

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7268004号
(P7268004)

(45)発行日 令和5年5月2日(2023.5.2)

(24)登録日 令和5年4月24日(2023.4.24)

(51)Int. Cl. F I
H 0 1 M 50/417 (2021.01) H O 1 M 50/417
H 0 1 M 50/414 (2021.01) H O 1 M 50/414
H 0 1 G 11/84 (2013.01) H O 1 G 11/84
H 0 1 G 11/52 (2013.01) H O 1 G 11/52
H 0 1 M 50/44 (2021.01) H O 1 M 50/44

請求項の数 44 (全 50 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-513280(P2020-513280)	(73)特許権者	000000033
(86)(22)出願日	平成30年11月19日(2018.11.19)		旭化成株式会社
(65)公表番号	特表2021-504874(P2021-504874A)		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(43)公表日	令和3年2月15日(2021.2.15)	(73)特許権者	598064680
(86)国際出願番号	PCT/US2018/061719		セルガード エルエルシー
(87)国際公開番号	W02019/103947		アメリカ合衆国 ノース カロライナ州
(87)国際公開日	令和1年5月31日(2019.5.31)		28273 シャロット サウス レイク
審査請求日	令和3年8月10日(2021.8.10)		ス ドライブ 13800
(31)優先権主張番号	62/588,996	(74)代理人	100099759
(32)優先日	平成29年11月21日(2017.11.21)		弁理士 青木 篤
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100123582
(31)優先権主張番号	62/588,967		弁理士 三橋 真二
(32)優先日	平成29年11月21日(2017.11.21)	(74)代理人	100108903
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 中村 和広

最終頁に続く

(54)【発明の名称】蓄電デバイス用セパレータ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリプロピレン樹脂と (B) 熱可塑性エラストマーを含む微多孔膜を有する蓄電デバイス用セパレータであって、該微多孔膜が、

(i) 該 (A) ポリプロピレン樹脂と該 (B) 熱可塑性エラストマーを含むポリマーマトリックスと、

(i i) 該ポリマーマトリックスから該微多孔膜の機械方向 (MD) に延在し、かつ該 (A) ポリプロピレン樹脂を含むフィブリルと、

(i i i) 複数の該フィブリルの間に存在する多孔と、
を有し、かつ

該微多孔膜の 230°C 及び 2.16 kg 荷重の条件下でのメルトフローレイト (MFR) が、 $1.4\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下であり、かつ

該微多孔膜の平均長孔径が 100 nm 以上 2000 nm 以下で、長孔径 (a) と直行する方向の孔径 (b) との孔径比 (a) / (b) が、 1.5 以上 30 以下であり、そして該微多孔膜の表面を 3 万倍で SEM 観察し、 $4.2\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ の画像範囲内の微多孔の長孔径を測定し、平均を算出することで該平均長孔径が得られ、かつ各孔の長孔径方向と直交する方向の孔径を測定し、平均を算出し、得た値で該平均長孔径を割ることにより、該孔径比 (a) / (b) が算出される蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項2】

(A) ポリプロピレン樹脂と (B) 熱可塑性エラストマーを含む微多孔膜を有する蓄電デ

バイス用セパレータであって、該微多孔膜が、

(i) 該(A) ポリプロピレン樹脂と該(B) 熱可塑性エラストマーを含むポリマーマトリックスと、

(ii) 該ポリマーマトリックスから該微多孔膜の機械方向(MD)に延在し、かつ該(A) ポリプロピレン樹脂を含むフィブリルと、

(iii) 複数の該フィブリルの間に存在する多孔と、
を有し、かつ

該(A) ポリプロピレン樹脂の230℃及び2.16kg荷重の条件下でのメルトフローレイト(MFR)が、1.0g/10分以下であり、かつ

該微多孔膜の平均長孔径が100nm以上2000nm以下で、長孔径(a)と直行する方向の孔径(b)との孔径比(a)/(b)が、1.5以上30以下であり、そして該微多孔膜の表面を3万倍でSEM観察し、4.2μm×3μmの画像範囲内の微多孔の長孔径を測定し、平均を算出することで該平均長孔径が得られ、かつ各孔の長孔径方向と直交する方向の孔径を測定し、平均を算出し、得た値で該平均長孔径を割ることにより、該孔径比(a)/(b)が算出される蓄電デバイス用セパレータ。

10

【請求項3】

(A) ポリプロピレン樹脂と(B) 熱可塑性エラストマーを含む微多孔膜を有する蓄電デバイス用セパレータであって、該微多孔膜が、

(i) 該(A) ポリプロピレン樹脂と該(B) 熱可塑性エラストマーを含むポリマーマトリックスと、

20

(ii) 該ポリマーマトリックスから該微多孔膜の機械方向(MD)に延在し、かつ該(A) ポリプロピレン樹脂を含むフィブリルと、

(iii) 複数の該フィブリルの間に存在する多孔と、
を有し、かつ

該(B) 熱可塑性エラストマーの領域で機械方向(MD)と幅方向(TD)との長さ比(MD/TD)が1.5以上の領域を有し、そして該比(MD/TD)は、該(B) 熱可塑性エラストマーの領域をオスミウム化合物又はルテニウム化合物を使って染色して、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察し、染色部のMD方向とTD方向において、それぞれ最長の値を測定することにより算出され、

該微多孔膜の230℃及び2.16kg荷重の条件下でのメルトフローレイト(MFR)が1.4g/10分以下であり、かつ

30

該微多孔膜の平均長孔径が100nm以上2000nm以下で、長孔径(a)と直行する方向の孔径(b)との孔径比(a)/(b)が、1.5以上30以下であり、そして該微多孔膜の表面を3万倍でSEM観察し、4.2μm×3μmの画像範囲内の微多孔の長孔径を測定し、平均を算出することで該平均長孔径が得られ、かつ各孔の長孔径方向と直交する方向の孔径を測定し、平均を算出し、得た値で該平均長孔径を割ることにより、該孔径比(a)/(b)が算出される蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項4】

前記熱可塑性エラストマーの領域が、前記微多孔膜のMDに沿って配向している、請求項3に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

40

【請求項5】

前記機械方向(MD)と幅方向(TD)との長さ比(MD/TD)が10.0以下である、請求項3に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項6】

前記(B) 熱可塑性エラストマーが、プロピレンを含まない、請求項1、2又は3に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項7】

前記(A) ポリプロピレン樹脂と前記(B) 熱可塑性エラストマーの質量比(A)/(B)が、99.9/0.1~80/20である、請求項1、2又は3に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

50

【請求項 8】

前記 (B) 熱可塑性エラストマーが、前記ポリマーマトリックス内に存在するが、前記フィブリル内に存在しない、請求項 1、2 又は 3 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 9】

前記 (B) 熱可塑性エラストマーのハードセグメントが結晶性ポリマーである結晶性熱可塑性エラストマーの場合、そのハードセグメントの結晶融点ピークが、 50°C 以上 110°C 以下であるか、または前記 (B) 熱可塑性エラストマーのハードセグメントが非晶性ポリマーである非晶性熱可塑性エラストマーの場合、そのハードセグメントのガラス転移温度が、 30°C 以上 110°C 以下であり、

前記結晶融点ピークは、熱流束型 DSC を使って $5 \sim 10 \text{ mg}$ のポリマーサンプルを、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度にて室温から 250°C まで一旦昇温し、その後 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の降温速度で室温まで下げた後、再び $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した際に検出される発熱カーブのピーク値として求められ、ただし 2 つのピークが検出されれば発熱面積の大きい方のピーク値として求められ、かつ

前記ガラス転移温度は、熱流束型 DSC を使って $5 \sim 10 \text{ mg}$ のポリマーサンプルを、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度にて室温から 250°C まで一旦昇温し、その後 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の降温速度で -20°C まで下げた後、再び $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した際に検出されるガラス転移カーブの中心値として得られる、請求項 1、2 又は 3 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 10】

前記 (B) 熱可塑性エラストマーの 230°C 及び 2.16 kg 荷重の条件下でのメルトフローレイト (MFR) が、 $2.0 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以上である、請求項 1、2 又は 3 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 11】

前記 (B) 熱可塑性エラストマーが、エチレン/ α -オレフィン共重合体である、請求項 1、2 又は 3 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 12】

前記微多孔膜の気孔率が、 $30\% \sim 80\%$ である、請求項 1、2 又は 3 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 13】

前記蓄電デバイス用セパレータの透気抵抗度が、 $100 \text{ 秒}/100 \text{ ml} \sim 500 \text{ 秒}/100 \text{ ml}$ であり、かつ前記透気抵抗度は、前記蓄電デバイス用セパレータの実測透気抵抗度を前記蓄電デバイス用セパレータの膜厚で除してから $14 \mu\text{m}$ を乗ずることにより得られる値である、請求項 1、2 又は 3 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 14】

前記蓄電デバイス用セパレータの突刺強度が、 400 gf 以上であり、かつ前記突刺強度は、前記蓄電デバイス用セパレータの実測突刺強度を前記蓄電デバイス用セパレータの膜厚で除してから $14 \mu\text{m}$ を乗ずることにより得られる値である、請求項 1、2 又は 3 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 15】

前記微多孔膜の 230°C 及び 2.16 kg 荷重の条件下でのメルトフローレイト (MFR) が、 $0.1 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以上である、請求項 1、2 又は 3 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 16】

前記 (A) ポリプロピレン樹脂の 230°C 及び 2.16 kg 荷重の条件下でのメルトフローレイト (MFR) が、 $0.1 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以上である、請求項 1、2 又は 3 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 17】

前記蓄電デバイス用セパレータが、前記微多孔膜と、ポリエチレンを主成分として含む微多孔膜とが積層されている微多孔積層状膜を含む、請求項 1、2 又は 3 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

10

20

30

40

50

【請求項18】

前記ポリエチレンを主成分として含む微多孔膜に使用されるポリエチレンの密度が 0.96 g/cm^3 以上であり、かつ前記ポリエチレンを主成分として含む微多孔膜の 190°C 及び 2.16 kg 荷重の条件下でのMFRが 0.6 g/10分 以下である、請求項17に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項19】

前記蓄電デバイス用セパレータが、前記(A)ポリプロピレン樹脂と前記(B)熱可塑性エラストマーを含む微多孔膜だけでなく、前記微多孔積層状膜も含む、請求項17に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項20】

以下の工程：

サーキュラーダイ押出によって原反を作製する工程、及び

前記原反をアニーリングしてから加熱延伸する工程、

を含む、請求項1、2又は3に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

【請求項21】

主成分としてポリプロピレン樹脂を含む微多孔膜を有する蓄電デバイス用セパレータであって、前記蓄電デバイス用セパレータの突刺試験時に最大突刺強度を示す最大応力突刺深度が、 4.0 mm 以上であり、

該微多孔膜の 230°C 及び 2.16 kg 荷重の条件下でのメルトフローレイト(MFR)が 1.4 g/10分 以下であり、かつ

該微多孔膜の平均長孔径が 100 nm 以上 2000 nm 以下で、長孔径(a)と直行する方向の孔径(b)との孔径比(a)/(b)が、 1.5 以上 30 以下であり、そして該微多孔膜の表面を3万倍でSEM観察し、 $4.2\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ の画像範囲内の微多孔の長孔径を測定し、平均を算出することで該平均長孔径が得られ、かつ各孔の長孔径方向と直交する方向の孔径を測定し、平均を算出し、得た値で該平均長孔径を割ることにより、該孔径比(a)/(b)が算出される蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項22】

前記最大応力突刺深度が、 5.0 mm 以上、 20.0 mm 以下である、請求項21に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項23】

前記最大突刺強度が、 $20\text{ gf}/\mu\text{m}$ 以上である、請求項21に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項24】

前記突刺試験での深度－強度曲線において突刺強度が2つ以上の極大値を有する、請求項21に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項25】

前記最大突刺強度が、前記深度－強度曲線において2つ以上の極大値のうちの少なくとも1つである、請求項24に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項26】

前記微多孔膜の 230°C 及び 2.16 kg 荷重の条件下でのメルトフローレイト(MFR)が 0.1 g/10分 以上である、請求項21に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項27】

前記微多孔膜の長孔径が、一方向に配列している、請求項21に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項28】

前記最大突刺強度が、 $50\text{ gf}/\mu\text{m}$ 以下である、請求項21に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項29】

前記微多孔膜が、前記ポリオレフィン樹脂に加えて、熱可塑性エラストマー、分岐鎖を有する共重合体、及び共役二重結合を有する共重合体から成る群から選択される少なくとも

10

20

30

40

50

1つを含む、請求項21に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項30】

前記微多孔膜が、前記ポリオレフィン樹脂とは異なるエチレン/ α -オレフィン共重合体、前記ポリオレフィン樹脂とは異なるプロピレン/ α -オレフィン共重合体、前記ポリオレフィン樹脂とは異なるスチレン/オレフィン共重合体、及び前記ポリオレフィン樹脂とは異なるポリプロピレンエラストマーから成る群から選択される少なくとも1つを含む、請求項21に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項31】

前記微多孔膜は、

(i) 前記ポリオレフィン樹脂を含むポリマーマトリックスと、

(ii) 前記ポリマーマトリックスから前記微多孔膜の機械方向(MD)に延在し、かつ前記ポリオレフィン樹脂を含むフィブリルと、

(iii) 複数の前記フィブリルの間に存在する多孔と、

を有する、請求項21に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項32】

(A) 主成分としてのポリプロピレン樹脂と；

(B) 前記ポリプロピレン樹脂とは異なるエチレン/ α -オレフィン共重合体、前記ポリプロピレン樹脂とは異なるプロピレン/ α -オレフィン共重合体、前記ポリプロピレン樹脂とは異なるスチレン/オレフィン共重合体、及び前記ポリプロピレン樹脂とは異なるポリプロピレンエラストマーから成る群から選択される少なくとも1つと；

を含む微多孔膜を有する蓄電デバイス用セパレータであって、前記微多孔膜の平均長孔径が100nm以上2000nm以下で、長孔径(a)と直行する方向の孔径(b)との孔径比(a)/(b)が、1.5以上30以下であり、そして該微多孔膜の表面を3万倍でSEM観察し、4.2 μ m \times 3 μ mの画像範囲内の微多孔の長孔径を測定し、平均を算出することで該平均長孔径が得られ、かつ各孔の長孔径方向と直交する方向の孔径を測定し、平均を算出し、得た値で該平均長孔径を割ることにより、該孔径比(a)/(b)が算出され、かつ前記微多孔膜の230℃及び2.16kg荷重の条件下でのメルトフローレイト(MFR)が1.4g/10分以下である蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項33】

前記微多孔膜の230℃及び2.16kg荷重の条件下でのメルトフローレイト(MFR)が0.1g/10分以上である、請求項32に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項34】

ポリプロピレンを主成分として含む微多孔膜を有する蓄電デバイス用セパレータであって、前記微多孔膜は、

(i) 前記ポリプロピレンを含むポリマーマトリックスと、

(ii) 前記ポリマーマトリックスから前記微多孔膜の機械方向(MD)に延在し、かつ前記ポリプロピレンを含むフィブリルと、

(iii) 複数の前記フィブリルの間に存在する多孔と、

を有し、前記微多孔膜の気孔率が30～80%であり、前記蓄電デバイス用セパレータの突刺強度が400gf以上であり、かつ前記突刺強度は、前記蓄電デバイス用セパレータの実測突刺強度を前記蓄電デバイス用セパレータの膜厚で除してから14 μ mを乗ずることにより得られる値であり、該微多孔膜の230℃及び2.16kg荷重の条件下でのメルトフローレイト(MFR)が1.4g/10分以下であり、かつ

該微多孔膜の平均長孔径が100nm以上2000nm以下で、長孔径(a)と直行する方向の孔径(b)との孔径比(a)/(b)が、1.5以上30以下であり、そして該微多孔膜の表面を3万倍でSEM観察し、4.2 μ m \times 3 μ mの画像範囲内の微多孔の長孔径を測定し、平均を算出することで該平均長孔径が得られ、かつ各孔の長孔径方向と直交する方向の孔径を測定し、平均を算出し、得た値で該平均長孔径を割ることにより、該孔

10

20

30

40

50

径比 (a) / (b) が算出される蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 3 5】

前記蓄電デバイス用セパレータの透気抵抗度が、100秒/100ml～500秒/100mlであり、かつ前記透気抵抗度は、前記蓄電デバイス用セパレータの実測透気抵抗度を前記蓄電デバイス用セパレータの膜厚で除してから14μmを乗ずることにより得られる値である、請求項34に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 3 6】

前記突刺強度が700gf以下である、請求項34に蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 3 7】

前記ポリプロピレンの230℃及び2.16kg荷重の条件下でのメルトフローレイト (MFR) が、1.0g/10分以下である、請求項34に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

10

【請求項 3 8】

前記ポリプロピレンの230℃及び2.16kg荷重の条件下でのメルトフローレイト (MFR) が、0.1g/10分以上である、請求項34に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 3 9】

前記微多孔膜の230℃及び2.16kg荷重の条件下でのメルトフローレイト (MFR) が、0.1g/10分以上である、請求項34に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 4 0】

