

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6936398号  
(P6936398)

(45) 発行日 令和3年9月15日 (2021.9.15)

(24) 登録日 令和3年8月30日 (2021.8.30)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 50/417 (2021.01)	HO 1 M 50/417
HO 1 M 50/449 (2021.01)	HO 1 M 50/449
HO 1 M 50/489 (2021.01)	HO 1 M 50/489
HO 1 M 50/414 (2021.01)	HO 1 M 50/414
HO 1 G 11/06 (2013.01)	HO 1 G 11/06

請求項の数 15 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-530545 (P2020-530545)	(73) 特許権者	000000033
(86) (22) 出願日	令和2年3月17日 (2020.3.17)		旭化成株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2020/011849		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(87) 国際公開番号	W02020/196120	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	令和2年10月1日 (2020.10.1)		弁理士 青木 篤
審査請求日	令和2年8月19日 (2020.8.19)	(74) 代理人	100123582
(31) 優先権主張番号	特願2019-60924 (P2019-60924)		弁理士 三橋 真二
(32) 優先日	平成31年3月27日 (2019.3.27)	(74) 代理人	100108903
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 中村 和広
早期審査対象出願		(74) 代理人	100142387
			弁理士 齋藤 都子
		(74) 代理人	100135895
			弁理士 三間 俊介
		(74) 代理人	100191444
			弁理士 明石 尚久

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】

ポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を有する、蓄電デバイス用セパレータであって、

温度 230 で測定した際の前記微多孔膜の溶融張力が、17 mN 以上 30 mN 以下であり、

荷重 2.16 kg、温度 230 で測定した際の前記微多孔膜のメルトフローレイト (MFR) が、0.9 g / 10 min 以下であり、

前記ポリオレフィンはポリプロピレンであり、上記ポリプロピレンの重量平均分子量 (Mw) が 74 万以上である、蓄電デバイス用セパレータ。

10

【請求項 2】

上記ポリプロピレンの重量平均分子量 (Mw) が 74 万以上 96 万以下である、請求項 1 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 3】

前記ポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を、広角 X 線散乱で測定した際に得られる、(110) 結晶ピークの面積比 (MD / TD) が、1.3 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 4】

荷重 2.16 kg、温度 230 で測定した際の前記ポリプロピレンの MFR が、0.3 ~ 0.9 g / 10 min である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用

20

セパレータ。

【請求項 5】

$^{13}\text{C}$ -NMR（核磁気共鳴法）で測定した前記ポリプロピレンのペンタッド分率が、95.0%以上である、請求項 4 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 6】

$^{13}\text{C}$ -NMR（核磁気共鳴法）で測定した前記ポリプロピレンのペンタッド分率が、95.0%以上であり、前記微多孔膜の溶融張力が、20 mN 以上 30 mN 以下である、請求項 4 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 7】

$^{13}\text{C}$ -NMR（核磁気共鳴法）で測定した前記ポリプロピレンのペンタッド分率が、95.0%以上であり、前記ポリプロピレンの重量平均分子量（ $M_w$ ）を数平均分子量（ $M_n$ ）で除した値（ $M_w / M_n$ ）が、7 以下である、請求項 4 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

10

【請求項 8】

$^{13}\text{C}$ -NMR（核磁気共鳴法）で測定した前記ポリプロピレンのペンタッド分率が、95.0%以上であり、前記微多孔膜の溶融張力が、20 mN 以上 30 mN 以下であり、前記ポリプロピレンの重量平均分子量（ $M_w$ ）を数平均分子量（ $M_n$ ）で除した値（ $M_w / M_n$ ）が、7 以下である、請求項 4 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 9】

前記ポリプロピレンのペンタッド分率が、97.0%以上である、請求項 5 ~ 8 のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

20

【請求項 10】

前記微多孔膜はエラストマーを更に含有し、荷重 2.16 kg、温度 230 で測定した際の前記ポリプロピレンの MFR が、0.6 g / 10 min 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 11】

前記エラストマーは、プロピレン構造を繰り返し単位として含む、請求項 10 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 12】

$^{13}\text{C}$ -NMR（核磁気共鳴法）で測定した前記ポリプロピレンのペンタッド分率が、95.0%以上である、請求項 10 又は 11 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

30

【請求項 13】

前記蓄電デバイス用セパレータは、前記微多孔膜と、ポリエチレンを主成分とする微多孔膜との多層構造を有する、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項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は、前記多層構造の厚みが 18  $\mu\text{m}$  以下であり、前記厚みを 14  $\mu\text{m}$  に換算した際の透気度が 300 秒 / 100 cc · 14  $\mu\text{m}$  以下であり、突刺強度が 300 gf / 14  $\mu\text{m}$  以上である、請求項 13 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

40

【請求項 15】

正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に積層された、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータとを有する、蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイス用セパレータ等に関する。

【背景技術】

【0002】

微多孔膜、特にポリオレフィン系微多孔膜は、精密濾過膜、電池用セパレータ、コンデ

50

ンサー用セパレータ、燃料電池用材料等の多くの技術分野で使用されており、特にリチウムイオン電池に代表される２次電池用セパレータとして使用されている。リチウムイオン電池は、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータ等の小型電子機器用途のほか、ハイブリッド自動車、及びプラグインハイブリッド自動車を含む電気自動車等、様々な用途への応用が研究されている。

#### 【０００３】

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

#### 【０００４】

特許文献１は、特定のメルトフローレイト（ＭＦＲ）、ＧＰＣによる分子量分布（ $M_w/M_n$ ）等を有し、長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂（ $X$ ）５～３０重量％と、特定のＭＦＲを有し且つポリプロピレン樹脂（ $X$ ）を除くポリプロピレン樹脂（ $Y$ ）９５～７０重量％を含む、微多孔性フィルム用ポリプロピレン樹脂組成物を記載している。

#### 【０００５】

特許文献２は、（ $a$ ） $6.0 \times 10^5$ 以上の $M_w$ を有する４０．０～８５．０重量％のアイソタクチックポリプロピレンを含有する第一の層と、（ $b$ ）ポリオレフィンを含有する第二の層と、（ $c$ ） $6.0 \times 10^5$ 以上の $M_w$ を有する４０．０～８５．０重量％のアイソタクチックポリプロピレンを含有する第三の層とを有する、微多孔膜を記載している。

#### 【０００６】

特許文献３は、融点 $T_{m A}$ を有する第１の樹脂組成物を含む第１の微多孔性フィルムと、前記融点 $T_{m A}$ よりも低い融点 $T_{m B}$ を有する第２の樹脂組成物を含む第２の微多孔性フィルムと、を備え、伸長粘度が、 $18000 \sim 40000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、せん断粘度が、 $5000 \sim 10000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である、積層微多孔性フィルムを記載している。

#### 【０００７】

特許文献４は、分子量が５万以下の成分量が２５～６０重量％、分子量が７０万以上の成分量が１９～３０重量％、重量平均分子量が３５万～５０万、かつ溶融張力が１．１～３．２ $\text{g}$ であるプロピレン系樹脂からなる、プロピレン系樹脂微孔フィルムを記載している。

#### 【０００８】

特許文献５は、極限粘度 $[\eta]$ が $1 \text{ dl/g}$ 以上 $7 \text{ dl/g}$ 未満であり、メソペンタッド分率が９４～９９．５％の範囲であり、昇温時の１００℃までの溶出積分量が１０％以下であり、融点が１５３～１６７℃であり、溶出温度－溶出量曲線において、最大ピークのピークトップ温度が１０５～１３０℃に存在し、該ピークの半値幅が７．０℃以下である、プロピレン単独重合体を必須成分とする、微多孔膜形成用ポリプロピレン樹脂組成物を記載している。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【０００９】

