を正極単位面積換算のインピーダンス（ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ）とする。正極単位面積換算のインピーダンスが100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ に達した時点の温度をフューズ温度（℃）とし、インピーダンスが増加から減少に転じた（これはセパレータが孔閉塞状態に達したことを意味する）後、再び正極単位面積換算のインピーダンスが100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ を下回った時点の温度をショート温度（℃）する。

【0037】

ショート温度は、蓄電デバイスが使用時の異常高温により短絡する温度に相当する。蓄電デバイス用セパレータのショート温度を所定以上に制御することは、蓄電デバイスの異常高温下での短絡を防止する点で有利である。ショート温度の下限は、上記観点から、一態様において200℃以上であり、好ましくは、201℃以上、202℃以上、203℃以上、又は204℃以上である。ショート温度の上限は、セパレータの製造容易性の観点から、例えば、250℃以下、245℃以下、230℃以下、又は225℃以下でよい。

【0038】

フューズ温度は、蓄電デバイスの使用時の異常高温によりセパレータが変質（例えば溶融）して電極間の電流を遮断する温度に相当する。蓄電デバイス用セパレータのフューズ温度を所定以下に制御することは、蓄電デバイスの異常高温下でフューズを良好に機能させて高安全性を実現する点で有利である。フューズ温度の上限は、上記観点から、好ましくは、150℃以下、145℃以下、140℃以下、又は135℃以下である。フューズ温度の下限は、セパレータの良好な強度の観点から、好ましくは、105℃以上、110℃以上、115℃以上、又は120℃以上である。

【0039】

〈配向割合（広角X線散乱）〉

本実施形態における微多孔層を、広角X線散乱で測定した際の、幅方向（TD）の配向割合に対する機械方向（MD）の配向割合の比MD/TDは、（110）結晶ピーク面積比（MD/TD）として得られる。上記比（MD/TD）の下限値は、好ましくは1.3以上、2以上、2.5以上、3以上、3.5以上、4以上、4.5以上、又は5以上である。配向割合の比（MD/TD）の上限値は、例えば12以下、10以下、8以下、6以下、5.5以下、5以下、4.5以下、又は4以下でよい。なお、本開示において、「機械方向」及び「MD」とは、微多孔層連続成形における機械方向を意味し、「幅方向」及び「TD」とは、MDを90°の角度で横切る方向を意味する。

【0040】

広角X線散乱による微多孔層の（110）結晶ピーク面積比（MD/TD）が1.3以上であることは、微多孔層を構成するポリマー分子鎖が、MDに強く配向していることを意味する。微多孔層に強いMD延伸がかかる方法、特にMD延伸の乾式法で微多孔層を製造する場合に、配向割合の比（MD/TD）が1.3以上である傾向にある。本実施形態の微多孔層の高強度でかつ薄膜化可能であるという利点は、限定されないが、MD延伸の乾

式法で微多孔層を製造する場合に顕著であり、そのため、広角X線散乱による微多孔層の配向割合の比 (MD/TD) が1.3以上であることが好ましい。

【0041】

〈多層構造〉

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、単層又は多層の微多孔層で構成されてよく、本実施形態のポリオレフィンを含む微多孔層を少なくとも一層有していればよい。例えば、多層構造は、全ての層がポリオレフィンを含んでよいし、ポリオレフィンを含まない層を含んでいてもよい。多層構造は、上記で説明した本実施形態のポリオレフィンを含む（好ましくは主成分とする）微多孔層単層、又は、当該微多孔層を二層以上積層させた多層構造を有してよい。例えば、多層構造は、ポリプロピレンを主成分とする微多孔層と、ポリエチレンを主成分とする微多孔層とを積層させた多層構造であってよい。該ポリエチレンを主成分とする微多孔層は、ポリオレフィンを含む微多孔層に関して上記で説明した特性（例えば、特定のメルトフローレート (MFR) 及び分子量分布 (M_w/M_n) 等のうち1つ以上) を有するポリエチレン微多孔層であってよく、又はこれらの特性を有しないポリエチレン微多孔層であってよい。ポリエチレンは溶融シャットダウンに適した融点を有するため、シャットダウン特性の観点で、ポリエチレンを主成分とする更なる微多孔層を含むことが好ましい。

10

【0042】

荷重2.16kg、温度190℃で測定されるポリエチレンのMFRは、シャットダウン特性、良好な開孔性、及び目詰まり抑制の観点から、好ましくは0.1g/10分以上、より好ましくは、0.15g/10分以上、さらに好ましくは0.18g/10分以上、特に好ましくは0.2g/10分以上であり、セパレータの強度の観点から、好ましくは2.0g/10分以下、より好ましくは1.0g/10分以下、さらに好ましくは0.8g/10分以下、特に好ましくは0.7g/10分以下である。

20

【0043】

多層構造としては、三層以上の微多孔層が積層された多層構造が好ましい。多層構造は、本実施形態のポリオレフィンを主成分とし構成ポリマーが互いに同じである少なくとも二層の微多孔層 (A) と、構成ポリマーが微多孔層 (A) と異なり本実施形態のポリオレフィンを主成分としてもしなくてもよい少なくとも一層の微多孔層 (B) とを有することが更に好ましい。多層構造は、本実施形態のポリプロピレンを主成分とする微多孔層 (PP微多孔層) の少なくとも二層と、ポリエチレンを主成分とする更なる微多孔層 (PE微多孔層) の少なくとも一層とを有することがより更に好ましい。

30

【0044】

多層構造は、どのような順番に積層されていても本実施形態の利点を発現し得るが、PP微多孔層/PE微多孔層/PP微多孔層の順に積層された三層構造であることが特に好ましい。PP微多孔層/PE微多孔層/PP微多孔層の三層構造を有することにより、PE微多孔層による良好なシャットダウン特性を備えつつ、PP微多孔層によって良好な機械的強度を維持することができる。該PP微多孔層は、ポリオレフィンを含む微多孔層に関して上記で説明した特定の溶融張力及びメルトフローレート (MFR) 等を有する、本実施形態における微多孔層である。一方、中間のPE微多孔層は、上記で説明した特定の溶融張力及びメルトフローレート (MFR) 等を有するポリエチレン微多孔層であってもよく、これらの特性を有しないポリエチレン微多孔層であってもよい。

40

【0045】

〈微多孔層の厚み〉

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータに含まれる、本実施形態の多層構造における微多孔層の厚み (単層での厚み) の上限値は、蓄電デバイスの高エネルギー密度化等の観点から、好ましくは8μm以下、7.5μm以下、7μm以下、6.5μm以下、6μm以下、5.5μm以下、又は5μm以下である。本実施形態の微多孔層の厚み (単層での厚み) の下限値は、強度等の観点から、好ましくは1μm以上、2μm以上、3μm以上、3.5μm以上、4μm以上、又は4.5μm以上である。