20

前記ポリプロピレンと、

プロピレンを含まない熱可塑性エラストマーと

を含む、請求項34に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 4 1】

前記蓄電デバイス用セパレータが、前記微多孔膜と、ポリエチレンを主成分として含む微多孔膜とが積層されている微多孔積層状膜を含む、請求項34に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 4 2】

前記ポリエチレンを主成分として含む微多孔膜に使用されるポリエチレンの密度が0.96g/cm³以上であり、かつ前記ポリエチレンを主成分として含む微多孔膜の190℃及び2.16kg荷重の条件下でのMFRが0.6g/10分以下である、請求項41に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

30

【請求項 4 3】

前記蓄電デバイス用セパレータが、前記ポリプロピレンを主成分として含む微多孔膜だけでなく前記微多孔積層状膜も含む、請求項41に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 4 4】

以下の工程：

サーキュラーダイ押出により前記ポリプロピレンを含む原反を作製する工程；及び

前記原反をアニーリングしてから加熱延伸する工程；

を含む、請求項34に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

40

【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、燃料電池用材料等に幅広く使用されており、特にリチウムイオン電池に代表される2次電池用セパレータとして使用されている。近年、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として使用されてい

50

る一方で、ハイブリッド自動車又はプラグインハイブリッド自動車を含む電気自動車等への応用も図られている。

【0003】

電気自動車に用いられるリチウムイオン電池は、一般に、大型であり、かつ高エネルギー容量となるため、より高い安全性の確保が要求される。また、電気自動車に用いられるリチウムイオン電池には、短時間に多くのエネルギーを取り出すために、従来の電池より高い出力特性が要求される。更には、エネルギー密度の高い電池も要求されており、それに伴いセパレータの薄さが求められている。当然ながら、電気自動車用途では、小型電子機器と比べ過酷な状況でリチウムイオン電池が長期間使用される傾向となるため、製品安全性又は長期信頼性（寿命特性）の要求レベルも高くなっている。即ち、今後は、電気自動車に用いられるリチウムイオン電池には、高エネルギー出力と高い製品安全性の両方が強く求められ、特に、セパレータには高強度（例えば突刺強度、引張強度等）、低収縮率、高耐熱、低電気抵抗度等の特性が求められている。

10

【0004】

このような事情に対応可能な微多孔膜を提供することを目的として、これまで多くの技術開発が行われた。特に、微多孔膜を高強度化する代表的な技術としては、例えば、1) 無機フィラーで微多孔膜を補強すること、2) セルローズナノファイバーで微多孔膜を補強すること、3) 微多孔膜の形成後に、膜ポリマーを架橋反応させて補強すること、4) 超高分子量ポリマーで微多孔膜を形成すること等がある。

【0005】

しかしながら、上記1)は、フィラー部とポリマーの界面で開孔するため、貫通孔が得られず、透気抵抗度が高いという問題があった。上記2)は、ポリオレフィン中へのセルローズナノファイバーの微分散化が困難なため、十分な補強効果が得られないこと、フィッシュアイのような突起物が発生すること等の問題があった。上記3)は、高強度化を図れても、架橋反応により膜寸法が変化するため、精密な寸法を要求されるリチウムイオン電池用セパレータには不適であった。

20

【0006】

上記4)の微多孔膜は、一般に、超高分子量ポリエチレン及び流動パラフィン等の可塑剤を溶剤に溶解させて延伸開孔させる湿式多孔化法により作製されるため、従来の乾式多孔化法により作製されるポリプロピレン製微多孔膜と比べて、強度に勝るとしても耐熱性、透気抵抗度、寸法安定性又は生産性に劣るという問題があった。

30

上記4)の微多孔膜の作製に超高分子量ポリプロピレンを利用することも提案されている（特許文献1及び2）。

【0007】

一般に、微多孔膜は、樹脂の溶融押出、その後の樹脂フィルムの延伸等により形成される。樹脂フィルムの多孔化は、乾式法と湿式法に大別される。

乾式法としては、無機粒子などの非相溶性粒子とポリオレフィンを含む未延伸シートを延伸及び抽出に供することにより異種素材界面を剥離させて孔を形成する方法、ラメラ開孔法、 β 晶開孔法等がある。

湿式法としては、ポリオレフィンに、可塑剤などの孔形成材（被抽出物）を添加し、分散させ、シート化した後に被抽出物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及び／又は後に延伸加工を行う方法などがある。

40

【0008】

乾式法により製造される微多孔膜を二次電池用セパレータとして使用するために、微多孔膜の物性が検討されている（特許文献3～5）。

特許文献3には、二次電池用セパレータの物性バランスの観点から、乾式ラメラ開孔法に従って、気孔率が30～80%であり、ポリプロピレン微多孔層とポリエチレン微多孔層とを有し、かつポリプロピレン微多孔層の気孔率がポリエチレン微多孔層の気孔率よりも大きい複合微多孔膜を得ることが記述されている。

特許文献4には、多孔性及び機械的強度の観点から、脂肪族ポリオレフィンと熱可塑性オ

50

レフィンエラストマーとの混合物から微多孔性シートを形成して、得られた微多孔性シートを乾式ラメラ開孔法に供することが記述されている。

特許文献5には、 β 晶開孔法に従って二軸延伸により得られる微多孔性PPフィルムについて、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の厚み、 $55 \sim 85\%$ の空孔率、 $70 \sim 300 \text{秒}/100 \text{ml}$ の透気抵抗、 $0.18 \sim 0.50 \text{N}/1 \mu\text{m}$ 厚の突刺強度、 12% 以下の幅方向(TD)熱収縮率(135°C で60分間)、及び $60 \sim 200 \text{MPa}$ の引張強度が記述されている。特許文献3に記載の β 晶開孔法により得られる微多孔膜は、結晶転移のために概ね等方性を有する。

【0009】

なお、湿式法により製造される微多孔膜を二次電池用セパレータとして使用するために、微多孔膜の強度が検討されている(特許文献6)。特許文献6には、破断強度と突刺強度の両方の観点から、膜厚方向に配向度が変化しており、かつ $2.2 \sim 2.4 \text{mm}$ の突刺伸度を有する微多孔性ポリオレフィンフィルムが記述されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特許第5653761号公報

【特許文献2】特許第5065737号公報

【特許文献3】特開2008-254288号公報

【特許文献4】特開2003-192814号公報

【特許文献5】国際公開第2013/54929号

【特許文献6】特開平7-188440号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

近年、リチウムイオン2次電池は、小型電子機器又は電動車両に組み込まれ、過酷な環境下でさえも使用されていた。これに関連して、微多孔性フィルムを含むセパレータについても、強度に加えて、耐熱性、寸法安定性、透気特性、耐電圧性等の要求性能レベルが高まり、更なる技術向上が求められていた。

微多孔フィルムの高強度化は、製品安全性又は電池のエネルギー密度向上の観点から、以前から求められていたが、充放電特性を支配する空孔率及び透気抵抗度と相反する。即ち、微多孔膜の空孔率及び透気抵抗性を低下させることなく、微多孔膜の高強度化を如何に達成させるかが重要である。

また、エネルギーコスト及び環境への配慮の観点から、溶剤を使用しない乾式多孔化法によって、湿式多孔化膜と比べて同等又は高い強度を有する微多孔膜を作製することも重要である。

【0012】

しかしながら、特許文献1に記載の湿式多孔化法により作製されるポリプロピレン含有膜は、空孔率及び膜厚が不明であり、高強度を有する微多孔膜を完成させたとは言えない。

特許文献2には、乾式多孔化法により超高分子量ポリプロピレン層とポリエチレン層の積層微多孔膜を得ることが記述されており、膜厚、空孔率、強度等が開示されているが、蓄電デバイス用セパレータの今後の要求特性については未だに改良の余地がある。

また、特許文献3～5に記述されている乾式法又は特許文献6に記述されている湿式法により得られる微多孔膜は、それを含むセパレータ及び蓄電デバイスの安全性について、改良の余地があり得る。

【0013】

上記の事情に鑑みて、本発明の第一の実施形態は、製品安全性、充放電特性、寸法安定性、エネルギーコスト、環境への配慮などの要求性能のバランスに優れた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。

本発明の第二の実施形態は、製品安全性に優れた蓄電デバイス用セパレータを提供するこ

10

20

30

40

50

とを目的とする。

本発明の第三の実施形態は、製品安全性に優れた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】

【0014】

本発明者らは、特定の膜分子量又はモルフォロジーを有する微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータを設計することによって上記課題を解決できることを見出し、本発明の第一の実施形態を完成させた。

また、本発明者らは、蓄電デバイス用セパレータに含まれる微多孔膜の突刺深度を制御することによって上記課題を解決できることを見出し、本発明の第二の実施形態を完成させた。

さらに、本発明者らは、蓄電デバイス用セパレータに含まれる微多孔膜の気孔率と薄膜時の突刺強度を制御することによって上記課題を解決できることを見出し、本発明の第三の実施形態を完成させた。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

(A) ポリプロピレン樹脂と (B) 熱可塑性エラストマーを含む微多孔膜を有する蓄電デバイス用セパレータであって、該微多孔膜が、

(i) 該 (A) ポリプロピレン樹脂と該 (B) 熱可塑性エラストマーを含むポリマーマトリックスと、

(ii) 該ポリマーマトリックスから該微多孔膜の機械方向 (MD) に延在し、かつ該 (A) ポリプロピレン樹脂を含むフィブリルと、

(iii) 複数の該フィブリルの間に存在する多孔と、

を有し、かつ
該微多孔膜のメルトフローレイト (MFR) が、 $1.5 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以下である蓄電デバイス用セパレータ。

[2]

(A) ポリプロピレン樹脂と (B) 熱可塑性エラストマーを含む微多孔膜を有する蓄電デバイス用セパレータであって、該微多孔膜が、

(i) 該 (A) ポリプロピレン樹脂と該 (B) 熱可塑性エラストマーを含むポリマーマトリックスと、

(ii) 該ポリマーマトリックスから該微多孔膜の機械方向 (MD) に延在し、かつ該 (A) ポリプロピレン樹脂を含むフィブリルと、

(iii) 複数の該フィブリルの間に存在する多孔と、

を有し、かつ
該 (A) ポリプロピレン樹脂のメルトフローレイト (MFR) が、 $1.0 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以下である蓄電デバイス用セパレータ。

[3]

(A) ポリプロピレン樹脂と (B) 熱可塑性エラストマーを含む微多孔膜を有する蓄電デバイス用セパレータであって、該微多孔膜が、

(i) 該 (A) ポリプロピレン樹脂と該 (B) 熱可塑性エラストマーを含むポリマーマトリックスと、

(ii) 該ポリマーマトリックスから該微多孔膜の機械方向 (MD) に延在し、かつ該 (A) ポリプロピレン樹脂を含むフィブリルと、

(iii) 複数の該フィブリルの間に存在する多孔と、

を有し、かつ
該 (B) 熱可塑性エラストマーの領域で機械方向 (MD) と幅方向 (TD) との長さ比 (MD/TD) が 1.5 以上の領域を有する蓄電デバイス用セパレータ。

[4]

前記 (B) 熱可塑性エラストマーの領域が、前記微多孔膜の MD に沿って配向している、

項目3に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[5]

前記機械方向(MD)と幅方向(TD)との長さ比(MD/TD)が10.0以下である、項目3又は4に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[6]

前記熱可塑性エラストマーが、プロピレンを含まない、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]

前記(A)ポリプロピレン樹脂と前記(B)熱可塑性エラストマーの質量比(A)/(B)が、99.9/0.1～80/20である、項目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。 10

[8]

前記(B)熱可塑性エラストマーが、前記ポリマーマトリックス内に存在するが、前記フィブリル内に存在しない、項目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。

[9]

前記(B)熱可塑性エラストマーのハードセグメントが結晶性ポリマーである結晶性熱可塑性エラストマーの場合、そのハードセグメントの結晶融点ピークが、50℃以上110℃以下であるか、または前記(B)熱可塑性エラストマーのハードセグメントが非晶性ポリマーである非晶性熱可塑性エラストマーの場合、そのハードセグメントのガラス転移温度が、30℃以上110℃以下である、項目1～8のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。 20

[10]

前記(B)熱可塑性エラストマーのメルトフローレイト(MFR)が、2.0g/10分以上である、項目1～9のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[11]

前記(B)熱可塑性エラストマーが、エチレン/ α -オレフィン共重合体である、項目1～10のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[12]

前記微多孔膜の気孔率が、30%～80%である、項目1～11のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。 30

[13]

前記蓄電デバイス用セパレータの透気抵抗度が、100秒/100ml～500秒/100mlであり、かつ前記透気抵抗度は、前記蓄電デバイス用セパレータの実測透気抵抗度を前記蓄電デバイス用セパレータの膜厚で除してから14 μ mを乗ずることにより得られる値である、項目1～12のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[14]

前記蓄電デバイス用セパレータの突刺強度が、400gf以上であり、かつ前記突刺強度は、前記蓄電デバイス用セパレータの実測突刺強度を前記蓄電デバイス用セパレータの膜厚で除してから14 μ mを乗ずることにより得られる値である、項目1～13のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。 40

[15]

前記微多孔膜のメルトフローレイト(MFR)が、0.1g/10分以上である、項目1～14のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[16]

前記(A)ポリプロピレン樹脂のメルトフローレイト(MFR)が、0.1g/10分以上である、項目1～15のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[17]

前記蓄電デバイス用セパレータが、前記微多孔膜と、ポリエチレンを主成分として含む微多孔膜とが積層されている微多孔積層状膜を含む、項目1～16のいずれか1項に記載の 50

蓄電デバイス用セパレータ。

[18]

前記ポリエチレンを主成分として含む微多孔膜に使用されるポリエチレンの密度が 0.96 g/cm^3 以上であり、かつ前記ポリエチレンを主成分として含む微多孔膜のMFRが 0.6 g/10分 以下である、項目17に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[19]

前記蓄電デバイス用セパレータが、前記(A)ポリプロピレン樹脂と前記(B)熱可塑性エラストマーを含む微多孔膜だけでなく前記微多孔積層状膜も含む、項目17又は18に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[20]

以下の工程：

サーキュラーダイ押出法によって原反を作製する工程、及び

前記原反をアニーリングしてから加熱延伸する工程、

を含む、項目1～19のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[21]

主成分としてポリオレフィン樹脂を含む微多孔膜を有する蓄電デバイス用セパレータであって、前記蓄電デバイス用セパレータの突刺試験時に最大突刺強度を示す最大応力突刺深度が、 4.0 mm 以上である蓄電デバイス用セパレータ。

[22]

前記最大応力突刺深度が、 5.0 mm 以上、 20.0 mm 以下である、項目21に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[23]

前記最大突刺強度が、 $20\text{ gf}/\mu\text{m}$ 以上である、項目21又は22に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[24]

前記突刺試験での深度－強度曲線において突刺強度が2つ以上の極大値を有する、項目21～23のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[25]

前記最大突刺強度が、前記深度－強度曲線において2つ以上の極大値のうちの少なくとも1つである、項目24に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[26]

前記ポリオレフィン樹脂がポリプロピレン樹脂である、項目21～25のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[27]

前記微多孔膜のメルトフローレイト(MFR)が 1.4 g/10分 以下である、項目21～26のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[28]

前記微多孔膜のメルトフローレイト(MFR)が 0.1 g/10分 以上である、項目21～27のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[29]

前記微多孔膜の平均長孔径が、 100 nm 以上 2000 nm 以下である、項目21～28のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[30]

前記微多孔膜の平均長孔径 a と、該平均長孔径 a と直交する孔径 b との孔径比 a/b が、 1.5 以上、 30 以下である、項目21～29のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[31]

前記微多孔膜の長孔径が、一方向に配列している、項目21～30のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[32]

10

20

30

40

50

前記最大突刺強度が、 $50 \text{ gf} / \mu\text{m}$ 以下である、項目21～31のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[33]

前記微多孔膜が、前記ポリオレフィン樹脂に加えて、熱可塑性エラストマー、分岐鎖を有する共重合体、及び共役二重結合を有する共重合体から成る群から選択される少なくとも1つを含む、項目21～32のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[34]

前記微多孔膜が、前記ポリオレフィン樹脂とは異なるエチレン/ α -オレフィン共重合体、前記ポリオレフィン樹脂とは異なるプロピレン/ α -オレフィン共重合体、前記ポリオレフィン樹脂とは異なるスチレン/オレフィン共重合体、及び前記ポリオレフィン樹脂とは異なるポリプロピレンエラストマーから成る群から選択される少なくとも1つを含む、項目21～32のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

10

[35]

前記微多孔膜は、

(i) 前記ポリオレフィン樹脂を含むポリマーマトリックスと、

(ii) 前記ポリマーマトリックスから前記微多孔膜の機械方向(MD)に延在し、かつ前記ポリオレフィン樹脂を含むフィブリルと、

(iii) 複数の前記フィブリルの間に存在する多孔と、

を有する、項目21～34のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[36]

(A) 主成分としてのポリオレフィン樹脂と；

(B) 前記ポリオレフィン樹脂とは異なるエチレン/ α -オレフィン共重合体、前記ポリオレフィン樹脂とは異なるプロピレン/ α -オレフィン共重合体、前記ポリオレフィン樹脂とは異なるスチレン/オレフィン共重合体、及び前記ポリオレフィン樹脂とは異なるポリプロピレンエラストマーから成る群から選択される少なくとも1つと；