【特許文献１】特開２０１８－０３０９９２号公報

【特許文献２】特表２０１３－５１７１５２号公報

【特許文献３】特開２０１６－０２２６７６号公報

【特許文献４】特開２０１２－０９２２８６号公報

【特許文献５】国際公開第２０１０／０７９７８４号

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【００１０】

微多孔膜を構成するポリオレフィンとして、分子量の高いポリオレフィンを使用することで、高強度の微多孔膜を提供できることが知られている。しかしながら、高分子量のポ

10

20

30

40

50

リオレフィンを用いると、熔融時の粘度が高くなるため、薄膜化が困難である。一方、熔融時の粘度を低くする（MFRを高くする）と、強度が低くなる傾向がある。例えば、上記に挙げた特許文献１～５は、熔融張力が高すぎるために薄膜化を達成することができていないか、もしくは熔融張力が十分低くてもMFRが高すぎて強度が低くなり、高強度かつ薄膜のセパレータを作製することができなかった。

【００１１】

したがって、本発明は、高強度であり、かつ薄膜化の可能な蓄電デバイス用セパレータを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本願発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、特定の熔融張力及びメルトフローレイト（MFR）を有するポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を使用することにより上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

本発明の実施形態の例を以下の項目〔１〕～〔１３〕に列記する。

〔１〕

ポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を有する、蓄電デバイス用セパレータであって、

温度２３０℃で測定した際の上記微多孔膜の熔融張力が、３０ｍＮ以下であり、

荷重２．１６ｋｇ、温度２３０℃で測定した際の上記微多孔膜のメルトフローレイト（MFR）が、０．９ｇ／１０ｍｉｎ以下である、蓄電デバイス用セパレータ。

〔２〕

上記ポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を、広角Ｘ線散乱で測定した際に得られる、（１１０）結晶ピークの面積比（MD/TD）が、１．３以上である、項目１に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔３〕

上記ポリオレフィンはポリプロピレンであり、荷重２．１６ｋｇ、温度２３０℃で測定した際の上記ポリプロピレンのMFRが、０．３～０．９ｇ／１０ｍｉｎである、項目１又は２に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔４〕

<sup>13</sup>C-NMR（核磁気共鳴法）で測定した上記ポリプロピレンのペンタッド分率が、９５．０％以上である、項目３に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔５〕

上記ポリプロピレンのペンタッド分率が、９７．０％以上である、項目４に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔６〕

上記微多孔膜の熔融張力が、２０ｍＮ以上３０ｍＮ以下である、項目１～５のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔７〕

上記ポリプロピレンの重量平均分子量（Mw）を数平均分子量（Mn）で除した値（Mw/Mn）が、７以下である、項目１～６のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔８〕

上記ポリオレフィンはポリプロピレンであり、上記微多孔膜はエラストマーを更に含有し、荷重２．１６ｋｇ、温度２３０℃で測定した際の上記ポリプロピレンのMFRが、０．６ｇ／１０ｍｉｎ以下である、項目１又は２に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔９〕

上記エラストマーは、プロピレン構造を繰り返し単位として含む、項目８に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔１０〕

<sup>13</sup>C-NMR（核磁気共鳴法）で測定した上記ポリプロピレンのペンタッド分率が、

10

20

30

40

50

95.0%以上である、項目8又は9に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[11]

上記蓄電デバイス用セパレータは、上記微多孔膜と、ポリエチレンを主成分とする微多孔膜との多層構造を有する、項目1～10のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[12]

上記蓄電デバイス用セパレータは、上記多層構造の厚みが18μm以下であり、上記厚みを14μmに換算した際の透気度が300秒/100cc・14μm以下であり、突刺強度が300gf/14μm以上である、項目11に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[13]

正極と、負極と、上記正極及び上記負極の間に積層された、項目1～12のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータとを有する、蓄電デバイス。

【発明の効果】

【0013】

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

【図面の簡単な説明】

【0014】

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

【発明を実施するための形態】

【0015】

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

【0016】

《蓄電デバイス用セパレータ》

微多孔膜

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、ポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を有する、蓄電デバイス用セパレータである。本実施形態において、微多孔膜とは、蓄電デバイス用セパレータを構成する一層の微多孔膜を指し、単層で用いても、二層以上を積層して多層で用いてもよい。本実施形態において、ポリオレフィンを主成分とする微多孔膜とは、当該微多孔膜の全質量を基準として、ポリオレフィンを50質量%以上含むことをいう。微多孔膜中のポリオレフィンの含有量の下限は、膜の濡れ性、薄膜化、及びシャットダウン特性等の観点から、好ましくは55質量%以上、より好ましくは60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、又は95質量%以上であってもよい。微多孔膜中のポリオレフィンの含有量の上限は、限定されないが、例えば60質量%以下、70質量%以下、80質量%以下、90質量%以下、又は95質量%以下、98質量%以下、又は99質量%以下であってもよく、100質量%であってもよい。

【0017】

ポリオレフィン

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

【0018】

ポリオレフィンとしては、具体的には、シャットダウン特性等の観点から、ポリエチレ

10

20

30

40

50

ン、ポリプロピレン、これらの共重合体、及びこれらの混合物が好ましい。ポリオレフィン、より好ましくはポリプロピレンである。

【0019】

ポリプロピレンの立体規則性としては、限定されないが、アタクチック、アイソタクチック、又はシンジオタクチックのホモポリマーであることができる。ポリプロピレンは、好ましくはアイソタクチック、又はシンジオタクチックの高結晶性ホモポリマーである。

【0020】

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

【0021】

ポリオレフィンの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、微多孔膜の強度等の観点から、好ましくは10,000~2,000,000であり、より好ましくは20,000~1,500,000であり、さらに好ましくは30,000~1,500,000、より更に好ましくは50,000~1,500,000、特に好ましくは70,000~1,500,000である。

【0022】

ポリオレフィンの重量平均分子量 ( $M_w$ ) を数平均分子量 ( $M_n$ ) で除した値 ( $M_w / M_n$ ) の上限値は、好ましくは7以下、例えば6.5以下、6以下、5.5以下、5以下であってよい。分子量分布の指標である  $M_w / M_n$  の値が小さいことにより、分子同士の絡み合いが少なくなるため、溶融張力が小さくなる効果がある。したがって、ポリオレフィンの  $M_w / M_n$  の値が7以下であることは、溶融張力を30mN以下に制御するために好ましい。また、 $M_w / M_n$  は、好ましくは1以上、例えば1.3以上、1.5以上、2.0以上、2.5以上であってよい。 $M_w / M_n$  が1以上であることにより、適度な分子の絡み合いが維持され、成膜時の安定性が良好となることがある。

【0023】

ポリオレフィンがポリプロピレンである場合、ポリプロピレンの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、微多孔膜の強度等の観点から、好ましくは10,000~2,000,000であり、より好ましくは20,000~1,500,000であり、さらに好ましくは30,000~1,500,000、より更に好ましくは50,000~1,500,000、特に好ましくは70,000~1,500,000である。

【0024】

ポリプロピレンの重量平均分子量 ( $M_w$ ) を数平均分子量 ( $M_n$ ) で除した値 ( $M_w / M_n$ ) の上限値は、好ましくは7以下、例えば6.5以下、6以下、5.5以下、5以下であってよい。分子量分布の指標である  $M_w / M_n$  の値が小さいと、溶融張力が小さくなる効果がある。したがって、ポリプロピレンの  $M_w / M_n$  の値が7以下であることは、溶融張力を30mN以下に制御するために好ましい。また、 $M_w / M_n$  は、好ましくは1以上、例えば1.3以上、1.5以上、2.0以上、2.5以上であってよい。 $M_w / M_n$  が1以上であることにより、適度な分子の絡み合いが維持され、成膜時の安定性が良好となることがある。なお、本実施形態のポリオレフィンの重量平均分子量、数平均分子量、 $M_w / M_n$  は、GPC (ゲルパーミッシュンクロマトグラフィ) 測定により得られるポリスチレン換算の分子量である。

【0025】

ポリオレフィンの密度は、好ましくは0.85 g/cm<sup>3</sup> 以上、例えば0.88 g/cm<sup>3</sup> 以上、0.89 g/cm<sup>3</sup> 以上、又は0.90 g/cm<sup>3</sup> 以上であってよい。ポリオレフィンの密度は、好ましくは1.1 g/cm<sup>3</sup> 以下、例えば1.0 g/cm<sup>3</sup> 以下、0