50

【0046】

〈セパレータの厚み〉

単層又は多層であってよい蓄電デバイス用セパレータの全体での厚みの上限値は、蓄電デバイスの高エネルギー密度化等の観点から、好ましくは $18\mu\text{m}$ 以下、 $17\mu\text{m}$ 以下、 $16.5\mu\text{m}$ 以下、 $16\mu\text{m}$ 以下、 $15.5\mu\text{m}$ 以下、 $15\mu\text{m}$ 以下、 $14.5\mu\text{m}$ 以下、又は $14\mu\text{m}$ 以下である。セパレータ全体の厚みの下限値は、強度等の観点から、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $8\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以上、 $11\mu\text{m}$ 以上、 $11.5\mu\text{m}$ 以上、 $12\mu\text{m}$ 以上、 $12.5\mu\text{m}$ 以上、又は $13\mu\text{m}$ 以上である。

【0047】

〈セパレータの気孔率〉

蓄電デバイス用セパレータの気孔率は、蓄電デバイス内での目詰まり抑制の観点、及びセパレータの良好な透気度を得る観点から、好ましくは 20% 以上、より好ましくは 25% 以上、さらに好ましくは 30% 以上、特に好ましくは 35% 以上であり、セパレータの強度保持の観点から、好ましくは 70% 以下、より好ましくは 65% 以下、さらに好ましくは 60% 以下、特に好ましくは 55% 以下である。気孔率は、実施例に記載の方法で測定される。

【0048】

〈透気度（透気抵抗度）〉

蓄電デバイス用セパレータの透気度の上限値は、セパレータの厚みを $14\mu\text{m}$ に換算した場合に、好ましくは $300\text{秒}/100\text{cm}^3$ 以下、 $290\text{秒}/100\text{cm}^3$ 以下、 $280\text{秒}/100\text{cm}^3$ 以下、 $270\text{秒}/100\text{cm}^3$ 以下、又は $260\text{秒}/100\text{cm}^3$ 以下である。蓄電デバイス用セパレータの透気度の下限値は、セパレータの厚みを $14\mu\text{m}$ に換算した場合に、例えば $100\text{秒}/100\text{cm}^3$ 以上、 $110\text{秒}/100\text{cm}^3$ 以上、又は $120\text{秒}/100\text{cm}^3$ 以上でよい。

【0049】

〈熱収縮率〉

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータを 105°C で1時間熱処理したときのMD熱収縮率の上限値は、蓄電デバイスの高温での安全性の観点から、 4% 以下であり、好ましくは 3.5% 以下、 3% 以下、又は 2.5% 以下である。MD熱収縮率が 4% より大きくなると、高温時に蓄電デバイス内部でセパレータが収縮してしまい、積層電極体及び捲回電極体の変形又は短絡につながる恐れが大きくなる。MD熱収縮率の下限値は、蓄電デバイス用セパレータの製造容易性の観点から、例えば 0% 以上、 0.5% 以上、又は 1% 以上でよい。

【0050】

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータを 105°C で1時間熱処理したときのTD熱収縮率の上限値は、蓄電デバイスの高温での安全性の観点から、 1% 以下であり、好ましくは 0.9% 以下、より好ましくは、 0.8% 以下である。TDの当該熱収縮率は、低い程望ましいが、蓄電デバイス用セパレータの製造容易性の観点から、例えば、 -1% 以上、 -0.5% 以上、又は 0% 以上でもよい。

【0051】

〈突刺強度〉

蓄電デバイス用セパレータの突刺強度の下限値は、厚みを $14\mu\text{m}$ に換算した場合に、好ましくは 300gf 以上、 310gf 以上、 320gf 以上、 330gf 以上、 340gf 以上、 350gf 以上、又は 360gf 以上である。蓄電デバイス用セパレータの突刺強度の上限値は、厚みを $14\mu\text{m}$ に換算した場合に、好ましくは 450gf 以下、 440gf 以下、又は 430gf 以下である。

【0052】

〈厚み、透気度及び突刺強度のバランス〉

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、特定のメルトフローレート（MFR）を有するポリオレフィンを含む微多孔層を使用し、薄膜でありながら、低透気度かつ高強度であ

10

20

30

40

50

ることができる。例えば、本実施形態の蓄電デバイス用セパレータ（特に、微多孔層の多層構造を含むセパレータ）において、厚みが $18\mu\text{m}$ 以下であり、該セパレータの厚みを $14\mu\text{m}$ に換算した際の透気度が $300\text{秒}/100\text{cm}^3$ 以下であり、かつ、突刺強度が 300gf 以上であることが更に好ましい。多層構造の厚みが $18\mu\text{m}$ 以下であり、多層構造に含まれる本実施形態の微多孔層の厚み（単層としての厚み）が $5\mu\text{m}$ 以下であり、該多層構造の厚みを $14\mu\text{m}$ に換算した際の透気度が $300\text{秒}/100\text{cm}^3$ 以下であり、かつ、突刺強度が 300gf 以上であることがより更に好ましい。

【0053】

〈厚み、気孔率及び透気度のバランス〉

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、一態様において、薄膜でありながら、高気孔率かつ低透気度であることができる。好ましい態様において、蓄電デバイス用セパレータは、厚みが $18\mu\text{m}$ 以下であり、気孔率が 42% 以上であり、かつ透気抵抗度が $250\text{秒}/100\text{cm}^3$ 以下である。

【0054】

《蓄電デバイス用セパレータの製造方法》

本実施形態の微多孔層の製造方法としては、一般に、上記で説明されたポリオレフィンを含む樹脂組成物（以下、ポリオレフィン系樹脂組成物という。）を溶融押出して樹脂フィルムを得る溶融押出工程、及び得られた樹脂フィルムを開孔して多孔化する孔形成工程を含み、必要に応じて孔形成工程後にアニーリング工程、延伸工程、及び熱緩和工程等を更に含む。微多孔層の製造方法は、孔形成工程に溶剤を使用しない乾式法と、溶剤を使用する湿式法とに大別される。上記溶融押出の方法としては、Tダイ法によるものとインフレーション法によるもの等が挙げられる。

【0055】

ポリオレフィン系樹脂組成物は、一態様において微多孔層の構成成分からなる組成物である。ポリオレフィン系樹脂組成物は、微多孔層の製造方法に応じて、又は目的の微多孔層の物性に応じて、任意に、ポリオレフィン以外の樹脂、及び添加剤等を含有してもよい。添加剤としては、例えば孔形成材、フッ素系流動改質材、エラストマー、ワックス、結晶核材、酸化防止剤、脂肪族カルボン酸金属塩等の金属石鹸類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、及び着色顔料等が挙げられる。孔形成材としては、可塑剤、無機充填材又はそれらの組み合わせが挙げられる。