を含む微多孔膜を有する蓄電デバイス用セパレータであって、前記微多孔膜の平均長孔径が 100 nm 以上 2000 nm 以下であり、かつ前記微多孔膜のメルトフローレイト(MFR)が $1.4 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 以下である蓄電デバイス用セパレータ。

20

[37]

前記微多孔膜のメルトフローレイト(MFR)が $0.1 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 以上である、項目36に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

30

[38]

ポリプロピレンを主成分として含む微多孔膜を有する蓄電デバイス用セパレータであって、

前記微多孔膜は、

(i) 前記ポリプロピレンを含むポリマーマトリックスと、

(ii) 前記ポリマーマトリックスから前記微多孔膜の機械方向(MD)に延在し、かつ前記ポリプロピレンを含むフィブリルと、

(iii) 複数の前記フィブリルの間に存在する多孔と、

を有し、前記微多孔膜の気孔率が30～80%であり、

前記蓄電デバイス用セパレータの突刺強度が 400 gf 以上であり、かつ前記突刺強度は、前記蓄電デバイス用セパレータの実測突刺強度を前記蓄電デバイス用セパレータの膜厚で除してから $14 \mu\text{m}$ を乗ずることにより得られる値である蓄電デバイス用セパレータ。

40

[39]

前記蓄電デバイス用セパレータの透気抵抗度が、 $100 \text{ 秒} / 100 \text{ ml}$ ～ $500 \text{ 秒} / 100 \text{ ml}$ であり、かつ前記透気抵抗度は、前記蓄電デバイス用セパレータの実測透気抵抗度を前記蓄電デバイス用セパレータの膜厚で除してから $14 \mu\text{m}$ を乗ずることにより得られる値である、項目38に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[40]

前記突刺強度が 700 gf 以下である、項目38又は39に蓄電デバイス用セパレータ。

50

[4 1]

前記ポリプロピレンのメルトフローレイト (MFR) が、 $1.0 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以下である、項目38～40のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[4 2]

前記ポリプロピレンのメルトフローレイト (MFR) が、 $0.1 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以上である、項目38～41のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[4 3]

前記微多孔膜のメルトフローレイト (MFR) が、 $1.5 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以下である、項目38～42のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[4 4]

前記微多孔膜のメルトフローレイト (MFR) が、 $0.1 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以上である、項目38～43のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[4 5]

前記ポリプロピレンと、
プロピレンを含まない熱可塑性エラストマーと
を含む、項目38～44のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[4 6]

前記蓄電デバイス用セパレータが、前記微多孔膜と、ポリエチレンを主成分として含む微多孔膜とが積層されている微多孔積層状膜を含む、項目38～45のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[4 7]

前記ポリエチレンを主成分として含む微多孔膜に使用されるポリエチレンの密度が $0.96 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であり、かつ前記ポリエチレンを主成分として含む微多孔膜のMFRが $0.6 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以下である、項目46に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[4 8]

前記蓄電デバイス用セパレータが、前記ポリプロピレンを主成分として含む微多孔膜だけでなく前記微多孔積層状膜も含む、項目46又は47に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[4 9]

以下の工程：
サーキュラーダイ押出法により前記ポリプロピレンを含む原反を作製する工程；及び
前記原反をアニーリングしてから加熱延伸する工程；
を含む、項目38～48のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明の第一の実施形態によれば、製品安全性、充放電特性、寸法安定性、エネルギーコスト、環境への配慮などの要求性能のバランスに優れた乾延伸樹脂微多孔膜と蓄電デバイス用セパレータを提供することができる。

本発明の第二の実施形態によれば、製品安全性に優れた微多孔膜と蓄電デバイス用セパレータを提供することができる。

本発明の第三の実施形態によれば、例えば薄膜としてさえも、製品安全性に優れた乾延伸微多孔膜及び蓄電デバイス用セパレータを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、1軸延伸時の、本発明のフィブリルとマトリックス構造から成る微多孔膜表面のSEM写真である。

【図2】図2は、本明細書でいう熱可塑性エラストマーの領域が、微多孔膜の機械方向 (MD) に沿って配向している状態を説明した模式図である。

【図3】図3は、突刺試験の条件と突刺深度を説明するための概略図であり、(a)は、突刺試験開始時の針と蓄電デバイス用セパレータとセパレータ保持プレートとの関係を表す

10

20

30

40

50

側面図及びプレート上面図であり、(b)は、針と蓄電デバイス用セパレータの接触時の位置関係を表す側面図であり、かつ(c)は、突刺深度を測定時の針と蓄電デバイス用セパレータの位置関係を表す側面図である。

【図4】図4は、突刺強度が2つ以上の極大値を有する、深度－強度曲線のプロファイルの一例である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

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。

【0018】

定義

本明細書では、略語「MD」とは、微多孔膜連続成形の機械方向を意味し、略語「TD」とは、MDを90°の角度で横切る方向を意味する。

微多孔膜は、単数のポリオレフィン系微多孔層から成る単層膜、又はポリオレフィン系微多孔層以外の樹脂層からなる微多孔単層膜、又はポリオレフィン系樹脂とそれ以外の樹脂とを有する複合微多孔単層膜であり、微多孔層とも呼ばれることがある。

ポリオレフィン系微多孔膜は、ポリオレフィン樹脂を主成分として含むポリオレフィン樹脂組成物から形成される。

ポリプロピレン系微多孔膜は、ポリプロピレンを主成分として含むポリプロピレン樹脂組成物から形成される。

本明細書では、膜が特定の材料を主成分として含むことは、膜の質量を基準として材料を50%以上含むことを意味する。

本明細書では、微多孔膜がポリオレフィン樹脂を主成分として含むことは、微多孔膜中のポリオレフィン樹脂の割合が、微多孔膜の質量に対して50質量%以上であることを意味する。したがって、ポリオレフィン樹脂は、微多孔膜中のポリマー網目を形成することができる。

ポリプロピレン樹脂組成物がポリプロピレンを主成分として含むことは、ポリプロピレン樹脂組成物中のポリプロピレンの割合が、ポリプロピレン樹脂組成物の質量に対して50質量%以上であることを意味する。

微多孔積層状膜とは、複数のポリオレフィン系微多孔層が積層されている多層膜、又はポリオレフィン系微多孔膜と他の樹脂を含む微多孔膜とが積層されている複合微多孔膜を意味し、以下では単に積層体として呼ばれることがある。

蓄電デバイス用セパレータ（以下、「セパレータ」として略記することがある。）とは、蓄電デバイスにおいて複数の電極の間に配置され、かつイオン透過性及び必要に応じてシャットダウン特性を有する部材をいう。セパレータは、微多孔膜及び／又は微多孔積層状膜を含み、所望により、任意の機能層をさらに備えてよい。

本明細書では、単なる「透気抵抗度」又は「セパレータの透気抵抗度」は、セパレータの実測透気抵抗度をセパレータの膜厚で除してから14μmを乗ずることにより得られる値（以下、「14μmの膜厚換算の透気抵抗度」ということがある。）である。

本明細書では、単なる「突刺強度」又は「セパレータの突刺強度」は、セパレータの実測突刺強度をセパレータの膜厚で除してから14μmを乗ずることにより得られる値（以下、「14μmの膜厚換算の突刺強度」ということがある。）である。

【0019】

第一の実施形態

＜高強度ポリプロピレン系微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータ＞

本発明の第一の実施形態は、高強度のポリプロピレン系微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータである。

この微多孔膜は、

(i) (A) ポリプロピレン樹脂及び (B) 熱可塑性エラストマーを含むポリマーマトリ

10

20

30

40

50

ックスと、

(i i) ポリマーマトリックスから微多孔膜の機械方向 (MD) に延在し、かつ (A) ポリプロピレン樹脂を含むフィブリルと、

(i i i) 複数のフィブリルの間に存在する多孔と、
を有する。

フィブリルは、(A) ポリプロピレン樹脂を含む網目構造の最小単位を意味する。少なくとも1つの孔部が、フィブリルにより確定される。このフィブリルは、延伸開孔時にポリプロピレンのポリマー鎖が延伸されて形成される。フィブリル以外の箇所 (以下、「ポリマーマトリックス」という) は、1軸延伸の場合、ラメラ結晶が配列しておりMDに高強度化をもたらし、かつTDの収縮率は低く維持できる。図1は、1軸延伸時の微多孔膜表面のSEM写真であり、図1からフィブリルとポリマーマトリックスが確認される。

ポリマーマトリックスは、2軸延伸の場合、ラメラ結晶の配向性が低減することにより、TDの強度を向上させ、MDとTDの強度比バランスが良好となる。

【0020】

第一の態様に係る微多孔膜は、上記 (i) ~ (i i i) を有し、かつ微多孔膜のメルトフローレート (以下「MFR」と略記する) が $1.5 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以下である。第一の態様に係る微多孔膜は、高分子量体のポリプロピレンと熱可塑性エラストマーを押出機内で溶融混練して得ることができるが、その際に分解を含むポリマー変性により分子量変動、即ちMFRの上昇を招き易い。したがって、微多孔膜を形成する樹脂組成物そのもののMFR値で微多孔膜を管理するという観点から、製品安全性、充放電特性、寸法安定性、エネルギーコスト、環境への配慮などの諸物性を確保することができる微多孔膜の構成が、 $1.5 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以下の微多孔膜のMFR値により特定される。

なお、微多孔膜のMFRが $1.5 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以下であると、特に、薄膜を成形する際の十分な溶融張力が得られ、品質又は品位の低下を抑制し易い。また、微多孔膜のMFRが $1.5 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以下の場合には、ポリマーの変性が起き難いため、均一性が向上し、厚みムラ、組成比ムラ等が発生し難く、品質又は品位の低下を抑制し易い。

【0021】

第二の態様に係る微多孔膜は、上記 (i) ~ (i i i) を有し、かつ (A) ポリプロピレン樹脂のMFRが $1.0 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以下である。

ポリプロピレンの分子量は、MFRに応じて決定されることができる。理論に拘束されることを望まないが、使用される (A) ポリプロピレン樹脂中のポリプロピレンのMFR (230°C 、 2.16 kg 荷重) は、(i) ポリマーマトリックスと (i i) フィブリルの構造を特定するものであり、乾式多孔化法により形成された微多孔膜の強度、空孔率、透気抵抗度及び寸法安定性のバランスを取るうえで重要である。このような観点から (A) ポリプロピレン樹脂を選択して微多孔膜を形成するための指標として、 $1.0 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以下の (A) ポリプロピレン樹脂のMFRが見出された。

このMFRが $1.0 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 以下を満たすポリプロピレンは、複数種類の分子量を持つポリプロピレンを溶融又は溶液ブレンドすることによって得ることも可能である。

なお、MFRが $1.0 \text{ g}/10 \text{ 分}$ より大きいポリプロピレン樹脂を用いると、微多孔膜の強度が十分発現できず、目標特性を有する蓄電デバイス用セパレータを得ることが困難となる。

【0022】

第三の態様に係る微多孔膜は、上記 (i) ~ (i i i) を有し、かつ (B) 熱可塑性エラストマーの領域には、機械方向 (MD) と幅方向 (TD) との長さ比 (MD/TD) が 1.5 以上の領域がある。

ポリプロピレン中への熱可塑性エラストマーの分散形態、即ちモルフォロジーについて、微多孔膜は、熱可塑性エラストマーの領域において、MDとTDとの長さ比 (MD/TD) が 1.5 以上である領域を有する。長さ比 (MD/TD) は、好ましくは 2.5 以上、より好ましくは 4.0 以上である。長さ比 (MD/TD) が 1.5 以上であると、高強度化及び/又は熱収縮率の低減化を発現し易くなる。

10

20

30

40

50

長さ比 (MD/TD) の上限は、特に限定は無いが、12.0 以下であってもよく、10.0 以下であってもよく、8.0 以下であってもよく、6.0 以下であってもよい。

【0023】

ポリプロピレン中への熱可塑性エラストマーの分散形態、即ちモルフォロジーとしては、微多孔膜内に熱可塑性エラストマーの領域が、微多孔膜のMDに並列に配向していることが好ましい。図2は、複数の熱可塑性エラストマー(4)が微多孔膜(1)のMDに並列に配向している状態を模式的に示す。複数のフィブリル(5, 5)の間には空孔(2)があり、微多孔膜(1)のフィブリル(5)以外の領域がポリマーマトリックス(3)である。複数のポリマーマトリックスの片側又は両側から、フィブリル(5)が微多孔膜(1)のMDに沿って延在する。

10

乾式多孔化法により形成された微多孔膜の強度、空孔率、透気抵抗度及び寸法安定性のバランスを取るという観点から、より好ましくは、フィブリル(5)は、複数のポリマーマトリックス(3, 3)の間に延在し、かつ/又は多孔は、隣接する複数のフィブリル(5, 5)の間に存在する。

【0024】

第四の態様に係る微多孔膜は、上記(i)～(iii)を有するとともに、次の条件(1)～(4)：

- (1) 微多孔膜のメルトフローレイト(MFR)が1.5 g/10分以下である；
- (2) (A) ポリプロピレン樹脂のMFRが1.0 g/10分以下である；
- (3) (B) 熱可塑性エラストマーの領域には、機械方向(MD)と幅方向(TD)との長さ比(MD/TD)が1.5以上の領域がある；及び
- (4) 微多孔膜内の熱可塑性エラストマーの領域が、微多孔膜のMDに並列に配向している；

20

の少なくとも2つを満たす。

以下に、第一、第二、第三及び第四の態様に係る微多孔膜の構成要素、製造方法等を説明する。

【0025】

熱可塑性エラストマーは、フィブリル中に存在させずにポリマーマトリックス中に選択的に存在させることが好ましい。これは、フィブリル中に熱可塑性エラストマーを共存させても高強度化又は熱収縮率の低減化に寄与できないからである。熱可塑性エラストマーをマトリックス中に存在させる方法としては、例えば、ラメラ結晶を延伸配向させたフィルムを冷延伸した後に熱延伸させてラメラ晶間を開孔させる方法がある。

30

【0026】

第一の実施形態では、ポリプロピレンとしては、アイソタクチック、シンジオタクチックの高結晶性ホモポリマー、少量の α -オレフィンモノマーを共重合したコポリマー及びブロックコポリマーが挙げられ、それらを一種類又は二種類以上を混合して使用することができる。また、重合触媒にも特に制限はなく、チーグラ-ナッタ系触媒、メタロセン系触媒等が挙げられる。

【0027】

ポリプロピレンの分子量は、MFRに応じて決定されるので、使用されるポリプロピレンのMFR(230℃、2.16 kg荷重)は、乾式多孔化法により形成された微多孔膜の強度、空孔率、透気抵抗度及び寸法安定性のバランスを取るという観点から、好ましくは1.0 g/10分未満、より好ましくは、0.9 g/10分以下、更に好ましくは0.8 g/10分以下である。MFRの下限については特に限定は無いが、ポリプロピレンのMFR(230℃、2.16 kg荷重)は、0.1 g/10分以上であってもよく、0.15 g/10分以上であってもよく、0.2 g/10分以上であってもよい。

40

【0028】

熱可塑性エラストマーとしては、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)

50

）、スチレンとイソプレンのブロック共重合体（S I S）及びその水添重合体（S E P S）などが挙げられる。また、 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-ペンテン等の脂肪族系の α -オレフィンが挙げられる。エチレンと α -オレフィン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（B）は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。この中で、好ましい熱可塑性エラストマーは、プロピレンを含まない熱可塑性エラストマーである。プロピレンを含まない熱可塑性エラストマーは、ポリプロピレンとの相互作用が低いため、完全に独立のドメインを形成し、それによる流動性向上の効果を生み出す。特に、第一、第二、第三又は第四の態様において分子量の極めて高いポリプロピレンを利用する場合、その高い溶融粘度が膜厚などの品質に大きく影響を及ぼすため、できるだけ溶融粘度を下げるのが重要となる。プロピレンを含む熱可塑性エラストマーを利用すると、溶融粘度低下の効果が少ないため、膜厚バラツキが大きくなり易い。より好ましい熱可塑性エラストマーは、エチレン／1-ブテン共重合体、エチレン／1-ヘキセン共重合体、及びエチレン／1-オクテン共重合体から成る群から選択される少なくとも1つの成分を有するポリマーである。これらのポリマーは、ランダム共重合体又はブロック共重合体でもよく、また、ポリスチレンとエチレン／1-ブテン共重合体成分とのブロックポリマー（例えば、S E B S）などでもよい。エチレン／1-ブテン共重合体、エチレン／1-ヘキセン共重合体、及びエチレン／1-オクテン共重合体の各成分は、ポリプロピレンとの界面接着性が高くなり、微分散化し易いという利点がある。即ち、これらの共重合体成分は、微多孔膜のMD方向に並列に配向し易い高分子量体成分である。

【0029】

熱可塑性エラストマーのハードセグメントが結晶性ポリマーである結晶性熱可塑性エラストマーの場合、その結晶融点ピークが、50℃以上110℃以下、より好ましくは60℃以上105℃以下、更に好ましくは65℃以上100℃以下である。50℃以上の融点ピークの場合には、フィルム間の接着が起り難くなり、微多孔膜を捲いたロールから微多孔膜を取り出す際に好ましい。110℃以下の融点ピークの場合には延伸開孔工程において所望の空孔率を達成できる。

