

(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2022-84617
(P2022-84617A)

(43)公開日 令和4年6月7日(2022.6.7)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 M 50/417 (2021.01)		H O 1 M 50/417		
H 0 1 M 50/403 (2021.01)		H O 1 M 50/403	B	
H 0 1 G 11/06 (2013.01)		H O 1 M 50/403	A	
H 0 1 G 11/52 (2013.01)		H O 1 G 11/06		
C 0 8 J 9/00 (2006.01)		H O 1 G 11/52		
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 32 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2022-26041(P2022-26041)	(71)出願人	000000033
(22)出願日	令和4年2月22日(2022.2.22)		旭化成株式会社
(62)分割の表示	特願2021-568978(P2021-568978) の分割		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
原出願日	令和3年4月13日(2021.4.13)	(74)代理人	100099759
(31)優先権主張番号	特願2020-71790(P2020-71790)		弁理士 青木 篤
(32)優先日	令和2年4月13日(2020.4.13)	(74)代理人	100123582
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 三橋 真二
		(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の製造方法

(57)【要約】

【課題】本発明は、原料混合・押出工程の欠点を低減して、サイクル特性に優れる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。

【解決手段】パウダー状ポリエチレンとベレット状ポリプロピレンと可塑剤とを押出機にてシート状に押出して成形体を形成する工程、及び成形体を湿式法により多孔化する工程を含む蓄電デバイス用セパレータの製造方法が提供される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の工程：

(1) ポリプロピレン、ポリエチレン、及び可塑剤を押出機にてシート状に押出し、冷却固化させ、シート状成形体に加工するシート成形工程；

(2) 前記シート状成形体を20倍以上250倍以下の面倍率で延伸して、延伸物を形成する延伸工程；

(3) 前記延伸物から前記可塑剤を抽出して、微多孔膜を形成する微多孔膜形成工程；

(4) 前記微多孔膜を熱処理に供して、幅方向に延伸及び緩和を行って熱処理された微多孔膜を得る熱処理工程；並びに

(5) 前記熱処理された微多孔膜を巻取る巻取工程；

を含む蓄電デバイス用セパレータの製造方法であって、
前記ポリエチレンはパウダー状であり、かつ前記ポリプロピレンはペレット状である蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

【請求項2】

前記ポリプロピレン及び前記ポリエチレンは、下記方法(a)～(c)：

(a) 前記ポリプロピレン及び前記ポリエチレンを、それぞれ別のフィーダを用いて前記押出機へ投入する方法；

(b) 前記ポリプロピレンと前記ポリエチレンをドライブレンドした混合状態で、一つのフィーダを用いて押出機へ投入する方法；

(c) 前記ポリプロピレンと前記ポリエチレンをドライブレンドして得られた複数の樹脂原料を、それぞれ別のフィーダを用いて押出機へ投入する方法；

のいずれかにより前記押出機に投入される、請求項1に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

【請求項3】

前記ポリエチレン／前記ポリプロピレンの質量比率が、99／1～60／40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の製造方法。

【請求項4】

前記ポリエチレンは、重量平均分子量(Mw)が100,000～9,700,000であり、かつ数平均分子量(Mn)に対する重量平均分子量(Mw)の比(Mw/Mn)が3～12である、請求項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5】

前記ポリプロピレンは、重量平均分子量(Mw)が300,000～2,000,000であり、かつ数平均分子量(Mn)に対する重量平均分子量(Mw)の比(Mw/Mn)が3～12であり、かつ

前記ポリプロピレンのアイソタチックペンタッド分率(mmm)が、85.0mol%～99.7mol%である、請求項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6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法で製造された、蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項7】

前記蓄電デバイス用セパレータは、微多孔膜を含み、

前記微多孔膜は、ポリエチレン及びポリプロピレンを含み、

前記微多孔膜のX線回折(XRD)または広角X線散乱(WAXS)測定において、前記ポリエチレンの結晶子サイズが15nm～40nmであり、かつ前記ポリプロピレンの結晶子サイズが10nm～50nmである、請求項6に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項8】

微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータであって、

前記微多孔膜は、ポリエチレン及びポリプロピレンを含み、

前記微多孔膜のX線回折(XRD)測定において、前記ポリエチレンの結晶子サイズが1

10

20

30

40

50

5 nm～40 nmであり、かつ前記ポリプロピレンの結晶子サイズが10 nm～50 nmである蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項9】

前記微多孔膜のXRD測定において、前記ポリエチレンの結晶化度が、55%～99.9%である、請求項8に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項10】

微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータであって、
前記微多孔膜は、ポリエチレン及びポリプロピレンを含み、
前記微多孔膜の広角X線散乱(WAXS)測定において、前記ポリエチレンの結晶子サイズが15 nm～40 nmであり、かつ前記ポリプロピレンの結晶子サイズが10 nm～50 nmである蓄電デバイス用セパレータ。

10

【請求項11】

前記微多孔膜のWAXS測定において、前記ポリエチレンの結晶化度が、50%～90%である、請求項10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項12】

前記微多孔膜に含まれる前記ポリプロピレンのアイソタチックペンタッド分率(mmm)が、85.0mol%～99.7mol%である、請求項8～11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13】

請求項6～12のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータを含む電池。

20

【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、及びその製造方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

微多孔膜は、精密ろ過膜、燃料電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、機能材を孔の中に充填させて新たな機能を発現させるための機能膜の母材、及び蓄電デバイス用セパレータ又はそれらの構成材料等として広く用いられている。

30

【0003】

ノート型パーソナルコンピュータ、携帯電話、及びデジタルカメラ等には、リチウムイオン二次電池(LIB)が広く使用されている。このうち、LIB用セパレータ又はその構成材料としては、例えばポリオレフィン微多孔膜が知られている。特許文献1には、高強度、高比表面積、及び高細孔容積等を目的とした、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法が提案されている。特許文献1では、重量平均分子量が500,000以上のポリオレフィン樹脂と、流動パラフィンとを溶融混練し、得られた樹脂組成物から流動パラフィンを抽出することによってポリオレフィン微多孔膜を製造している。特許文献2には、ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂と、ポリオレフィン以外の樹脂(例えばポリアミド)とを予め押出機で混練してペレット化してから、ペレットと、流動パラフィンとを混合して押出成形して、さらに流動パラフィンを抽出することにより微多孔膜を製造する方法が記述されている。また、特許文献3～5には、従来のポリオレフィン微多孔膜の製造工程を含むLIB用セパレータの製造方法が記述されている。

40

【0004】

近年、電気自動車の長距離走行に向けて、LIBの高容量化、及び高エネルギー密度化の研究が進められている。例えば、非特許文献1により、正極材料であるNMC金属酸化物中のニッケル含有率を高め、負極材料であるグラファイト類にシリコン(ケイ素)を高濃度に含有させ、又は完全にシリコン(ケイ素)で代替することで、LIBのエネルギー密度を大幅の向上ができることが知られている。

【0005】

他方では、非特許文献2により、シリコン(高濃度含有)負極は、充放電時に、リチウム

50

イオンを蓄えるか、又は放出することで、体積が大きく膨張収縮することが知られる。さらに、非特許文献3には、シリコン（高濃度含有）負極は、充放電時の膨張収縮の際に、シリコン粒子周囲に繰り返しの隙間ができることが記述され、その隙間に固体電解質界面（SEI）が蓄積することで、長期サイクル使用に伴い、シリコン（高濃度含有）負極は不可逆的に膨張する。これらにより、セパレータフィルムが、繰り返しの圧縮力を受け、その力が解放されるため、フィルムの孔径構造が破壊される（潰れる）こと、又は不可逆的に圧縮されることで、イオン透過性が低下する恐れがある。特に、後者（非特許文献3記載の現象）においては、種々の非水系電解液の構成のリチウムイオン電池は、SEIの発生抑制は原理的に難しい。

【0006】

10

なお、非特許文献4には、Wuらにより、高分子鎖の立体的配置についての代表的な概念のKuhn chainが報告されている。非特許文献5には、混合樹脂系を利用した樹脂膜の力学的物性の向上における研究として、樹脂構造中に分散した異種粒子の大きさ又は粒子間距離の制御、特定の分散度を超える分散構造による力学物性の向上などが報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2002-088189号公報

【特許文献2】特開2002-226639号公報

20

【特許文献3】国際公開第2020/067161号

【特許文献4】特開2020-092068号公報

【特許文献5】国際公開第2011/118660号

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Chem. Rev. 2018, 118, 11433-11456

【非特許文献2】J. Phys. Chem. C 2014, 118, 9395-9399

【非特許文献3】ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 45726-45736

【非特許文献4】Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 27, 723-741 (1989)

30

【非特許文献5】POLYMER, 1985, Vol. 26, November 1855

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

近年、蓄電デバイス用セパレータの構成材料としての微多孔膜を製造する際に、複数の原料を混合及び押出する工程の欠点（すなわち、未溶融物量）の低減が求められている。混合・押出工程時の未溶融物は、最終的に得られる微多孔膜中の凝集物、ゲルなどの原因となることがある。欠点の低減された微多孔膜を備えるセパレータによって、充放電を繰り返したときの容量維持特性（サイクル特性）に優れた蓄電デバイスを実現可能であると期待される。

40

【0010】

しかしながら、特許文献1及び2に記載の微多孔膜には、原料混合・押出工程の欠点、及びセパレータを備える蓄電デバイスのサイクル特性という観点で改良の余地があった。また、特許文献3～5のいずれも溶融混練工程または押出工程での樹脂原料の形態に着目するものではなく、蓄電デバイス用セパレータ中のポリオレフィンの種類または構造がサイクル特性に及ぼす影響について詳述していない。

【0011】

上記の事情に鑑み、本発明は、原料混合・押出工程の欠点を低減して、サイクル特性に優

50

れる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】

【0012】

本発明者らは、上記の課題を解決するため検討を行い、以下の構成を有する蓄電デバイス用セパレータの製造方法を用いることにより上記課題を解決できることを見出して、本発明を完成させた。本発明の態様の一部を、以下に例示する。

〔1〕

以下の工程：

（1）ポリプロピレン、ポリエチレン、及び可塑剤を押出機にてシート状に押出し、冷却固化させ、シート状成形体に加工するシート成形工程；

（2）前記シート状成形体を20倍以上250倍以下の面倍率で延伸して、延伸物を形成する延伸工程；

（3）前記延伸物から前記可塑剤を抽出して、微多孔膜を形成する微多孔膜形成工程；

（4）前記微多孔膜を熱処理に供して、幅方向に延伸及び緩和を行って熱処理された微多孔膜を得る熱処理工程；並びに

（5）前記熱処理された微多孔膜を巻取る巻取工程；

を含む蓄電デバイス用セパレータの製造方法であって、前記ポリエチレンはパウダー状であり、かつ前記ポリプロピレンはペレット状である蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

〔2〕

前記ポリプロピレン及び前記ポリエチレンは、下記方法（a）～（c）：

（a）前記ポリプロピレン及び前記ポリエチレンを、それぞれ別のフィーダを用いて前記押出機へ投入する方法；

（b）前記ポリプロピレンと前記ポリエチレンをドライブレンドした混合状態で、一つのフィーダを用いて押出機へ投入する方法；

（c）前記ポリプロピレンと前記ポリエチレンをドライブレンドして得られた複数の樹脂原料を、それぞれ別のフィーダを用いて押出機へ投入する方法；

のいずれかにより前記押出機に投入される、項目1に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

〔3〕

前記ポリエチレン／前記ポリプロピレンの質量比率が、99／1～60／40である、項目1又は2に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