【0056】

可塑剤としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス等の炭化水素類；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、ステアリルアルコール等の高級アルコール等が挙げられる。

【0057】

無機充填材としては、例えば、アルミナ、シリカ（珪素酸化物）、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックス；窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス；シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレー、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス；ガラス繊維が挙げられる。

【0058】

溶融混練時の押出機の温度は、「ポリオレフィン系樹脂組成物の融点よりも 20°C 高い温度」以上で且つ「ポリオレフィン系樹脂組成物の融点よりも 110°C 高い温度」以下であることが好ましい。温度が上記の下限以上であることは、得られるポリオレフィン系樹脂フィルムの厚みを均一にし、これにより押出時にフィルムが切れるという現象を発生しにくくする点で好ましい。また温度が上記の上限以下である場合、ポリオレフィン系樹脂組成物に含まれるポリオレフィンの配向性が高く当該ポリオレフィンにおいてラメラ構造が

良好に生成される。したがって、温度が上記の上限以下であることは、得られる蓄電デバイス用セパレータの透気度を低くし、これによりリチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスを低抵抗にする点で好ましい。ポリオレフィン系樹脂フィルムが、互いに異なるポリオレフィン系樹脂組成物を用いて形成された複数の層を有する場合、上記融点とは、最も低い融点を有するポリオレフィン系樹脂組成物の融点を指す。なお融点は、一態様において、DSC（示差走査熱量計）を用い昇温速度10℃/分で昇温したときに観測される吸熱ピークのうちピーク高さが最大であるもののピークトップ温度として評価される。

【0059】

ポリオレフィン系樹脂組成物を押出機からフィルム状に押出す際におけるドロー比は、好ましくは50以上、より好ましくは75以上、特に好ましくは100以上であり、好ましくは400以下、より好ましくは350以下、特に好ましくは300以下である。なお、ドロー比とは、Tダイもしくはインフレダイのリップのクリアランスをダイリップから押出されたポリオレフィン系樹脂フィルムの厚みで除した値をいう。ドロー比を上記で示された範囲内に調整することで、ポリオレフィンの分子配向が良好になり、ラメラが良好に生成でき、セパレータの透気度を低く制御できる。それと共に、フィルムの成膜安定性が低下せず、得られるポリオレフィン系樹脂フィルムの厚み精度及び幅精度を高めることができる。

【0060】

ダイから押出されたポリオレフィン系樹脂組成物をエアによって十分冷却することによって、ポリオレフィンが結晶化してラメラを生成し、良好な透気度が実現される。エアの風量は、透気度を良好にする観点から、好ましくは300L/分以上であり、フィルムの成膜安定性と、得られるポリオレフィン系樹脂フィルムの厚み精度及び幅精度とを良好にする観点から、好ましくは600L/分以下である。

【0061】

本実施形態の微多孔層を含む複数の微多孔層が積層されている多層構造を有する蓄電デバイス用セパレータの製造方法としては、これらに限定されないが、例えば、共押出法及びラミネート法が挙げられる。共押出法では、各層の樹脂組成物を共押出し、二層以上に積層化して原反フィルムを作製する。得られた二層以上の原反フィルムを延伸開孔させて微多孔層を作製することができる。単層の微多孔層をそれぞれ作製するよりも、二層以上に積層化させたフィルムの原反を作製してからこれを開孔することにより微多孔層を作製する方が、高強度の微多孔層を得ることが容易である。ラミネート法では、各層を別々に作製したあと貼合することにより、各層を互いに密着させる。ラミネート法としては、接着剤等を使用するドライラミネート法、加熱により複数の層を貼合する熱ラミネート法等が挙げられるが、得られる蓄電デバイス用セパレータの透気度及び強度をより向上する観点からは熱ラミネート法を用いることが好ましい。

【0062】

次いで、得られたポリオレフィン系樹脂フィルムを熱処理するアニーリング工程を行う。このアニーリング工程は、押出工程におけるポリオレフィン系樹脂フィルムに生成されたラメラを成長させる。この処理を行うことで、フィルムの開孔性を良くし、得られる蓄電デバイス用セパレータの透気度を低減できる。

【0063】

ポリオレフィン系樹脂フィルムのアニーリング温度は、「ポリオレフィン系樹脂フィルムの融点よりも40℃低い温度」以上であり、且つ「ポリオレフィン系樹脂フィルムの融点よりも1℃低い温度」以下に設定されることが好ましい。ただし、ポリオレフィン系樹脂フィルムが積層構造を有する場合、アニーリング温度は、「融点が最も低い樹脂フィルムの融点よりも40℃低い温度」以上、且つ「融点が最も低い樹脂フィルムの融点よりも1℃低い温度」以下に設定されることが好ましい。なお、アニーリング温度とは、アニーリング装置内部の雰囲気温度である。アニーリング温度が上記の下限以上である場合、ラメラが良好に成長し、フィルムの延伸工程において開孔され易く、アニーリング温度が上記の上限以下である場合、ポリオレフィン系樹脂フィルムのポリオレフィンの配向緩和に

10

20

30

40

50

よるラメラ構造崩壊が抑制される。

【0064】

ポリオレフィン系樹脂フィルムのアニーリング時間は、ラメラを良好に成長させ、ポリオレフィン系樹脂フィルムを延伸工程において良好に開孔させる観点から、10分以上であることが好ましい。アニーリング時間は、一態様において、180分以下でよい。

【0065】

ポリオレフィン系樹脂フィルムのアニーリングは、ポリオレフィン系樹脂フィルムを走行させながら行ってもよく、ポリオレフィン系樹脂フィルムをロール状に巻き取った状態で行ってもよい。

【0066】

次に、アニーリングされたポリオレフィン系樹脂フィルムを延伸して開孔する延伸工程を行う。この延伸工程は、第一延伸工程と、この第一延伸工程に続く第二延伸工程とを含むことが好ましい。

【0067】

第一延伸工程において、ポリオレフィン系樹脂フィルム中に生成されたラメラ同士を離隔させることで、ラメラ間の非晶質部分に微細な亀裂を生じさせ、この亀裂を起点として多数の微小孔を形成させる。第一延伸工程ではMDの一軸延伸を行う。

【0068】

第一延伸工程において、ポリオレフィン系樹脂フィルムの温度は、好ましくは -20°C 以上、より好ましくは 0°C 以上であり、好ましくは 110°C 以下、より好ましくは 80°C 以下である。温度が上記の下限以上である場合、延伸時のポリオレフィン系樹脂フィルムの破断が抑制され、温度が上記の上限以下である場合、ラメラ間の非晶質部分において亀裂が良好に発生し、フィルムのネックインが抑制される。

