

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年6月1日(01.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/095885 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 50/489 (2021.01) *H01M 50/443* (2021.01)
H01G 11/52 (2013.01) *H01M 50/446* (2021.01)
H01M 50/417 (2021.01) *H01M 50/451* (2021.01)
H01M 50/431 (2021.01) *H01M 50/454* (2021.01)
H01M 50/434 (2021.01) *H01M 50/457* (2021.01)
H01M 50/437 (2021.01) *H01M 50/494* (2021.01)
H01M 50/44 (2021.01)

特願 2021-192318 2021年11月26日(26.11.2021) JP

特願 2021-192270 2021年11月26日(26.11.2021) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 森 奨平 (MORI, Shohei); 〒1000006 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 Tokyo (JP). 内田 一徳 (UCHIDA, Kazunori); 〒1000006 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 Tokyo (JP). 浜崎 真也 (HAMASAKI, Shinya); 〒1000006 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 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/043588

(22) 国際出願日: 2022年11月25日(25.11.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

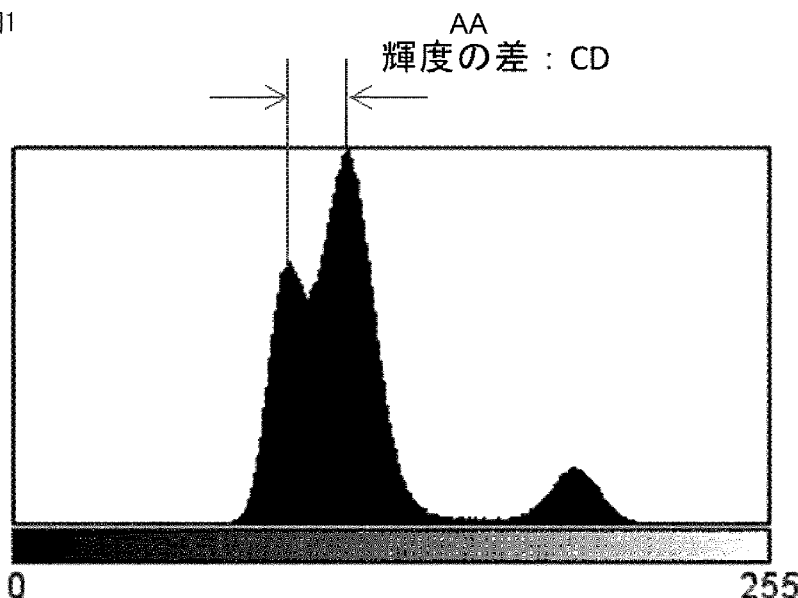
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

(54) Title: SEPARATOR FOR ELECTRIC POWER STORAGE DEVICE, AND ELECTRIC POWER STORAGE DEVICE IN WHICH SAME IS USED

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用セパレータ及びこれを用いた蓄電デバイス

図1



AA Brightness difference

(57) Abstract: Provided are: a separator for an electric power storage device, the separator having high liquid absorption and high strength; and an electric power storage device in which the separator is used. The separator for an electric power storage device includes a microporous membrane (A) containing an inorganic filler and a polyolefin resin. The microporous membrane (A) has a MFR of 0.05-5 inclusive, includes not less than 20 mass% but less than 100 mass% of the organic filler, has an average pore diameter of 100-1500 nm inclusive for the pores in a cross-section ND-MD, and



WO 2023/095885 A1

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.);
〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番3
号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特
許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

has an air permeability of 340 sec/100 mL or less.

(57) 要約: 高い吸液性及び高い強度を有する蓄電デバイス用セパレータ及びこれを用いた蓄電デバイス
が提供される。蓄電デバイス用セパレータは、無機フィラー及びポリオレフィン樹脂を含有する微多
孔膜 (A) を含む。上記微多孔膜 (A) のMFRは、0.05以上5以下であり、上記微多孔膜 (A)
は、上記無機フィラーを20質量%以上100質量%未満含み、ND-MD断面での上記孔の平均孔径
が100nm以上1500nm以下であって、透気度が340秒/100mL以下である。

明 細 書

発明の名称：

蓄電デバイス用セパレータ及びこれを用いた蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本開示は、蓄電デバイス用セパレータ及びこれを用いた蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 一般に、蓄電デバイス用セパレータ（以下、単に「セパレータ」ともいう。）に用いられる微多孔膜として、セルロール等の不織布を使用することで、高い電解液吸液性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、不織布は、繊維径が大きいため、薄膜化が困難である。