非晶性熱可塑性エラストマーの場合、即ち、熱可塑性エラストマーのハードセグメントが非晶性ポリマーの場合、そのハードセグメントのガラス転移温度が30℃以上110℃以下、より好ましくは40℃以上105℃以下、更に好ましくは50℃以上100℃以下である。30℃以上のガラス転移温度の場合には、フィルム間の接着が起り難くなり、微多孔膜を捲いたロールから微多孔膜を取り出す際に好ましい。110℃以下の融点ピークの場合には、延伸開孔工程において所望の空孔率を達成できる。

熱可塑性エラストマーのMFRは、好ましくは2.0g/10分以上、より好ましくは2.5g/10分以上、更に好ましくは3.0g/10分以上、より更に好ましくは4.0g/10分以上である。熱可塑性エラストマーのMFRの上限は、特に限定はないが、15.0g/10分以下であってもよく、12.0g/10分以下であってもよく、10.0g/10分以下であってもよく、9.0g/10分以下であってもよい。MFRが2.0g/10分以上であると、溶融粘度が低くなり、製膜加工性が向上すること、分散性が向上すること、膜厚の均一性が向上すること等の利点が得られ易くなる。熱可塑性エラストマーのMFRの上限値は、特に限定はしないが、加工性、接着性、機械物性等から最適値を求めることが望ましい。

【0030】

微多孔膜中の主成分は（A）ポリプロピレン樹脂であることが好ましい。微多孔膜中の（A）ポリプロピレン樹脂の含有量は、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることが好ましく、又は90質量%以上であることが好ましい。微多孔膜中の（A）ポリプロピレン樹脂の含有量の上限は、特に限定されないが、100質量%以下であってもよ

10

20

30

40

50

く、99質量%以下であってもよく、98質量%以下であってもよく、95質量%以下であってもよい。

【0031】

ポリプロピレン樹脂(A)と熱可塑性エラストマー(B)の質量比(A)/(B)は、好ましくは(A)/(B)=99.9/0.1~80/20(質量%)、より好ましくは(A)/(B)=99/1~82/18(質量%)、更に好ましくは(A)/(B)=98/2~86/14(質量%)である。熱可塑性エラストマーの含有割合が0.1質量%以上であると、高強度化と収縮率低減化について目標を達成できる。また、熱可塑性エラストマーの含有割合が20質量%以下であると、開孔性が向上し、気孔率を上げることが容易となるだけでなく、透気抵抗度が低下して、透気抵抗度と強度等の膜物性のバランスも向上する。

10

【0032】

微多孔膜中に含まれるポリプロピレン樹脂(A)と熱可塑性エラストマー(B)の合計含有量は、微多孔膜の質量を100質量%として、50質量%以上が好ましく、60質量%以上が好ましく、70質量%以上が好ましく、75質量%以上が好ましく、80質量%以上が好ましく、85質量%以上が好ましく、90質量%以上が好ましく、95質量%以上が好ましく、98質量%以上が好ましく、又は99質量%以上が好ましい。微多孔膜中に含まれるポリプロピレン樹脂(A)と熱可塑性エラストマー(B)の合計含有量の上限については特に限定は無いが、100質量%でもよく、99.9質量%以下でもよく、99.5質量%以下でもよく、99質量%以下でもよく、98質量%以下でもよく、95質量%以下でもよい。

20

【0033】

微多孔膜の気孔率は、好ましくは30%~80%、より好ましくは33%~77%、更に好ましくは37%~73%である。気孔率が30%より低いと、微多孔膜を電池用途に用いた場合に十分なイオン透過性の確保が困難となる。また、気孔率が80%より高いと、微多孔膜は十分な強度を維持できなくなる。気孔率は、樹脂組成、樹脂と可塑剤の混合比率、配向結晶化条件、延伸開孔条件、熱固定条件等を制御することによって調整されることができる。

【0034】

微多孔膜について目的に合う諸物性を確保するために、微多孔膜を形成する樹脂組成物そのもののMFR値で微多孔膜の管理を行うという観点から、微多孔膜のMFRの値は、好ましくは1.5g/10分未満、より好ましくは、1.4g/10分以下、更に好ましくは1.3g/10分以下である。微多孔膜のMFRの値の下限については特に限定は無いが、0.05g/10分以上であってもよく、0.1g/10分以上であってもよく、0.15g/10分以上であってもよく、0.2g/10分以上であってもよい。

30

【0035】

微多孔膜を含むセパレータの透気抵抗度は、14μmの膜厚換算で、好ましくは100~500秒/100ml、より好ましくは120~450秒/100ml、更に好ましくは150~400秒/100ml、より更に好ましくは300秒/100ml以下である。透気抵抗度を100秒以上に調整することは、欠陥の無い均質な微多孔膜を含むセパレータを得る観点から好適である。また、透気抵抗度を500秒以下に調整することは、十分なイオン透過性を確保することに寄与し得る。

40

微多孔膜を含むセパレータの突刺強度は、14μmの膜厚換算で、好ましくは400gf以上、より好ましくは430gf以上、更に好ましくは450gf以上である。突刺強度を400gf以上に調整することは、薄膜セパレータを電池に組みこむ際のセットスピードが高まることから好適である。突刺強度の上限については特に限定はないが、700gf以下、650gf以下、600gf以下、又は550gf以下でよい。

【0036】

微多孔膜は、共押出設備を用いてフィルム化することができる。即ち、同一成分の樹脂組成物を2層以上に積層化して原反フィルムを作製し、その後2層以上の積層膜を延伸開孔

50

させて微多孔膜を作ることができる。同一の樹脂組成物の1層フィルムを作製するよりも1層フィルムを2層以上に積層化させてフィルムを原反を作製してから開孔工程を経て微多孔膜を作製する方が、高強度の微多孔膜を得ることが容易である。

【0037】

微多孔膜には、ポリエチレンを主成分とする微多孔膜を積層することができ、より詳細には、上記で説明されたポリプロピレン樹脂組成物の微多孔膜層(a)と、ポリエチレンを主成分とする微多孔膜の層(b)とが積層されて、微多孔積層状膜(積層体)が形成されることができる。

上記積層体の具体的な構成としては、例えば、以下のような構成が挙げられる：

(I) ポリプロピレン層(a)／ポリエチレン層(b)

10

(II) ポリプロピレン層(a)／ポリエチレン層(b)／ポリプロピレン層(a)

(III) ポリエチレン層(b)／ポリプロピレン層(a)／ポリエチレン層(b)

(IV) ポリエチレン層(b)／ポリエチレン層(b)／ポリプロピレン層(a)

(V) ポリプロピレン層(a)／ポリエチレン層(b)／ポリエチレン層(b)／ポリプロピレン層(a)

中でも、ポリプロピレン層(a)とポリエチレン層(b)とが交互に積層された構成が好ましく、生産性の観点から、表面層の二層が同一で、中間層が異なる二種三層構造がより好ましく、上記(II)の構成が特に好ましい。

上記積層体の製造方法としては、例えば、共押出法、又は各層を別々に押出成形した後に貼合するラミネート法等により、各層を互いに密着させる方法を採用できる。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と熔融状態で複数の層を貼合する熔融ラミネート法のいずれも採用し得る。

20

【0038】

ポリエチレンを主成分とする微多孔膜中のポリエチレンの含有量は、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが好ましく、又は95質量%以上であることが好ましい。

ポリエチレンを主成分とする微多孔膜中のポリエチレンの密度は 0.96 g/cm^3 以上であることが好ましい。また、その上限に特に限定はないが、 0.98 g/cm^3 以下であつてもよく、 0.97 g/cm^3 以下であつてもよい。

30

また、ポリエチレンを主成分とする微多孔膜のMFRは 0.6 g/10分 以下であることが好ましい。ポリエチレン微多孔膜のMFRの下限については特に限定はないが、 0.05 g/10分 以上であつてもよく、 0.1 g/10分 以上であつてもよく、 0.15 g/10分 以上であつてもよい。

【0039】

第二の実施形態

<蓄電デバイス用セパレータ>

本発明の第二の実施形態は、微多孔膜を備える蓄電デバイス用セパレータである。

【0040】

<セパレータに含まれる微多孔膜>

40

第一の態様に係る微多孔膜は、主成分としてのポリオレフィン樹脂を含む。第一の態様に係る微多孔膜を含むセパレータの突刺試験時に最大突刺強度を示す突刺深度(以下、「最大応力突刺深度」という)が、4.0mm以上である。

【0041】

本明細書では、突刺深度とは、セパレータの周縁を固定し、セパレータの外表面からセパレータの厚み方向に特定サイズの針を突き刺して、針がセパレータに接触してから、穴が開くまでの移動距離(深度)を意味する。突刺深度及び突刺強度を測定する突刺試験は、実施例において説明される。

【0042】

製品安全性に優れたセパレータの構成が、セパレータの4.0mm以上の最大応力突刺深

50

度により特定される。セパレータの最大応力突刺深度が4.0 mm以上であると、セパレータの突刺強度も向上する傾向にある。このような観点からポリオレフィン樹脂を選択して微多孔性ポリオレフィン膜を形成するための指標として、4.0 mm以上の最大応力突刺深度が見出された。ここで、最大応力突刺深度とは、最大突刺強度を示す突刺深度である。なお、セパレータ及び蓄電デバイスの安全性をさらに向上させるためには、セパレータの最大応力突刺深度が、好ましくは5.0～20 mm、より好ましくは6.0～18 mmである。最大応力突刺深度は、微多孔膜を構成する樹脂組成物の配合条件、押出条件、配向結晶化条件、延伸開孔条件、熱固定条件等を制御することによって調整されることができる。同様の観点から、セパレータの突刺試験での、最大突刺強度は、好ましくは20 gf/μm以上、より好ましくは25～50 gf/μmである。

10

微多孔膜をセパレータとして含む蓄電デバイス、特にラミネート型リチウムイオン二次電池の安全性の観点から、セパレータの突刺試験時に、深度－強度曲線において、突刺強度は2つ以上の極大値を有することが好ましく、最大突刺強度は、2つ以上の極大値のうちの少なくとも1つであることがより好ましい。突刺強度の極大値の数については、特に限定はないが、3つ以上でもよく、4つ以上でもよく、また5つ以下でもよく、4つ以下でもよく、3つ以下でもよい。

理論に拘束されることを望まないが、深度－強度曲線において突刺強度が2つ以上の極大値を有することは、突刺試験の開始から終了までに膜に微小な破断が発現することで膜の歪みが改善され、その後に完全な破断が発現することを表すと考えられる。完全破断の前に歪みが改善される現象の観察される微多孔膜は、その強度も高くなると推察される。

20

膜の歪みを改善する観点からは、2つ以上の極大値のうち、最初に観察された極大値よりも後に観察された極大値が、最大突刺強度である深度－強度曲線のプロファイル（図示せず）が更に好ましい。

突刺強度が2つ以上の極大値を有するものの、最初に観察された極大値が最大突刺強度である、深度－強度曲線のプロファイルの一例として、図4を示す。

【0043】

微多孔膜の諸物性を確保するためには、微多孔膜そのもののメルトフローレイト（MFR）値で微多孔膜の管理を行うことが好ましい。そのような観点から、第一の態様に係る微多孔膜のMFRの値は、好ましくは1.4 g/10分以下、より好ましくは、1.3 g/10分以下である。微多孔膜のMFRの下限値は、特に限定はないが、0.1 g/10分以上でもよく、0.2 g/10分以上でもよく、0.3 g/10分以上でもよい。MFRの測定方法は、実施例において測定される。

30

【0044】

第二の態様に係る微多孔膜は、

（A）主成分としてのポリオレフィン樹脂と；

（B）前記ポリオレフィン樹脂とは異なるエチレン/α-オレフィン共重合体、前記ポリオレフィン樹脂とは異なるプロピレン/α-オレフィン共重合体、前記ポリオレフィン樹脂とは異なるスチレン/オレフィン共重合体、及び前記ポリオレフィン樹脂とは異なるポリプロピレンエラストマーから成る群から選択される少なくとも1つと；

を含み、かつ100 nm以上2000 nm以下の平均長孔径と1.4 g/10分以下のメルトフローレイト（MFR）を有する。

40

【0045】

理論に拘束されることを望まないが、成分（A）及び（B）を含む微多孔膜の平均長孔径の100 nm以上2000 nm以下の範囲内に調整し、かつMFRを1.4 g/10分以下に調整することにより、良好な透気抵抗度と、高い突刺強度、及び高い安全性を達成することが推察されるので、製品安全性に優れたセパレータの構成が、微多孔膜の成分（A）及び（B）と平均長孔径とMFRにより特定される。セパレータ及び蓄電デバイスの安全性をさらに向上させるためには、第二の態様に係る微多孔膜の平均長孔径が、好ましくは60～1000 nm以下、より好ましくは100～700 nm以下であり、MFRの値は、好ましくは1.3 g/10分以下、より好ましくは1.1 g/10分以下、特に好ま

50

しくは0.9 g/10分以下である。なお、平均長孔径の測定方法は、実施例において説明される。また、セパレータ及び蓄電デバイスの安全性をさらに向上させるためには、長孔径(a)と直行する方向の孔径(b)との孔径比(a)/(b)が、1.5以上30以下であることが好ましく、より好ましくは、3以上、20以下である。さらに、微多孔膜の長孔径が、一方向に揃っていることが好ましく、その方向がMD方向であることがより好ましい。このような孔径を達成することにより、良好な透気抵抗度を確保しつつ、高い突刺強度を発現し、かつ蓄電デバイス中でのデンドライト生成等の不安全モードを低減することが可能となる。

第一及び第二の態様に係る微多孔膜の構成成分、物性、モルフォロジー、製造方法等について以下に説明する。

【0046】

微多孔膜中のポリオレフィン樹脂の割合は、膜の濡れ性、厚み及びシャットダウン特性の観点から、好ましくは50質量%以上100質量%以下、より好ましくは55質量%以上99質量%以下、特に好ましくは60質量%以上98質量%以下である。

【0047】

ポリオレフィン樹脂としては、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-オクテン等をモノマーとして用いて得られるホモポリマー、コポリマー、又は多段重合ポリマー等が挙げられる。これらのポリオレフィン樹脂は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。中でも、シャットダウン特性の観点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びこれらの共重合体、並びにこれらの混合物が好ましく、シャットダウン特性、オクタン非溶解性及びヘキサン非溶解性の観点から、単数又は複数のポリプロピレンがより好ましい。

【0048】

ポリエチレン樹脂の具体例としては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等が挙げられる。本明細書では、高密度ポリエチレンとは密度0.942~0.970 g/cm³のポリエチレンをいう。ポリエチレンの密度とは、JIS K7112(1999)に記載のD)密度勾配管法に従って測定した値をいう。

第二の実施形態では、第一の実施形態について説明されたポリプロピレン樹脂を使用してよい。

【0049】

ポリプロピレン樹脂の分子量は、MFRに応じて決定されることができる。使用されるポリプロピレン樹脂のMFR(230℃、2.16 kg荷重)は、乾式多孔化法により形成された微多孔膜の強度、空孔率、透気抵抗度及び寸法安定性のバランスを取るという観点から、好ましくは1.1 g/10分以下、より好ましくは、0.9 g/10分以下、更に好ましくは0.6 g/10分以下である。

【0050】

ポリオレフィン樹脂組成物は、セパレータの安全性、すなわち、強度と気孔率及び透気抵抗度と寸法安定性のバランスを取るという観点から、主成分としてのポリオレフィン樹脂に加えて、熱可塑性エラストマー、分岐鎖を有する共重合体、共役二重結合を有する共重合体、分子中に結晶性領域と非晶性領域を有する共重合体などの成分(以下、「副成分」という)を含むことが好ましい。副成分は、微多孔膜の最大突刺強度及び最大応力突刺深度を向上させることができ、ポリマー網目を形成するための主成分であるポリオレフィン樹脂とは異なる。

ポリオレフィン樹脂組成物は、副成分として、例えば、ポリプロピレンエラストマー、エチレン/ α -オレフィン共重合体、プロピレン/ α -オレフィン共重合体、スチレンオレフィン共重合体等を含むことができる。中でも、最大応力突刺深度を向上させる観点から、ポリプロピレンエラストマー、エチレン/ α -オレフィン共重合体、プロピレン/ α -オレフィン共重合体がより好ましく、エチレン/ α -オレフィン共重合体がさらに好ましく、その中でも、エチレン/1-ブテン共重合体(以下、「C2/C4共重合体」ともい

10

20

30

40

50

う) が特に好ましい。

【0051】

微多孔膜が (A) 主成分としてのポリオレフィン樹脂と (B) 副成分を含むとき、(A) ポリオレフィン樹脂と (B) 副成分の質量比は、高強度化、収縮率低減化及び開孔性の観点から、好ましくは (A) / (B) = 99 / 1 ~ 80 / 20 (質量%)、より好ましくは (A) / (B) = 98 / 2 ~ 82 / 18 (質量%)、更に好ましくは (A) / (B) = 97 / 3 ~ 85 / 15 (質量%) である。