10

20

30

40

50

・  $0.98 \text{ g/cm}^3$  以下、 $0.97 \text{ g/cm}^3$  以下、 $0.96 \text{ g/cm}^3$  以下、 $0.95 \text{ g/cm}^3$  以下、 $0.94 \text{ g/cm}^3$  以下、 $0.93 \text{ g/cm}^3$  以下、又は  $0.92 \text{ g/cm}^3$  以下であってよい。ポリオレフィンの密度は、ポリオレフィンの結晶性に関連し、ポリオレフィンの密度が  $0.85 \text{ g/cm}^3$  以上であれば微多孔膜の生産性が向上し、特に乾式法において有利である。

#### 【0026】

##### 溶融張力

温度  $230^\circ\text{C}$  で測定した際の微多孔膜の溶融張力（単層の溶融張力）の上限値は、微多孔膜の成形性の観点から、 $30 \text{ mN}$  以下であり、例えば  $25 \text{ mN}$  以下である。微多孔膜の溶融張力（単層の溶融張力）の下限値は、限定されないが、微多孔膜の強度等の観点から、例えば  $10 \text{ mN}$  以上、 $15 \text{ mN}$  以上、又は  $20 \text{ mN}$  以上であってよい。

10

#### 【0027】

微多孔膜の溶融張力は、微多孔膜の強度等の観点から、一般的に高い方が好ましいと考えられている。しかしながら、本実施形態では、微多孔膜の溶融張力が  $30 \text{ mN}$  以下であっても、微多孔膜の強度を保持することができた。その理由としては、出願時において不明であり、理論に限定されないが、発明者らは、微多孔膜のメルトフローレート（MFR）を  $0.9 \text{ g/10 min}$  以下に制御していることと、膜内に応力集中の原因となる不均一な構造又は温度が生じて、溶融張力が  $30 \text{ mN}$  以下であることにより応力が低減されること等に起因すると推定している。また、微多孔膜の溶融張力が  $30 \text{ mN}$  以下であることにより、微多孔膜の成形性に優れ、特に薄膜の微多孔膜を成形する際の破膜を抑制することができる。この利点は、微多孔膜に強い延伸配向がかかる方法、特に乾式法で微多孔膜を製造する場合に顕著である。

20

#### 【0028】

ポリオレフィンがポリプロピレンである場合、温度  $230^\circ\text{C}$  で測定した際のポリプロピレンの溶融張力の上限値は、微多孔膜の成形性の観点から、 $30 \text{ mN}$  以下であり、例えば  $25 \text{ mN}$  以下である。ポリプロピレンの溶融張力の下限値は、限定されないが、微多孔膜の強度等の観点から、例えば  $10 \text{ mN}$  以上、 $15 \text{ mN}$  以上、又は  $20 \text{ mN}$  以上であってよい。

#### 【0029】

##### メルトフローレート（MFR）

荷重  $2.16 \text{ kg}$ 、温度  $230^\circ\text{C}$  で測定した際の微多孔膜のメルトフローレート（MFR）（単層のMFR）の上限値は、より高強度の微多孔膜を得る観点から、 $0.9 \text{ g/10 min}$  以下であり、例えば  $0.85 \text{ g/10 min}$  以下、 $0.7 \text{ g/10 min}$  以下、 $0.65 \text{ g/10 min}$  以下、又は  $0.5 \text{ g/10 min}$  以下であってよい。微多孔膜のMFR（単層のMFR）の下限値は、微多孔膜の成形性等の観点から、限定されないが、例えば  $0.2 \text{ g/10 min}$  以上、 $0.25 \text{ g/10 min}$  以上、 $0.3 \text{ g/10 min}$  以上、 $0.35 \text{ g/10 min}$  以上、 $0.38 \text{ g/10 min}$  以上、 $0.4 \text{ g/10 min}$  以上、 $0.45 \text{ g/10 min}$  以上、 $0.5 \text{ g/10 min}$  以上、 $0.55 \text{ g/10 min}$  以上、 $0.6 \text{ g/10 min}$  以上、 $0.65 \text{ g/10 min}$  以上、又は  $0.7 \text{ g/10 min}$  以上であってよい。

30

40

#### 【0030】

微多孔膜のMFRが  $0.9 \text{ g/10 min}$  以下であることは、微多孔膜に含まれるポリオレフィンの分子量がある程度高いことを意味する。ポリオレフィンの分子量が高いことにより、結晶質同士を結合するタイ分子が多くなるため、高強度の微多孔膜が得られる傾向にある。また、上記に説明したように、本実施形態では、微多孔膜の溶融張力が  $30 \text{ mN}$  以下であることにより、薄膜の微多孔膜の成形性に優れる。そのため、微多孔膜の溶融張力が  $30 \text{ mN}$  以下、かつMFRが  $0.9 \text{ g/10 min}$  以下であることにより、高強度かつ薄膜の蓄電デバイス用セパレータを得ることができるという利点につながる。微多孔膜のMFRが  $0.2 \text{ g/10 min}$  以上であることにより、微多孔膜の溶融張力が低くなり過ぎず、高強度かつ薄膜の微多孔膜がより得られ易い。

50

## 【0031】

ポリオレフィンがポリプロピレンである場合、高強度の微多孔膜を得る観点から、荷重  $2.16 \text{ kg}$ 、温度  $230^\circ\text{C}$  で測定した際のポリプロピレンの MFR は、 $0.3 \sim 0.9 \text{ g} / 10 \text{ min}$  であることが好ましい。ポリプロピレンの MFR の上限値は、より高強度の微多孔膜を得る観点から、例えば、 $0.85 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以下、 $0.7 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以下、 $0.65 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以下、 $0.6 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以下、 $0.55 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以下、又は  $0.5 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以下であってよい。ポリプロピレンの MFR の下限値は、限定されないが、微多孔膜の成形性等の観点から、例えば  $0.35 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以上、 $0.4 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以上、 $0.45 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以上、 $0.5 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以上、 $0.55 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以上、 $0.6 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以上、 $0.65 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以上、又は  $0.7 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以上であってよい。

10

## 【0032】

## 広角 X 線散乱

本実施形態における微多孔膜を、広角 X 線散乱で測定した際の、 $(110)$  結晶ピーク面積比 (MD / TD) の下限値は、好ましくは  $1.3$  以上であり、例えば、 $2$  以上、 $2.5$  以上、 $3$  以上、 $3.5$  以上、 $4$  以上、 $4.5$  以上、又は  $5$  以上であってよい。配向割合の比 (MD / TD) の上限値は、限定されないが、例えば  $12$  以下、 $10$  以下、 $8$  以下、 $6$  以下、 $5.5$  以下、 $5$  以下、 $4.5$  以下、又は  $4$  以下であってよい。なお、本願明細書において、「機械方向」(又は「MD」と略記する)とは、微多孔膜連続成形における機械方向を意味し、「幅方向」(又は「TD」と略記する)とは、MD を  $90^\circ$  の角度で横

20

## 【0033】

広角 X 線散乱による微多孔膜の  $(110)$  結晶ピーク面積比 (MD / TD) が  $1.3$  以上であることは、微多孔膜を構成するポリマー分子鎖が、MD 方向に強く配向していることを意味する。微多孔膜に強い MD 延伸がかかる方法、特に MD 延伸の乾式法で微多孔膜を製造する場合に、配向割合の比 (MD / TD) が  $1.3$  以上である傾向にある。本実施形態の高強度かつ薄膜である微多孔膜の利点は、限定されないが、MD 延伸の乾式法で微多孔膜を製造する場合に顕著であり、そのため、広角 X 線散乱による  $(110)$  結晶ピーク面積比 (MD / TD) が  $1.3$  以上であることが好ましい。

## 【0034】

## ペンタッド分率

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

30

## 【0035】

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

40

## 【0036】

## エラストマー

本実施形態において、ポリオレフィンを主成分とする微多孔膜は、ポリオレフィン以外に、エラストマーを更に含有してもよい。微多孔膜は、ポリオレフィンがポリプロピレンであり、かつ、ポリオレフィン以外に、エラストマーを更に含有してもよい。微多孔膜がエラストマーを含有することにより、強度、透気度のバランスを損なうことなく溶融張力を低減することができるため、高い溶融張力を有する低い MFR のポリオレフィンにおいても薄膜化することが可能となり、薄膜高強度なセパレータを得ることができる。