【0069】

第一延伸工程において、ポリオレフィン系樹脂フィルムの延伸倍率は、好ましくは1.02倍以上、より好ましくは1.06倍以上であり、好ましくは1.5倍以下、より好ましくは1.4倍以下である。延伸倍率が上記の下限以上である場合、ラメラ間の非晶質部分において微小孔が形成されやすい。延伸倍率が上記の上限以下である場合、微小孔が過剰に形成されず、孔径が小さくなりすぎないため、透気度を低くできる。本開示において、ポリオレフィン系樹脂フィルムの延伸倍率とは、延伸後のポリオレフィン系樹脂フィルムの長さを延伸前のポリオレフィン系樹脂フィルムの長さで除した値をいう。

【0070】

ポリオレフィン系樹脂フィルムの第一延伸工程における延伸速度は、好ましくは10%/分以上、より好ましくは50%/分以上であり、好ましくは1000%/分以下、より好ましくは600%/分以下である。延伸速度が上記の下限以上である場合、ラメラ間の非晶質部分において微小孔が均一に形成されやすく、上記の上限以下である場合、プロピレン系樹脂フィルムの破断を抑制できる。

【0071】

なお、本開示において、ポリオレフィン系樹脂フィルムの延伸速度とは、単位時間当たりのポリオレフィン系樹脂フィルムの延伸方向における寸法の変化割合をいう。

【0072】

上記第一延伸工程におけるポリオレフィン系樹脂フィルムの延伸方法は、ポリオレフィン系樹脂フィルムを一軸延伸することができれば、特に限定されず、例えば、ポリオレフィン系樹脂フィルムを一軸延伸装置を用いて所定温度にて延伸する方法などが挙げられる。

【0073】

次いで、第一延伸工程における一軸延伸後のポリオレフィン系樹脂フィルムに、好ましくは、装置内部の雰囲気温度が、第一延伸工程での一軸延伸時の雰囲気温度よりも高くかつポリオレフィン系樹脂フィルム（多層構造の場合は最も低融点の樹脂フィルム）の融点より 1°C 以上 40°C 未満低い温度以下であるように、延伸する第二延伸工程を行うことが好ましい。第二延伸工程においても、ポリオレフィン系樹脂フィルムを好ましくは機械方向

10

20

30

40

50

にのみ一軸延伸する。このように、第一延伸工程における装置内雰囲気温度よりも高い雰囲気温度にて、ポリオレフィン系樹脂フィルムに延伸処理を行うことによって、第一延伸工程にてポリオレフィン系樹脂フィルムに形成された多数の微小孔を成長させることができる。温度が上記の下限以上である場合、第一延伸工程においてポリオレフィン系樹脂フィルムに形成された微小孔が成長しやすく、得られる蓄電デバイス用セパレータの透気度を低くできる。温度が上記の上限以下である場合、第一延伸工程においてポリオレフィン系樹脂フィルムに形成された微小孔が閉塞しにくく、得られる蓄電デバイス用セパレータの透気度を低くできる。

【0074】

第二延伸工程において、ポリオレフィン系樹脂フィルムの延伸倍率は、好ましくは1.5倍以上、より好ましくは1.8倍以上であり、好ましくは3倍以下、より好ましくは2.5倍以下である。延伸倍率が上記の下限以上である場合、第一延伸工程時にポリオレフィン系樹脂フィルムに形成された微小孔が成長しやすく、得られる蓄電デバイス用セパレータの透気度が低くなる。延伸倍率が上記の上限以下である場合、第一延伸工程においてポリオレフィン系樹脂フィルムに形成された微小孔が閉塞しにくく、得られる蓄電デバイス用セパレータの透気度が低くなる。

【0075】

第二延伸工程において、ポリオレフィン系樹脂フィルムの延伸速度は、第一延伸工程において形成された微小孔を均一に広げる観点から、好ましくは60%/分以下、又は30%/分以下である。延伸速度は、プロセス効率の観点から、例えば2%/分以上、又は3%/分以上でよい。

【0076】

第二延伸工程におけるポリオレフィン系樹脂フィルムの延伸方法としては、ポリオレフィン系樹脂フィルムを一軸延伸することができれば、特に限定されず、例えば、一軸延伸装置を用いて所定温度にて一軸延伸する方法等が挙げられる。

【0077】

第二延伸工程にて一軸延伸されたポリオレフィン系樹脂フィルムには、加熱して、残留応力を緩和する熱緩和工程が付与される。第二延伸工程における延伸によってポリオレフィン系樹脂フィルムに残存応力が生じることがある。熱緩和工程は、残存応力を緩和して、得られるポリオレフィン系樹脂微多孔層が加熱により熱収縮するのを抑制して、得られる蓄電デバイス用セパレータの安全性を向上するために行われる。

【0078】

上述のとおり、ポリオレフィン系樹脂微多孔層の加熱時における寸法安定性を良好にするためにはポリオレフィン系樹脂フィルムの残存応力を緩和する必要がある。そのためには、熱緩和工程における装置内雰囲気温度は、ポリオレフィン系樹脂フィルム（多層構造の場合は最も低融点の樹脂フィルム）の融点よりも、40℃低い温度若しくはそれ以上、又は20℃低い温度若しくはそれ以上であることが好ましい。また上記温度は、延伸工程で形成された微小孔の閉塞を抑制する観点から、ポリオレフィン系樹脂フィルム（多層構造の場合は最も低融点の樹脂フィルム）の融点よりも、1℃以上、又は4℃以上、低いことが好ましい。

【0079】

熱緩和工程におけるポリオレフィン系樹脂フィルムの熱収縮率の下限は、好ましくは25%以上、より好ましくは30%以上である。熱緩和工程におけるポリオレフィン系樹脂フィルムの熱収縮率の上限は、好ましくは60%以下、より好ましくは50%以下である。なお、熱緩和工程におけるポリオレフィン系樹脂フィルムの熱収縮率とは、熱緩和工程における延伸方向におけるポリオレフィン系樹脂フィルムの収縮長さを、第二延伸工程後の延伸方向におけるポリオレフィン系樹脂フィルムの長さで除して100を乗じた値をいう。熱収縮率が上記の下限以上である場合、ポリオレフィン系樹脂フィルムの残存応力が良好に緩和され、得られるポリオレフィン系樹脂微多孔層の加熱時における寸法安定性が良好であり、高温時でのリチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスの安全性が良好である。

熱収縮率が上記の上限以下である場合、ポリオレフィン系樹脂フィルムにたるみが生じ難く、ロールの巻き取り不良又は均一性の低下が抑制される。

【0080】

第二延伸工程及び熱緩和工程においては、応力を良好に緩和して熱収縮率を小さくする観点から、延伸速度及び搬送速度をこれらが過度に大きくならないように調整することが好ましい。