〔4〕

前記ポリエチレンは、重量平均分子量（Mw）が100,000～9,700,000であり、かつ数平均分子量（Mn）に対する重量平均分子量（Mw）の比（Mw／Mn）が3～12である、項目3に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

〔5〕

前記ポリプロピレンは、重量平均分子量（Mw）が300,000～2,000,000であり、かつ数平均分子量（Mn）に対する重量平均分子量（Mw）の比（Mw／Mn）が3～12であり、かつ

前記ポリプロピレンのアイソタチックペンタッド分率（mmmm）が、85.0mol％～99.7mol％である、項目3に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

〔6〕

項目1～5のいずれか1項に記載の製造方法で製造された、蓄電デバイス用セパレータ。

〔7〕

前記蓄電デバイス用セパレータは、微多孔膜を含み、

前記微多孔膜は、ポリエチレン及びポリプロピレンを含み、

前記微多孔膜のX線回折（XRD）または広角X線散乱（WAXS）測定において、前記ポリエチレンの結晶子サイズが15nm～40nmであり、かつ前記ポリプロピレ

ンの結晶子サイズが10nm～50nmである、項目6に記載の蓄電デバイス用セパレー

10

20

30

40

50

タ。

〔８〕

微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータであって、
前記微多孔膜は、ポリエチレン及びポリプロピレンを含み、
前記微多孔膜のＸ線回折（ＸＲＤ）測定において、前記ポリエチレンの結晶子サイズが１５ｎｍ～４０ｎｍであり、かつ前記ポリプロピレンの結晶子サイズが１０ｎｍ～５０ｎｍである蓄電デバイス用セパレータ。

〔９〕

前記微多孔膜のＸＲＤ測定において、前記ポリエチレンの結晶化度が、５５％～９９．９％である、項目８に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

10

〔１０〕

微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータであって、
前記微多孔膜は、ポリエチレン及びポリプロピレンを含み、
前記微多孔膜の広角Ｘ線散乱（ＷＡＸＳ）測定において、前記ポリエチレンの結晶子サイズが１５ｎｍ～４０ｎｍであり、かつ前記ポリプロピレンの結晶子サイズが１０ｎｍ～５０ｎｍである蓄電デバイス用セパレータ。

〔１１〕

前記微多孔膜のＷＡＸＳ測定において、前記ポリエチレンの結晶化度が、５０％～９０％である、項目１０に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔１２〕

前記微多孔膜に含まれる前記ポリプロピレンのアイソタチックペンタッド分率（ｍｍｍｍ）が、８５．０ｍｏｌ％～９９．７ｍｏｌ％である、項目８～１１のいずれか１項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

20

〔１３〕

項目６～１２のいずれか１項に記載の蓄電デバイス用セパレータを含む電池。

【発明の効果】

【００１３】

本発明によれば、原料混合・押出工程の欠点の低減が図られた微多孔膜又は蓄電デバイス用セパレータの製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、かかる製造方法により得られる蓄電デバイス用セパレータの凝集物量又はゲル含有量を低減し、サイクル特性に優れた蓄電デバイスを提供することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【００１４】

以下、本発明の実施形態を説明するが、本発明は、以下の実施形態に限定されず、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。本明細書において、「～」とは、特に断りがない場合、その両端の数値を上限値、及び下限値として含む意味である。また、本明細書において、数値範囲の上限値、及び下限値は任意に組み合わせることができる。

【００１５】

本発明の第一の実施形態は、微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータを提供し、その微多孔膜を構成する樹脂成分の結晶構造を特定する。本発明の第二の実施形態は、微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータの製造方法を提供し、その製造方法において使用原料を特定する。各実施形態について後述する。

40

【００１６】

＜蓄電デバイス用セパレータ＞

本発明の一態様は、蓄電デバイス用セパレータを提供する。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。

【００１７】

セパレータは、平膜（例えば、１枚の微多孔膜で形成される）、積層膜（例えば、複数の

50

微多孔膜の積層体、微多孔膜と他の膜の積層体)、コーティング膜(例えば、微多孔膜の少なくとも片面に機能性物質がコーティングされている場合)などの形態でよい。

【0018】

第一の実施形態に係るセパレータは、結晶子サイズが15nm~40nmのポリエチレン(PE)と結晶子サイズが10nm~50nmのポリプロピレン(PP)とを含む微多孔膜を備える。結晶子サイズは、既知の手法により測定可能であり、例えば、リガク社製反射型X線回折装置Ultima-IV等によるX線回折(XRD)法、又は透過型X線散乱装置NANOPIX等による広角X線散乱(WAXS)法を用いた測定により得ることができる。セパレータの構成要素について以下に説明する。

【0019】

<微多孔膜>

微多孔膜は、精密ろ過膜、燃料電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、蓄電デバイス用セパレータ、電気分解膜又はそれらの構成材料等として利用可能である。

蓄電デバイス用セパレータ又はその構成材料、特に特にLIB用セパレータ又はその構成材料として微多孔膜が用いられる場合、微多孔膜は、それ自体が該セパレータとして用いられてもよく、微多孔膜の少なくとも片面に他の層又は他の膜が設けられたものが該セパレータとして用いられてもよい。蓄電デバイス用セパレータに用いられる微多孔膜としては、電子伝導性が小さく、イオン伝導性を有し、有機溶媒に対する耐性が高く、そして、孔径の微細なものが好ましい。

【0020】

微多孔膜は、蓄電デバイス用セパレータとして使用されるときシャットダウン特性の観点から、その50質量%以上100質量%以下がポリオレフィン(PO)で形成されることが好ましく、PO割合が、60質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、70質量%以上100質量%以下であることが更に好ましい。微多孔膜は、熱破膜耐性、及び孔径の低下の観点から、POとして、ポリエチレン(PE)とポリプロピレン(PP)の両方を含むことが好ましい。

【0021】

第一の実施形態に係る微多孔膜が、結晶子サイズ15nm~40nmのPEと結晶子サイズ10nm~50nmのPPを含むことは、PEとPPの結晶状態が適切に分布された微多孔膜の形成を意味すると考えられる。

【0022】

また、PEとPPの適切な結晶分布を有する微多孔膜は、非特許文献1~3に記述されるような従来のシリコン(高濃度含有)負極のためのセパレータと比べて、電解液の膨潤による圧縮方向への体積回復がし易く、例えばシリコン(ケイ素)含有負極等の負極の膨張収縮に変形対応し易く(すなわち、微多孔膜の孔径が減少しても回復し易く)、かつ/又はシリコン(ケイ素)含有負極の収縮時にセパレータが負極に密着していることで、両者の隙間ができ難く、負極表面への過剰な固体電解質界面(SEI)の沈着成長が抑制される傾向にあり、それにより蓄電デバイス内の長期使用時のサイクルを向上させることが考えられる。他方では、PEとPPの適切な結晶分布は、微多孔膜の製造プロセスにおいて樹脂原料の混合・押出工程の欠点が低減されたことを示唆する。このような観点から、PEとPPの結晶子サイズの組み合わせは、好ましくは、PE結晶子サイズ16nm~39nmとPP結晶子サイズ11nm~49nm、より好ましくはPE結晶子サイズ20nm~38nmとPP結晶子サイズ11nm~47nmである。

【0023】

微多孔膜中のPEとPPの適切な結晶分布は、例えば、樹脂原料の混合・押出工程でPEとPPの各状態を特定したり、PPのアイソタチックペンタッド分率(mmm)などの立体規則構造を制御したりすることにより達成されることができる。

【0024】

(ポリエチレン(PE))

ポリエチレン(PE)は、重量平均分子量(Mw)が100,000~9,700,000

10

20

30

40

50

0であり、かつ／又は数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の比 (M_w/M_n) が3～12であることが好ましい。このような M_w 及び M_w/M_n のPE樹脂は、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) とも称され、PE及びPPを含む微多孔膜の結晶分布の最適化、凝集物量及びゲル含有量、並びにそれを用いるセパレータ及び蓄電デバイスのサイクル特性の観点から好ましい。

【0025】

PEの M_w は、上記と同様の観点から、より好ましくは120, 000～9, 000, 000、更に好ましくは200, 000～8, 500, 000である。また、その分散度 (M_w/M_n) は、4～11であることがより好ましく、5～10であることが更に好ましい。

10

【0026】

PE単体は、電池中での電解液による膨潤状態の観点からは、XRD法で測定された結晶化度が55%～99.9%が好ましく、80%～99.8%がより好ましく、85%～97%が更に好ましい。PE単体は、同様の観点から、WAXS法で測定される結晶化度が50%～90%が好ましく、65%～80%がより好ましく、68%～77%が更に好ましい。XRD法とWAXS法は、同一微多孔膜を測定しても得られる結晶子サイズ、結晶化度の測定結果に差異があり、しばしば結晶化度測定において、差異が顕著に見られる傾向がある。このような差異は下記によると推察する。XRD法は反射型測定であり、微多孔膜の表面の情報が主とする測定結果である。一方、WAXS法は透過型測定であり、微多孔膜の表面、内部構造を含めた平均化情報の測定結果である。本願明細書に記載される微多孔膜は、その製造工程内で、表面から冷却、加熱操作をし、シート化、延伸などを行うため、得られた微多孔膜は、表面の方がより結晶化が進んでいる傾向があっても良いと考えられる。

20

このようなPE結晶群は、結晶を介した全体の高次構造が、電池の使用温度領域 (-30°C ～ 80°C) での電解液が持つ分子振動などの熱エネルギーにより膨潤 (浸透、内部拡散) し易く、圧縮方向の良い体積回復率へ繋がると考えられる。PE結晶構造への膨潤は、電解液の浸透する力が、PEの高次構造が持つエントロピー弾性エネルギーに基づく力より高い場合に起こる現象である。そのため、PEの高次構造への膨潤は、電解液の浸透する力を向上させるか、または電解液が膨潤し易いPEの高次構造 (膨潤後、全体の高次構造熱が熱エネルギー的な安定化が可能なPEの高次構造) の構築が必要である。本発明では、電池の使用温度領域内で微多孔膜の機械的強度を維持しながら、膨潤し易いPEの高次構造を構築できた。このような傾向に沿って、PE結晶子サイズは、15nm～40nmであることが好ましく、16nm～39nmであることがより好ましく、20nm～38nmであることが更に好ましい。PE単体の結晶子サイズは、例えば、微多孔膜の製造プロセスにおけるPE形態又はPE原料投入方式の制御、ポリプロピレン (PP) 原料に対するPE原料割合の特定等により上記数値範囲内に調整されることができる。

30

【0027】

PEは、単一種のみならず、複数種のUHMWPEを含んでもよい。UHMWPEは、微多孔膜の高強度の観点から、好ましくはポリ (エチレン、及び／又はプロピレン- α -オレフィン) であり、より好ましくはポリ (エチレン- α -プロピレン)、ポリ (エチレン- α -ブテン)、及びポリ (エチレン- α -プロピレン- α -ブテン) から成る群から選択される少なくとも1つである。同様の観点から、UHMWPEは、好ましくは、エチレン由来の構成単位を98.5モル%以上100モル%以下で含み、より好ましくは、エチレン以外の α -オレフィンに由来する構成単位を0.0モル%超1.5モル%以下で含む。