50



## 【0037】

微多孔膜が、ポリオレフィン以外のエラストマーを更に含有する場合、荷重2.16 kg、温度230 で測定した際のポリプロピレンのMFRの上限値は、微多孔膜の強度等の観点から、好ましくは0.6 g / 10 min以下であり、例えば0.5 g / 10 min以下、0.45 g / 10 min以下、0.4 g / 10 min以下、又は0.3 g / 10 min以下であってよい。微多孔膜がポリオレフィン以外のエラストマーを更に含有する場合、ポリプロピレンのMFRの下限値は、微多孔膜の成形性等の観点から、例えば0.1 g / 10 min以上、0.15 g / 10 min以上、0.2 g / 10 min以上、又は0.25 g / 10 min以上であってよい。

## 【0038】

エラストマーとしては、例えばエチレン / -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 / -オレフィン共重合体、1-ブテン / -オレフィン共重合体、スチレンとブタジエンと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とのブロック共重合体 (SIS) 及びその水添重合体 (SEPS) 等が挙げられる。エラストマーとしては、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もまた挙げられる。-オレフィンとしては、脂肪族系の-オレフィン、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、及び4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。エラストマーは、1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0039】

エラストマーとしては、繰り返し単位として、C2 ~ C10のアルキレン構造を含むエラストマーが好ましい。C2 ~ C10のアルキレン構造としては、エチレン構造、プロピレン構造、1-ブテン構造、ペンテン構造、ヘキセン構造、ヘプテン構造、オクテン構造、ノネン構造、及びデカン構造が挙げられる。

## 【0040】

エラストマーとしては、繰り返し単位としてプロピレン構造を含むエラストマーがより更に好ましい。

## 【0041】

微多孔膜が、ポリオレフィン以外のエラストマーを更に含有する場合、エラストマーの含有量は、微多孔膜の全質量を基準として、好ましくは0.1質量%以上20質量%以下、より好ましくは1質量%以上18質量%以下、更に好ましくは2質量%以上14質量%以下である。微多孔膜に含まれるポリオレフィン (A) とエラストマー (B) との質量比は、好ましくは  $(A) / (B) = 99.9 / 0.1 \sim 80 / 20$ 、より好ましくは  $99 / 1 \sim 82 / 18$ 、更に好ましくは  $98 / 2 \sim 86 / 14$  である。エラストマーの含有量が0.1質量%より多いことにより、薄膜な微多孔膜が得られる傾向にある。エラストマーの含有割合が20質量%以下であることにより、開孔性が向上し、透気度が低下して、低透気度と高強度等のバランスが改善する傾向にある。

## 【0042】

230 で測定した際のエラストマーのMFRの上限値は、微多孔膜の強度等の観点から、好ましくは15 g / 10 min以下であり、例えば10 g / 10 min以下、9 g / 10 min以下、8 g / 10 min以下、又は7.5 g / 10 min以下であってよい。エラストマーのMFRの下限値は、微多孔膜の成形性等の観点から、例えば0.1 g / 10 min以上、1 g / 10 min以上、3 g / 10 min以上、又は5 g / 10 min以上であってよい。

## 【0043】

エラストマーの融点の下限値は、限定されないが、微多孔膜の強度等の観点から、例えば40 以上、50 以上、60 以上、70 以上、80 以上、90 以上、又は100 以上であってよい。エラストマーの融点の上限値は、限定されないが、微多孔膜の成形性等の観点から、例えば180 以下、160 以下、140 以下、120 以下、又は100 以下であってよい。

## 【 0 0 4 4 】

## 多層構造

蓄電デバイス用セパレータは、上記で説明したポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を単層で有してもよいし、上記で説明したポリオレフィンを主成分とする微多孔膜と、ポリエチレンを主成分とする更なる微多孔膜とを積層させた多層構造を有していてもよい。該ポリエチレンを主成分とする更なる微多孔膜は、上記で説明した特定の溶融張力及びメルトフローレイト（MFR）等を有するポリエチレン微多孔膜であってもよく、これらの特性を有しないポリエチレン微多孔膜であってもよい。ポリエチレンは溶融シャットダウンに適した融点を有するため、シャットダウン特性の観点で、ポリエチレンを主成分とする更なる微多孔膜を含むことが好ましい。

10

## 【 0 0 4 5 】

多層構造は、本実施形態のポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を含む、二層以上の構造であることを意味し、三層以上の微多孔膜が積層された多層構造であることが好ましい。多層構造は、本実施形態のポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を少なくとも二層と、ポリエチレンを主成分とする更なる微多孔膜を少なくとも一層有することが更に好ましい。多層構造は、本実施形態のポリプロピレンを主成分とする微多孔膜（PP微多孔層）を少なくとも二層と、ポリエチレンを主成分とする更なる微多孔膜（PE微多孔層）を少なくとも一層有することがより更に好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

多層構造は、どのような順番に積層されていても本願発明の効果を発現することができるが、PP微多孔層／PE微多孔層／PP微多孔層の順に積層された三層構造であることが特に好ましい。PP微多孔層／PE微多孔層／PP微多孔層の三層構造を有することにより、PE微多孔層によるシャットダウン特性を備えつつ、PP微多孔層により機械的強度を維持することができる。該PP微多孔層は、上記で説明した特定の溶融張力及びメルトフローレイト（MFR）等を有する、本実施形態における微多孔膜である。一方、中間のPE微多孔層は、上記で説明した特定の溶融張力及びメルトフローレイト（MFR）等を有するポリエチレン微多孔膜であってもよく、これらの特性を有しないポリエチレン微多孔膜であってもよい。

20

## 【 0 0 4 7 】

多層構造は、PP微多孔層とPE微多孔層の両者を必ずしも含有する必要はなく、例えば、PP微多孔層（A）／PP微多孔層（B）／PP微多孔層（C）のようにPP微多孔層のみを積層した構造であってもよい。この場合、多層構造を構成する層（上記例では、（A）、（B）及び（C））のうち少なくともいずれか一層以上が、本実施形態のPP微多孔層であればよく、いずれか二層、又は三層が本実施形態のPP微多孔層であってもよい。

30

## 【 0 0 4 8 】

## &lt; 単層構造 &gt;

蓄電デバイスセパレータは、上記で説明したポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を単層で有してもよい。単層構造とすることにより、製造コストを削減することができる。また、本実施形態のポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を単層構造として用いることで、セパレータの更なる薄膜化が可能であり、かつ、高強度のセパレータを提供することができる。

40

## 【 0 0 4 9 】

## 厚み

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータに含まれる、本実施形態の多層構造中の微多孔膜の厚さ（多層構造中の単層での厚さ）の上限値は、蓄電デバイスの高エネルギー密度化等の観点から、好ましくは10 μm以下、例えば8 μm以下、7 μm以下、6 μm以下、5 μm以下、4.5 μm以下、又は4 μm以下であってもよい。本実施形態の多層構造中の微多孔膜の厚さ（多層構造中の単層での厚さ）の下限値は、強度等の観点から、好ましくは1 μm以上、例えば2 μm以上、3 μm以上、3.5 μm以上、4 μm以上、又は4.5 μ

50

m以上であってよい。

#### 【0050】

蓄電デバイス用セパレータが微多孔膜の多層構造を含む場合、多層構造全体の厚さの上限値は、蓄電デバイスの高エネルギー密度化等の観点から、好ましくは $18\mu\text{m}$ 以下、例えば $16\mu\text{m}$ 以下、 $15\mu\text{m}$ 以下、 $14\mu\text{m}$ 以下、 $13.5\mu\text{m}$ 以下、 $13\mu\text{m}$ 以下、 $12.5\mu\text{m}$ 以下、又は $12\mu\text{m}$ 以下であってよい。多層構造全体の厚さの下限値は、強度等の観点から、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、例えば $5\mu\text{m}$ 以上、 $6\mu\text{m}$ 以上、 $7\mu\text{m}$ 以上、 $8\mu\text{m}$ 以上、 $9\mu\text{m}$ 以上であってよい。