【0081】

また、熱緩和工程の後に、熱緩和工程の温度と同じ温度又はそれ以上の温度で、且つ熱緩和工程の温度より20℃高い温度又はそれ以下の温度にて、再度、熱緩和を付与することが好ましい。本工程を付与することにより、より良好な熱収縮物性を有する蓄電デバイス用セパレータを得ることが可能となる。

【0082】

《蓄電デバイス》

本実施形態の蓄電デバイスは、本実施形態の蓄電デバイス用セパレータを備える。本実施形態の蓄電デバイスは、正極と負極とを有する。蓄電デバイス用セパレータは、好ましくは、正極と負極との間に積層されるか、電池外装内で正極若しくは負極の外側に位置するか、又は電極を包んでいる。所望により、正極及び負極が外部の機器等と接続可能なように、正極及び負極にリード体をそれぞれ接続してよい。

【0083】

蓄電デバイスとしては、限定されないが、例えばリチウム二次電池、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、及び亜鉛空気電池などが挙げられる。これらの中でも、本実施形態に係るセパレータとの適合性の観点から、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、より好ましくはリチウムイオン二次電池である。

【0084】

蓄電デバイスは、例えば、次の方法により作製することができる：

正極と負極とを、上記で説明されたセパレータを介して重ね合わせて、必要に応じて捲回して、積層電極体又は捲回電極体を形成する。その後、積層電極体又は捲回電極体を外装体に装填する。その際に、外装体内の正負極は、それぞれにリード体が接続され、かつリード体の端部が外装体の外側に出るように配置されることができる。正極及び負極がそれぞれ複数の場合には、同一極のタブ同士を溶接等により接合して1つのリード体に接合して外装体の外側に出してよい。同一極のタブは、集電体の露出部から構成されることができ、又は集電体の露出部に金属片を溶接して構成されることができる。正負極と、外装体の正負極端子とを、リード体などを介して接続する。その際に、リード体の一部と外装体の一部とを熱融着等により接合してよい。さらに、鎖状及び／又は環状カーボネート等の非水溶媒とリチウム塩等の電解質を含む非水電解液を外装体内に注入する。その後、外装体を封止して蓄電デバイスを作製することができる。

【実施例】

【0085】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0086】

《測定及び評価方法》

[メルトフローレート (MFR) の測定]

微多孔層のメルトフローレート (MFR) は、JIS K 7210に準拠し、温度230℃及び荷重2.16kgの条件下で測定した (単位はg/10分である)。ポリプロピ

10

20

30

40

50

レンのMFRは、JIS K 7210に準拠し、温度230℃及び荷重2.16 kgの条件下で測定した。ポリエチレンのメルトフローレート（MFR）は、JIS K 7210に準拠し、温度190℃及び荷重2.16 kgの条件下で測定した。エラストマーのMFRは、JIS K 7210に準拠し、温度230℃及び荷重2.16 kgの条件下で測定した。

【0087】

〔GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）によるMw及びMnの測定〕
アジレントテクノロジー株式会社製のアジレント PL-GPC 220を用い、標準ポリスチレンを以下の条件で測定して校正曲線を作成した。試料のポリマーについても同様の条件でクロマトグラフを測定し、校正曲線に基づいて、下記条件によりポリマーの重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、及び重量平均分子量（Mw）を数平均分子量（Mn）で除した値（Mw/Mn）を算出した。

10

カラム : TSK gel GMHHR-H (20) HT (7.8 mm I. D. × 30 cm) 2本

移動相 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

検出器 : RI

カラム温度 : 160℃

試料濃度 : 1 mg/ml

校正曲線 : ポリスチレン

【0088】

20

〔溶融張力の測定〕

株式会社東洋精機製作所製キャピログラフを用いて、以下の条件で微多孔層の溶融張力（mN）を測定した。

・キャピラリー：直径1.0 mm、長さ20 mm

・シリンダー押出速度：2 mm/分

・引き取り速度：60 m/分

・温度：230℃

【0089】

〔ペンタッド分率の測定〕

ポリプロピレンのペンタッド分率は、高分子分析ハンドブック（日本分析化学会編集）の記載に基づいて帰属した¹³C-NMRスペクトルから、ピーク高さ法によって算出した。

30

¹³C-NMRスペクトルの測定は、日本電子株式会社製のJEOL-ECZ 500を使用して、ポリプロピレンをo-ジクロロベンゼン-dに溶解させ、測定温度145℃、積算回数25000回の条件で行った。

【0090】

〔広角X線散乱の測定（配向割合）〕

ポリプロピレン微多孔層の（110）結晶ピーク面積比（MD/TD）は、透過法広角X線散乱（WAXS）により測定した。WAXS測定は以下の条件で実施した。

装置名：NANOPIX、株式会社リガク製

40

X線波長λ：0.154 nm

光学系：ポイントコリメーション

1st slit：0.55 mmφ

2nd slit：Open

3rd slit：0.35 mmφ

露光時間：900秒

検出器：HyPix-6000（2次元検出器）

カメラ長：85.7 mm

【0091】

微多孔層試料1枚に対し、膜法線方向からX線を入射し、透過散乱光を検出した。試料以外からの散乱を極力減らすために、試料からビームストップまでが真空中に設置された真

50

空チャンバーを用いて測定を行った。なお、HyPix-6000は検出器に不感領域が存在するため、検出器を縦方向に移動して2回測定した結果を合わせて不感領域のない2次元データを得た。得られた2次元WAXSパターンに対して透過率補正、空セル散乱補正を実施した。次に、円環平均を行うことで散乱データを1次元化し、ポリプロピレンの(110)面由来の結晶ピークの小角側と広角側の裾に相当するブラッグ角 θ_s と θ_e を決定した。そして、透過率補正、空セル散乱補正実施済みの2次元WAXSパターンに対し、 $2\theta_s < 2\theta < 2\theta_e$ の範囲の散乱強度の方位角分布((110)面由来の結晶回折ピーク強度の方位角分布)を計算した。得られた $2\theta_s < 2\theta < 2\theta_e$ の範囲の散乱強度の方位角分布の例を図1に示す。 $2\theta_s < 2\theta < 2\theta_e$ の範囲の散乱強度の方位角分布図には、結晶c軸がMDに配向したc軸配向結晶由来の(110)ピークがTDに、結晶a軸がMDに配向したa軸配向結晶由来の(110)ピークがMD近傍に観測される。c軸配向結晶由来のピークを1つのガウス関数で、a軸配向結晶由来のピークを2つのガウス関数で近似し、ピーク分離を実施した。図1にその例を示す。ピーク分離にはWaveMetrics社製ソフトウェアIgorPro 8 ver. 8.0.0.10を用いた。こうしたピーク分離により得られたc軸配向結晶(c軸がMDに配向している結晶)由来のピーク面積を S_{MD} 、a軸配向結晶(c軸がTDに近い方向に配向している結晶)由来のピーク面積(2つのガウス関数の面積の和)を S_{TD} とすると、(110)結晶ピーク面積比(MD/TD)は、 S_{MD}/S_{TD} で定義される。なお、散乱強度の方位角分布図には、図1に示したようにc軸配向結晶由来のピークとa軸配向結晶由来のピークが2か所ずつ観測される。そこで、それぞれのピーク面積の平均を S_{MD} 、 S_{TD} とした。