40

【0028】

また、PEは、UHMWPE以外のポリエチレン樹脂を含んでもよい。UHMWPE以外のポリエチレン樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) 等の低密度ポリオレフィン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、高圧法低密度ポリエチレン、又はこれらの混合物等が挙げられる。

50

【0029】

(ポリプロピレン (PP))

ポリプロピレン (PP) は、重量平均分子量 (M_w) が 300,000~2,000,000 であり、かつ数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の比 (M_w/M_n) が 3~12 であることが好ましい。このような M_w 及び M_w/M_n の PP 樹脂は、PE 及び PP を含む微多孔膜の結晶分布の最適化、凝集物量及びゲル含有量、並びにそれを用いるセパレータ及び蓄電デバイスのサイクル特性の観点から好ましい。

【0030】

PP の M_w は、上記と同様の観点から、より好ましくは 305,000~1,900,000 であり、更に好ましくは 310,000~1,800,000 である。また、その分散度 (M_w/M_n) は、4~11 であることがより好ましく、4.5~10 であることが更に好ましい。

【0031】

PP 単体の結晶子サイズは、PE 及び PP を含む微多孔膜が電池内において電解液膨潤による圧縮方向における体積回復が良いという観点から、好ましくは 10 nm~50 nm であり、より好ましくは 11 nm~49 nm、更に好ましくは 11 nm~47 nm である。PP は、PE と非相溶であるため PE との混晶を形成せずに、PE の網目構造へ微分散した混合結晶系を構築することができる。非特許文献 5 に示されるように、樹脂構造中に分散した異種粒子の大きさ又は粒子間距離を制御することにより特定の分散度を超える分散構造は、衝撃強度などの力学物性を著しく向上させることがあり、このような現象は、分散した異種粒子について数百 nm~数 μ m の大きさで制御されていることが知られている。これに対して、本実施形態では、驚くべきことに、粒子ではなく、これまでにない PE 及び PP の結晶構造を制御し、数十 nm という有意に小さいオーダーで、セパレータの圧縮方向における体積回復の力学物性を改善することができるという知見が得られた。PP 単体の結晶子サイズは、例えば、微多孔膜の製造プロセスにおける PP 形態又は PP 原料投入方式の制御、ポリエチレン (PE) 原料に対する PP 原料割合の特定等により上記数値範囲内に調整されることができる。

【0032】

PP は、耐熱性及び溶融粘度の観点から、プロピレンホモポリマーであることが好ましい。PP としては、例えば、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、アタクティックポリプロピレン等が挙げられる。中でも、アイソタクティックポリプロピレンが好ましい。アイソタクティック PP の量は、微多孔膜中の PP 総質量に対して、好ましくは 90 質量%以上、より好ましくは 95 質量%以上、さらに好ましくは 98 質量%以上、よりさらに好ましくは 100 質量% (全て) である。

【0033】

微多孔膜中の PE と PP の結晶分布の最適化の観点から、PP の立体規則構造 (ペンタッドシーケンス) に関するアイソタチックペンタッド分率 (mmmm) は、85.0 mol%~99.7 mol% であることが好ましく、86.0 mol%~99.6 mol% であることがより好ましく、87.0 mol%~99.5 mol% であることが更に好ましい。

【0034】

微多孔膜中の PE と PP の結晶分布の最適化の観点から、PP のペンタッドシーケンスのうち、(mmmr) は、0.5 mol%~2.5 mol% であることが好ましく、0.9 mol%~2.4 mol% であることがより好ましい。

【0035】

上記と同様の観点から、PP のペンタッドシーケンスのうち、(rrmmr) は、0.1 mol%~1.0 mol% であることが好ましく、0.1 mol%~0.6 mol% であることがより好ましい。

【0036】

上記と同様の観点から、PP のペンタッドシーケンスのうち、(mmrr) は、0.3 mol%

0.1%～2.5mol%であることが好ましく、0.5mol%～2.3mol%であることがより好ましい。

【0037】

上記と同様の観点から、PPのペンタッドシーケンスのうち、(mmrm+rrmr)は、0.5mol%～1.5mol%であることが好ましく、0.7mol%～1.3mol%であることがより好ましい。

【0038】

上記と同様の観点から、PPのペンタッドシーケンスのうち、(mrmm)は、0.5mol%以下であることが好ましく、0.4mol%以下であることがより好ましい。

【0039】

上記と同様の観点から、PPのペンタッドシーケンスのうち、(rrrr)は、0.1mol%～1.5mol%であることが好ましく、0.2mol%～1.2mol%であることがより好ましい。

【0040】

上記と同様の観点から、PPのペンタッドシーケンスのうち、(rrrm)は、0.1mol%～1.5mol%であることが好ましく、0.2mol%～1.0mol%であることがより好ましい。

【0041】

上記と同様の観点から、PPのペンタッドシーケンスのうち、(mrrm)は、0.1mol%～1.5mol%であることが好ましく、0.2mol%～1.0mol%であることがより好ましい。

【0042】

ポリプロピレンユニットのメチル基が同方向に連結した構造はメソ(m)として、異方向に連結した構造はラセモ(r)として知られている。本実施形態では、上記のように限定した割合のmmmm～mrrmの少なくとも1つの立体配置で構成されたPPを用いていることにより微多孔膜の製造において、PEとの結晶分布の調整に優れる現象が見られる。

【0043】

この現象は、可塑剤共存条件下、溶解したPEとPPが分子レベルで良い分散状態であることが重要であり、特に、PP分子鎖の絡み合い状態の制御が求められる。非特許文献4に示されるとおり、Wuらは、高分子鎖の立体的配置についての代表的な概念がKuhn chainモデルであり、単量体のある程度の単位が折れ曲がって高分子鎖の立体配を決めることを報告している。Kuhn chainモデルにおいて、「node」は結合間の原子を表し、PPの場合にはC原子を表し、そして「l_k」は結合長であり、PPの場合にはC原子間の距離である。このモデルに沿ってセグメント間の立体的な角度を求め、高分子鎖の両末端間距離を計算する理論式が導き出されており、そして分子鎖の絡み合い構造が論理的に描写できることが明らかにされる。本実施形態では、実験的にPP中のmmmm立体配置の割合を定めており、このようなPPは、可塑剤中でPEと良い分散性を示す回転半径であると推測される。

【0044】

(PEとPPの質量比率)

ポリエチレンとポリプロピレンの質量比率は、PE/PP質量比率として、99/1～60/40であることが好ましく、97/3～70/30であることがより好ましく、95/5～85/15であることが更に好ましく、93/7～90/10であることが最も好ましい。微多孔膜中のPE/PP質量比率を上記の数値範囲内に調整することは、PE中に均一にPPが分散されたと推測される。実際には、微多孔膜の製造プロセスにおいてPE原料とPP原料を単に混合するだけでは、PE中にPPが均一に分散し難い。理論に拘束されることを望まないが、後述される蓄電デバイス用セパレータの製造プロセスにおいて、PE原料とPP原料について、それぞれの形態又は原料投入方式を制御して、特殊な押出工程に供することで、上記のような好適な分散が得られる傾向にある。そして、かか

10

20

30

40

50

る手法によれば、上記の質量比率においてより好適に、PE中にPPを分散させ易くなる。

【0045】

(その他の含有物)

微多孔膜は、本発明の作用効果の発揮を阻害しない範囲で、PEとPP以外のポリオレフィン(PO)樹脂、例えば、結晶性に優れるブチレンホモポリマーなどを含んでよい。

【0046】

また、微多孔膜は、本発明の作用効果の発揮を阻害しない範囲で、PO以外の樹脂成分として、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン6-66、アラミド樹脂等のポリアミド樹脂；ポリイミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブテンテレフタレート(PBT)等のポリエステル系樹脂；ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系樹脂；エチレンとビニルアルコールの共重合体(例えば、株式会社クラレ製 エパール 融点：157℃~190℃)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリケトン、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)等を含んでよい。これらの樹脂成分は、単数又は複数で使用されることができる。

【0047】

微多孔膜は、本発明の作用効果の発揮を阻害しない範囲で、樹脂以外の添加物を含んでもよい。添加物としては、例えば、脱水縮合触媒、ステアリン酸カルシウム又はステアリン酸亜鉛等の金属石鹸類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、着色顔料等が挙げられる。

【0048】

(微多孔膜の各種特性)

微多孔膜の特性を以下に説明する。

これらの特性は、蓄電デバイス用セパレータとしての微多孔膜が平膜の場合であるが、蓄電デバイス用セパレータが積層膜の形態である場合には積層膜から微多孔膜以外の層を除いてから測定されることができる。

【0049】

微多孔膜の気孔率は、好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上、更に好ましくは32%以上又は35%以上である。微多孔膜の気孔率が20%以上であることにより、微多孔膜をアルカリ金属イオン電池用セパレータ又はその構成材料に用いたときに、アルカリ金属イオンの急速な移動に対する追従性がより向上する傾向にある。一方、微多孔膜の気孔率は、好ましくは90%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。微多孔膜の気孔率が90%以下であることにより、膜強度がより向上し、自己放電がより抑制される傾向にある。微多孔膜の気孔率は、実施例に記載の方法により測定される。

【0050】

微多孔膜の透気度は、100cm³当たり、好ましくは1秒以上、より好ましくは50秒以上、更に好ましくは55秒以上、より更に好ましくは100秒以上である。微多孔膜の透気度が1秒以上であることにより、膜厚と気孔率と平均孔径のバランスがより向上する傾向にある。また、微多孔膜の透気度は、好ましくは400秒以下、より好ましくは300秒以下である。微多孔膜の透気度が400秒以下であることにより、イオン透過性がより向上する傾向にある。微多孔膜の透気度は、延伸倍率、延伸温度を調整する等により調節可能である。かかる透気度は、実施例に記載の方法により測定される。

【0051】

微多孔膜の膜厚は、好ましくは1.0μm以上、より好ましくは2.0μm以上、更に好ましくは3.0μm以上、又は4.0μm以上である。微多孔膜の膜厚が1.0μm以上であることにより、膜強度がより向上する傾向にある。また、微多孔膜の膜厚は、好ましくは500μm以下、より好ましくは100μm以下、更に好ましくは80μm以下、22μm以下又は19μm以下である。微多孔膜の膜厚が500μm以下であることにより

、イオン透過性がより向上する傾向にある。微多孔膜の膜厚は、延伸倍率、延伸温度を調整する等により調節可能である。かかる膜厚は、実施例に記載の方法により測定される。

【0052】

特に、LIB用セパレータ又はその構成材料として微多孔膜を用いる場合、微多孔膜の膜厚は、好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $22\mu\text{m}$ 以下又は $20\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $18\mu\text{m}$ 以下である。この場合、微多孔膜の膜厚が $25\mu\text{m}$ 以下であることにより、透過性がより向上する傾向にある。この場合、微多孔膜の膜厚の下限値は、 $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $3.0\mu\text{m}$ 以上、 $4.0\mu\text{m}$ 以上又は $5.0\mu\text{m}$ 以上でよい。

【0053】

＜蓄電デバイス用セパレータの製造方法＞

本発明の別の態様は、微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータの製造方法を提供する。第二の実施形態に係る蓄電デバイス用セパレータの製造方法は、微多孔膜の製造方法を包含することができ、以下の工程：