【0052】

微多孔膜は、好ましいモルフォロジーとして、下記 (i) ~ (iii) :

(i) ポリオレフィン樹脂を含むポリマーマトリックスと、

(ii) ポリマーマトリックスから微多孔膜の機械方向 (MD) に延在し、かつポリオレフィン樹脂を含むフィブリルと、

(iii) 複数のフィブリルの間に存在する多孔と、
を有する。

上記 (i) ~ (iii) を有する微多孔膜の平均長孔径は、100 nm 以上 2000 nm 以下の範囲内の傾向にある。

第二の実施形態における好ましいモルフォロジーは、図1及び2を参照して第一の実施形態において上記で説明されたとおりである。

【0053】

熱可塑性エラストマーは、第一の実施形態について上記で説明された理由及び方法に基づいて、フィブリル中に存在させずにポリマーマトリックス中に選択的に存在させることが好ましい。

ポリオレフィン樹脂中への熱可塑性エラストマーのより好ましい分散形態、すなわち、モルフォロジーについても、第一の実施形態と同じである。

【0054】

微多孔膜の気孔率は、製品安全性の観点から、好ましくは30~80%、より好ましくは31~70%、更に好ましくは33~67%、より更に好ましくは37%~63%である。気孔率は、樹脂組成、樹脂と可塑剤の混合比率、配向結晶化条件、延伸開孔条件、熱固定条件等を制御することによって調整されることができる。

【0055】

微多孔膜を含むセパレータの厚さを14 μmに換算したときの透気抵抗度は、好ましくは100~700秒/100ml、より好ましくは120~600秒/100ml、更に好ましくは150~500秒/100ml、より更に好ましくは400秒/100ml以下である。透気抵抗度を100秒以上とすることは、欠陥の無い均質な微多孔膜を含むセパレータを得る観点から好適である。また、透気抵抗度を700秒以下とすることは、十分なイオン透過性を確保することに寄与し得る。

【0056】

第三の実施形態

<ポリプロピレン系微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータ>

本発明の第三の実施形態は、ポリプロピレン系微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータである。

この微多孔膜は、

(i) ポリプロピレンを含むポリマーマトリックスと、

(ii) ポリマーマトリックスから微多孔膜の機械方向 (MD) に延在し、かつポリプロピレンを含むフィブリルと、

(iii) 複数のフィブリルの間に存在する多孔と、
を有する。

構成要素 (i) ~ (iii) で表されるモルフォロジーは、図1及び2を参照して第一の実施形態において上記で説明されたとおりである。

【0057】

10

20

30

40

50

第三の実施形態では、微多孔膜の気孔率が30～80%であり、かつ微多孔膜を含むセパレータの膜厚を14 μ mに換算したときの突刺強度が400 gf以上である。

気孔率は、膜の単位体積当たりの空気の割合を表す。一般に、微多孔膜の気孔率が高いと、微多孔膜を非水電解液電池内に使用した場合に電解液の保持性又は吸液性が向上し、電池のサイクル特性が良好になる。したがって、気孔率は、微多孔膜を蓄電デバイス用セパレータとして使用した場合に、電池信頼性の設計に關与することが推察される。

突刺強度は、針を膜に突き刺して貫通させるときの膜の応力を表す。突刺強度は、微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータの強度に關連することが推察される。

本発明者らは、微多孔膜の特定の気孔率領域において、微多孔膜を含むセパレータの特定の厚さにおける突刺強度を特定の値以上に制御してセパレータを作製することによって、その突刺試験時の破壊パターンを変化させ得ることを見出した。即ち、微多孔膜の気孔率が30～80%の領域において、セパレータの厚さを14 μ mに換算した時の突刺強度を400 gf以上に制御することによって、セパレータを構成する膜の破壊パターンを2段階に変化させることが可能となった。本発明の第三の実施形態で言う2段階の破壊パターンとは、図4に示す様に、突刺試験時の深度－強度曲線において、2回の強度低下の変曲点があり、1回目の変曲点で小さい亀裂が生じ、2回目の変曲点で突刺針が膜から貫通する破壊パターンのことを言う。第三の実施形態では、セパレータの膜厚を14 μ mに換算した時に400 gf以上となる突刺強度値とは、2回目の変曲点時の強度値を指す。それにより、従来法に比べて製品安全性を向上させることのできるセパレータの構成が、微多孔膜の気孔率とセパレータの14 μ m膜厚換算の突刺強度との両方により特定される。

【0058】

微多孔膜の気孔率は、上記で説明された観点から、好ましくは、30%以上80%未満、より好ましくは、33%～75%、更に好ましくは、37%～70%である。気孔率は、樹脂組成、樹脂と可塑剤の混合比率、配向結晶化条件、延伸開孔条件、熱固定条件等を制御することによって調整されることができ。

【0059】

微多孔膜を含むセパレータの厚さを14 μ mに換算したときの突刺強度は、上記で説明された観点から、好ましくは400 gf超、より好ましくは420 gf以上、更に好ましくは440 gf以上である。突刺強度の上限については特に限定はないが、700 gf以下であってもよく、650 gf以下であってもよく、600 gf以下であってもよく、550 gf以下であってもよい。突刺強度が400 gf以上であると、所定の破壊パターンが確実に得られ、品質管理上好ましい。突刺強度は、樹脂組成、樹脂と可塑剤又は流動改質材の混合比率、配向結晶化条件、延伸開孔条件、熱固定条件等を制御することによって調整されることができ、更に微多孔膜の強度と気孔率及びセパレータの透気抵抗度と寸法安定性の物性バランスを取るという観点からポリプロピレンに加えて、プロピレンを含まない熱可塑性エラストマーを含むことが好ましい。

【0060】

第三の実施形態では、第一の実施形態について説明されたポリプロピレンを使用してよい。

【0061】

ポリプロピレンの分子量は、メルトフローレイト（以下、「MFR」と略記する）に応じて決定されることができ。使用されるポリプロピレンのMFR（230℃、2.16 kg荷重）は、乾式多孔化法により形成された微多孔膜の製品安全性の観点から、好ましくは1.0 g/10分以下、より好ましくは、0.8 g/10分以下、更に好ましくは0.6 g/10分以下である。下限については特に限定は無いが、ポリプロピレンのMFR（230℃、2.16 kg荷重）は0.1 g/10分以上であってもよく、0.15 g/10分以上であってもよく、0.2 g/10分以上であってもよい。

MFRが1.0 g/10分以下のポリプロピレンを用いると微多孔膜の強度が十分発現し、目標特性を有する蓄電デバイス用セパレータを得ることが容易となる。

【0062】

第三の実施形態で利用される好ましい熱可塑性エラストマーは、プロピレンを含まない熱可塑性エラストマーである。プロピレンを含まない熱可塑性エラストマーは、ポリプロピレンとの相互作用が低いため、完全に独立のドメインを形成し、それによる流動性向上の効果を生み出す。特に、本実施形態の様な分子量の極めて高いポリプロピレンを利用する場合、その高い熔融粘度が膜厚などの品質に大きく影響を及ぼすため、できるだけ熔融粘度を下げる事が重要となる。プロピレンを含む熱可塑性エラストマーを利用すると、熔融粘度低下効果が少ないため、膜厚バラツキが大きくなり易い。

【0063】

好ましい熱可塑性エラストマーとして、具体的には、エチレン/ α -オレフィン共重合体（プロピレンを除く）、エチレン/スチレン共重合体、1-ブテン/ α -オレフィン（プロピレンを除く）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）などが挙げられる。また、 α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等の脂肪族系の α -オレフィンが挙げられる。エチレンと α -オレフィン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（B）は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

より好ましい熱可塑性エラストマーは、エチレン/1-ブテン共重合体、エチレン/1-ヘキセン共重合体、エチレン/1-オクテン共重合体のいずれかの成分を有するポリマーである。これらのポリマーは、ランダム共重合体又はブロック共重合体でよく、また、ポリスチレンとエチレン/1-ブテン共重合体成分とのブロックポリマー（例えば、SEBS）などでもよい。エチレン/1-ブテン共重合体、エチレン/1-ヘキセン共重合体、及びエチレン/1-オクテン共重合体の各成分は、ポリプロピレンとの界面接着性が高くなり、微分散化し易いという利点がある。即ち、これらの共重合体成分は、微多孔膜のMD方向に並列に配向し易い高分子量体成分である。

【0064】

熱可塑性エラストマーのハードセグメントが結晶性ポリマーである結晶性熱可塑性エラストマーの場合、その好ましい結晶融点ピークは、第一の実施形態について説明されたとおりである。

非晶性熱可塑性エラストマーの場合、即ち、熱可塑性エラストマーのハードセグメントが非晶性ポリマーの場合、そのハードセグメントの好ましいガラス転移温度は、第一の実施形態について説明されたとおりである。

熱可塑性エラストマーの好ましいMFRは、第一の実施形態について説明されたとおりである。

【0065】

第三の実施形態に係る微多孔膜中の好ましい主成分は、第一の実施形態について説明された（A）ポリプロピレン樹脂であり、（A）ポリプロピレン樹脂の好ましい含有量も第一の実施形態と同様である。

第三の実施形態において、ポリプロピレン樹脂（A）と熱可塑性エラストマー（B）の好ましい質量比（A）/（B）、及び微多孔膜中に含まれるポリプロピレン樹脂（A）と熱可塑性エラストマー（B）の好ましい合計含有量は、第一の実施形態について説明されたとおりである。

【0066】

ポリプロピレン中への熱可塑性エラストマーの分散形態、即ちモルフォロジーとしては、微多孔膜内に熱可塑性エラストマーの領域が、MD延伸方向に並列に配列していることがより好ましい。このモルフォロジーは、図1及び2を参照して第一の実施形態において上記で説明されたとおりであり、このモルフォロジーを形成することにより高強度化及び/又は熱収縮率の低減化を発現している。

【0067】

熱可塑性エラストマーは、第一の実施形態について上記で説明された理由及び方法に基づいて、フィブリル中に存在させずにマトリックス中に選択的に存在させることが好ましい。

【0068】

微多孔膜は、高分子量体のポリプロピレンと、所望により、プロピレンを含まない熱可塑性エラストマーとを押し出機内で熔融混練して得ることができるが、その際に分解を含むポリマー変性により分子量変動、即ちMFRの上昇を招き易い。したがって、微多孔膜について目的に合う諸物性を確保するためには、微多孔膜そのもののMFR値で微多孔膜の管理を行うことが好ましい。同様の観点から、微多孔膜のMFRの値は、好ましくは1.5 g/10分以下、より好ましくは1.4 g/10分以下、更に好ましくは1.3 g/10分以下である。微多孔膜のMFRの値の下限については、特に限定は無いが、0.05 g/10分以上であってもよく、0.1 g/10分以上であってもよく、0.15 g/10分以上であってもよく、0.2 g/10分以上であってもよい。微多孔膜のMFRが1.5 g/10分以下であると、ポリプロピレンが分解し難く、その結果、強度の低下を抑制する。また、MFRが1.5 g/10分以下の場合には、ポリマーの変性も抑制されるため、均一性が向上し、厚みムラ、組成比ムラ等が発生せず、品質又は品位も向上する。

【0069】

微多孔膜全体の好ましい透気抵抗度は、第一の実施形態について説明されたとおりである。

【0070】

本実施形態に係る微多孔膜には、ポリエチレンを主成分とする微多孔膜を積層することができる。本実施形態において、上記で説明されたポリプロピレン樹脂組成物の微多孔膜層(a)と、ポリエチレンを主成分とする微多孔膜の層(b)とが積層されて、微多孔積層状膜が形成されることができる。

【0071】

上記微多孔積層状膜の具体的な構成、及びポリエチレンを主成分とする微多孔膜の詳細は、第一の実施形態について上記で説明されたとおりである。

【0072】

<微多孔膜の延伸開孔>

第一、第二又は第三の実施形態に係る微多孔膜は、共押し出設備又はラミネート設備を用いてフィルム化することができる。一例としては、樹脂組成物を2層以上に積層化して原反フィルムを作製し、その後2層以上の積層膜を延伸開孔させて微多孔膜を作ることができる。別の例としては、ポロプロピレン樹脂を主成分として含む少なくとも1つの微多孔膜と、ポリエチレン樹脂を主成分として含む少なくとも1つの微多孔膜とを積層化して原反フィルムを作製し、その後2層以上の積層膜を延伸開孔させて微多孔膜を作ることができる。1層フィルムを作製するよりも1層フィルムを2層以上に積層化させてフィルムの原反を作製してから開孔工程を経て微多孔膜を作製する方が、高強度の微多孔膜を得ることが容易である。この観点から、複数のポリオレフィン系微多孔層が積層されている多層膜の場合には、3層以上のポリオレフィン系微多孔層が積層されることが好ましく、ポロプロピレン樹脂を主成分として含む微多孔層(PP微多孔層)の少なくとも2つとポリエチレン樹脂を主成分として含む微多孔層(PE微多孔層)の少なくとも1つとが積層されることがより好ましく、PP微多孔層/PE微多孔層/PP微多孔層の順に積層された3層膜がさらに好ましい。

【0073】

複数のポリオレフィン系微多孔層が積層されている多層膜の製造方法又はポリオレフィン系微多孔膜と他の樹脂微多孔膜とを有する複合微多孔膜の製造方法としては、例えば、共押し出法、又は各層を別々に押し出成形した後に貼合するラミネート法等により、各層を互いに密着させる方法を採用できる。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と加熱により複数の層を貼合する熱ラミネート法のいずれも採用し得る。

【0074】

微多孔膜は、溶剤を使わずに押出機内で溶融混練後に直接延伸配向させたフィルムを作製し、その後、アニーリング工程、冷延伸工程、及び熱延伸工程を順に経て行われる乾式延伸法によって製造することが好ましい。押出機から溶融樹脂をTダイを経て延伸配向させる方法、サーキュラーダイ押出法等を利用することができ、特に、サーキュラーダイ押出法を用いると薄膜化が容易であるので好ましい。

乾式延伸法、特にラメラ結晶を配向させて、それらの結晶の界面剥離により開孔化させる方法は、湿式法とは対照的に、開孔部を揃えることが容易であり、その方法によって得られた微多孔膜は、気孔率に対して低い透気抵抗度を発現させることができるため好ましい。

【0075】

更に詳しく延伸開孔について述べる。上記原反フィルムの単層または積層体には延伸処理が施される。延伸条件としては、1軸延伸(MD延伸)を採用し得る。また、延伸温度については、ポリプロピレン樹脂の微多孔膜層(a)又はポリエチレン樹脂の微多孔膜層(b)の成形特性、更には各層に形成される空隙の態様等に応じて適宜設定し得る。このような延伸処理により、ポリプロピレン樹脂の微多孔膜層(a)及びポリエチレン層(b)の各々に空隙が設けられる。ここで、空隙が設けられる機構(方法)としては、例えば、ラメラ結晶界面での開孔法を挙げることができる。

結晶界面での開孔法は、例えば、ポリエチレン等の結晶性樹脂を高いドロウダウン比で溶融押出しして前駆体フィルムを成形し、前駆体フィルムを結晶性樹脂の結晶融点より5～50℃低い範囲の温度でアニールしてアニール前駆体フィルムを形成し、アニール前駆体フィルムを-20～70℃の範囲の温度で1.1～2倍一軸冷延伸した後、結晶性樹脂の結晶融点より5～50℃低い範囲の温度で1.5～5倍一軸延伸して、微多孔膜を得る(膜に空隙を設ける)方法が挙げられる。

【0076】

1軸延伸された微多孔膜は、TD方向の収縮率が極めて低く設定可能である。第一、第二及び第三の実施形態に係る微多孔膜は、蓄電デバイス用のセパレータとして用いることが好適である。

【0077】

<微多孔膜の製造方法>

ポリオレフィン樹脂と、所望により熱可塑性エラストマーとを含むポリオレフィン樹脂組成物は、単軸又は2軸押出機の溶融混練法によって製造できる。高分子量体であるポリオレフィン樹脂中に熱可塑性エラストマーを効率よく微分散化させるためには、比較的高い剪断力と比較的高い温度が必要となる。

なお、第三の実施形態において使用されるポリプロピレン樹脂組成物は、微多孔膜の強度と気孔率及びセパレータの透気抵抗度と寸法安定性のバランスを取るという観点から、ポリプロピレンに加えて、プロピレンを含まない熱可塑性エラストマーを含むことが好ましい。

しかしながら、高い剪断力と高い温度は、ポリマーの分解が起こり易い条件でもあるため、押出機内のスクリュデザイン又はスクリュ回転数、各シリンダーの温度設定の最適化、空気の混入低減化には、十分な配慮が必要である。特に、押出機内へ樹脂ペレットとともに空気が混入することにより、樹脂組成物の分解は加速されるため、窒素パージ又は窒素フロー下で組成物を溶融混練する等の工夫が必要となる。また、必要によっては、1次及び/又は2次酸化防止剤等の熱安定剤を組成物に添加することができる。