【0092】

〔厚み(μm)の測定〕

株式会社ミットヨ製のデジマチックインジケータIDC112を用いて、室温 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ で、セパレータの厚み(μm)を測定した。

【0093】

〔気孔率(%)の測定〕

$10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 角の寸法を有する試料をセパレータから切り取り、その体積(cm^3)と質量(g)を求め、それらと密度(g/cm^3)より、次式を用いて気孔率を計算した。

気孔率(%) = (体積 - 質量/密度) / 体積 $\times 100$

【0094】

〔透気抵抗度(秒/ 100cm^3)の測定〕

JIS P-8117に準拠したガーレー式透気度計を用いて、セパレータの透気抵抗度(秒/ 100cm^3)を測定し、厚み(μm 単位)で除した後14をかけることにより、厚み $14\mu\text{m}$ 換算の透気抵抗度(透気度)を算出した。

【0095】

〔突刺強度の測定〕

先端が半径 0.5mm の半球状である針を用意し、直径(dia.) 11mm の開口部を有するプレート2つの間にセパレータを挟み、針、セパレータ及びプレートをセットした。株式会社イマダ製「MX2-50N」を用いて、針先端の曲率半径 0.5mm 、セパレータ保持プレートの開口部直径 11mm 及び突刺速度 $25\text{mm}/\text{分}$ の条件下で突刺試験を行った。針とセパレータを接触させ、最大突刺荷重(すなわち、突刺強度(gf))を測定した。得られた突刺強度を厚み(μm 単位)で除した後14をかけることにより、厚み $14\mu\text{m}$ 換算の突刺強度を算出した。

【0096】

〔熱収縮率の測定〕

セパレータをMD/TDそれぞれ 50mm の方形に切り出して得た試料を、 105°C に加熱(常圧、大気下)してある熱風乾燥機(ヤマト科学株式会社製、DF1032)に入れた。1時間後に熱風乾燥機より試料を取り出し、熱収縮率を求めた。試料は、乾燥機の内

壁等に付着しないように、かつ試料同士が融着しないように、コピー紙の上に乗せてから熱風乾燥器に入れた。

熱収縮率 (%) : $(\text{加熱前の寸法 (mm)} - \text{加熱後の寸法 (mm)}) / (\text{加熱前の寸法 (mm)}) \times 100$

【0097】

〔正極の作製〕

正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ と、導電助剤としてカーボンブラックと、結着剤としてポリフッ化ビニリデン溶液とを、91 : 5 : 4 の固形分質量比で混合し、分散溶媒として N-メチル-2-ピロリドン を固形分 68 質量% となるように添加し、更に混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を、厚み $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面にアルミニウム箔の一部が露出するように塗布した後、溶剤を乾燥除去し、塗布量を 175 g/m^2 とした。更に正極合剤部分の密度が 2.8 g/cm^3 となるようにロールプレスで圧延した。その後、塗布部が $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ で、かつアルミニウム箔露出部を含むように裁断して正極を得た。

10

【0098】

〔負極の作製〕

負極活物質として人造黒鉛、結着剤としてスチレンブタジエンゴム及びカルボキシメチルセルロース水溶液を、96.4 : 1.9 : 1.7 の固形分質量比で混合し、分散溶媒として水を固形分 50 質量% となるように添加し、更に混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を、厚み $10 \mu\text{m}$ の銅箔の片面に銅箔の一部が露出するように塗布した後、溶剤を乾燥除去し、塗布量を 86 g/m^2 とした。更に負極合剤部分の密度が 1.45 g/cm^3 となるようにロールプレスで圧延した。その後、塗布部が $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ で、かつ銅箔露出部を含むように裁断して負極を得た。

20

【0099】

〔非水電解液の調製〕

プロピレンカーボネート : エチレンカーボネート : γ -ブチラクトン = 1 : 1 : 2 (体積比) の混合溶媒に、溶質として LiBF_4 を濃度 1.0 mol/L となるように溶解させ、更にトリオクチルホスフェートを 0.5 重量% となるように添加し、非水電解液を調製した。

30

【0100】

〔積層電極体の作製〕

セパレータから $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 角の試料を切り取り、上記非水電解液に 1 分以上含浸し、試料 1 とした。負極、試料 1、正極、カプトンフィルム、厚み 4 mm シリコンゴムの順で積層し、積層電極体を作製した。

【0101】

〔フューズショート試験〕

この積層電極体を、熱電対が埋め込まれたセラミックプレート上に配置し、油圧プレス機で面圧 1.5 MPa を印加しながら、ヒーターを昇温し、正極及び負極の集電体部分に接続された交流電気抵抗測定装置「AG-4311」（安藤電機株式会社製）を用いて、連続的に温度と抵抗値を測定した。なお、温度は室温 23°C から 220°C まで 15°C/分 の速度にて昇温し、インピーダンスは 1 kHz の交流にて測定した。実際の正極、負極を用い、面圧を印加することで電池内におけるフューズショート挙動を反映することができる。

40

得られたインピーダンス (Ω) に実効正極面積 4 cm^2 を乗じて算出した値を正極単位面積換算のインピーダンス ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) とした。正極単位面積換算のインピーダンスが $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に達した時点の温度をフューズ温度 ($^\circ\text{C}$) とし、孔閉塞状態に達した後、再び正極単位面積換算のインピーダンスが $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ を下回った時点の温度をショート温度 ($^\circ\text{C}$) とした。

【0102】

〔ラミネートセル (リチウムイオン二次電池サンプル) の作製〕

50

前記「正極の作製」において、タブ部を除いて30mm×50mmの長形状に打ち抜いた以外は同様にして正極を得た。

また前記「負極の作製」において、タブ部を除いて32mm×52mmの長形状に打ち抜いた以外は同様にして負極を得た。

非水溶媒としてのエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比1:2で混合した混合溶媒に、リチウム塩としてのLiPF₆塩を1mol/L含有させた溶液（キシダ化学株式会社製、LBG00069）を用いた。