(1) ペレット状のポリプロピレン (PP)、パウダー状のポリエチレン (PE)、及び可塑剤を押出機にてシート状に押出し、冷却固化させ、シート状成形体に加工するシート成形工程；

(2) シート状成形体を20倍以上250倍以下の面倍率で二軸延伸して、延伸物を形成する延伸工程；

(3) 延伸物から可塑剤を抽出して、微多孔膜を形成する微多孔膜形成工程；

(4) 微多孔膜を熱処理に供して、幅方向 (TD) に延伸及び緩和を行って熱処理された微多孔膜を得る熱処理工程；並びに

(5) 熱処理された微多孔膜を巻取る巻取工程；を含む。

【0054】

第二の実施形態に係る蓄電デバイス用セパレータの製造方法は、PE原料をパウダー状に、PP原料をペレット状にし、混合・押出して製膜することによって、複数の原料の混合・押出工程の欠点（すなわち、未溶融物量）を低減することができる。混合・押出工程時の未溶融物は、最終的に得られる微多孔膜及びそれを含むセパレータの凝集物、ゲルなどの原因となり得るので、欠点の低減された微多孔膜を備えるセパレータによって、充放電を繰り返したときのセパレータの厚み維持特性（サイクル特性）又は蓄電デバイスの容量維持特性（サイクル特性）を達成することができる。

【0055】

また、第二の実施形態では、上記で説明された第一の実施形態に係るセパレータを得ることができるだけでなく、セパレータを構成する微多孔膜中のPEとPPの結晶分布を上記で説明されたとおりに最適化し、例えばシリコン含有負極などの負極の膨張収縮に変形対応させ易くして負極とセパレータの密着性に寄与することもできる。

【0056】

第二の実施形態で使用される樹脂原料及び添加剤は、第一の実施形態について上記で説明されたPE、PP、PO、その他の樹脂、添加剤と同じであることができる。また、第二の実施形態に係る製造方法により製造された蓄電デバイス用セパレータも第一の実施形態に係る蓄電デバイス用セパレータと同様に、結晶子サイズが $15\text{nm}\sim 40\text{nm}$ のPEと結晶子サイズが $10\text{nm}\sim 50\text{nm}$ のPPとを含む微多孔膜を備えることが好ましく、PPの立体規則構造に関するアイソタチックペンタッド分率 (mmmm) は $85.0\text{mol}\%\sim 99.7\text{mol}\%$ であることがより好ましい。以下、第二の実施形態に係る各工程について順に説明する。

【0057】

〔シート成形工程 (1) 〕

工程 (1) では、ペレット状PP原料、パウダー状PE原料、及び可塑剤を押出機に供給する。上記のとおり、PE原料及びPP原料としては、第一の実施形態について説明されたPE及びPPを所定の質量比率で使用することができる。

【0058】

(ポリエチレン (PE) 原料)

PE原料は、微多孔膜の製造プロセスにおいて原料混合・押出工程の歩留まりを向上させる観点、及び得られる微多孔膜の未溶融物量を低減し易くする観点から、パウダーの形状であることが好ましく、使用PEの全質量を基準として、2質量%～100質量%がパウダーであることがより好ましい。

【0059】

PE原料として好ましい「パウダー」とは、数平均粒径 (Nd_{50}) が $80\mu m \sim 180\mu m$ であること、体積平均粒径 (Vd_{50}) が $120\mu m \sim 220\mu m$ であること、数粒径分布 (Nd_{80}/Nd_{20}) が $1.1 \sim 4.2$ であり、好ましくは $1.2 \sim 4.1$ であること、体積粒径分布 (Vd_{80}/Vd_{20}) が $1.1 \sim 3.3$ であり、好ましくは $1.15 \sim 3.2$ であること、結晶子サイズが $15nm \sim 40nm$ の範囲にあること、結晶化度が $30\% \sim 99\%$ 、好ましくは $32\% \sim 98\%$ で、より好ましくは $38\% \sim 97.5\%$ であること、ポリエチレンを含むこと、から成る群より選択される少なくとも1つの条件を満たすものをいう。これらの数平均粒径 (Nd_{50})、体積平均粒径 (Vd_{50})、数粒径分布 (Nd_{80}/Nd_{20})、体積粒径分布 (Vd_{80}/Vd_{20})、結晶子サイズ、結晶化度等は、既知の手法により測定可能である。

【0060】

例えば、数平均粒径 (Nd_{50})、体積平均粒径 (Vd_{50})、数粒径分布 (Nd_{80}/Nd_{20})、及び体積粒径分布 (Vd_{80}/Vd_{20}) については、Micromeritics製フロー式画像解析粒子径・形状測定装置Particle Insightを用いた測定により得ることができる。また、例えば、結晶子サイズ、及び結晶化度については、リガク社製X線回折装置Ultima-IVを用いたXRD測定により得ることができる。

【0061】

(ポリプロピレン (PP) 原料)

PP原料は、微多孔膜の製造プロセスにおいて原料混合・押出工程の歩留まりを向上させる観点、及び得られる微多孔膜の未溶融物量を低減し易くする観点から、ペレットの形状であることが好ましく、使用PPの全質量を基準として、2質量%～100質量%がペレットであることがより好ましい。

【0062】

ペレット状PPは、例えば、重合したPPパウダーを乾燥した後、それを押出機によりストランド状に押し出し、水冷後、ペレット状にカットすることで得ることができる。その場合、PPパウダー原料の粘度平均分子量 (M_v) は、好ましくは $200,000$ 以上 $1,000,000$ 以下、より好ましくは $250,000$ 以上 $900,000$ 以下、更に好ましくは $300,000$ 以上 $800,000$ 以下である。なお、PPの M_v は、ASTM-D4020に基づき、デカリン溶媒における $135^\circ C$ での極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) を測定することで、次式に従って算出することができる。

$$[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} M_v^{0.80}$$

【0063】

ここで、PP原料として好ましい「ペレット」とは、PE原料として好ましい「パウダー」の数平均粒径 (Nd_{50})、及び体積平均粒径 (Vd_{50}) よりも大きく、かつ、1辺の長さが最大 $10mm$ 以下であり、 $1mm$ 以上の樹脂物である。ペレットの形状は、特に限定されず、例えば、球形、楕円球形、及び柱形のいずれでもよい。原料を押出機により、溶融押出を行い、水冷又は空冷させながら、ストランド状に整え、連続的に切断することで得られる。ペレットの寸法又は詳細な形状は、例えば、ストランド形成、又は切断法で調整されることができる。

【0064】

(パウダー状PE原料とペレット状PP原料の組み合わせ)

PP原料を上記のように「ペレット」形態に調整することで、可塑剤による膨潤速度を大幅に遅らせることができる (すなわち、ペレット状PPは、実質的に膨潤しないことが推

測される)。押出機の内部では、パウダー状PE原料の膨潤を阻害しないことが重要である。また、膨潤工程後の溶融工程で、均一溶融の観点からは、PP原料成分として好ましい「ペレット」とは、PE原料成分として好ましい「パウダー」の結晶子サイズよりも大きく、かつ、第一の実施形態において説明されたPPの結晶子サイズを有するものをいう。

【0065】

ペレットの製造方法では、ストランド状に押出樹脂の温度や切断時の冷却温度又は押出よりストランド状の引き速度（溶融微延伸）など、ペレットの結晶子サイズ、結晶化度、ペレットの大きさ、形状を調整できる。これらの数平均粒径（ Nd_{50} ）、体積平均粒径（ Vd_{50} ）、結晶子サイズ、結晶化度等は、既知の手法により測定可能である。例えば、これらの数平均粒径（ Nd_{50} ）、体積平均粒径（ Vd_{50} ）、結晶子サイズ、及び結晶化度は、第一の実施形態に係る手法と同様の手法により測定可能である。また、ペレットの大きさは、例えば、校正済みのノギスによって1辺の長さを計測することで、得ることができる。

10

【0066】

ペレット状PPとパウダー状PEの混合は、押出機内での可塑剤の膨潤の均一性を著しく向上させ易くする。これは、ペレットの膨潤速度は、パウダーと比べ、著しく遅くなることができると考えられる。そのため、ペレット状PPは、パウダー状PEの膨潤を過度に阻害することなく、また、かかるペレット自体は基本的には膨潤しないで、その後の熔融混練において好適に利用される。これにより、溶融混練のプロセスでも容易に均一に分子レベルまで、PE成分中にPP成分を分散させ易くなる。

20

【0067】

（可塑剤）

可塑剤は、20℃～70℃の温度で液状であり、かつ、PE又はPPの分散性に優れる限り、既知の材料であることができる。工程（1）で使用される可塑剤は、その後の抽出も考慮すると、PE又はPPの融点以上において均一溶液を形成し得る、不揮発性溶媒が好ましい。不揮発性溶媒の具体例としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス、デカン、及びデカリン等の炭化水素類；フタル酸ジオクチル、及びフタル酸ジブチル等のエステル類；オレイルアルコール、及びステアシルアルコール等の高級アルコール等が挙げられる。中でも、流動パラフィンは、ポリエチレンとの相溶性が高く、溶融混練物を延伸しても樹脂と可塑剤との界面剥離が起こり難く、均一な延伸が実施し易くなる傾向にあるため好ましい。

30

【0068】

（原料の押出機への供給）

押出機としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、スクリュー付き短軸押出機などが挙げられ、中でも二軸押出機が好ましい。また、工程（1）では、連続混合機による原料のせん断が行われることが好ましく、二軸押出機に連続混合機が実装されていることがより好ましい。

【0069】

樹脂原料及び／又は可塑剤は、適切な粘度を確保しながら、樹脂原料の分子量の低下を起こさない程度にポリマー鎖の絡み合いを確保する観点から、好ましくは25℃～80℃の温度で、より好ましくは30℃～76℃の温度で、更に好ましくは30℃～70℃の温度で押出機に供給される。

40

【0070】

PE及びPP原料は、PEとPPの結晶構造の制御、可塑剤に対する膨潤の制御などの観点から、下記方法（a）～（c）：

（a）PPペレット及びPEパウダーを、それぞれ別のフィーダを用いて押出機へ投入する方法；

（b）PPペレット及びPEパウダーをドライブレンドした混合状態で、一つのフィーダを用いて押出機へ投入する方法；

50

(c) P Pペレット及びP Eパウダーをドライブレンドして複数の樹脂原料を得て、複数の樹脂原料をそれぞれ別のフィーダを用いて押出機へ投入する方法；
のいずれかにより押出機に投入されることが好ましい。P EとP Pの結晶構造制御はP EとP P混合状態で重要であるため、本発明では両者の熱力学的に半相溶性である特性を活かして、限られた押出機内の滞留時間内でP EとP P分散状態を制御することに着目した。この着眼点からは、投入するP EおよびP Pの大きさ（例えば、パウダー、ペレットなど）を制御することで、間接的にP EとP Pの結晶構造を制御することに至った。加えて、押出内でP Eが融解する前に、流動パラフィン（L P）などの可塑剤の膨潤が、P E自身の均一分散（例えば、未溶融物またはゲルの発生なし）にとって、最も重要である。P Pの過剰な溶融物が、L Pと混合し、可塑剤の粘度または不均一性を増すことで、P Eの均一膨潤を阻害することが実験的に明らかになった。P E及びP P原料は、以上の観点から、上記方法（a）～（c）のいずれかにより押出機に投入されることが好ましい。