[0003] 薄膜かつ高吸液性を有するセパレータを達成する方法として、内部に無機フィラーを含有する微多孔膜を用いたセパレータが知られている。例えば、特許文献1は、無機フィラーを含有する高分子多孔質膜で構成される非水系電解液二次電池用セパレータを記載している。しかし、内部に無機フィラーを含有する微多孔膜は、開孔起点が独立孔として形成されるなど、開孔不良を起こしやすい。

[0004] 高い吸液性を得る観点で連通孔を形成するため、微多孔膜の製造時に二軸方向に延伸する方法も知られているが、二軸方向に延伸すると熱収縮量が高くなりやすく、TDの高寸法精度化が困難になる。

[0005] また、無機フィラーを含まない層を最外層に設けた微多孔膜も知られているが、内層と開孔方式が異なると、最適な延伸等の開孔条件を見出すことが困難である。さらに、無機フィラーと樹脂バイндаを含む塗料を微多孔膜の表面に積層する方法も知られている。例えば、特許文献2は、ポリオレフィン系樹脂多孔フィルムの少なくとも片面に、フィラー及び樹脂バイндаを有する被覆層を積層した積層多孔フィルムを記載している。しかしながら、この方法では、塗料に含まれるバイнда成分が微多孔膜の孔をふさいでしまう

懸念がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-71979号公報

特許文献2：特開2012-20437号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：PS. Liao, TS. Chen, 及びPC. Chung, “A Fast Algorithm for Multilevel Thresholding”, Journal of Information Science and Engineering, vol. 17, 2001年, pp.713-727

非特許文献2：Michael Doube, Michal M Klosowski, Ignacio Arganda-Carreras, Fabrice P Cordelieres, Robert P Dougherty, Jonathan S Jackson, Benjamin Schmid, John R Hutchinson, 及びSandra J Shefelbine, “BoneJ : Free and extensible bone image analysis in ImageJ” Bone Volume 47, Issue 6, 2010年12月, pp.1076-1079

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本開示は、高い吸液性及び高い強度を有する蓄電デバイス用セパレータ及びこれを用いた蓄電デバイス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

[0009] [1]

無機フィラー及びポリオレフィン樹脂を含有する微多孔膜（A）を含む、蓄電デバイス用セパレータであって、

上記微多孔膜（A）のMFRが0.05以上5以下であり、

上記微多孔膜（A）は、上記無機フィラーを20質量%以上100質量%未満含み、ND-MD断面での上記孔の平均孔径が100nm以上1500nm以下であって、

透気度が340秒/100ml以下である、蓄電デバイス用セパレータ。

[2]

上記微多孔膜（A）は、上記無機フィラーを30質量%以上90質量%以下含む、項目1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[3]

上記微多孔膜（A）は、上記無機フィラーを60質量%以上90質量%以下含む、項目1又は2に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[4]

上記微多孔膜（A）は、ND-MD断面での上記孔の平均孔径が200nm以上840nm以下である、項目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。

[5]

透気度が50秒/100ml以上250秒/100ml以下である、項目1～4のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[6]

上記無機フィラーの粒子径が60nm以上2000nm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]

曲路率が1.2以上3.0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]

上記蓄電デバイス用セパレータの130℃におけるTDの熱収縮率が4%以下である、項目1～7のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[9]

MDの引張強度が500kg/cm²以上2000kg/cm²以下である、項目1～8のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[10]

MDの引張強度とTDの引張強度の比が1.5以上30以下である、項目

1～9のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[11]

上記微多孔膜（A）の厚みが $1\mu\text{m}$ 以上 $27\mu\text{m}$ 以下である、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]

総厚みが $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である、項目1～11のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[13]

$14\mu\text{m}$ 厚み当たりの突刺強度が $50\text{gf}/14\mu\text{m}$ 以上 $550\text{gf}/14\mu\text{m}$ 以下である、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。

[14]

上記無機フィラーのモース硬度が5以下である、項目1～13のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[15]

上記微多孔膜（A）の両面上に配置された、ポリオレフィン樹脂を主成分とする微多孔膜（B）とを備える、項目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。

発明の効果

[0010] 本開示は、高い吸液性及び高い強度を有する蓄電デバイス用セパレータ及びこれを用いた蓄電デバイスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、画像処理領域の輝度ヒストグラム（横軸：輝度、縦軸：頻度）の例である。