後述の実施例及び比較例で作製したセパレータを34mm×54mmの長方形に打ち抜き、上記で作製した正極の正極活物質を含む混合物からなる層及び上記で作製した負極の負極活物質を含む混合物からなる層がそれぞれセパレータ表面と向かい合うようにして、正極、セパレータ、負極をこの順の配置にて重ね合わせ、アルミニウム箔（厚み40μm）の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に、正負極の端子を突設させながら挿入した後、電解液を0.6g加え、-90kPaに減圧後、-30kPaに戻す操作を2回実施した後、-95kPaで5分間保持した。常圧に戻した後、電解液の量が合計で0.6gになるように追加で添加した。その後、-85kPaに減圧し、封止を行って、ラミネートセルを得た。

【0103】

〔加熱試験〕

得られたリチウムイオン二次電池を、25℃に設定した恒温槽（株式会社二葉科学製、商品名：PLM-73S）に投入し、充放電装置（アスカ電子（株）製、商品名：ACD-01）に接続し、0.05Cの定電流で4.35Vまで充電して、電圧が4.35Vに到達してから、4.35Vの定電圧で2時間充電した後、0.2Cの定電流で3.0Vまで放電を行った。

【0104】

続いて、0.33Cの定電流で充電して、電圧が4.35Vに到達してから、4.35Vの定電圧で1時間充電した後、0.33Cの定電流で3.0Vまで放電を行った。

【0105】

続いて、同様に充電と放電とを行った。充電は同様に0.33Cで行い、電圧が4.35Vに到達してから、4.35Vの定電圧で1時間充電した。充電したセルを1.5MPaで拘束してオープンに投入した。温度を5℃/分で200℃になるまで昇温し、短絡が見られるか電圧のモニタリングを行った。短絡が見られなければ○、短絡が見られれば×とした。ここでいう短絡とはセルの電圧が2Vを下回ることを意味する。

【0106】

《実施例1》

〔微多孔層を有するセパレータの作製〕

高分子量のポリプロピレン（PP、MFR（230℃）=0.51g/10分、密度=0.91g/cm³、Mw=900000、Mw/Mn=5.2、ペンタッド分率=99.3%）を2.5インチの押出機で溶融し、ダイ幅500mm、ダイリップのクリアランスが2.0mmに調整されたTダイへとギアポンプを使って供給した。Tダイの温度は230℃に設定し、溶融したポリマーをTダイから吐出後、400L/分の風量の25℃の吹込空気によって十分に冷却し、ロールに巻き取った。同様にして、ポリエチレン（PE、MFR（190℃）=0.38g/10分、密度=0.96g/cm³）を2.5インチの押出機で溶融し、ダイリップの幅が2.0mmに調整されたTダイへとギアポンプを使って供給した。Tダイの温度は210℃に設定し、溶融したポリマーをTダイから吐出後、400L/分の25℃の風量の吹込空気によって十分に冷却し、ロールに巻き取った。ロールに巻き取られたPP原反フィルム及びPE原反フィルムは、それぞれ6μmの厚みを有し、ドロー比は330であった。次いで、PP原反フィルム及びPE原反フィルムをPP/PE/PPとなるように結着し、PP/PE/PPの三層構造を有する原反フィルムを得た。次いで、三層構造の原反フィルムを126℃で20分間アニールした。アニールされた原反フィルムを、室温で8%まで冷間延伸し、次いで116℃で185%熱間延

伸し、126℃で45%熱緩和することにより微多孔を形成し、PP/PE/PP三層構造のセパレータを得た。熱間延伸及び熱緩和の速度は約10%/分であった。上記延伸開孔の後、得られた三層構造セパレータの透気度、突刺強度、フューズショート試験及び105℃における熱収縮率の測定を行った。結果を表1に示す。

【0107】

《実施例2～5》

表1及び2に示すとおりに原料及び熱緩和における収縮率を変更したこと以外は実施例1と同じ方法に従って微多孔層を有するセパレータを得て、得られたセパレータを評価した。

【0108】

《比較例1～4》

表2に示すとおりに原料及び熱緩和における収縮率を変更したこと以外は実施例1と同じ方法に従って微多孔層を有するセパレータを作製し、セパレータを評価した。ただし、熔融張力が高すぎるために厚み6μmのPP原反フィルムを作製できなかったサンプルについては、作製不可とした。

【0109】

《実施例6》

高分子量のポリプロピレン（PP、MFR（230℃）=0.51g/10分、密度=0.91g/cm³、Mw=900000、Mw/Mn=5.2、ペンタッド分率=99.3%）を2.5インチの押出機で熔融し、ダイ幅500mm、ダイリップのクリアランスが3.3mmに調整されたTダイへとギアポンプを使って供給した。Tダイの温度は230℃に設定し、熔融したポリマーをTダイから吐出後、400L/分の風量の25℃の吹込空気によって十分に冷却し、ロールに巻き取った。ロールに巻き取られたPP原反フィルムは、15μmの厚みを有し、ドロワー比は220であった。次いで、三層構造の原反フィルムを130℃で20分間アニールした。アニールされた原反フィルムを、室温で10%まで冷間延伸し、次いで130℃で185%熱間延伸し、130℃で45%熱緩和することにより微多孔を形成し、PP単層の微多孔層からなるセパレータを得た。上記延伸開孔の後、得られた三層構造セパレータの透気度、突刺強度、フューズショート試験及び105℃における熱収縮率の測定を行った。結果を表3に示す。

【0110】

《比較例5》

表3に示すとおりに原料を変更したこと以外は実施例6と同じ方法に従って微多孔層を有するセパレータを得て、得られたセパレータを評価した。

【0111】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1. PP/PE/PP 三層セパレータの評価

項目		単位	実施例				
			1	2	3	4	5
PP層のMFR		g/10分	0.51	0.38	0.35	0.6	0.51
PPの密度		g/cm ³	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
PPのMw		—	900000	940000	960000	920000	900000
PPのMw/Mn		—	5.2	5.3	4.9	5.9	5.2
PPのペンタッド分率		%	99.3	97.9	98.3	94.8	99.3
PPの熔融張力		mN	26	29	30	29	26
MD/TD配向割合		—	5.5	4.8	5.2	6.1	5.5
熱緩和工程での収縮率		%	45	45	45	45	32
セパレータ厚み		μm	17.2	17.1	17	16.9	17
セパレータの気孔率		%	48	46	44	43	50
セパレータの透気抵抗度(厚み14μm換算)		秒/100ml	185	225	241	249	172
セパレータの突刺強度(厚み14μm換算)		gf	345	368	374	328	330
セパレータの105℃でのMD方向熱収縮率		%	2.1	2.2	2.1	2.4	3.8
セパレータの105℃でのTD方向熱収縮率		%	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
フューズショート試験	フューズ温度	℃	125	126	124	124	127
	ショート温度	℃	205	208	210	201	206
加熱試験			○	○	○	○	○