10

【0071】

投入方法（a）では、P PとP Eの押出機への投入タイミングは、同時、逐次、又は連続でよく、好ましくは二軸押出機への同時供給である。投入方法（b）及び（c）では、P PとP Eの押出機への投入タイミングは、同時である。

【0072】

投入方法（c）では、P PペレットとP Eパウダーのドライブレンドを複数回行って複数の樹脂原料を得てもよく、P PペレットとP Eパウダーのドライブレンドを1回行って得られたドライブレンド品を複数に分けて複数の樹脂原料を得てもよい。

20

【0073】

原料投入方法（a）～（c）の中でも、押出の安定性制御の観点から均一分散P EとP Pの分散状態を構築することで、サイクル試験後のセパレータ厚み保持率及び／又はセル容量保持率の観点から、（a）及び（b）がより好ましく、（b）が更に好ましい。

【0074】

また、可塑剤は、例えば、P E原料及び／又はP P原料と共に二軸押出機に供給することができる。P E原料及び／又はP P原料と共に可塑剤を二軸押出機に供給した後で、同一の又は異なるフィーダから、可塑剤を追加供給してもよい。この種の二軸押出機は、一般に、上流側に配される上段フィード口と、そのフィード口よりも下流側であって、溶融混練エリアの途中に配される中段フィード口とを有している。従って、二軸押出機の上段フィード口から混合スラリーを供給した後、二軸押出機先の中段フィード口から可塑剤を追加供給することもできる。これにより、二軸押出機から押出される樹脂組成物に占める流動パラフィン量比を所望の割合に調整し易くなり、また、樹脂組成物の温度を所望の範囲に調整し易くなる。勿論、中段フィード口から、第1成分又は第2成分を供給することもできる。

30

【0075】

混合スラリーは連続混合機を用いて調合しても良い。連続混合機の設定温度の下限は、P E原料及び可塑剤を最大限に膨潤させる観点から、好ましくは25℃以上、より好ましくは30℃以上である、また、その上限は、混合時に樹脂原料を溶融させるという観点から、好ましくは68℃以下、より好ましくは、67℃以下、66℃以下又は65℃以下である。

40

【0076】

連続混合機のせん断速度は、樹脂原料を均一に可塑剤と接触させ、分散体を得る観点から、100秒⁻¹～400,000秒⁻¹であり、好ましくは120秒⁻¹～398,000秒⁻¹、より好ましくは1,000秒⁻¹～100,000秒⁻¹である。

【0077】

連続混合機の滞留時間は、可塑剤中の樹脂原料の分散を確保する観点から、1.0秒～60秒であり、好ましくは2.0秒～58秒、より好ましくは2.0秒～56秒である。

【0078】

（溶融混練）

50

工程（１）では、樹脂原料、及び可塑剤を二軸押出機にて熔融混練し、樹脂組成物を製造する。第二の実施形態では、可塑剤に対する樹脂原料の膨潤の均一性が確保される限り、熔融混練に使用される装置の種類、時間等の条件は限定されない。なお、所望により、PE及びPP以外のPO樹脂、PO以外の樹脂原料、公知の添加剤、例えば、脱水縮合触媒、ステアリン酸カルシウム又はステアリン酸亜鉛等の金属石鹸類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、着色顔料等も二軸押出機に投入してよい。

【００７９】

（冷却固化、シート成形）

工程（１）では、熔融混練物をシート状に成形する。シート状成形体を製造する方法としては、例えば、熔融混練物を、Ｔダイ等を介してシート状に押出し、熱伝導体に接触させて樹脂成分の結晶化温度より十分に低い温度まで冷却して固化する方法が挙げられる。冷却固化に用いられる熱伝導体としては、金属、水、空気、可塑剤等が挙げられる。これらの中でも、熱伝導の効率が高いため、金属製のロールを用いることが好ましい。また、押出した混練物を金属製のロールに接触させるときに、少なくとも一對のロールで挟み込むことは、熱伝導の効率が更に高まると共に、シートが配向して膜強度が増し、シートの表面平滑性も向上する傾向にあるため、より好ましい。樹脂組成物をＴダイからシート状に押出すときのダイリップ間隔は $200\mu\text{m}$ 以上 $3,000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以上 $2,500\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。ダイリップ間隔が $200\mu\text{m}$ 以上であると、メヤニ等が低減され、スジ又は欠点などの膜品位への影響が少なく、その後の延伸工程において膜破断などのリスクを低減することができる。一方、ダイリップ間隔が $3,000\mu\text{m}$ 以下であると、冷却速度が速く冷却ムラを防げると共に、シートの厚み安定性を維持できる。また、押出されたシート状成形体を圧延してもよい。

【００８０】

〔延伸工程（２）〕

工程（２）では、工程（１）で得られたシート状成形体を２０倍以上２５０倍以下の面倍率で延伸する。面倍率が２０倍以上であると、得られる微多孔膜に十分な強度を付与できる傾向にあり、一方、面倍率が２５０倍以下であると、膜破断を防ぎ、高い生産性が得られる傾向にある。工程（２）は、多孔体形成工程（３）の前に行ってもよいし、工程（３）の後に多孔体に対して行ってもよい。さらに、工程（２）は、シート状成形体からの可塑剤の抽出の前後に行ってもよい。

【００８１】

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

【００８２】

本明細書では、同時二軸延伸とは、ＭＤ（微多孔膜連続成形の機械方向）の延伸とＴＤ（微多孔膜のＭＤを 90° の角度で横切る方向）の延伸が同時に施される延伸方法をいい、各方向の延伸倍率は異なってもよい。逐次二軸延伸とは、ＭＤ、及びＴＤの延伸が独立して施される延伸方法をいい、ＭＤ又はＴＤに延伸が為されているときは、他方向は非拘束状態又は定長に固定されている状態とする。

【００８３】

延伸倍率は、面倍率で２０倍以上２００倍以下の範囲内であることが好ましく、２５倍以上１７０倍以下の範囲であることがより好ましく、３０倍以上１５０倍以下が更に好ましい。各軸方向の延伸倍率は、ＭＤに２倍以上１５倍以下、ＴＤに２倍以上１５倍以下の範囲であることが好ましく、ＭＤに３倍以上１２倍以下、ＴＤに３倍以上１２倍以下の範囲であることがより好ましく、ＭＤに５倍以上１０倍以下、ＴＤに５倍以上１０倍以下の範

囲であることが更に好ましい。

【0084】

延伸温度は、PE/PP原料の溶融性及び製膜性の観点から、好ましくは90℃～150℃、より好ましくは100℃～140℃、更に好ましくは110℃～130℃である。

【0085】

〔微多孔膜形成工程（3）〕

工程（3）では、（1）で形成された樹脂組成物から、又は工程（2）で形成された延伸物から可塑剤を抽出し、微多孔膜を形成する。可塑剤の抽出方法としては、例えば、抽出溶剤に延伸物を浸漬して可塑剤を抽出して、乾燥させる方法が挙げられる。抽出方法は、バッチ式と連続式のいずれであってもよい。微多孔膜の収縮を抑えるために、浸漬、及び乾燥の一連の工程中にシート状成形体の端部を拘束することが好ましい。また、微多孔膜中の可塑剤残存量は、微多孔膜全体の質量に対して、1質量%未満にすることが好ましい。なお、工程（3）の後に、蒸留等の操作により可塑剤を回収して再利用してよい。

【0086】

抽出溶剤としては、PE及びPP樹脂に対して貧溶媒であり、可塑剤に対して良溶媒であり、かつ沸点がPE及びPP樹脂の融点より低いものを用いることが好ましい。このような抽出溶剤としては、例えば、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；塩化メチレン、1,1,1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ハイドロフルオロエーテル、ハイドロフルオロカーボン等の非塩素系ハロゲン化溶剤；エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類が挙げられる。なお、これらの抽出溶剤は、蒸留等の操作により回収して再利用してよい。

【0087】

〔熱処理工程（4）〕

工程（4）では、例えば、工程（3）で得られた微多孔膜の融点以下の温度で、その微多孔膜の熱処理を行った後、かかる微多孔膜を延伸し、熱処理された微多孔膜を製造する。

【0088】

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

【0089】

延伸操作は、微多孔膜の強度、及び気孔率を高めるという観点から、膜のMD、及び／又はTDに1.1倍以上であることが好ましく、より好ましくは1.2倍以上の延伸を行う。熱固定時の延伸倍率の上限値は、MD、TDともに、3.0倍以下であることが好ましく、2.5倍以下であることが好ましい。

【0090】

また、緩和操作は、膜のMD、及び／又はTDへの縮小操作のことである。緩和率とは、緩和操作後の膜の寸法を緩和操作前の膜の寸法で除した値のことである。なお、MDとTDの双方を緩和した場合は、MDの緩和率とTDの緩和率を乗じた値のことである。緩和率は、好ましくは0.99以下、より好ましくは0.95以下である。緩和率は膜品質の観点から0.5以上であることが好ましい。緩和操作は、MDとTDの両方向で又はMDとTDの片方だけで行ってよい。

【0091】

延伸又は緩和操作などを含む熱処理の温度は、PE及びPP樹脂の融点（以下、「 T_m 」ともいう。）の観点から、100℃～170℃の範囲内であることが好ましい。延伸、及び緩和操作の温度が上記範囲であると、熱収縮率の低減と気孔率とのバランスの観点から好ましい。熱処理温度の下限は、より好ましくは110℃以上、更に好ましくは115℃以上であり、その上限は、より好ましくは160℃以下、更に好ましくは150℃以下、

より更に好ましくは140℃以下である。

【0092】

〔巻取工程（5）〕

工程（5）では、熱処理工程（4）で熱処理された微多孔膜、又は第二の実施形態により製造された微多孔膜を、例えば巻取機によりロール状に巻き取ることができる。得られたロールは、微多孔膜を用いて蓄電デバイス用セパレータを製造するまで保管されることができる。

【0093】

〔その他の工程〕

得られた微多孔膜又はロールは、取り扱い性、及び保管安定性の観点から、スリッターにより切断されたりすることができる。また、微多孔膜に対して、界面活性剤等による親水化処理、電離性放射線等による架橋処理等の後処理を行ってもよい。工程（1）～（5）により得られた微多孔膜を、単層セパレータとして使用してよく、又は複数の微多孔膜を積層したり、微多孔膜と別の膜とを積層したり、微多孔膜に機能層を設けたり、微多孔膜にコーティングしたりすることができる。

【0094】

＜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（LIB）、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。また、上記で列挙された電池は、イオン伝導性、充放電特性などの観点から、電解液を含むことが好ましい。

【0095】

電池中の電解液は、水分を含んでよく、そして電池作製後の系内に含まれる水分は、電解液に含有される水分、又は電極若しくはセパレータ等の部材に含まれた持ち込み水分であってもよい。電解液は、非水系溶媒を含むことができる。本実施形態の非水系溶媒に含まれる溶媒として、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；非プロトン性溶媒等が挙げられる。中でも、非水系溶媒としては、非プロトン性溶媒が好ましい。

【0096】

非プロトン性溶媒としては、例えば、環状カーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ラクトン、硫黄原子を有する有機化合物、鎖状フッ素化カーボネート、環状エーテル、モノニトリル、アルコキシ基置換ニトリル、ジニトリル、環状ニトリル、短鎖脂肪酸エステル、鎖状エーテル、フッ素化エーテル、ケトン、上記非プロトン性溶媒のH原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した化合物等が挙げられる。