発明を実施するための形態

[0012] 《蓄電デバイス用セパレータ》

本開示の蓄電デバイス用セパレータ（以下、単に「セパレータ」ともいう。）は、無機フィラーとポリオレフィンとを含む、無機フィラー含有層（微

多孔膜（A））を有する。微多孔膜（A）のMFRは、0.05以上5以下である。前記微多孔膜（A）は、無機フィラーを20質量%以上100質量%未満含み、ND-MD断面での孔の平均孔径が100nm以上1500nm以下であり、そして、透気度が340秒/100ml以下である。以下、各特徴について詳述する。

[0013] 〈微多孔膜（A）〉

本開示において、無機フィラーとポリオレフィンとを含む無機フィラー含有層を「微多孔膜（A）」ともいう。微多孔膜（A）は、無機フィラー及びポリオレフィン樹脂を含有する。無機フィラーを含有することで、セパレータ内部の電解液に対する濡れ性が向上し、電解液の吸液性を向上させることができる。また、無機フィラーを含有することで、ラメラ開孔時に無機フィラーとポリオレフィン樹脂の界面が開孔起点となり大きな孔が形成されやすく、孔の連結構造が形成されやすいため、高い吸液性を有する微多孔膜を得ることができる。製膜時にMDに高いドロウダウン比で溶融押出することで、高い結晶配向を持ったラメラ晶が得られ、開孔時に厚み方向に連通孔が形成されやすい。また高い結晶配向を持ったラメラ晶により孔の連通孔が形成されやすいため、高い吸液性を有する微多孔膜を得ることができる

[0014] 微多孔膜（A）中の無機フィラーの含有割合は、微多孔膜（A）の全質量を基準として、20質量%以上100質量%未満であり、好ましくは20質量%以上90質量%以下、30質量%以上90質量%以下、より好ましくは25質量%以上85質量%以下、更に好ましくは30質量%以上80質量%以下、より更に好ましくは35質量%以上75質量%以下、特に好ましくは40質量%以上70質量%以下である。無機フィラーの含有割合は、好ましくは40質量%以上90質量%以下、より好ましくは50質量%以上90質量%以下、更に好ましくは60質量%以上90質量%以下であってもよい。微多孔膜（A）中の無機フィラーの含有割合が20質量%以上であると、理論に限定されないが、ラメラ開孔とフィラー開孔がバランスよく起こり、ラメラ結晶により形成された垂直方向の気孔によって、フィラー開孔により形

成された水平方向の独立気孔同士が連結するため、高透過性、高い吸液性を達成することができると考えられる。無機フィラーの含有割合の上限は、限定されないが、例えば、90質量%以下であれば、高いドロダウン比で溶融押出することで、無機フィラーとラメラ結晶を有する層を形成でき、その後一軸延伸することで、高い透過性のセパレータを得ることができる。また、破膜のリスクが少なく、成膜時の厚み均一性が良くなる傾向にある。また、70質量%以下であれば無機フィラーにより途切れることなく樹脂の網目構造が形成できるため高いMD強度を維持することができ、電極とセパレータとを巻き付ける捲回体を製造しやすくなる。

[0015] 無機フィラーとしては、例えば、アルミナ、シリカ、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、及び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、及び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、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリナイト、ディカイト、ナクライト、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、及びケイ砂等のセラミックス；並びにガラス繊維などが挙げられる。電池内での安全性と耐熱性を付与する観点から、硫酸バリウム、チタニア、アルミナ及びペーサイトからなる群から選択される少なくとも一つが好ましい。

[0016] 無機フィラーの粒子径は、好ましくは60nm以上2000nm以下であり、好ましくは100nm以上1800nm以下、より好ましくは200nm以上1500nm以下、更に好ましくは350nm以上1000nm以下である。押出時の成膜安定性の観点で、粒子径が60nm以上であると、押出時の圧力が極端に上昇せず成膜しやすくなる。また60nm以上であると、無機フィラーがより分散し、セパレータ内に著しい無機フィラーの低濃度部が生じにくく、高温溶融時に抵抗成分となり電極間抵抗が維持し易い。ま

た、配管を摩耗しにくくセパレータに含まれる金属異物が低減される。無機フィラーが2000nm以下であれば、ラメラ開孔時の破膜のリスク低減、層厚みに対して応力集中の起点となりにくく、強度が向上する。また、セパレータの厚みがバラつきにくく品位が向上する。2000nm以下だと、無機フィラー表面積が多いため高い吸液性が得られやすい。