#### 【0051】

蓄電デバイス用セパレータが微多孔膜の単層構造で構成される場合、単層構造のセパレータの厚さの上限値は、蓄電デバイスの高エネルギー密度化等の観点から、好ましくは $16\mu\text{m}$ 以下、例えば $15\mu\text{m}$ 以下、 $14\mu\text{m}$ 以下、 $13\mu\text{m}$ 以下、 $12\mu\text{m}$ 以下、 $11\mu\text{m}$ 以下、 $10\mu\text{m}$ 以下、又は $9\mu\text{m}$ 以下であってよい。単層構造のセパレータの厚さの下限値は、ハンドリング性、強度等の観点から、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、例えば $4\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $6\mu\text{m}$ 以上、 $7\mu\text{m}$ 以上、 $8\mu\text{m}$ 以上であってよい。

#### 【0052】

透気度（透気抵抗度）

蓄電デバイス用セパレータが微多孔膜の多層構造を含む場合、多層構造の透気度の上限値は、多層構造の厚みを $14\mu\text{m}$ に換算した場合に、好ましくは $300\text{秒}/100\text{cc}\cdot 14\mu\text{m}$ 以下、例えば $290\text{秒}/100\text{cc}\cdot 14\mu\text{m}$ 以下、 $280\text{秒}/100\text{cc}\cdot 14\mu\text{m}$ 以下、 $270\text{秒}/100\text{cc}\cdot 14\mu\text{m}$ 以下、又は $260\text{秒}/100\text{cc}\cdot 14\mu\text{m}$ 以下であってよい。多層構造の透気度の下限値は、限定されないが、多層構造の厚みを $14\mu\text{m}$ に換算した場合に、例えば $200\text{秒}/100\text{cc}\cdot 14\mu\text{m}$ 以上、 $210\text{秒}/100\text{cc}\cdot 14\mu\text{m}$ 以上、又は $220\text{秒}/100\text{cc}\cdot 14\mu\text{m}$ 以上であってよい。

#### 【0053】

突刺強度

蓄電デバイス用セパレータが微多孔膜の多層構造を含む場合、多層構造の突刺強度の下限値は、多層構造全体の厚みを $14\mu\text{m}$ に換算した場合に、好ましくは $300\text{gf}/14\mu\text{m}$ 以上、例えば $310\text{gf}/14\mu\text{m}$ 以上、 $320\text{gf}/14\mu\text{m}$ 以上、 $330\text{gf}/14\mu\text{m}$ 以上、 $340\text{gf}/14\mu\text{m}$ 以上、 $350\text{gf}/14\mu\text{m}$ 以上、又は $360\text{gf}/14\mu\text{m}$ 以上であってよい。多層構造の突刺強度の上限値は、限定されないが、多層構造全体の厚みを $14\mu\text{m}$ に換算した場合に、好ましくは $550\text{gf}/14\mu\text{m}$ 以下、例えば $500\text{gf}/14\mu\text{m}$ 以下、又は $480\text{gf}/14\mu\text{m}$ 以下であってよい。

#### 【0054】

厚み、透気度及び突刺強度のバランス

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、上記で説明したように、特定の溶融張力及びメルトフローレート（MFR）を有するポリオレフィンを含む微多孔膜を使用することにより、薄膜でありながら、低透気度かつ高強度な蓄電デバイス用セパレータを得ることができる。例えば、本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、微多孔膜の多層構造を含み、多層構造の厚みが $18\mu\text{m}$ 以下であり、該多層構造の厚みを $14\mu\text{m}$ に換算した際の透気度が $300\text{秒}/100\text{cc}\cdot 14\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、突刺強度が $300\text{gf}/14\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。多層構造の厚さが $18\mu\text{m}$ 以下であり、多層構造に含まれる本実施形態の微多孔膜の厚さ（単層としての厚さ）が $6\mu\text{m}$ 以下であり、該多層構造の厚みを $14\mu\text{m}$ に換算した際の透気度が $300\text{秒}/100\text{cc}\cdot 14\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、突刺強度が $300\text{gf}/14\mu\text{m}$ 以上であることがより更に好ましい。

#### 【0055】

《蓄電デバイス用セパレータの製造方法》

ポリオレフィンを主成分とする微多孔膜の製造方法としては、一般に、ポリオレフィン樹脂組成物を溶融押出して樹脂フィルムを得る溶融押出工程、及び得られた樹脂シートを

開孔して多孔化する孔形成工程を含み、任意に延伸工程、及び熱処理工程等を更に含む。微多孔膜の製造方法は、孔形成工程に溶剤を使用しない乾式法と、溶剤を使用する湿式法とに大別される。

【 0 0 5 6 】

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、熱処理と延伸によってポリオレフィン結晶界面を剥離させる方法、ポリオレフィン樹脂組成物と無機充填材とを溶融混練してシート上に成形した後、延伸によってポリオレフィンと無機充填材との界面を剥離させる方法などが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

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溶融混練してシート状に成形し、必要に応じて延伸した後、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などが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

ポリオレフィン樹脂組成物の溶融混練には、単軸押出機、及び二軸押出機を使用することができ、これら以外にも、例えばニーダー、ラボプラストミル、混練ロール、及びパンバリーミキサー等を使用することもできる。

【 0 0 5 9 】

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

【 0 0 6 0 】

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。

【 0 0 6 1 】

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

【 0 0 6 2 】

孔形成工程中、又は孔形成工程の前若しくは後に、延伸工程を行ってもよい。延伸処理としては、一軸延伸、又は二軸延伸のいずれも用いることができる。限定されないが、乾式法を使用する際の製造コスト等の観点では、一軸延伸が好ましい。得られる微多孔膜の強度等を向上させる観点では、二軸延伸が好ましい。二軸延伸としては、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、延伸の均一性、シャットダウン性の観点からは同時二軸延伸が好ましい。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。シート状成形体を二軸方向に高倍率延伸すると、分子が面方向に配向するため、裂け難く、高い突刺強度を有する微多孔膜が得られる傾向にある。

【 0 0 6 3 】

同時二軸延伸とは、MDの延伸とTDの延伸が同時に行われる延伸方法である。各方向の延伸倍率は異なってもよく、同じであってもよい。逐次二軸延伸とは、MD及びTDの

10

20

30

40

50

延伸が独立して逐次的に行われる延伸方法をいい、MD又はTDに延伸がなされているときは、他方向は非拘束状態又は一定の長さに固定されている。

【0064】

微多孔性フィルムの収縮を抑制するために、延伸工程後又は孔形成工程後に熱固定を目的として熱処理工程を行ってもよい。熱処理工程は、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を含んでもよい。延伸操作を行った後に緩和操作を行ってもよい。これらの熱処理工程は、テンター又はロール延伸機を用いて行うことができる。

【0065】

本実施形態の微多孔膜を含む複数の微多孔膜が積層されている多層構造を有する蓄電デバイス用セパレータの製造方法としては、例えば、共押出法及びラミネート法が挙げられる。共押出法では、各層の樹脂組成物を同時に共押出で成膜し、得られた多層の原反フィルムを延伸開孔させて微多孔膜を作製することができる。ラミネート法では、各層を別々に押出成膜により成膜し原反フィルムを得る。得られた原反フィルムをラミネートすることにより、多層の原反フィルムを得て、得られた多層の原反フィルムを延伸開孔させて微多孔膜を作成することができる。ラミネート法では、各層を別々に成膜できるため、より緻密に制御された孔構造を形成させることができ、その点で好ましいセパレータを得ることができる。なお、ラミネート法としては、接着剤等を使用するドライラミネート法、加熱により複数の層を貼合する熱ラミネート法等が挙げられる。

【0066】

《蓄電デバイス》

本実施形態の蓄電デバイスは、正極と、負極と、上記で説明された本実施形態の蓄電デバイス用セパレータを備える。蓄電デバイス用セパレータは、正極と負極との間に積層されている。