【0097】

環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、トランス-2,3-ブチレンカーボネート、シス-2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、トランス-2,3-ペンチレンカーボネート、シス-2,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、及びビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。

【0098】

フルオロエチレンカーボネートとしては、例えば、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、シス-4,5-ジ

10

20

30

40

50

フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、トランス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4, 5-トリフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4, 5, 5-テトラフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、及び4, 4, 5-トリフルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン等が挙げられる。

【0099】

ラクトンとしては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン、及び ϵ -カプロラクトン等が挙げられる。

【0100】

硫黄原子を有する有機化合物としては、例えば、エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ペンテンサルファイト、スルホラン、3-スルホレン、3-メチルスルホラン、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1-プロペン1, 3-スルトン、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、及びエチレングリコールサルファイト等が挙げられる。

【0101】

鎖状カーボネートとしては、例えば、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート等が挙げられる。

【0102】

環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、及び1, 3-ジオキサン等が挙げられる。

【0103】

モノニトリルとしては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、及びアクリロニトリル等が挙げられる。

【0104】

アルコキシ基置換ニトリルとしては、例えば、メトキシアセトニトリル及び3-メトキシプロピオニトリル等が挙げられる。

【0105】

ジニトリルとしては、例えば、マロノニトリル、スクシノニトリル、メチルスクシノニトリル、グルタロニトリル、2-メチルグルタロニトリル、アジポニトリル、1, 4-ジシアノヘプタン、1, 5-ジシアノペンタン、1, 6-ジシアノヘキサン、1, 7-ジシアノヘプタン、2, 6-ジシアノヘプタン、1, 8-ジシアノオクタン、2, 7-ジシアノオクタン、1, 9-ジシアノノナン、2, 8-ジシアノノナン、1, 10-ジシアノデカン、1, 6-ジシアノデカン、及び2, 4-ジメチルグルタロニトリル、エチレングリコールビス（プロピオニトリル）エーテル等が挙げられる。

【0106】

環状ニトリルとしては、例えば、ベンゾニトリル等が挙げられる。

【0107】

短鎖脂肪酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、イソ酪酸メチル、酪酸メチル、イソ吉草酸メチル、吉草酸メチル、ピバル酸メチル、ヒドロアンゲリカ酸メチル、カプロン酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、イソ酪酸エチル、酪酸エチル、イソ吉草酸エチル、吉草酸エチル、ピバル酸エチル、ヒドロアンゲリカ酸エチル、カプロン酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸プロピル、イソ酪酸プロピル、酪酸プロピル、イソ吉草酸プロピル、吉草酸プロピル、ピバル酸プロピル、ヒドロアンゲリカ酸プロピル、カプロン酸プロピル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸イソプロピル、イソ酪酸イソプロピル、酪酸イソプロピル、イソ吉草酸イソプロピル、吉草酸イソプロピル、ピバル酸イソプロピル、ヒドロアンゲリカ酸イソプロピル、カプロン酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸ブチル、酪酸ブチル、イソ吉草酸ブチル、吉草酸ブチル、ピバル酸ブチル、ヒドロアンゲリカ酸ブチル、カプロン酸ブチル、酢酸イソブチ

10

20

30

40

50

ル、プロピオン酸イソブチル、イソ酪酸イソブチル、酪酸イソブチル、イソ吉草酸イソブチル、吉草酸イソブチル、ピバル酸イソブチル、ヒドロアンゲリカ酸イソブチル、カプロン酸イソブチル、酢酸 *tert*-ブチル、プロピオン酸 *tert*-ブチル、イソ酪酸 *tert*-ブチル、酪酸 *tert*-ブチル、イソ吉草酸 *tert*-ブチル、吉草酸 *tert*-ブチル、ピバル酸 *tert*-ブチル、ヒドロアンゲリカ酸 *tert*-ブチル、及びカプロン酸 *tert*-ブチル等が挙げられる。

【0108】

鎖状エーテルとしては、例えば、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1, 3-ジオキソラン、ジグライム、トリグライム、及びテトラグライム等が挙げられる。

フッ素化エーテルとしては、例えば、一般式 $R_{fa}-OR_{bb}$ (式中、 R_{fa} は、フッ素原子を含有するアルキル基であり、かつ R_{bb} は、フッ素原子を含有してよい有機基である) で表される化合物等が挙げられる。

10

【0109】

ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン等が挙げられる。

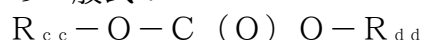
【0110】

上記非プロトン性溶媒のH原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した化合物としては、例えば、ハロゲン原子がフッ素である化合物等を挙げることができる。

【0111】

ここで、鎖状カーボネートのフッ素化物としては、例えば、メチルトリフルオロエチルカーボネート、トリフルオロジメチルカーボネート、トリフルオロジエチルカーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート、メチル2, 2-ジフルオロエチルカーボネート、メチル2, 2, 2-トリフルオロエチルカーボネート、メチル2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルカーボネートが挙げられる。上記のフッ素化鎖状カーボネートは、下記の一般式：

20



{式中、 R_{cc} 及び R_{dd} は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、及び式 CH_2R_{fe} (式中、 R_{fe} は、少なくとも1つのフッ素原子で水素原子が置換された炭素数1~3のアルキル基である) で表される基から成る群より選択される少なくとも一つであり、そして R_{cc} 及び/又は R_{dd} は、少なくとも1つのフッ素原子を含有する。}

30

で表すことができる。

【0112】

また、短鎖脂肪酸エステルのフッ素化物としては、例えば、酢酸2, 2-ジフルオロエチル、酢酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、酢酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルに代表されるフッ素化短鎖脂肪酸エステルが挙げられる。フッ素化短鎖脂肪酸エステルは、下記の一般式：



{式中、 R_{ff} は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、 C_3F_7 、 CF_3 、 CF_2H 、 CF_2R_{fh} 、 $CFHR_{fh}$ 、及び CH_2R_{fi} から成る群より選択される少なくとも一つであり、 R_{gg} は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、及び CH_2R_{fi} から成る群より選択される少なくとも一つであり、 R_{fh} は、少なくとも1つのフッ素原子で水素原子が置換されてよい炭素数1~3のアルキル基であり、 R_{fi} は、少なくとも1つのフッ素原子で水素原子が置換された炭素数1~3のアルキル基であり、そして R_{ff} 及び/又は R_{gg} は、少なくとも1つのフッ素原子を含有し、 R_{ff} が CF_2H である場合、 R_{gg} は CH_3 ではない} で表すことができる。

40

【0113】

<LIB>

LIBは、正極として、コバルト酸リチウム、リチウムコバルト複合酸化物等のリチウム

50

遷移金属酸化物、負極として、グラファイト、黒鉛等の炭素材料、又はケイ素含有材料、そして電解液としてLiPF₆等のリチウム塩を含む有機溶媒を使用した蓄電池である。LIBの充電・放電時に、イオン化したLiが電極間を往復する。また、電極間の接触を抑制しながら、イオン化したLiが電極間を比較的高速で移動する必要があるため、電極間にセパレータが配置される。第一の実施形態に係るセパレータ、又は第二の実施形態により製造されたセパレータを、負極と隙間なく密着させるという観点から、LIBの負極は、シリコン（ケイ素）含有負極であることが好ましい。

【0114】

上記で説明された条件値、物性値、特性値などについては、特に言及しない限り、以下の実施例の項目に記載の方法に従って測定されるものとする。セパレータが、1つの微多孔膜と、別の層とを含む場合、コーティング膜である場合、又は複数の微多孔膜を含む場合には、セパレータから1つの微多孔膜を取り外すか、又はセパレータからコーティング部を除去して、微多孔膜の特性を測定又は評価するものとする。

【実施例】

【0115】

以下、実施例、及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。ただし、本発明の要旨を超えない限り、本発明は以下の実施例のみに限定されない。実施例中の物性は、以下の方法により測定した。

【0116】

＜重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）＞
Waters社製ALC/GPC 150C型（商標）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。また、下記各ポリマーについて同様の条件でクロマトグラムを測定し、校正曲線に基づいて、下記方法により各ポリマーの重量平均分子量と数平均分子量を算出した。

カラム : 東ソー製 GMH₆-HT（商標）2本+GMH₆-HTL（商標）2本
移動相 : o-ジクロロベンゼン
検出器 : 示差屈折計
流速 : 1.0 ml/min
カラム温度 : 140℃
試料濃度 : 0.1 wt%

（ポリエチレン及びポリプロピレンの重量平均分子量と数平均分子量）

得られた校正曲線における各分子量成分に、0.43（ポリエチレンのQファクター／ポリスチレンのQファクター=17.7/41.3）又は0.64（ポリプロピレンのQファクター／ポリスチレンのQファクター=26.4/41.3）を乗じることにより、ポリエチレン換算又はポリプロピレン換算の分子量分布曲線を得て、重量平均分子量と数平均分子量を算出した。

【0117】

＜立体規則構造に関するmmmmペンタッド分率＞

ポリプロピレン成分中のアイソタチックペンタッド分率（mmmm）を、¹³C-NMRで測定されるメチル炭素領域の全吸収ピーク中の（mmmm）ピーク分率として求める。また、アイソタチックペンタッドを含むメチル基領域のシグナルの帰属は、A. Zambelli et al. (Macromolecules 8, 687 (1975)) に準拠する。具体的には、原料及び微多孔膜中の含有PPの立体規則構造に関するmmmmペンタッド分率を次のとおり測定する。

＜原料及び微多孔膜中の含有PPの立体規則構造に関するmmmmペンタッド分率＞

試料を10重量%（wt%）の濃度となるよう130℃以上でo-ジクロロベンゼン（dichlorobenzene）-d₄に溶解し、¹³C-NMR測定を行った。測定条件は以下のとおりである。

装置 : Bruker Avance NEO 600

パルスプログラム : zgpg30

パルス待ち時間：5 s e c

試料管直径：5 mm Φ

測定温度：130℃

^{13}C -NMRスペクトルにおいてmmmmペンタッドを21.8 ppmと帰属し、18 ppm～22 ppmのメチル領域のピークをmmmm、mmmr、rmmr、mmrr、rmrr、rmrm、mmrm、rrrr、rrrm、mrrmと帰属した。mmmmペンタッドの積分値を、これらピークの積分値の総和で除し、mmmmペンタッド分率を算出した。

なお、それぞれの立体構造のケミカルシフトについては、

mmmm 21.8 ppm、
mmmr 21.6 ppm、
rmmr 21.3 ppm、
mmrr 21.0 ppm、
mmrm+rmrr 20.8 ppm、
rmrm 20.6 ppm、
rrrr 20.3 ppm、
rrrm 20.2 ppm、
mrrm 19.9 ppm

10

である。

【0118】

20

＜膜厚(μm)＞

微小測厚器(東洋精機製 タイプKBM)を用いて、室温23℃、湿度40%の雰囲気下でセパレータ試料の厚みを測定した。端子径5 mm φの端子を用い、44 gfの荷重を印加して測定した。

【0119】

＜気孔率(%)＞

10 cm×10 cm角の試料を微多孔膜から切り取り、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×100

30

【0120】

＜透気度(秒/100 cm^3)＞

JIS P-8117に準拠し、東洋精器(株)製のガーレー式透気度計、G-B2(商標)を用いて温度23℃、湿度40%の雰囲気下でポリオレフィン微多孔膜の透気抵抗度を測定し透気度とした。