【0078】

得られた樹脂組成物は、乾式法又は湿式法による微多孔膜の製造に使用することができる。

乾式法としては、ポリオレフィン樹脂組成物を溶融混練して押出した後、Tダイから直接高配向フィルムを成形するか、又はサーキュラーダイ押出法にて高配向フィルムを成形して、原反フィルムを作製し、その後、原反フィルムのアニーリング処理、冷延伸による微小開孔化等を経て、熱延伸によってポリオレフィンのラメラ結晶界面を剥離させる方法等

10

20

30

40

50

が挙げられる。サーキュラーダイ押出法では、例えば、ポリプロピレン樹脂組成物の熔融混練物をサーキュラーダイから主としてMDにブローアップして、ガイド板及びニップロールを介して巻き取ることにより高結晶性MD配向原反を得ることができる。

湿式法としては、ポリオレフィン樹脂組成物と孔形成材とを熔融混練してシート状に成形し、必要に応じて延伸した後、シートから孔形成材を抽出する方法、ポリオレフィン樹脂組成物の溶解後、ポリオレフィンに対する貧溶媒に浸漬させてポリオレフィンを凝固させると同時に溶剤を除去する方法等が挙げられる。

【0079】

ポリオレフィン樹脂組成物には、ポリオレフィン以外の樹脂、任意の添加剤等を含有させることができる。添加剤としては、例えば、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、着色顔料等が挙げられる。

10

ポリオレフィン樹脂組成物の熔融混練は、単軸、2軸押出機以外にも、例えば、ニーダー、ラボプラスミル、混練ロール、バンバリーミキサー等により行なわれることができる。また、樹脂組成物を押出機内で熔融混練後に直接フィルムを成形するダイレクトコンパウンド法も利用することができる。

利用できる可塑剤としては、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。

【0080】

20

開孔化工程は、既知の乾式法及び／又は湿式法により行なわれることができる。孔形成工程中、又は孔形成工程の前若しくは後に、延伸工程も行ってもよい。延伸処理としては、一軸延伸と二軸延伸のいずれも用いることができるが、少なくともMD延伸を行うことが好ましい。なお、一方向に膜の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である。

【0081】

微多孔膜の収縮を抑制するために、延伸後又は孔形成後に熱固定を目的として熱処理を行ってもよい。熱処理としては、物性の調整を目的として、所定の温度雰囲気及び所定の延伸率で行う延伸操作、及び／又は、延伸応力低減を目的として、所定の温度雰囲気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もよい。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。

30

一例として、乾式ラメラ開孔法による微多孔膜の製造方法を説明する。乾式ラメラ開孔法は、水、有機溶剤等の溶媒を用いずに、複数のラメラ構造がタイ分子を介して結合されている非多孔質前駆体を延伸することにより、ラメラ界面を開裂させて孔を形成する方法である。

【0082】

乾式ラメラ開孔法は、(i) ポリオレフィンと、所望により熱可塑性エラストマーとを含む樹脂組成物から形成された非多孔質前駆体（高配向のフィルム原反）を押し出す工程、及び(ii) 押し出された非多孔質前駆体を一軸延伸する工程を含むことが好ましい。工程(i)及び(ii)を含む乾式ラメラ開孔法により得られる微多孔性フィルムは、その後、塗工、浸漬又は含浸工程等を経て機能化することもできる。

40

工程(i)は、従来の押出法（単軸、2軸押出法）により行なわれることができる。押出機は、細長い孔を有するTダイ又はサーキュラーダイを備えることができる。

工程(ii)の一軸延伸は、上記で説明されたとおりに行なわれることができる。縦(MD)方向延伸は、冷延伸と熱延伸の両方を含むことが出来る。

非多孔質前駆体の内部歪みを抑制する観点から、非多孔質前駆体は、工程(i)中、工程(ii)後、又は工程(ii)の延伸前に、アニールすることができる。アニールは、例えば、ポリプロピレン樹脂(A)の融点よりも50℃低い温度とポリプロピレン樹脂(A)の融点よりも10℃低い温度の間の範囲内で、又はポリプロピレン樹脂(A)の融点よりも50℃低い温度とポリプロピレン樹脂(A)の融点よりも15℃低い温度の間の

50

範囲内で、行なわれることができる。

【0083】

＜蓄電デバイス＞

本発明の別の実施形態に係る蓄電デバイスは、正極と、負極と、上記で説明された微多孔膜を含むセパレータとを備える。蓄電デバイスとしては、具体的には、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。

10

【0084】

蓄電デバイスは、例えば、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した後、これを外装体に装填し、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し、さらに、鎖状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した後に外装体を封止して作製することができる。

【実施例】

20

【0085】

実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明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。

【0086】

＜第一の実施形態＞

用いた原材料及び各種特性の評価方法は下記のとおりである。

(1) メルトフローレート (MFR) の測定

メルトフローレート (MFR) は、JIS K 7210 に準拠し、ポリプロピレン樹脂及びエラストマーを 230℃ 及び 2.16 kg の条件下で測定した値で示した (単位は g/10 分である)。またポリエチレン樹脂の MFR は、190℃ 及び 2.16 kg の条件下で測定した値で示した (単位は g/10 分である)。

30

(2) 結晶融点ピーク (T_m) 及びガラス転移温度 (T_g) の測定

結晶融点ピークは、熱流束型 DSC を使って 5～10 mg のポリマーサンプルを、20℃/分の昇温速度にて室温から 250℃ まで一旦昇温し、その後 20℃/分の降温速度で室温まで下げた後、再び 20℃/分で昇温した際に検出される発熱カーブのピーク値とした。尚、2つのピークが検出されれば発熱面積の大きい方のピーク値を求めた。

各種微多孔膜の特性は下記のようにして測定した。

ガラス転移温度は、熱流束型 DSC を使って 5～10 mg のポリマーサンプルを、20℃/分の昇温速度にて室温から 250℃ まで一旦昇温し、その後 20℃/分の降温速度で 20℃ まで下げた後、再び 20℃/分で昇温した際に検出されるガラス転移カーブの中心値として得た。

40

(3) 厚み (μm)

ミットヨ社製のデジマチックインジケータ IDC112 を用いて室温 23±2℃ で多孔性フィルムの厚さを測定した。

(4) 気孔率 (%)

多孔性フィルムから 5 cm×5 cm 角のサンプルを切り出し、そのサンプルの体積と質量から下記式を用いて気孔率を算出した。

気孔率 (%) = (体積 (cm³) - 質量 (g) / 樹脂組成物の密度 (g/cm³)) / 体積 (cm³) × 100

(5) 透気抵抗度 (秒/100 cc)

50

J I S P-8117に準拠したガーレー式透気度計で微多孔膜を含むセパレータの透気抵抗度を測定した。

(6) 突刺強度 (g f)

圧縮試験器を用いて、開口部の直径11.3mmの試料ホルダーでセパレータを固定した。次に、固定されたセパレータの中央部を、先端の曲率半径0.5mmの針を用いて、突刺速度25mm/分で、25℃雰囲気下において突刺試験を行うことにより、最大突刺荷重として突刺強度 (g f) を得た。

(7) 引張試験

MDおよびTD方向の引張強度は、ASTM-882の手順に従い、Instron Model 4201を使用して測定し、破断強度として求めた。

10

(8) 熱収縮率

熱収縮率は、微多孔膜を5cm角に切り出し、2cm間隔で9か所にマーキングし、用紙で包んだ。マーキングされた試料を所定の温度下で1時間熱処理し、次いで室温まで冷却した後に、MD及びTD方向の長さを各3か所で測定し、収縮率を求めた。

(9) エラストマーのモルフォロジー観察

エラストマー部をオスミウム化合物又はルテニウム化合物を使って染色して、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。染色部のMD方向とTD方向において、それぞれ最長の値を測定して、MD/TD比を求めた。

【0087】

[実施例1]

20

<ポリプロピレン樹脂組成物の作製>

超高分子量のポリプロピレン樹脂 (PP、MFR=0.25) とエチレン/1-ブテン共重合体 (C2/C4: 密度=0.893 g/cm³、融点=80℃、MFR=6.7) のペレットをPP:C2/C4=95:5 (質量%) の質量比率でドライブレンドした後、ZSK40 (コペリオン社製、L/D=46) を使って溶融混練を行った。混練時のシリンダー温度は、230℃フラットであり、押出レートは、50 kg/Hrであり、スクリー回転数は200 rpmであり、樹脂温度は288℃であった。樹脂の分解・変性を極力抑制するために、樹脂投入ホッパー口から原料タンクまでを完全に密閉状態としてホッパー下部から連続的に窒素をフローして、原料投入口付近の酸素濃度を50 ppm以下に制御した。また、ベント部はすべて完全に密閉してシリンダー内への空気漏れ込み部を無くした。この酸素濃度低減効果により、高温下でもポリマーの分解・変性が大幅に抑制されて、更に、エチレン/1-ブテン共重合体の微分散化が可能となった。溶融混練後、ダイス (8穴) からストランドを引いて水冷バスにて冷却後、ペレタイザーを使ってカッティングしてペレットを得た。

30

<微多孔膜の作製 (単層)>

ペレットを2.5インチの押出機で溶融し (溶融温度221℃)、環状ダイへとギアポンプを使って供給した。ダイの温度は230℃に設定され、かつ溶融したポリマーは、吹込空気によって冷却された後、ロールに巻き取った。押出された前駆体 (原反フィルム) は、27μmの厚さを有し、次いで、原反フィルムは130℃で15分間アニールされる。次いで、アニールされたフィルムは、室温で21%まで冷間延伸され、次いで120℃で156%まで熱間延伸され、125℃で126%まで緩和した。延伸開孔後、2枚に重なっている薄膜を剥がして、それぞれの物性測定を行った。結果を表1に示す。

40

【0088】

[実施例2]

PP:C2/C4=90:10 (質量%) の質量比率以外は、実施例1記載の方法・条件と同様に膜作製と物性測定を行った。結果を表1に示し、得られた微多孔膜のMD-ND方向断面表面のTEM観察も行った。尚、すべての実施例において、エラストマーが、実施例2と同様に微多孔膜のMD方向に並列に配列していることをTEM観察により確認した。

【0089】

50

〔実施例 3〕

PP : C 2 / C 4 = 8 5 : 1 5 (質量%) の質量比率以外は、実施例 1 記載の方法・条件と同様に膜作製と評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔実施例 4〕

ポリプロピレン樹脂 (PP、MFR = 0. 8 0) を使った以外は、実施例 1 記載の方法・条件と同様に膜作製と評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔実施例 5〕

PP : C 2 / C 4 = 9 0 : 1 0 (質量%) の質量比率以外は、実施例 4 記載の方法・条件と同様に膜作製と評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔実施例 6〕

PP : C 2 / C 4 = 8 5 : 1 5 (質量%) の質量比率以外は、実施例 4 記載の方法・条件と同様に膜作製と評価を行った。結果を表 1 に示す。

〔実施例 7、8〕

ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンのブロックポリマーの水添品 (SEBS : ポリスチレン部のガラス転移温度が 6 0 °C であり、MFR = 4. 5 である) をエラストマーとして用いた以外は、実施例 1 又は 4 記載の方法及び条件と同様に膜の作製及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 1 ~ 8 の TEM 観察より、いずれのエラストマーもフィブリル内に存在せず、マトリックス部に存在していることを確認した。

【0090】

〔比較例 1、2〕

エチレン / 1 - ブテン共重合体を使わずに表 2 に示される PP のみを使用して、実施例 1 記載の方法・条件で微多孔膜を作製して評価した。結果を表 2 に示す。

〔実施例 9〕

PP : C 2 / C 4 = 7 5 : 2 5 (質量%) の質量比率以外は、実施例 1 記載の方法・条件と同じ製法で行った。得られた微多孔膜を剥がす際に若干の接着感があった。結果を表 2 に示す。

【0091】

〔実施例 10〕

エチレン / オクテン共重合体 (C 2 / C 8 : 密度 = 0. 8 7 7 g / c m³、融点 = 6 9 °C、MFR = 5) をエラストマーとして用いた以外は、実施例 1 又は 4 記載の方法及び条件と同様に膜の作製及び評価を行った。結果を表 4 に示す。

〔実施例 11〕

＜ポリプロピレン樹脂組成物の作製＞

超高分子量のポリプロピレン樹脂 (PP、MFR = 0. 2 5) とエチレン / 1 - ブテン共重合体 (C 2 / C 4 : 密度 = 0. 8 9 3 g / c m³、融点 = 8 0 °C、MFR = 6. 7) のペレットを PP : C 2 / C 4 = 9 5 : 5 (質量%) の質量比率でドライブレンドした後、ZSK 40 (コペリオン社製、L / D = 4 6) を使って溶融混練を行った。混練時のシリンダー温度は、2 3 0 °C でフラットであり、押出レートは、5 0 k g / H r であり、スクリー回転数は 2 0 0 r p m であり、かつ樹脂温度は 2 8 8 °C であった。樹脂の分解・変性を極力抑制するために、樹脂投入ホッパー口から原料タンクまでを完全に密閉状態としてホッパー下部から連続的に窒素をフローして、原料投入口付近の酸素濃度を 5 0 p p m 以下に制御した。また、ベント部は全て完全に密閉してシリンダー内への空気漏れ込み部を無くした。この酸素濃度の低減効果により、高温下でもポリマーの分解・変性が大幅に抑制されて、更に、エチレン / 1 - ブテン共重合体の微分散化が可能となった。溶融混練後、ダイス (8 穴) からストランドを引いて水冷バスにて冷却した後、ペレタイザーを使ってカッティングしてペレットを得た。

＜積層微多孔膜の作製＞

超高分子量のポリプロピレン樹脂 (PP、MFR = 0. 2 5) と上記ペレットを PP : ペレット = 9 0 : 1 0 (質量%) の質量比率でドライブレンドした後、2. 5 インチの押出

10

20

30

40

50

機で熔融し、環状ダイへとギアポンプを使って供給した。これにより、投入した樹脂の仕込み比は、PP : C2 / C4 = 95 : 5 (質量%) となる。

ダイの温度は260℃に設定され、かつ熔融したポリマーを、吹込空気によって冷却した後、ロールに巻き取った。同様にして、ポリエチレン樹脂 (PE、MFR=0.38、密度=0.963 g/cm³) を2.5インチの押出機で熔融し、環状ダイへとギアポンプを使って供給した。ダイの温度は230℃に設定され、かつ熔融したポリマーを、吹込空気によって冷却した後、ロールに巻き取った。ロールに巻き取られたPPおよびPE前駆体 (原反フィルム) は、それぞれ5 μmの厚さを有し、次いで、PP及びPE前駆体をPP/PE/PPとなるように結着し、PP/PE/PP 3層構造を有する原反フィルムを得た。この原反フィルムは125℃で20分間アニールした。次いで、アニールされたフィルムは、室温で15%まで冷間延伸され、次いで115℃で150%まで熱間延伸され、125℃で103%まで緩和することにより、微多孔を形成した。上記延伸開孔の後、微多孔膜の物性測定を行った。微多孔膜のMFRは、PPとPEを延伸した後に剥がし、それぞれの層で測定した。結果を表4に示す。

実施例10～11のTEM観察より、いずれのエラストマーもPP層のフィブリル内に存在せず、マトリックス部に存在していることを確認した。

〔比較例3、4〕

エチレン/1-ブテン共重合体を使わずに表4に示されるPP及びPEを使用して、実施例11記載の方法・条件で3層構造を有する微多孔膜を作製して評価した。結果を表4に示す。

【0092】

〔熱収縮率〕

実施例2と比較例2で作製した微多孔膜の熱収縮率を測定した。収縮温度は、それぞれ105℃、120℃、130℃であった。結果を表3に示す。

【0093】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

項目	単位	実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
エラストマー種類	—	C2/C4	C2/C4	C2/C4	C2/C4	C2/C4	C2/C4	SEBS	SEBS
ハードセグメント T _m 又はT _g	°C	80	80	80	80	80	80	60	60
	PP	0.25	0.25	0.25	0.80	0.80	0.80	0.25	0.80
	エラストマー	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	4.5	4.5
	微多孔膜	0.35	0.40	0.43	0.90	0.93	0.96	0.31	0.65
エラストマー含有量		5	10	15	5	10	15	5	5
厚み		14	11	15	13	14	15	14	15
気孔率		42	41	48	45	41	47	48	47
透気抵抗度		252	270	350	215	242	285	243	260
突刺強度		431	452	440	300	340	350	432	350
引張試験	MD方向強度	2010	2620	2910	1560	1730	1920	2100	1650
	TD方向強度	155	159	162	122	156	158	151	143
	エラストマーのMD並列の有無	有	有	有	有	有	有	有	有
MD／TD≧1.5の有無		有	有	有	有	有	有	有	有

【0094】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

項目		単位	比較例		実施例
			1	2	9
エラストマー種類		—	—	—	C2/C4
ハードセグメント T _m 又はT _g		°C	—	—	80
M F R	PP	g/10min	0.25	0.80	0.25
	エラストマー	g/10min	—	—	6.7
	微多孔膜	g/10min	0.28	0.87	0.62
エラストマー含有量		質量%	0	0	25
厚み		μm	14	14	16
気孔率		%	44	46	28
透気抵抗度		秒/100ml	280	180	521
突刺強度		gf	310	280	340
引 張 試 験	MD方向強度	kg/cm ²	1850	1540	1850
	TD方向強度	kg/cm ²	151	150	155
エラストマーの MD並列の有無			—	—	有
MD/TD≥1.5の有無			—	—	有