【0067】

蓄電デバイスとしては、限定されないが、例えばリチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、ナトリウム二次電池、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウム二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カルシウム二次電池、カルシウムイオン二次電池、アルミニウム二次電池、アルミニウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、レドックスフロー電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、及び亜鉛空気電池などが挙げられる。これらの中でも、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。

【0068】

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】

【0069】

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

【0070】

《測定及び評価方法》

[メルトフローレート(MFR)の測定]

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

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

#### 【0071】

[GPC (ゲルパーミッションクロマトグラフィ) の測定]

アジレント PL-GPC 220 を用い、標準ポリスチレンを以下の条件で測定して校正曲線を作成した。試料のポリマーについても同様の条件でクロマトグラフを測定し、校正曲線に基づいて、下記条件によりポリマーのポリスチレン換算の重量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ )、及び重量平均分子量 ( $M_w$ ) を数平均分子量 ( $M_n$ ) で除した値 ( $M_w / M_n$ ) を算出した。

10

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

移動相 : 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン

検出器 : RI

カラム温度 : 160

試料濃度 : 1 mg/ml

校正曲線 : ポリスチレン

#### 【0072】

[溶融張力の測定]

20

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

・キャピラリー : 直径 1.0 mm、長さ 20 mm

・シリンダー押出速度 : 2 mm/分

・引き取り速度 : 60 m/分

・温度 : 230

#### 【0073】

[広角 X 線散乱の測定]

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

30

装置名 : NANOPIX、リガク社

X 線波長 : 0.154 nm

光学系 : ポイントコリメーション

1st slit : 0.55 mm

2nd slit : Open

3rd slit : 0.35 mm

露光時間 : 900 秒

検出器 : HyPix - 6000 (2次元検出器)

カメラ長 : 85.7 mm

試料フィルム 1 枚に対し、膜法線方向から X 線を入射し、透過散乱光を検出した。試料以外からの散乱を極力減らすために、試料からビームストップまでが真空中に設置された真空チャンバーを用いて測定を行った。なお、HyPix - 6000 は検出器に不感領域が存在するため、検出器を縦方向に移動して 2 回測定した結果を合わせて不感領域のない 2 次元データを得た。得られた 2 次元 WAXS パターンに対して透過率補正、空セル散乱補正を実施した。次に、円環平均を行うことで散乱データを 1 次元化し、ポリプロピレンの (110) 面由来の結晶ピークの小角側と広角側の裾に相当するブラッグ角  $s$  と  $e$  を決定した。そして、透過率補正、空セル散乱補正実施済みの 2 次元 WAXS パターンに対し、 $2s < 2e$  の範囲の散乱強度の方位角分布 ((110) 面由来の結晶回折ピーク強度の方位角分布) を計算した。得られた  $2s < 2e$  の範囲の散乱強度の方位角分布の例を図 1 に示す。 $2s < 2e$  の範囲の散乱強度の方位角分布

40

50

図には、結晶  $c$  軸が  $MD$  に配向した  $c$  軸配向結晶由来の  $(110)$  ピークが  $TD$  に、結晶  $a$  軸が  $MD$  に配向した  $a$  軸配向結晶由来の  $(110)$  ピークが  $MD$  近傍に観測される。 $c$  軸配向結晶由来のピークを 1 つのガウス関数で、 $a$  軸配向結晶由来のピークを 2 つのガウス関数で近似し、ピーク分離を実施した。図 1 にその例を示す。ピーク分離には Wave Metrics 社製ソフトウェア Igor Pro 8 ver. 8.0.0.10 を用いた。こうしたピーク分離により得られた  $c$  軸配向結晶 ( $c$  軸が  $MD$  に配向している結晶) 由来のピーク面積を  $S\_MD$ 、 $a$  軸配向結晶 ( $c$  軸が  $TD$  に近い方向に配向している結晶) 由来のピーク面積 (2 つのガウス関数の面積の和) を  $S\_TD$  とすると、 $(110)$  結晶ピーク面積比 ( $MD/MD$ ) は、 $S\_MD/S\_TD$  で定義される。なお、散乱強度の方位角分布図には、図 1 に示したように  $c$  軸配向結晶由来のピークと  $a$  軸配向結晶由来のピークが 2 か所ずつ観測される。そこで、それぞれのピーク面積の平均を  $S\_MD$ 、 $S\_TD$  とした。

10

#### 【0074】

##### [ペンタッド分率の測定]

ポリプロピレンのペンタッド分率は、高分子分析ハンドブック (日本分析化学会編集) の記載に基づいて帰属した  $^{13}C$ -NMR スペクトルから、ピーク高さ法によって算出した。 $^{13}C$ -NMR スペクトルの測定は、JEOL-ECZ500 を使用して、ポリプロピレンペレットを  $o$ -ジクロロベンゼン- $d$  に溶解させ、測定温度  $145^\circ C$ 、積算回数 25000 回の条件で行った。

#### 【0075】

20

##### [厚み ( $\mu m$ ) の測定]

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  $23 \pm 2^\circ C$  で、セパレータの厚さ ( $\mu m$ ) を測定した。

#### 【0076】

##### [透気抵抗度 (秒 / $100cc$ ) ]

JIS P-8117 に準拠したガーレー式透気度計を用いて、セパレータの透気抵抗度 (秒 /  $100cc$ ) を測定した。

#### 【0077】

##### [突刺強度の評価]

先端が半径  $0.5 mm$  の半球状である針を用意し、直径 ( $dia.$ )  $11 mm$  の開口部を有するプレート 2 つの間にセパレータを挟み、針、セパレータ及びプレートをセットした。株式会社イマダ製「MX2-50N」を用いて、針先端の曲率半径  $0.5 mm$ 、セパレータ保持プレートの開口部直径  $11 mm$  及び突刺速度  $25 mm/分$  の条件下で突刺試験を行った。針とセパレータを接触させ、最大突刺荷重 (すなわち、突刺強度 ( $gf$ )) を測定した。

30

#### 【0078】

##### [下限厚みの評価]

ポリオレフィン樹脂を  $2.5$  インチの押出機で溶融し、ギヤポンプを使って吐出量を  $4.0 kg/h$  で一定にして供給し、Tダイから吐出後、引取速度を  $30$  秒毎に  $0.3 m/min$  づつ段階的に上げていくことで薄膜化していき、破膜する直前の膜厚みを「下限厚み」として測定した。また、下限厚みの原反フィルムを  $5 \mu$  の PE 前駆体 (原反フィルム) とラミネートし、その後、延伸開孔させることで、三層セパレータの下限厚みを確認した。

40

#### 【0079】

##### 《実施例 1》

##### [微多孔膜の作製]

高分子量のポリプロピレン樹脂 (PP、MFR ( $230^\circ C$ ) =  $0.51 g/10$  分、密度 =  $0.91 g/cm^3$ 、 $Mw/Mn = 5.2$ 、ペンタッド分率 =  $99.3\%$ ) を  $2.5$  インチの押出機で溶融し、Tダイへとギヤポンプを使って供給した。Tダイの温度は  $230^\circ C$  に設定し、溶融したポリマーを Tダイから吐出後、吹込空気によって冷却し、ロール

50

に巻き取った。同様にして、ポリエチレン樹脂 (PE、MFR (190) = 0.38 g / 10 分、密度 = 0.96 g / cm<sup>3</sup>) を 2.5 インチの押出機で熔融し、Tダイへとギアポンプを使って供給した。Tダイの温度は 220 に設定し、熔融したポリマーをTダイから吐出後、吹込空気によって冷却し、ロールに巻き取った。ロールに巻き取られた PP 前駆体及び 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 前駆体及び PE 前駆体を PP / PE / PP となるように結着し、PP / PE / PP の三層構造を有する原反フィルムを得た。次いで、三層構造の原反フィルムを 130 で 20 分間アニールした。アニールされた原反フィルムを、室温で 11 % まで冷間延伸し、次いで 125 で 158 % まで熱間延伸し、125 で 113 % まで緩和することにより微多孔を形成し、PP / PE / PP 三層構造の微多孔膜を得た。上記延伸開孔の後、得られた三層構造セパレータの透気抵抗度、及び突刺強度の測定、並びに PP 層の MFR 及び熔融張力の測定を行った。PP 前駆体の下限厚みは、PP 前駆体を製造後、吐出量一定のまま引取速度を上げることで評価した。また、得られた下限厚みの原反フィルムを上記 5 μ の PE 前駆体とラミネートし、その後、上記アニール及び延伸条件 (130 で 20 分間アニールし、室温で 11 % まで冷間延伸し、125 で 158 % まで熱間延伸し、125 で 113 % まで緩和する) で延伸開孔させることで、三層セパレータを作製し、セパレータの厚みを確認した。結果を表 1 に示す。