【0121】

＜結晶構造解析＞

セパレータ中またはセパレータに含まれる微多孔膜中に含まれるポリオレフィン(例えば、PE、PPなど)の結晶子サイズは、反射法X線回折または透過法広角X線散乱のどちらの測定法を用いてもよい。

【0122】

40

(透過法広角X線散乱測定)

セパレータ中またはセパレータに含まれる微多孔膜中に含まれるポリオレフィン(例えば、PE、PPなど)の結晶子サイズは、リガク社製透過型X線散乱装置NANOPIXを用いて行った。Cu-K α 線を試料に照射し、半導体検出器Hypix-6000により散乱を検出した。試料-検出器間距離は86 mm、出力は40 kV、30 mAの条件下で測定を行った。光学系はポイントフォーカスを採用し、スリット径は1st slit: $\phi=0.55$ mm, 2nd slit: open, Guard slit: $\phi=0.35$ mmの条件下で測定を行った。

【0123】

・透過法広角X線散乱測定における結晶子サイズ(nm)と結晶化度

50

透過法広角X線散乱測定の場合、2次元検出器で得られたX線散乱パターンにおいて、試料に照射されたX線が試料を直進、透過し、2次元検出器に到達した位置を中心としたとき、中心から同じ距離にある散乱強度は、同じ散乱角に対応する。そこで、測定されたX線散乱パターンに対して、各散乱角における強度平均を算出する（円環平均）ことで、散乱角 2θ に対する1次元散乱強度プロファイルを得ることができる。得られた1次元プロファイルの $2\theta = 10.0^\circ$ から $2\theta = 29.0^\circ$ までの範囲において、ポリエチレン斜方晶（110）面回折ピーク、斜方晶（200）面回折ピークとポリプロピレンの α 晶（110）面回折ピーク、 α 晶（040）面回折ピーク、 α 晶（130）面回折ピークおよびポリエチレンの非晶ピークの6つに分離する処理を行った。 $2\theta = 10.0^\circ$ から $2\theta = 29.0^\circ$ を直線で結ぶようにベースラインを引き、ポリエチレンの（110）面回折ピークおよび（200）面回折ピークは *voigt* 関数で近似し、ポリプロピレンの（110）、（040）、（130）面回折ピークおよびポリエチレンの非晶ピークは *gauss* 関数で近似した。なお、非晶ピークのピーク位置は、 $2\theta = 19.6^\circ$ 、半値全幅は 6.3° で固定し、結晶ピークのピーク位置と半値全幅は特に固定せずにピーク分離を行った。ピーク分離により算出されたポリエチレンの（110）面回折ピークおよびポリプロピレンの（110）面回折ピークの半値全幅より、シェラーの式（下式）に従って、結晶子サイズを算出した。なお、結晶化度は、分離した結晶と非晶ピークの和を、結晶ピークの面積が割算したパーセント値として得られることができる。

10

$$D = K \lambda / (\beta \cos \theta)$$

D：結晶子サイズ（nm）

K：0.9（定数）

λ ：X線の波長（nm）

β ： $(\beta_1^2 - \beta_2^2)^{0.5}$

β_1 ：ピーク分離の結果算出された（hkl）ピークの半値全幅（rad）

β_2 ：入射ビームの広がり半値全幅（rad）

θ ：ブラッグ角

【0124】

（反射法X線回折測定）

・反射法X線回折測定におけるポリオレフィン結晶子サイズ（nm）と結晶化度
リガク社製X線回折装置Ultima-IVを用いて、セパレータ中に含まれるポリオレフィン（例えば、PE、PPなど）のXRD測定を行った。Cu-K α 線を試料に入射し、リガク社製検出器D/tex Ultraにより回折光を検出した。試料-検出器間距離285mm、励起電圧40kV及び電流40mAの条件下でXRD測定を行った。光学系としては集中光学系を採用し、 $DS = 1/2^\circ$ 、 $SS =$ 解放及び縦スリット=10mmというスリット条件下で測定を行った。

30

【0125】

・反射法X線回折測定における解析

ポリエチレンの場合

得られたXRDプロファイルの $2\theta = 9.7^\circ$ から $2\theta = 29.0^\circ$ までの範囲を斜方晶（110）面回折ピークと斜方晶（200）面回折ピークと非晶ピークの3つに分離し、（110）面回折ピークの半値全幅より、シェラーの式（下式）に従って、結晶子サイズを算出した。（110）面回折ピークと（200）面回折ピークは *voigt* 関数で近似し、非晶ピークは *gauss* 関数で近似した。なお、非晶ピークのピーク位置は、 $2\theta = 19.6^\circ$ 、半値全幅は 6.3° で固定し、結晶ピークのピーク位置と半値全幅は特に固定せずにピーク分離を行った。ピーク分離により算出された（110）面回折ピークの半値全幅より、シェラーの式（下式）に従って、結晶子サイズを算出した。なお、結晶化度は、分離した結晶と非晶ピークの和を、結晶ピークの面積が割算したパーセント値として得られることができる。

40

【0126】

ポリプロピレンの場合

50

得られたXRDプロファイルの $2\theta = 6^\circ$ から $2\theta = 31^\circ$ までの範囲で、結晶由来の回折ピークを α 晶（単車晶）の (110) 、 (040) 、 (130) 、 (111) および $(13-1)/ (041)$ 面の5つに分離し、非晶由来の回折ピークを2つに分離した。分離した結晶および非晶由来の回折ピークはgauss関数で近似した。なお、2つの非晶ピークはそれぞれ、次のように固定しピーク分離を行った。非晶ピーク1は $2\theta = 14.9^\circ$ 、半値全幅 4.7° で固定し、非晶ピーク2は $2\theta = 19.18^\circ$ 、半値全幅 7.0° で固定した。ピーク分離により得られた (110) 面回折ピークの半値全幅より、シェラーの式（下式）に従って、結晶子サイズを算出した。結晶化度は、分離した結晶と非晶ピークの和を、結晶ピークの面積を割算したパーセント値として得ることができる。

10

$$D(110) = K\lambda / (\beta \cos \theta)$$

$D(110)$: 結晶子サイズ (nm)

K : 0.9 (定数)

λ : X線の波長 (nm)

$$\beta : (\beta_1^2 + \beta_2^2)^{0.5}$$

β_1 : ピーク分離の結果算出された (hkl) ピークの半値全幅 (rad)

β_2 : 入射ビームの広がり半値全幅 (rad)

θ : ブラッグ角

【0127】

<セパレータ中の未溶融物量 (個/1000m²)>

セパレータ中の未溶融物量は、実施例と比較例の製膜工程を経て得られたセパレータを透過型光学顕微鏡で観察したときに、縦100 μ m×横100 μ m以上の面積を有し、かつ光が透過しない領域によって定量化される。透過型光学顕微鏡による観察にて、セパレータ面積1000m²当たりの樹脂凝集物の個数を測定した。

20

【0128】

<サイクル試験 (%) 試験方法1>

以下の手順a～cにより、正極、負極、及び非水電解液を調製した。

【0129】

a. 正極の作製

正極活物質としてニッケル、マンガン、コバルト複合酸化物(NMC) (Ni:Mn:Co=1:1:1 (元素比)、密度4.70g/cm³)を90.4質量%、導電助材としてグラファイト粉末(KS6) (密度2.26g/cm³、数平均粒子径6.5 μ m)を1.6質量%、及びアセチレンブラック粉末(AB) (密度1.95g/cm³、数平均粒子径48nm)を3.8質量%、並びにバインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF) (密度1.75g/cm³)を4.2質量%の比率で混合し、これらをN-メチルピロリドン(NMP)中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを、正極集電体となる厚さ20 μ mのアルミニウム箔の片面にダイコーターを用いて塗布し、130℃において3分間乾燥した後、ロールプレス機を用いて圧縮成形することにより、正極を作製した。このときの正極活物質塗布量は109g/m²であった。

30

【0130】

b. 負極の作製

非特許文献3に記載の方法に従って、シリコンを40%含有するグラフェン負極を調製し、負極集電体となる厚さ12 μ mの銅箔に3.6 μ m厚で担持して、負極を作製した。

40

【0131】

c. 非水電解液の調製

エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート=1:2 (体積比)の混合溶媒に、溶質としてLiPF₆を濃度1.0mol/Lとなるように溶解させることにより、非水電解液を調製した。

【0132】

d. 電池作製

上記項目<膜厚(μ m)>に記載の方法に従って、セパレータとして使用される微多孔膜

50

の厚みを測定した。上記 a～c で得られた正極、負極、及び非水電解液、並びにセパレータ（実施例のセパレータ又は比較例のセパレータ）を使用して、電流値 1 A（0.3 C）、終止電池電圧 4.2 V の条件で 3 時間定電流定電圧（CCCV）充電したサイズ 100 mm×60 mm、容量 3 Ah のラミネート型二次電池を作製した。

【0133】

e. サイクル試験、厚み保持率（%）と容量保持率（%）

（e1）前処理

上記 d. で作製された電池を、1/3 C の電流値で電圧 4.2 V まで定電流充電した後、4.2 V の定電圧充電を 8 時間行い、その後 1/3 C の電流で 3.0 V の終止電圧まで放電を行った。次に、1 C の電流値で電圧 4.2 V まで定電流充電した後、4.2 V の定電圧充電を 3 時間行い、更に 1 C の電流で 3.0 V の終止電圧まで放電を行った。最後に 1 C の電流値で 4.2 V まで定電流充電をした後、4.2 V の定電圧充電を 3 時間行った。なお、1 C とは電池の基準容量を 1 時間で放電する電流値を表す。

【0134】

（e2）サイクル試験

上記（e1）前処理を行った電池を、温度 25℃ の条件下で、放電電流 1 C で放電終止電圧 3 V まで放電を行った後、充電電流 1 C で充電終止電圧 4.2 V まで充電を行った。これを 1 サイクルとして充放電を繰り返した。そして、初期容量（第 1 回目のサイクルにおける容量）に対する 1000 サイクル後の容量保持率を下記式により % 値で算出した。

評価結果（%）＝100×（1000 サイクル後の保持容量／初期容量）

【0135】

また、100 サイクル後の電池からセパレータを取り出して、上記項目＜膜厚（μm）＞に記載の方法に従って、その厚みを測定した。100 サイクル後のセパレータの厚み保持率を下記式により % 値で算出した。

評価結果（%）＝100×（100 サイクル後のセパレータ厚み／上記 d. で測定したセパレータ厚み）

なお、取り出したセパレータを任意の 10 箇所での厚みを測定して、平均値を用いた。

【0136】

＜サイクル試験（%） 試験方法 2＞

（電池の作製）

a. 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（NMP）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、厚さ 15 μm のアルミニウム箔の両面に、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、塗布量を片面当たり 175 g/m² とした。更に正極合剤部分の密度が 2.8 g/cm³ となるようにロールプレスで圧延し、その後、塗布部が 30 mm×50 mm で、かつアルミニウム箔露出部を含むように裁断し、正極を得た。