[0017] 無機フィラーのモース硬度は、好ましくは5以下である。モース硬度が5以下であるとい、無機フィラーが成膜設備の配管流路に接触するとき、金属表面との摩耗が抑制され、例えば、配管に用いられるSUS材料の摩耗が低減され、セパレータ内部に混入するリスクを低減できる。混入した金属異物はセパレータを電池に組み込んだ際、充放電サイクル時に溶出して特に負極側でデンドライトを形成し、電池の短絡を発生させることがあるため好ましくない。

[0018] 無機フィラーは、ポリオレフィン樹脂への分散性を高めるために、表面処理剤により表面処理されているものを用いることができる。この表面処理剤としては、飽和脂肪酸及び／またはその塩（飽和脂肪酸塩）、不飽和脂肪酸及び／またはその塩（不飽和脂肪酸塩）、ポリシロキサン、シランカップリング剤などによる処理が挙げられる。ポリオレフィン樹脂への分散性の観点から、処理剤としては、飽和脂肪酸及びその塩、不飽和脂肪酸及びその塩であり、炭素数8以上の飽和脂肪酸及びその塩、炭素数8以上の不飽和脂肪酸及びその塩。無機フィラーが高度に分散し、無機フィラーの表面がセパレータ内部で露出量が多くなるため、吸液性が向上する。

[0019] 無機フィラーの表面親水度は、好ましくは0.1以上0.8以下である。表面親水度が0.8以下であると無機フィラーが分散しやすく、凝集を抑制することができる。表面親水度が0.1以上であると電解液に対する親和性が高まり、イオン伝導性が向上する傾向にある。

[0020] 無機フィラーの表面処理量は、無機フィラーの粒子径にもよるが、表面処理された無機フィラーの全質量を基準として0.1質量%以上、10質量%以下が好ましい。表面処理量が10質量%以下で余剰の表面処理剤を減らす

ことができ、表面処理量が0.1質量%以上で良好な分散性が得られる。

[0021] 無機フィラーの目付量は、0.15 mg/cm²以上が好ましい。目付量が0.15 mg/cm²以上だと、セパレータの高温熔融時に樹脂と伴って無機フィラーが電極間空隙に移行しにくく、無機フィラーが電極間の抵抗成分となる無機フィラー層として残るため、緻密な無機フィラー層が形成される傾向がある。そして無機フィラーが抵抗成分となり電極間抵抗を維持することができ、電池としての安全性が向上する傾向にある。

[0022] 微多孔膜（A）はポリオレフィン樹脂を含む。ポリオレフィン樹脂は、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。ポリオレフィン樹脂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3~10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、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。

[0023] 微多孔膜（A）中のポリオレフィン樹脂の含有量は、好ましくは10質量%以上80質量%以下、より好ましくは20質量%以上70質量%以下、更に好ましくは20質量%以上60質量%以下、より更に好ましくは20質量%以上50質量%以下、特に好ましくは20質量%以上40質量%以下である。微多孔膜（A）の全質量を基準としたポリオレフィン樹脂の量がこの範囲内であると、高い透過性を有しつつ、高強度のセパレータが得られ易い。

[0024] ポリオレフィン樹脂としては、シャットダウン特性等の観点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリエチレンとポリプロピレンとの共重合体からなる群から選択される少なくとも一つが好ましい。ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン（LDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、及び高密度ポリエチレン等が挙げられ、大きい孔径が得られやすく透過性および吸液性をより高める観点から、高密度ポリエチレン（HDPE）であることがより好ましい。

[0025] 微多孔膜（A）に含まれるポリオレフィン樹脂のMFRは、荷重2.16 kg、ポリエチレンを主成分とする場合は温度190℃、それ以外の場合、特にポリプロピレンを主成分とする場合は温度230℃で測定した際に、0.2以上1.5以下であることが好ましい。好ましくは0.25以上、0.30以上、好ましくは5.00以下、1.00以下である。その理由は、理論に限定されないが、ポリオレフィン樹脂のMFRが高い熱可塑性樹脂と無機フィラーとを混練すると均一な混練ができ、無機フィラーが分散して均一なセパレータとなり、セパレータを電池に組み込んだ際に、セパレータが高温溶融した時に均一な無機フィラー層の絶縁層を形成できるため電極間の抵抗を維持する効果が高くなるからであると考えられる。一方、ポリオレフィン樹脂のMFRが低すぎると無機フィラーが分散せず、セパレータ内に著しい無機フィラーの低濃度部が生じ、セパレータを電池に組み込んだ際に、高温溶融時に無機フィラーが形成する絶縁層においてが局所的に不足するため、不均一な無機フィラー層となるため電極間抵抗が維持できない傾向がある。また、押出時の成膜安定性の観点で、ポリオレフィン樹脂のMFRが0.2以上であると、溶融押出時に結晶配向させるために高いドロダウンス比において破膜のリスクが高くなる傾向にある。ポリオレフィン樹脂のMFRが1.5以下であると結晶が配向されやすくなり配向度の低下を抑制でき、ラメラ開孔しやすくなり、透過性も高くできる。