【0080】

《実施例 2 ~ 11》

表 1 及び 2 に示すとおりに原料を変更したこと以外は実施例 1 と同じ方法に従って微多孔膜を得て、得られたセパレータを評価した。

【0081】

《比較例 1 ~ 3》

表 2 に示すとおりに原料を変更したこと以外は実施例 1 と同じ方法に従って微多孔膜を作製し、微多孔膜を評価した。ただし、PP 前駆体の下限厚みが 5 μm に達していないサンプルについては、下限厚みと、その厚みにおいて測定した物性を示した。

【0082】

《実施例 12》

高分子量のポリプロピレン樹脂 (PP、MFR (230) = 0.25 g / 10 分、密度 = 0.91 g / cm<sup>3</sup>、Mw / Mn = 5、ペンタッド分率 = 97.5 %) と、プロピレン構造を有するエラストマー (C3 コポリマー、MFR (230) = 6 g / 10 分、融点 = 160) を PP : エラストマー = 85 : 15 で混合し、2.5 インチの押出機で熔融し、Tダイへとギアポンプを使って供給した。Tダイの温度は 230 に設定し、熔融したポリマーをTダイから吐出後、吹込空気によって冷却し、ロールに巻き取った。同様にして、ポリエチレン樹脂 (PE、MFR (190) = 0.38 g / 10 分、密度 = 0.96 g / cm<sup>3</sup>) を 2.5 インチの押出機で熔融し、Tダイへとギアポンプを使って供給した。Tダイの温度は 220 に設定し、かつ熔融したポリマーをTダイから吐出後、吹込空気によって冷却し、ロールに巻き取った。ロールに巻き取られた PP 前駆体及び 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 前駆体及び PE 前駆体を PP / PE / PP となるように結着し、PP / PE / PP の三層構造を有する原反フィルムを得た。次いで、三層構造の原反フィルム PP 前駆体を 130 で 20 分間アニールした。アニールされた原反フィルムを、室温で 11 % まで冷間延伸し、次いで 125 で 158 % まで熱間延伸し、125 で 113 % まで緩和することにより、微多孔を形成し、PP / PE / PP 三層構造の微多孔膜を得た。上記延伸開孔の後、得られた三層構造微多孔膜セパレータの透気抵抗度、及び突刺強度の測定、並びに PP 層の MFR 及び熔融張力の測定を行った。PP 前駆体の下限厚みは、PP 前駆体を製造後、吐出量一定のまま引取速度を上げることで評価した。また、得られた下限厚みの原反フィルムを上記 5 μ の PE 前駆体とラミネートし、その後、上記アニール及び延伸条件 (130 で 20 分間アニールし、室温で 11 % まで冷間延伸し、125 で 158 % まで熱間延伸し、125 で 113 % まで緩和する) で延伸開孔させることで、三層セパレータを作製し、セ



パレータの厚みを確認した。結果を表3に示す。

【0083】

《実施例13～21》

表3及び4に示すとおりに原料を変更したこと以外は実施例12と同じ方法に従って、微多孔膜を得て、得られたセパレータを評価した。なお、C3/C4ランダムコポリマーとは、プロピレン構造を主成分とし、かつ1-ブテン構造を有するランダムコポリマーである。C2/C3ランダムコポリマーとは、エチレン構造を主成分とし、かつプロピレン構造を有するランダムコポリマーである。C4/C3ランダムコポリマーとは、1-ブテン構造を主成分とし、かつプロピレン構造を有するランダムコポリマーである。C2/C4ランダムコポリマーとは、エチレン構造を主成分とし、かつ1-ブテン構造を有するランダムコポリマーである。C2/C8ランダムコポリマーとは、エチレン構造を主成分とし、かつオクテン構造を有するランダムコポリマーである。

10

【0084】

《比較例4～5》

表4に示すとおりに原料を変更したこと以外は実施例12と同じ方法に従って、微多孔膜を得て、得られたセパレータを評価した。

【0085】

《実施例22》

高分子量のポリプロピレン樹脂（PP、MFR（230）＝0.51g/10分、密度＝0.91g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn＝5.2、ペンタッド分率＝99.3％）を2.5インチの押出機で熔融し、Tダイへとギアポンプを使って供給した。Tダイの温度は210に設定し、熔融したポリマーをTダイから吐出後、吹込空気によって冷却し、ロールに巻き取った。ロールに巻き取られたPP前駆体（原反フィルム）は、11μmの厚さを有した。次いで、PP前駆体（原反フィルム）を130で20分間アニールした。アニールされた原反フィルムを、室温で11％まで冷間延伸し、次いで125で158％まで熱間延伸し、125で113％まで緩和することにより微多孔を形成し、PP単層構造の微多孔膜セパレータを得た。上記延伸開孔の後、得られた単層構造セパレータの透気抵抗度、及び突刺強度の測定、並びにPP層のMFR及び熔融張力の測定を行った。PP前駆体の下限厚みは、PP前駆体を製造後、吐出量一定のまま引取速度を上げることで評価した。また、得られた下限厚みの原反フィルムを、上記アニール及び延伸条件（130で20分間アニールし、室温で11％まで冷間延伸し、125で158％まで熱間延伸し、125で113％まで緩和する）で延伸開孔させることで、単層セパレータを作製し、セパレータの厚みを確認した。結果を表5に示す。

20

30

【0086】

《実施例23～29》

表5及び6に示すとおりに原料を変更したこと以外は実施例22と同じ方法に従って微多孔膜を得て、得られたセパレータを評価した。

【0087】

《比較例6～8》

表6に示すとおりに原料を変更したこと以外は実施例22と同じ方法に従って微多孔膜を作製し、微多孔膜を評価した。ただし、PP前駆体の下限厚みが11μmに達していないサンプルについては、下限厚みで作製した単層構造のセパレータで測定した物性を示した。

40

【0088】

【表 1】

表1. PP/PE/PP三層構造微多孔膜の評価

項目	単位	実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
PP層のMFR	g/10min	0.51	0.38	0.35	0.5	0.7	0.85	0.55
PPの密度	g/cm <sup>3</sup>	0.91	0.91	0.91	0.90	0.91	0.91	0.91
PPのMw		900000	940000	960000	920000	830000	740000	910000
PPのMw/Mn		5.2	5.3	4.9	6.7	6.2	6.4	6.9
PP層の熔融張力	mN	26	29	29	30	25	20	30
PPのペンタッド分率	%	99.3	97.9	96.5	95.1	99.1	98.5	97.2
MD/TD配向割合		5.8	4.8	5.2	6.1	3.1	2.7	5.8
セパレータの透気抵抗度	秒/100ml・14μm	227	258	278	287	233	245	254
セパレータの突刺強度	gf/14μm	345	343	366	322	317	308	319
PP前駆体の下限厚み	μm	4.1	4.4	4.6	4.9	4.2	3.8	4.9
三層セパレータの下限厚み	μm	12.2	12.8	13.2	13.8	12.5	11.8	13.7