【0112】

【表 2】

表 2. PP/PE/PP 三層セパレータの評価

項目	単位	比較例			
		1	2	3	4
PP層のMFR	g/10分	0.63	0.52	0.51	0.82
PPの密度	g/cm ³	0.91	0.91	0.91	0.91
PPのMw	—	870000	900000	900000	740000
PPのMw/Mn	—	5.2	7.7	5.2	6
PPのペンタッド分率	%	96.3	93.6	99.3	90.1
PPの熔融張力	mN	25	33	26	17
MD/TD配向割合	—	5.2	作製不可	5.5	5.3
熱緩和工程での収縮率	%	45		28	29
セパレータ厚み	μm	17.2		16.9	17
セパレータの気孔率	%	49		52	47
セパレータの透気抵抗度(厚み14μm換算)	秒/100ml	187		169	253
セパレータの突刺強度(厚み14μm換算)	gf	322		326	310
セパレータの105℃でのMD方向熱収縮率	%	2.8		4.3	4.6
セパレータの105℃でのTD方向熱収縮率	%	0.2		0.2	0.3
フューズショート試験	フューズ温度	℃		127	127
	ショート温度	℃		206	196
加熱試験		×		×	×

【0113】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3. PP 単層微多孔層からなるセパレータの評価

項目		単位	実施例 6	比較例 5
PP層のMFR		g/10分	0.51	0.63
PPの密度		g/cm ³	0.91	0.91
PPのMw		—	900000	900000
PPのMw/Mn		—	5.2	5.2
PPのペンタッド分率		%	99.3	96.3
PPの溶融張力		mN	26	25
MD/TD配向割合		—	5.2	5.2
セパレータ厚み		μm	14.3	14.2
セパレータの気孔率		%	46	45
セパレータの透気抵抗度(厚み14μm換算)		秒/100ml	172	178
セパレータの突刺強度(厚み14μm換算)		gf	320	295
セパレータの105℃でのMD方向熱収縮率		%	2.1	2.8
セパレータの105℃でのTD方向熱収縮率		%	0.1	0.1
フューズショート試験	フューズ温度	℃	170	167
	ショート温度	℃	209	198
加熱試験			○	×

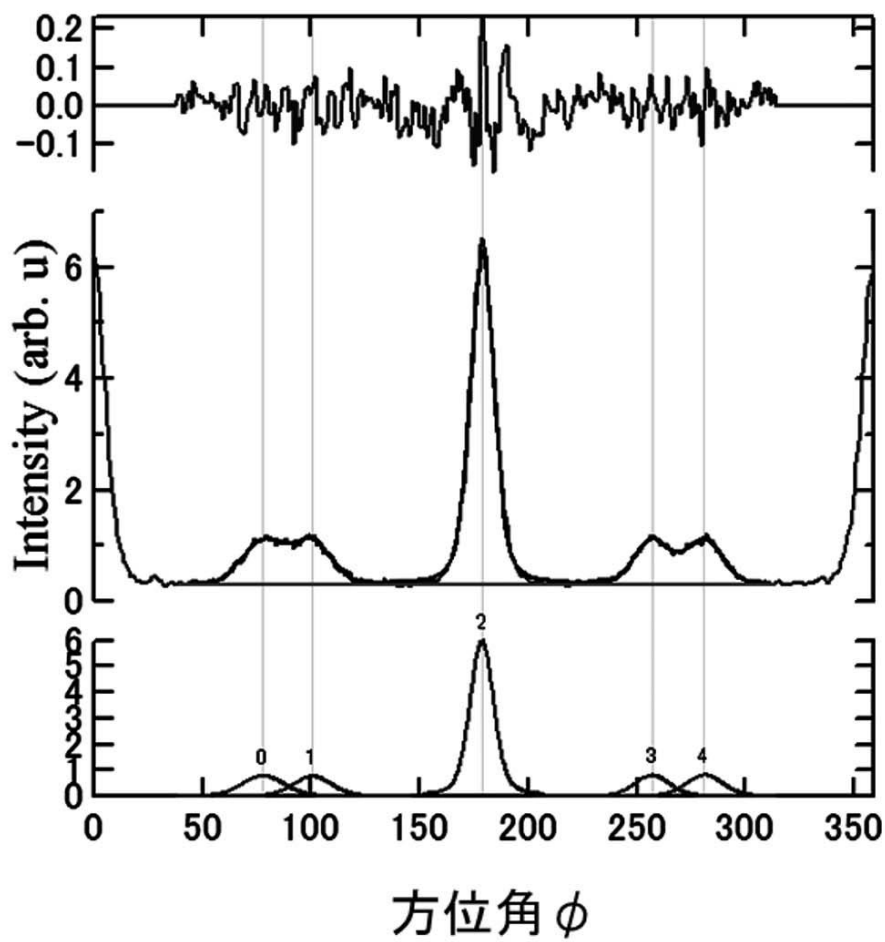
【産業上の利用可能性】

【0114】

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、高安全性で薄膜化が可能であり、蓄電デバイス、例えばリチウムイオン二次電池等のセパレータとして好適に利用することができる。

【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)	
<i>H O 1 M 50/449 (2021.01)</i>	H O 1 M	50/449		
<i>C O 8 J 9/04 (2006.01)</i>	C O 8 J	9/04	1 O 1	
<i>C O 8 J 9/00 (2006.01)</i>	C O 8 J	9/00	A C E S	
<i>C O 8 J 5/18 (2006.01)</i>	C O 8 J	5/18		
<i>H O 1 G 11/06 (2013.01)</i>	H O 1 G	11/06		
<i>H O 1 G 11/52 (2013.01)</i>	H O 1 G	11/52		

(72)発明者 高橋 真生
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 多川 友哉
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 浜崎 真也
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 齋藤 三都子
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) 4F071 AA15 AA20 AA88 AA89 AF08Y AF14 AF53Y AF61Y AG28 AH15
BA01 BB06 BB07 BC01 BC12
4F074 AA17 AA24 AB01 AB05 CA04 CA06 CA07 CC02Y CC04X CC04Y
CC04Z CC32X CC32Y CC32Z DA02 DA03 DA08 DA10 DA22 DA23
DA24 DA49
4F100 AK03A AK04B AK07A BA02 BA03 BA06 DJ00A DJ00B EC01 EH17A
EH17B EJ19 EJ37 EJ42 GB41 JA06A JA07A JA13A JA13B JD02
YY00 YY00A
5E078 AA09 AA10 AA11 AB02 AB06 CA02 CA06 CA09 CA17 CA20
5H021 BB20 CC04 EE04 EE24 HH00 HH01 HH02 HH06 HH07 HH10