【0095】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

サンプル 温度	熱収縮率(%)	比較例2	実施例2
105℃	MD	16.3	8.1
	TD	-0.6	-0.6
120℃	MD	26.9	15.0
	TD	-1.3	-1.3
130℃	MD	33.8	20.6
	TD	-1.3	-1.3

10

【0096】

【表 4】

表 4

項目		単位	実施例		比較例	
			10	11	3	4
エラストマー種類		-	C2/C8	C2/C4	—	—
ハードセグメントTm		℃	69	80	—	—
MFR	PP	g/10min	0.25	0.25	0.25	0.25
	PE	g/10min	—	0.38	0.38	0.65
	エラストマー	g/10min	5	6.7	—	—
	PP微多孔膜	g/10min	0.32	0.32	0.28	0.25
	PE微多孔膜	g/10min	—	0.4	0.4	0.7
エラストマー含有量		質量%	5	5	—	—
厚み		μm	14	14	15	15
気孔率		%	44	47	46	43
透気抵抗度		秒/100ml	232	266	257	283
突刺強度		gf	437	461	403	382
引張試験	MD方向強度	kg/cm ²	2160	2430	1830	1550
	TD方向強度	kg/cm ²	151	160	142	140
エラストマーのMD並列の有無			有	有	無	無
MD/TD≥1.5の有無			有	有	無	無

20

30

40

【0097】

＜第二の実施形態＞

用いた原材料及び微多孔膜の各種特性の評価方法は下記のとおりである。

50

〔メルトフローレート (MFR) の測定〕

メルトフローレート (MFR) は、J I S K 7210 に準拠し、ポリプロピレン樹脂、熱可塑性エラストマー、および、セパレータを 230℃ 及び 2.16 kg の条件下で測定した値で示した (単位は g/10 分である)。

〔厚み (μm)〕

ミットヨ社製のデジマチックインジケータ I D C 112 を用いて室温 23 ± 2℃ で多孔性フィルムの厚さを測定した。

〔気孔率 (%)〕

多孔性フィルムから 5 cm × 5 cm 角のサンプルを切り出し、そのサンプルの体積と質量から下記式を用いて気孔率を算出した。

気孔率 (%) = (体積 (cm³) - 質量 (g) / 樹脂組成物の密度 (g/cm³)) / 体積 (cm³) × 100

〔透気抵抗度 (秒/100 cc)〕

J I S P-8117 に準拠したガーレー式透気度計で微多孔膜を含むセパレータの透気抵抗度を測定した。

〔平均長孔径 (nm)、孔径比〕

微多孔膜の平均長孔径は、微多孔膜の表面を SEM にて観察し、SEM 画像の孔径を測定することにより得た。具体的には、微多孔膜表面を 3 万倍で SEM 観察し、4.2 μm × 3 μm の画像範囲内の微多孔の長孔径を測定し、平均を算出することで、平均長孔径を得た。また各孔の長孔径方向と直交する方向の孔径を測定し、平均を算出し、得た値で平均長孔径を割ることにより、孔径比を算出した。

〔0098〕

〔突刺強度 (gf) 及び突刺深度 (mm)〕

突刺試験の条件と突刺深度を説明するための概略図を図 3 で示す。突刺試験を行う時に、先端が半径 0.5 mm の半球状である針 (6) を用意し、直径 (dia.) 11 mm の開口部を有するプレート 2 つ (7, 7) の間にセパレータ (1) を挟み、図 3 (a) に示される位置関係に従って、針 (6)、セパレータ (1) 及びプレート (7, 7) 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 0.5 mm、微多孔膜保持プレートの開口部直径 11 mm 及び突刺速度 120 mm/分の条件下で突刺試験を行い、針 (6) とセパレータ (1) を接触させ (図 3 (b))、最大突刺荷重 (すなわち、突刺強度 (gf)) を測定し、針がセパレータに触れてから最大突刺荷重 (突刺強度) に達するまでの針の変位 (mm) を突刺深度 (D) として測定し、かつ深度-応力曲線を取得した (図 3 (c))。

〔熱収縮率〕

熱収縮率は、微多孔膜を 5 cm 角に切り出し、2 cm 間隔で 9 か所にマーキングし、用紙で包んだ。マーキングされた試料を所定の温度下で 1 時間熱処理し、次いで室温まで冷却した後に、MD 及び TD 方向の長さを各 3 か所で測定し、収縮率を求めた。

〔0099〕

〔実施例 1〕

＜ポリプロピレン樹脂組成物の作製＞

超高分子量のポリプロピレン樹脂 (PP、MFR=0.25) とエチレン/1-ブテン共重合体 (C2/C4: 密度=0.893 g/cm³、融点=80℃、MFR=6.7) のペレットを PP:C2/C4=50:50 (質量%) の質量比率でドライブレンドした後、ZSK40 (コペリオン社製、L/D=46) を使って溶融混練を行った。樹脂の分解・変性を極力抑制するために、樹脂投入ホッパー口から原料タンクまでを完全に密閉状態としてホッパー下部から連続的に窒素をフローして、原料投入付近の酸素濃度を 50 ppm 以下に制御した。また、ベント部はすべて完全に密閉してシリンダー内への空気漏れ込み部を無くした。この酸素濃度低減効果により、高温下でもポリマーの分解・変性が大幅に抑制されて、更に、エチレン/1-ブテン共重合体の微分散化が可能となった。溶融混練後、ダイス (8 穴) からストランドを引いて水冷バスにて冷却後、ペレターザーを使

10

20

30

40

50

ってカッティングしてペレットを得た。

<微多孔膜の作製（単層）>

超高分子量のポリプロピレン樹脂（PP、MFR=0.25）と上記ペレットをPP：ペレット=90：10（質量%）の質量比率でドライブレンドした後2.5インチの押出機で熔融し、環状ダイへとギアポンプを使って供給した。これにより、投入した樹脂の仕込み比は、PP：C2/C4=95：5（質量%）となる。

ダイの温度は230℃に設定され、かつ熔融したポリマーは、吹込空気によって冷却された後、ロールに巻き取った。押出された前駆体（原反フィルム）は、15μmの厚さを有し、次いで、原反フィルムは130℃で15分間アニールした。次いで、アニールされたフィルムは、室温で21%まで冷間延伸され、次いで120℃で156%まで熱間延伸され、125℃で126%まで緩和することにより、微多孔を形成した。上記延伸開孔の後、微多孔膜の物性測定を行った。結果を表5に示す。本実施例により作製された微多孔膜から成るセパレータは、突刺試験において、2つの突刺強度の極大値を有し、最大応力突刺深度は、10.5mmと大きく、最大突刺し強度は、572gf/(mg/cm²)と高い値を示した。また、セパレータの長孔径は、173nm、孔径比は、6.4であった。

10

【0100】

[実施例2～6、比較例1～5]

表5に示されるとおりに原料、成膜条件又はセパレータ物性を変更させたこと以外は実施例1と同じ方法に従って微多孔膜を得て、得られた微多孔膜を評価した。なお、表5中、実施例5に記載のC2/C8エラストマーとは、エチレン/オクテン共重合体を示し、実施例6に記載のC3/C4エラストマーとは、プロピレン/1-ブテン共重合体を示す。

20

【0101】

[実施例7]

<ポリプロピレン樹脂組成物の作製>

実施例1と同様にしてポリプロピレン樹脂組成物を作製した。

<微多孔膜の作製（三層の微多孔膜を有するセパレータ）>

超高分子量のポリプロピレン樹脂（PP、MFR=0.25）と上記ペレットをPP：ペレット=90：10（質量%）の質量比率でドライブレンドした後2.5インチの押出機で熔融し、環状ダイへとギアポンプを使って供給した。これにより、投入した樹脂の仕込み比は、PP：C2/C4=95：5（質量%）となる。

30

ダイの温度は240℃に設定され、かつ熔融したポリマーを、吹込空気によって冷却した後、ロールに巻き取った。押出された前駆体（原反フィルム）は、6μmの厚さであった。

高分子量のポリエチレン樹脂（PE、MFR=0.38）を2.5インチの押出機で熔融し、環状ダイへとギアポンプを使って供給した。

ダイの温度は210℃に設定され、かつ熔融したポリマーを、吹込空気によって冷却した後、ロールに巻き取った。押出された前駆体（原反フィルム）は、6μmの厚さであった。

得られたPP前駆体と得られたPE前駆体を、PP前駆体/PE前駆体/PP前駆体の3層で重ね合わせて120℃でラミネートすることにより、三層積層の原反フィルムを得た。この原反フィルムは125℃で20分間アニールした。次いで、アニールされたフィルムは、室温で15%まで冷間延伸され、次いで115℃で150%まで熱間延伸され、125℃で103%まで緩和することにより、三層の微多孔膜を有する構造のセパレータを形成した。上記延伸開孔の後、セパレータの物性測定を行った。微多孔膜のMFRは、PPとPEを延伸した後に剥がし、それぞれの層で測定した。

40

【0102】

[比較例6、7]

ポリプロピレン層にエチレン/1-ブテン共重合体を使わずに表6に示されるPP及びPEを使用して、実施例7に記載の方法・条件に従って、三層の微多孔膜を有する構造のセ

50

パレータを作製して評価した。実施例7および比較例6、比較例7の結果を表6に示す。

【0103】

【表5】

表5

原料	ポリオレフィン樹脂	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
		PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP
	MFR(PP)	0.25	0.25	0.25	0.4	0.25	0.25	0.25	0.25	4	0.8	0.4
	エラストマー	C2/C4	C2/C4	C2/C4	C2/C4	C2/C8	C3/C4	-	-	C2/C4	-	-
	MFR(エラストマー)	6.7	6.7	6.7	6.7	5	7	-	-	6.7	-	-
	エラストマー含有量	5	10	10	5	5	5	-	-	10	-	-
成膜	ダイ温度	230	230	220	230	230	230	240	230	210	210	230
	MFR(セパレータ)	0.35	0.4	0.4	0.6	0.32	0.30	0.28	0.28	4.4	0.9	0.5
セパレータ	厚み	14	12	15	15	14	13	13	14	13	13	15
	重量	0.73	0.70	0.74	0.67	0.73	0.72	0.65	0.66	0.70	0.67	0.67
	気孔率	44	37	44	51	43	39	45	47	41	43	51
	長孔径	173	151	177	204	172	169	191	210	170	242	233
	孔径比	6.4	5.0	6.7	6.9	6.3	5.7	6.2	7.0	4.5	8.1	7.9
	長孔径の配向	MD方向に配向	MD方向に配向	MD方向に配向	MD方向に配向	MD方向に配向	MD方向に配向	MD方向に配向	MD方向に配向	MD方向に配向	MD方向に配向	MD方向に配向
	透気抵抗度	278	525	422	159	270	282	315	280	542	191	194
	最大突刺強度	420	449	454	354	418	402	298	312	202	239	304
	最大突刺強度	572	644	616	528	573	558	458	473	289	359	454
	最大応力突刺深度	10.5	11.1	9.3	11.8	10.2	9.0	3.2	3.2	3.4	3.3	3.4
	突刺強度の極大値	2つ以上	2つ以上	2つ以上	2つ以上	2つ以上	2つ以上	2つ以上	2つ以上	2つ以上	2つ以上	2つ以上
	最大突刺強度を示す極大	2つ目以降	2つ目以降	2つ目以降	2つ目以降	2つ目以降	2つ目以降	1つ目	1つ目	1つ目	1つ目	1つ目

10

20

30

40

50

【0104】

【表6】

表6

			実施例7	比較例6	比較例7
ポリプロピレン層	MFR(PP)	g/10min	0.25	0.25	0.25
	エラストマー	—	C2/C4	—	—
	MFR(エラストマー)	g/10min	6.7	—	—
	エラストマー含有量	wt%	5	—	—
ポリエチレン層	MFR(PE原料)	g/10min	0.38	0.38	0.65
	MFR(PE層)	g/10min	0.40	0.40	0.70
三層セパレータ	厚み	μm	14	13	15
	重量	mg/cm^2	0.70	0.66	0.75
	気孔率	%	46	46	44
	長孔径	nm	175	201	198
	孔径比	—	6.4	6.8	6.6
	長孔径の配向	—	MD方向に配向	MD方向に配向	MD方向に配向
	透気抵抗度	秒/100ml	254	268	295
	最大突刺強度	gf	392	285	302
	最大突刺強度	$\text{gf}/(\text{mg}/\text{cm}^2)$	558	435	403
	最大応力突刺深度	mm	10.2	3.3	3.3
	突刺強度の極大値	—	2つ以上	2つ以上	2つ以上
	最大突刺強度を示す極大	—	2つ目以降	1つ目	1つ目

【0105】

<第三の実施形態>

用いた原材料及び各種特性の評価方法は下記のとおりである。

(1) メルトフローレート (MFR) の測定

メルトフローレート (MFR) は、JIS K 7210に準拠し、ポリプロピレン樹脂及びエラストマーを230℃及び2.16kgの条件下で測定した値で示した(単位はg/10分である)。またポリエチレン樹脂のMFRは190℃及び2.16kgの条件下で測定した値で示した(単位はg/10分である)。

(2) 結晶融点ピーク (Tm) 及びガラス転移温度 (Tg) の測定

結晶融点ピークは、熱流束型DSCを使って5～10mgのポリマーサンプルを、20℃/分の昇温速度にて室温から250℃まで一旦昇温し、その後20℃/分の降温速度で室温まで下げた後、再び20℃/分で昇温した際に検出される発熱カーブのピーク値とした

。尚、2つのピークが検出されれば発熱面積の大きい方のピーク値を求めた。

各種微多孔膜の特性は下記のようにして測定した。

ガラス転移温度は、熱流束型DSCを使って5～10mgのポリマーサンプルを、20℃/分の昇温速度にて室温から250℃まで一旦昇温し、その後20℃/分の降温速度で－20℃まで下げた後、再び20℃/分で昇温した際に検出されるガラス転移カーブの中心値として得た。

(3) 厚み (μm)

ミットヨ社製のデジマチックインジケータIDC112を用いて室温23±2℃で多孔性フィルムの厚さを測定した。

(4) 気孔率 (%)

多孔性フィルムから5cm×5cm角のサンプルを切り出し、そのサンプルの体積と質量から下記式を用いて気孔率を算出した。

気孔率 (%) = (体積 (cm³) - 質量 (g) / 樹脂組成物の密度 (g/cm³)) / 体積 (cm³) × 100

(5) 透気抵抗度 (秒/100cc)

JIS P-8117に準拠したガーレー式透気度計で微多孔膜を含むセパレータの透気抵抗度を測定した。

【0106】

(6) 突刺強度 (gf)

圧縮試験器を用いて、開口部の直径11.3mmの試料ホルダーでセパレータを固定した。次に、固定されたセパレータの中央部を、先端の曲率半径0.5mmの針を用いて、突刺速度25mm/分で、25℃雰囲気下において突刺試験を行うことにより、最大突刺荷重として突刺強度 (gf) を得た。

(7) 引張試験

MDおよびTD方向の引張強度は、ASTM-882の手順に従い、Instron Model 4201を使用して測定し、破断強度として求めた。

(8) 熱収縮率

熱収縮率は、微多孔膜を5cm角に切り出し、2cm間隔で9か所にマーキングし、用紙で包んだ。マーキングされた試料を所定の温度下で1時間熱処理し、次いで室温まで冷却した後に、MD及びTD方向の長さを各3か所で測定し、収縮率を求めた。

(9) エラストマーのモルフォロジー観察

エラストマー部をオスミウム化合物又はルテニウム化合物を使って染色して、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。染色部のMD方向とTD方向において、それぞれ最長の値を測定して、MD/TD比を求めた。

【0107】

[実施例1]

<ポリプロピレン樹脂組成物の作製>

超高分子量のポリプロピレン樹脂 (PP、MFR=0.25) とエチレン/1-ブテン共重合体 (C2/C4: 密度=0.893 g/cm³、融点=80℃、MFR=6.7) のペレットをPP:C2/C4=95:5 (質量%) の質量比率でドライブレンドした後、ZSK40 (コペリオン社製、L/D=46) を使って溶融混練を行った。混練時のシリンダー温度は、230℃フラットであり、押出レートは、50kg/Hrであり、スクリー回転数は200rpmであり、樹脂温度は288℃であった。樹脂の分解・変性を極力抑制するために、樹脂投入ホッパー口から原料タンクまでを完全に密閉状態としてホッパー下部から連続的に窒素をフローして、原料投入口付近の酸素濃度を50ppm以下に制御した。また、ベント部はすべて完全に密閉してシリンダー内への空気漏れ込み部を無くした。この酸素濃度低減効果により、高温下でもポリマーの分解・変性が大幅に抑制されて、更に、エチレン/1-ブテン共重合体の微分散化が可能となった。溶融混練後、ダイス (8穴) からストランドを引いて水冷バスにて冷却後、ペレタイザーを使ってカッティングしてペレットを得た。