【 0 0 8 9 】

10

20

30

40

【表 2】

表2. PP/PE/PP三層構造微多孔膜の評価

項目	単位	実施例					比較例		
		8	9	10	11		1	2	3
PP層のMFR	g/10min	0.48	0.51	0.73	0.83		0.25	0.53	0.95
PPの密度	g/cm <sup>3</sup>	0.90	0.90	0.90	0.91		0.91	0.91	0.91
PPのMw		920000	910000	800000	740000		1100000	900000	710000
PPのMw/Min		5.8	5.1	4.9	6		5	7.7	5.5
PP層の溶融張力	mN	28	26	23	17		40	33	14
PPのペンタッド分率	%	96.1	94.3	92.3	90		97.5	95.3	97
MD/TD配向割合		4.6	3.4	2.8	3.1		5.5	3.8	2.2
セパレータの透気抵抗度	秒/100ml・14μm	282	304	323	320		268	281	273
セパレータの突刺強度	gf/14μm	338	354	325	318		370	331	290
PP前駆体の下限厚み	μm	4.6	4	3.7	3.4		5.9	5.2	3.3
三層セパレータの下限厚み	μm	13.2	12.1	11.5	11.0		15.8	14.6	11.2

【 0 0 9 0 】

10

20

30

40

【表 3】

表3. PP層がエラストマーを含むPP/PE/PP三層構造微多孔膜の評価

項目	単位	実施例						
		12	13	14	15	16	17	18
PP層のMFR	g/10min	0.29	0.29	0.27	0.3	0.28	0.26	0.59
PPのMFR	g/10min	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.53
PPの密度	g/cm <sup>3</sup>	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
PPのMW		1100000	1100000	1100000	1100000	1100000	1100000	900000
PPのMw/Mn		5	5	5	5	5	5	7.7
PPのベンタッド分率	%	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	95.3
エラストマーの種類		C3コポリマー	C3/C4ランダ ムコポリマー	C2/C3ランダ ムコポリマー	C4/C3ランダ ムコポリマー	C3/C4ランダ ムコポリマー	C3/C4ランダ ムコポリマー	C3/C4ランダ ムコポリマー
エラストマーの割合	%	15	15	15	15	10	5	10
エラストマーのMFR	g/10min	6	7	0.8	9	7	7	7
エラストマーの融点	°C	160	98	50	100	98	98	98
PP層の溶融張力	mN	25	23	24	23	26	29	24
MD/TD配向割合		3.2	3.4	2.6	2.8	3.7	4.5	3.2
セパレータの透気抵抗度	秒/100ml・14μm	298	292	305	311	280	278	309
セパレータの突刺強度	gf/14μm	328	333	317	302	341	344	305
PP前駆体の下限厚み	μm	4.5	4.3	4.4	4.4	4.6	4.9	4.5
三層セパレータの下限厚み	μm	13.0	12.8	12.9	12.9	13.4	13.9	13.0

【 0 0 9 1 】

10

20

30

40

【表 4】

表4. PP層がエラストマーを含有するPP/PE/PP三層構造微多孔膜の評価

項目	単位	実施例			比較例	
		19	20	21	4	5
PP層のMFR	g/10min	0.25	0.6	0.58	0.26	0.93
PPのMFR	g/10min	0.23	0.53	0.53	0.25	0.85
PPの密度	g/cm <sup>3</sup>	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
PPのMw		1100000	900000	900000	1100000	740000
PPのMw/Mn		7.6	7.7	7.7	5	6.4
PPのペンタッド分率	%	95.9	95.3	95.3	97.5	98.5
エラストマーの種類		C3/C4ランダムコポリマー	C2/C4ランダムコポリマー	C2/C8ブロックコポリマー	C3コポリマー	C3/C4ランダムコポリマー
エラストマーの割合	%	10	10	10	5	10
エラストマーのMFR	g/10min	7	6.7	8	6	7
エラストマーの融点	°C	98	77	122	160	98
PP層の溶融張力	mN	28	22	25	32	15
MD/TD配向割合		2.7	3.1	3.2	4.1	2.5
セパレータの透気抵抗度	秒/100ml・14μm	323	318	294	281	283
セパレータの突刺強度	gf/14μm	316	311	323	338	279
PP前駆体の下限厚み	μm	4.7	5	4.9	5.2	3.3
三層セパレータの下限厚み	μm	13.4	14.1	13.9	14.6	11.0

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

【表 5】

表5. PP単層構造微多孔膜の評価

項目	単位	実施例					
		22	23	24	25	26	27
PP層のMFR	g/10min	0.5	0.38	0.5	0.69	0.84	0.55
PPの密度	g/cm <sup>3</sup>	0.91	0.91	0.90	0.91	0.91	0.91
PPのMw		900000	940000	920000	830000	740000	910000
PPのMw/Mn		5.2	5.3	6.7	6.2	6.4	6.9
PP層の溶融張力	mN	26	29	30	25	20	30
PPのペンタッド分率	%	99.3	97.9	95.1	99.1	98.5	97.2
MD/TD配向割合		6.2	5.1	6.2	3.4	3.1	6.0
セパレータの透気抵抗度	秒/100ml・14μm	187	320	241	191	207	219
セパレータの突刺強度	gf/14μm	372	367	344	350	335	346
PP前駆体の下限厚み	μm	9.0	9.6	10.4	9.1	8.4	10.5
単層セパレータの下限厚み	μm	8.5	9.0	9.8	8.6	7.9	9.9

【 0 0 9 3 】

10

20

30

40

【表 6】

表6. PP単層構造微多孔膜の評価

項目	単位	実施例		比較例		
		28	29	6	7	8
PP層のMFR	g/10min	0.5	0.82	0.25	0.52	0.93
PPの密度	g/cm <sup>3</sup>	0.90	0.91	0.91	0.91	0.91
PPのMW		910000	740000	1100000	900000	710000
PPのMW/Mn		5.1	6	5	7.7	5.5
PP層の溶融張力	mN	26	17	40	33	14
PPのペンタッド分率	%	94.3	90	97.5	95.3	97
MD/TD配向割合		3.7	3.4	5.9	4.0	2.5
セパレータの透気抵抗度	秒/100ml・14μm	268	285	239	254	239
セパレータの突刺強度	gf/14μm	368	341	384	341	310
PP前駆体の下限厚み	μm	9.0	7.9	12.0	11.7	7.8
単層セパレータの下限厚み	μm	8.6	7.3	11.4	10.9	7.1

【産業上の利用可能性】

【0094】

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

10

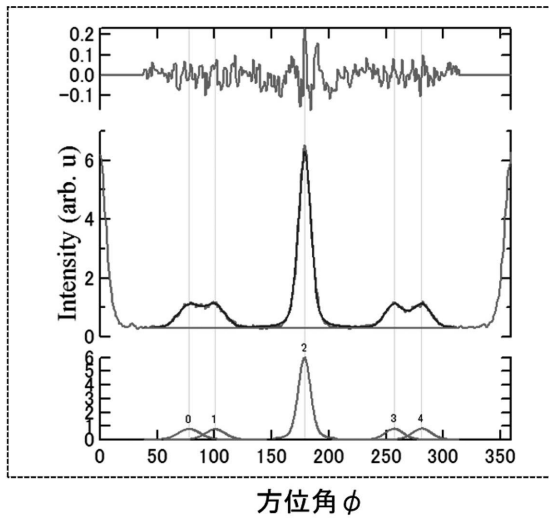
20

30

40

【図 1】

図1





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>H 0 1 G</b>	<b>11/52</b>	<b>(2013.01)</b>	<b>H 0 1 G</b> 11/52
<b>B 3 2 B</b>	<b>5/32</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 3 2 B</b> 5/32
<b>C 0 8 J</b>	<b>9/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 J</b> 9/00 <b>C E S A</b>

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

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

審査官 森 透

(56)参考文献 特開2012-176998(JP,A)  
 特開2017-071767(JP,A)  
 特開2017-043707(JP,A)  
 特開2009-227819(JP,A)  
 特開平07-307146(JP,A)  
 特開2010-265414(JP,A)  
 国際公開第2014/175252(WO,A1)  
 国際公開第2014/065331(WO,A1)  
 特開2011-074212(JP,A)  
 特開2011-255654(JP,A)  
 特開2011-256258(JP,A)  
 特開2018-200796(JP,A)  
 国際公開第2017/047576(WO,A1)  
 特開2006-016550(JP,A)  
 国際公開第2007/015416(WO,A1)  
 特開2014-181250(JP,A)  
 特開2012-117078(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	5 0 / 4 0
H 0 1 G	1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6
B 3 2 B	5 / 3 2
C 0 8 J	9 / 0 0