【0137】

b. 負極の作製

負極活物質として人造黒鉛／シリコン粒子（Elkem 製、Silgrain e-Si408）＝1：1（質量比）と、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とを、負極活物質：スチレンブタジエンゴム：カルボキシメチルセルロース＝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、厚さ 10 μm の銅箔の両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、塗布量を片面当たり 86 g/m² とした。更に負極合剤部分の密度が 1.45 g/cm³ となるようにロールプレスで圧延し、その後、塗布部が 32 mm×52 mm で、かつ銅箔露出部を含むように裁断し、負極を得た。

【0138】

c. 非水系電解液の調製

エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート＝1：2（体積比）の混合溶媒に、溶質としてLiPF₆を濃度1.0mol/Lとなるように溶解させ、更にビニレンカーボネートを1.0重量%となるように添加し、非水系電解液を調製した。

【0139】

d. 電池組立

正極と負極の活物質面が対向するように、かつ正極と負極との間に介在するように、幅55mmの長尺のセパレータをつづら折りしながら、両面負極15枚、両面正極14枚からなる積層体とした。この積層体の14枚の正極アルミニウム箔の露出部に、シーラント付きのアルミニウム製リード片を溶接し、15枚の負極銅箔の露出部に、シーラント付きのニッケル製リード片を溶接した後、アルミニウムラミネート外装体内に挿入し、正・負極リード片が露出する辺とその他2辺との計3辺をラミネートシールした。次に上記非水系電解液を外装体内に注入し、その後開口部を封止して、28対向のラミネート型電池を作製した。得られた電池を室温にて1日放置した後、25℃雰囲気下、330mA（0.3C）の定電流で電池電圧4.2Vまで充電し、到達後4.2Vを保持するように定電圧充電を行うという方法で、合計8時間、電池作製後の最初の充電を行った。続いて、330mA（0.3C）の電流値で電池電圧3.0Vまで電池を放電した。

【0140】

(サイクル特性評価)

上記「d. 電池組立」で得られた電池の充放電は、25℃雰囲気下で1000サイクル実施した。充電については、1A（1.0C）の定電流で電池電圧4.2Vまで充電し、到達後4.2Vを保持するように定電圧充電を行うという方法で、合計3時間電池を充電した。放電については、1A（1.0C）の電流値で電池電圧3.0Vまで電池を放電した。1000サイクル目の放電容量と1サイクル目の放電容量から、容量維持率を算出した。容量維持率が高い場合、良好なサイクル特性を有するものと評価した。

評価結果(%)＝100×(1000サイクル後の保持容量／初期容量)

【0141】

また、100サイクル後の電池からセパレータを取り出して、上記項目＜膜厚(μm)＞に記載の方法に従って、その厚みを測定した。100サイクル後のセパレータの厚み保持率を下記式により%値で算出した。

評価結果(%)＝100×(100サイクル後のセパレータ厚み／上記d.で測定したセパレータ厚み)

なお、取り出したセパレータを任意の10箇所での厚みを測定して、平均値を用いた。

【0142】

＜ポリエチレン(PE)原料＞

表1に示されるポリエチレン(PE)を用意した。

【0143】

＜使用ポリプロピレン(PP)原料＞

表2又は表3に示されるポリプロピレン(PP)を用意した。

【0144】

[実施例1]

PE1パウダーと、PP1ペレットとを、表4に記載の質量比にて、投入方式(a)に従って、ダイリップ間隔1500μmのマニホールド(Tダイ)を備える二軸押出機に供給し、溶融混合した。溶融混合中、流動パラフィン(37.78℃における動粘度7.59×10⁻⁵m²/s)をインジェクションノズルで二軸押出機へ供給し、更に混練を行って、樹脂組成物を押出した。このとき、二軸押出機から押出される樹脂組成物に占める流動パラフィン量比が質量70%、樹脂組成物の温度が220℃となるように、押出中段部(二軸押出機の中段フィード口)から流動パラフィンを更に注入した。続いて、押出された樹脂組成物を、表面温度25℃に制御された冷却ロール上に押出し、キャストすることによ

り、シート状成形体を得た。

【0145】

次に、シート状成形体を同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行って延伸物を得た。延伸条件は、表4に記載のとおりであり、延伸面倍率5.5倍であり、延伸温度、加熱風量等を適宜調整することによって、気孔率、透気度、厚み等を調整した。なお、二軸延伸温度は126℃に設定した。

【0146】

次に、延伸物をジクロロメタンに浸漬して、延伸物から流動パラフィンを抽出して、微多孔膜を形成した。

【0147】

次に、微多孔膜の熱固定を行なうべくTDテンターに導き、129℃で熱固定(HS)を行い、TD延伸倍率2.0倍で延伸し、その後、TD方向に緩和率が0.9倍の操作を行った(すなわち、熱固定を行う前に対して、TD方向を2.0倍延伸した後に、1.8倍まで緩和操作を行った)。熱処理された微多孔膜の上記評価を行った。その後、微多孔膜をセパレータとして用いて、上記のセパレータ評価及び電池評価を行った。評価結果を表4に示す。

【0148】

[実施例2～20、及び比較例1～3]

表4～6に示すとおりに原料組成、原料投入方式、又は延伸工程の延伸倍率を変更したこと以外は、実施例1と同様の手法により微多孔膜を作製し、評価した。得られた微多孔膜、セパレータ及び電池の評価結果を表4～6に示す。

【0149】

【表1】

ポリエチレン		PE1	PE2	PE3	PE4
重量平均分子量	M _w	1,000,000	150,000	10,300,000	75,000
分子量分布	M _w /M _n	8.2	8.2	13	2.8
形状		パウダー	パウダー	パウダー	パウダー
大きさ/μm	N _{d50}	120	135	110	120
	N _{d80} /N _{d20}	1.2	3.7	2.5	2.7
	V _{d50}	135	165	155	180
	V _{d80} /V _{d20}	1.3	3.1	2.1	2.3

【0150】

【表2】

ポリプロピレン		PP1	PP2	PP3	PP4	PP5	PP6
重量平均分子量	M _w	830,000	1,100,000	310,000	1,800,000	200,000	2,200,000
分子量分布	M _w /M _n	4.5	10	5.5	5.7	2.8	13.5
mmmm割合	mol%	99.3	96	90	97	99.9	84
形状		ペレット	ペレット	ペレット	ペレット	ペレット	ペレット
大きさ/mm	1辺の最大長さ	5	6	2	3	5	4
	1辺の最小長さ	4	2	1.2	2	3	3

【0151】

10

20

30

40

50

【表 3】

ポリプロピレン		PP7
重量平均分子量	Mw	820,000
分子量分布	Mw／Mn	4.5
mmmm割合	mol%	99.2
形状		パウダー
大きさ／μm	N d ₅₀	165
	N d ₈₀ ／N d ₂₀	1.3
	V d ₅₀	190
	V d ₈₀ ／V d ₂₀	1.2

10

【 0 1 5 2 】

20

30

40

50

【表4】

実施例														
シート成型工程	原料	P E	形状	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
			種類	パウダー PE1	パウダー PE1	パウダー PE1	パウダー PE1	パウダー PE1	パウダー PE1	パウダー PE1	パウダー PE1	パウダー PE1	パウダー PE1	
	質量割合/質量%	形状	ペレット	ペレット	ペレット	ペレット	ペレット	ペレット	ペレット	ペレット	ペレット	ペレット	ペレット	
		5	5	2	38	5	5	5	5	5	5	5	5	
		種類	PP1	PP1	PP1	PP1	PP2	PP3	PP4	PP1	PP1	PP1	PP1	
延伸工程	原料投入方式	延伸倍率	MD/倍	(a)	(b)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	
			7	7	7	7	7	7	7	7	7	10	6	
			TD/倍	7	7	7	7	7	7	7	7	7	10	6
多孔体形成工程	ジクロロメタン													
	延伸—緩和倍率													
熱処理工程	基本物性	処理温度	延伸—緩和倍率	2.0—1.8	2.0—1.8	2.0—1.8	2.0—1.8	2.0—1.8	2.0—1.8	2.0—1.8	2.0—1.8	2.0—1.8	2.0—1.8	
			膜厚	129	128	128	129	127	127	127	128	129	118	131
			気孔率	12	12.2	11.2	9.4	10	10	10	10.2	10.7	10	10.2
			%	50	49	35	33	48	47	47	42	48	50	51
			透気度	150	150	153	98	110	117	131	157	157	157	157
	結晶構造	X R D 法 測定結果	P E 結晶子サイズ	21	20	28	26	27	31	32	26	16	38	
			P E 結晶化度	90	91	90	92	93	94	89	93	93	99.7	81
			P P 結晶子サイズ	25	29	31	35	28	21	24	29	29	11	12
			P E 結晶子サイズ	24	23	30	27	29	31	33	27	17	38	38
			P E 結晶化度	70	71	70	72	75	73	70	68	73	70	70
セパレータの評価	試験方法 1	P P 結晶子サイズ	29	33	35	39	33	29	31	32	15	17		
		100サイクル後の厚み保持率	98	98	97	97	95	94	94	93	91	92	92	
		1000サイクル時の容量保持率	95	94	93	92	89	88	89	87	82	84	84	
		100サイクル後の厚み保持率	98	97	97	95	96	93	91	91	84	85	85	
		1000サイクル時の容量保持率	93	93	90	90	81	82	80	81	73	76	76	
電池評価	試験方法 2	未溶黏物欠点	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	5	
		個/1000m ²												

【0153】

10

20

30

40

50

【表5】

シート成型工程		原料	P E	形状		実施例																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
				種類	形状	11	パウダー	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	パウダー	PE1	

【表 6】

シート成型工程	原料	PE	PP	原料投入方式	形状 種類	比較例 1	比較例 2	比較例 3
						パウダー	パウダー	パウダー
						PE1	PE1	PE1
						パウダー	パウダー	パウダー
延伸工程	延伸倍率	MD/倍	TD/倍	原料投入方式	形状 種類	5	5	5
						PP7	PP7	PP7
						(a)	(b)	(c)
						7	7	7
多孔体形成工程	可塑性抽出溶剤種類	延伸-緩和倍率	処理温度	膜厚	気孔率	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン
						2.0-1.8	2.0-1.8	2.0-1.8
						129	129	129
						12	12.2	10
微多孔膜	基本物性	XRD法 測定結果	PE結晶子サイズ	PE結晶化度	PP結晶子サイズ	%	51	55
						sec	88	98
						nm	45	46
						%	61	66
	結晶構造	WAXS法 測定結果	PE結晶子サイズ	PE結晶化度	PP結晶子サイズ	nm	75	73
						nm	46	46
						%	51	54
						nm	80	79
	セパレータの評価	試験方法 1	100サイクル後の厚み保持率	1000サイクル時の容量保持率	1000サイクル後の厚み保持率	%	50	48
						%	2	3
						%	48	43
						%	3	2
電池評価	セパレータ製造評価	試験方法 2	100サイクル後の厚み保持率	1000サイクル時の容量保持率	1000サイクル後の厚み保持率	個/1000m ²	688	778
						354		

【0155】

(表 4～6 の略号の説明)

原料投入方式 (a) : PE 及び PP を個別のフィーダから押出機へ投入する。

原料投入方式 (b) : PE と PP のドライブレンドを一つのフィーダから押出機へ投入する。

原料投入方式 (c) PE と PP のドライブレンドにより複数の樹脂原料を得て、得られた複数の樹脂原料を個別のフィーダから押出機へ投入する。

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 0 1 M 50/406 (2021.01)</i>	C 0 8 J 9/00	A C E S
	H 0 1 M 50/406	

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