10

20

30

40

50

＜微多孔膜の作製（単層セパレータ）＞

ペレットを2.5インチの押出機で熔融し（熔融温度221℃）、環状ダイへとギアポンプを使って供給した。ダイの温度は230℃に設定され、かつ熔融したポリマーは、吹込空気によって冷却された後、ロールに巻き取った。押出された前駆体（原反フィルム）は、27μの厚さを有し、次いで、原反フィルムは130℃で15分間アニールされる。次いで、アニールされたフィルムは、室温で21%まで冷間延伸され、次いで120℃で156%まで熱間延伸され、125℃で126%まで緩和した。延伸開孔後、2枚に重なっている薄膜を剥がして、それぞれの物性測定を行った。結果を表7に示す。

【0108】

〔実施例2〕

PP：C2／C4＝90：10（質量%）の質量比率以外は、実施例1記載の方法・条件と同様に膜作製と物性測定を行った。結果を表7に示し、得られた微多孔膜のMD－ND方向断面表面のTEM観察も行った。尚、比較例1～3を除く実施例及び比較例において、エラストマーが、実施例2と同様に微多孔膜のMD方向に並列に配列していることをTEM観察により確認した。

〔実施例3〕

PP：C2／C4＝85：15（質量%）の質量比率以外は、実施例1記載の方法・条件と同様に膜作製と評価を行った。結果を表7に示す。

【0109】

〔比較例1、2〕

エチレン／1－ブテン共重合体を使わずに表8に示されるPPのみを使用して、実施例1記載の方法・条件で微多孔膜を作製して評価した。結果を表8に示す。

〔比較例3〕

熔融混練時の2軸押出機のスクリー回転数を100rpmに低減し、エチレン／1－ブテン共重合体（C2／C4）の分散性を低下させてペレットを作製した。微多孔膜の作製は、実施例1記載の方法・条件と同様に行い、微多孔膜のTEM観察を行ったところC2／C4は、マトリックス中にMD方向に配列せず、分散粒径の大きいドメインとして存在していた。微多孔膜の物性評価結果を表8に示す。

〔比較例4〕

PP：C2／C4＝75：25（質量%）の質量比率以外は、実施例1記載の方法・条件と同じ製法で行った。得られた微多孔膜を剥がす際に若干の接着感があった。結果を表8に示す。

【0110】

〔実施例4〕

ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンのブロックポリマーの水添品（SEBS：ポリスチレン部のガラス転移温度が60℃であり、MFR＝4.5である）をエラストマーとして用いた以外は、実施例1記載の方法及び条件と同様に膜の作製及び評価を行った。結果を表7に示す。

実施例1～4のTEM観察より、いずれのエラストマーもフィブリル内に存在せず、マトリックス部に存在していることを確認した。

〔比較例5〕

ポリプロピレン樹脂（PP、MFR＝0.80）を用い、かつポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンのブロックポリマーの水添品（SEBS：ポリスチレン部のガラス転移温度が60℃であり、MFR＝4.5である）をエラストマーとして用いたこと以外は、実施例1記載の方法及び条件と同様に膜の作製及び評価を行った。結果を表8に示す。

【0111】

〔実施例5〕

エチレン／オクテン共重合体（C2／C8：密度＝0.877g/cm³、融点＝69℃、MFR＝5）をエラストマーとして用いた以外は、実施例1記載の方法及び条件と同様に膜の作製及び評価を行った。結果を表10に示す。

10

20

30

40

50

〔実施例 6〕

プロピレン／ブテン共重合体（C 3／C 4：密度＝0.882 g／cm³、融点＝98℃、MFR＝7）をエラストマーとして用いた以外は、実施例 1 記載の方法及び条件と同様に膜の作製及び評価を行った。結果を表 10 に示す。

〔実施例 7〕

ポリプロピレン樹脂（PP、MFR＝0.5）を用いたこと以外は、実施例 1 記載の方法及び条件と同様に膜の作製及び評価を行った。結果を表 10 に示す。

〔0112〕

〔実施例 8〕

＜ポリプロピレン樹脂組成物の作製＞

超高分子量のポリプロピレン樹脂（PP、MFR＝0.25）とエチレン／1－ブテン共重合体（C 2／C 4：密度＝0.893 g／cm³、融点＝80℃、MFR＝6.7）のペレットを PP：C 2／C 4＝95：5（質量％）の質量比率でドライブレンドした後、ZSK 40（コペリオン社製、L／D＝46）を使って溶融混練を行った。混練時のシリンダー温度は、230℃フラットであり、押出レートは、50 kg／Hr であり、スクリー回転数は 200 rpm であり、樹脂温度は 288℃であった。樹脂の分解・変性を極力抑制するために、樹脂投入ホッパー口から原料タンクまでを完全に密閉状態としてホッパー下部から連続的に窒素をフローして、原料投入口付近の酸素濃度を 50 ppm 以下に制御した。また、ベント部はすべて完全に密閉してシリンダー内への空気漏れ込み部を無くした。この酸素濃度低減効果により、高温下でもポリマーの分解・変性が大幅に抑制されて、更に、エチレン／1－ブテン共重合体の微分散化が可能となった。溶融混練後、ダイス（8穴）からストランドを引いて水冷バスにて冷却後、ペレタイザーを使ってカッティングしてペレットを得た。

＜三層の微多孔膜を有する構造のセパレータの作製＞

超高分子量のポリプロピレン樹脂（PP、MFR＝0.25）と上記ペレットを PP：ペレット＝90：10（質量％）の質量比率でドライブレンドした後 2.5 インチの押出機で溶融し、環状ダイヘとギアポンプを使って供給した。これにより、投入した樹脂の仕込み比は、PP：C 2／C 4＝95：5（質量％）となる。

ダイの温度は 260℃に設定され、かつ溶融したポリマーは、吹込空気によって冷却された後、ロールに巻き取った。同様にして、ポリエチレン樹脂（PE、MFR＝0.38、密度＝0.963 g／cm³）を 2.5 インチの押出機で溶融し、環状ダイヘとギアポンプを使って供給した。ダイの温度は 230℃に設定され、かつ溶融したポリマーは、吹込空気によって冷却された後、ロールに巻き取った。ロールに巻き取られた PP および PE 前駆体（原反フィルム）は、それぞれ 5 μm の厚さを有し、次いで、PP 及び PE 前駆体を PP／PE／PP となるように結着し、PP／PE／PP の 3 層構造を有する原反フィルムを得た。この原反フィルムは 125℃で 20 分間アニールした。次いで、アニールされたフィルムは、室温で 15％まで冷間延伸され、次いで 115℃で 150％まで熱間延伸され、125℃で 103％まで緩和することにより、微多孔を形成した。上記延伸開孔の後、三層の微多孔膜を有するセパレータの物性測定を行った。微多孔膜の MFR は、PP と PE を延伸した後はがし、それぞれの層で測定した。結果を表 10 に示す。

〔0113〕

〔比較例 6、7〕

エチレン／1－ブテン共重合体を使わずに表 10 に示される PP 及び PE を使用して、実施例 11 記載の方法・条件で 3 層構造を有する微多孔膜を作製して評価した。結果を表 10 に示す。

〔0114〕

〔熱収縮率〕

実施例 2 と比較例 2 で作製した微多孔膜の熱収縮率を測定した。収縮温度は、それぞれ 105℃、120℃、130℃であった。結果を表 9 に示す。

〔0115〕

10

20

30

40

50

【表 7】

表 7

項目		単位	実施例			
			1	2	3	4
エラストマー種類		—	C2/C4	C2/C4	C2/C4	SEBS
ハードセグメント T _m 又はT _g		°C	80	80	80	60
M F R	PP	g/10min	0.25	0.25	0.25	0.25
	エラストマー	g/10min	6.7	6.7	6.7	4.5
	微多孔膜	g/10min	0.35	0.40	0.43	0.31
エラストマー含有量		質量%	5	10	15	5
厚み		μm	14	11	15	14
気孔率		%	42	41	48	48
透気抵抗度		秒/100ml	252	270	350	243
突刺強度		gf	431	452	440	432
引 張 試 験	MD方向強度	kg/cm ²	2010	2620	2910	2100
	TD方向強度	kg/cm ²	155	159	162	151
エラストマーの MD並列の有無			有	有	有	有
MD/TD≥1.5の有無			有	有	有	有

【0116】

【表 8】

表 8

項目		単位	比較例				
			1	2	3	4	5
エラストマー種類		—	—	—	C2/C4	C2/C4	SEBS
ハードセグメント T _m 又はT _g		°C	—	—	80	80	60
M F R	PP	g/10min	0.25	0.80	0.8	0.25	0.80
	エラストマー	g/10min	—	—	6.7	6.7	4.5
	微多孔膜	g/10min	0.28	0.87	0.40	0.62	0.65
エラストマー含有量		質量%	0	0	10	25	5
厚み		μm	14	14	15	16	15
気孔率		%	44	46	43	28	47
透気抵抗度		秒/100ml	280	180	292	521	260
突刺強度		gf	310	280	300	340	350
引 張 試 験	MD方向強度	kg/cm ²	1850	1540	1750	1850	1650
	TD方向強度	kg/cm ²	151	150	148	155	143
エラストマーの MD並列の有無			無	無	無	有	有
MD/TD≥1.5の有無			—	—	無	有	有

【0117】

【表 9】

表 9

サンプル 温度	熱収縮率 (%)	比較例 2	実施例 2
105℃	MD	16.3	8.1
	TD	-0.6	-0.6
120℃	MD	26.9	15.0
	TD	-1.3	-1.3
130℃	MD	33.8	20.6
	TD	-1.3	-1.3

10

【 0 1 1 8 】

20

30

40

50

【表10】

表10

項目	単位	実施例					比較例	
		5	6	7	8		6	7
エラストマー種類	-	C2/C8	C3/C4	C2/C4	C2/C4		-	-
ハードセグメントTm又はTg	℃	69	98	80	80		-	-
M F R	PP	g/10min	0.25	0.25	0.25		0.25	0.25
	PE	g/10min	-	-	0.38		0.38	0.65
	エラストマー	g/10min	5	7	6.7		-	-
	PP微多孔膜	g/10min	0.32	0.3	0.56		0.28	0.25
PE微多孔膜	g/10min	-	-	-	0.4		0.4	0.7
エラストマー含有量	質量%	5	5	5	5		-	-
厚み	μm	14	13	13	14		13	15
気孔率	%	44	45	46	47		46	43
透気抵抗度	秒/100ml	232	228	196	266		257	283
突刺強度	gf	437	419	411	461		403	382
引張試験	MD方向強度	kg/cm ²	2160	2090	1970		1830	1550
	TD方向強度	kg/cm ²	151	152	148		142	140

【0119】

厚み、引張試験、熱収縮率等における実施例と比較例の対比から、第三の実施形態に係る微多孔膜は、薄膜としてさえも製品安全性に優れることが示唆される。

【符号の説明】

10

20

30

40

50

【0120】

- 1 微多孔膜（図1）、又は微多孔膜含有セパレータ（図3）
 - 2 空孔
 - 3 ポリマーマトリクス
 - 4 熱可塑性エラストマー
 - 5 フィブリル
 - 6 先端が半径0.5 mmの半球状である針
 - 7 セパレータを保持するプレート
 - d i a. プレート開口部の直径（11 mm）
 - D 最大突刺荷重（突刺強度）時点の突刺深度（mm）
- 【図1】

10

FIG. 1

→ MD



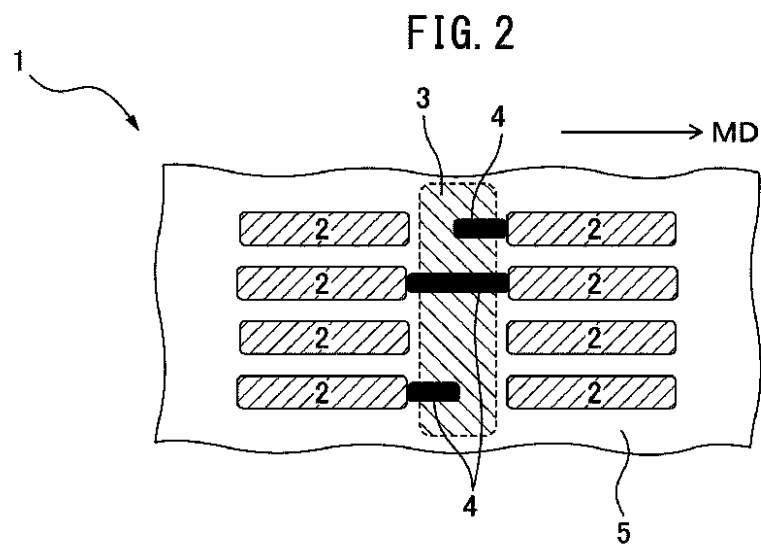
20

30

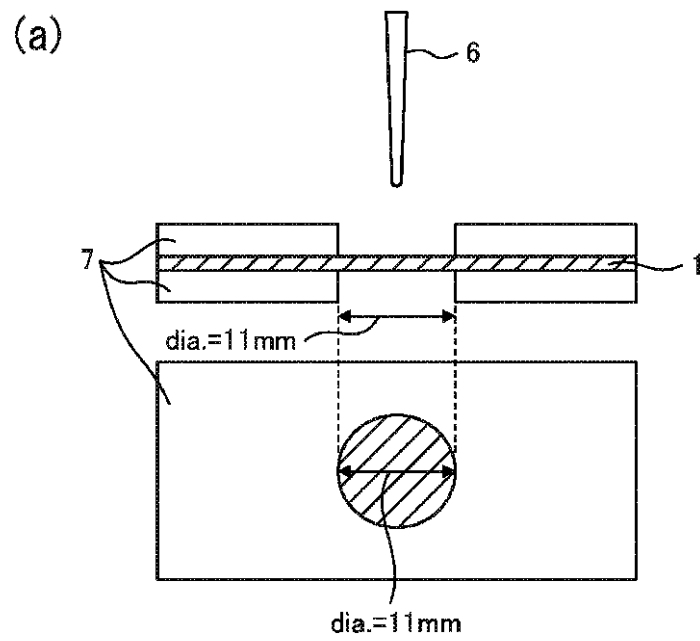
40

50

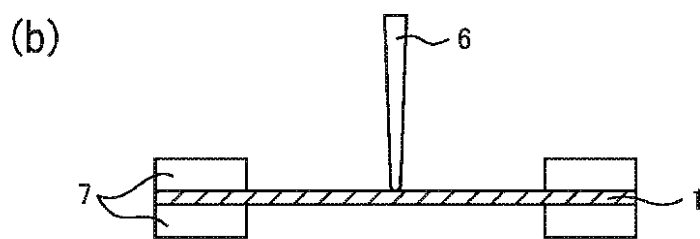
【図2】



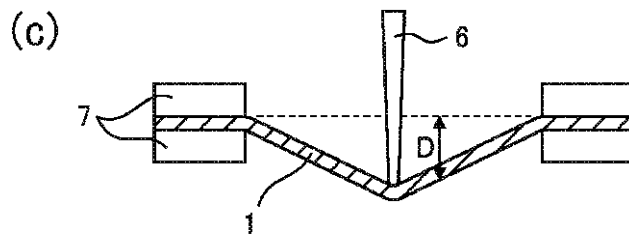
【図3 (a)】



【図3 (b)】



【図3 (c)】



10

20

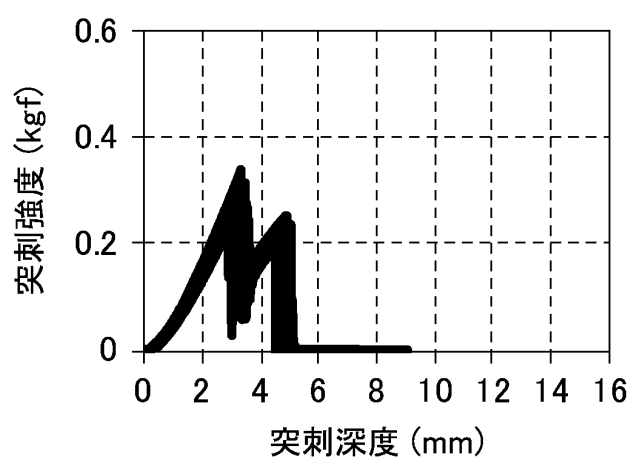
30

40

50

【図4】

FIG. 4



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
H 0 1 M 50/489 (2021.01)	H 0 1 M 50/489
H 0 1 M 50/491 (2021.01)	H 0 1 M 50/491
H 0 1 M 50/406 (2021.01)	H 0 1 M 50/406
H 0 1 M 50/403 (2021.01)	H 0 1 M 50/403 A
H 0 1 M 50/449 (2021.01)	H 0 1 M 50/403 B
	H 0 1 M 50/449

(31)優先権主張番号 62/589,001

(32)優先日 平成29年11月21日(2017.11.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(74)代理人 100142387

弁理士 齋藤 都子

(74)代理人 100135895

弁理士 三間 俊介

(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

(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

(72)発明者 森 奨平

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72)発明者 石井 義行

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72)発明者 江原 賢司

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72)発明者 アダムス, チャンチン

アメリカ合衆国, サウス カロライナ州 29708, フォート ミル, キルパトリック レーン
1057

審査官 式部 玲

(56)参考文献 米国特許出願公開第2005/0087487(US, A1)

国際公開第2013/054929(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 50/40-50/497

H 0 1 G 11/84

H 0 1 G 11/52