[0026] 微多孔膜（A）のMFRは、0.05以上5以下である。微多孔膜（A）のMFRは荷重2.16 kg、温度230℃で測定される。微多孔膜（A）のMFRは、微多孔膜（A）を形成する原料組成物のMFRとほぼ変わらない。微多孔膜（A）のMFRが0.05以上であると、押出時の圧力が極端に上昇せず成膜しやすくなるため、押出時の成膜安定性が高まる。また、微多孔膜（A）のMFRが0.05以上であると、微多孔膜（B）が積層されていない微多孔膜（A）の、溶融押出時の配管内の流動において、無機フィラーと設備配管表面の摩耗を減らし、セパレータの金属成分の含有量を減らすことができるため、電池の短絡耐性を向上させることができる。微多孔膜

(A) のMFRが5以下であると、配向度の低下を抑制でき、ラメラ開孔しやすくなり、吸液性を高くできる。好ましくはMFRが0.1以上3以下、さらに好ましくはMFRが0.2以上2以下である。

[0027] 微多孔膜(A)は開孔を有し、開孔の輪郭は、ポリオレフィン樹脂のみ、又は無機フィラーとポリオレフィン樹脂とで形成される。微多孔膜(A)の開孔は、好ましくは、無機フィラーとポリオレフィン樹脂とで構成される孔を含む。ND-MD断面における孔の平均孔径(平均孔径)は、100nm以上2000nm以下であってよく、好ましくは150nm以上1500nm以下、より好ましくは200nm以上840nm以下、さらに好ましくは250nm以上800nm以下、よりさらに好ましくは300nm以上750nm以下である。平均孔径が100nm以上であると、空孔同士が連結した構造となり高い透過性が得られる傾向にある。また、平均孔径が1500nm以下であると、微多孔膜(A)の厚みに対して応力集中の起点となりにくいためセパレータの強度低下が生じにくい。さらに、平均孔径が1500nm以下であると耐電圧が高くなり、電池の短絡が発生しにくくなることで、電池製造時の歩留まりが改善する。微多孔膜(A)の平均孔径は、実施例の欄で後述するように、微多孔膜(A)のND-MD断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察することにより測定することができる。

[0028] 微多孔膜(A)の長孔径は、一方向に配列していることが好ましい。本願明細書において、「長孔径」とは、開孔の輪郭上の任意の2点を結ぶ線分のうち、最も長い線分をいう。理論に限定されないが、長孔径が一方向に配列していると、セパレータを構成する樹脂の結晶に強い配向がかかり長孔径の方向の強度が大きくなり、円筒電池作成の際に電極とセパレータとを巻き付ける捲回体を製造しやすくなるため好ましい。長孔径の配列は、実施例の欄で後述するように、微多孔膜(A)の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察することにより確認することができる。「一方向に配列」とは、セパレータ表面の上記電子顕微鏡像において、90%以上のフィブリルが、その延在方向±20度の角度範囲内に含まれることを意味する。すなわち、上記電

子顕微鏡像において、90%以上の孔部の長軸が、互いに±20度の角度範囲内に含まれている場合、長孔径の配列が「一方向に配列」していると判断する。

[0029] 微多孔膜(A)の気孔率の指標となる断面積に占める開孔の面積割合は、20%以上60%以下である。好ましくは30%以上、より好ましくは35%以上、好ましくは55%以下、より好ましくは50%以下である。開孔の面積割合を60%以下とすることで樹脂と無機フィラーの割合を高めることができ、固形分のネットワーク構造が形成される。そのため、突刺時の応力集中が緩和され、破断伸度が向上して高い突刺強度が得られやすい。また、開孔割合を増やすためにMDの延伸倍率を大きくしようとすると、孔が厚み方向に潰れやすく、孔同士の連結構造が分断され透気度が悪化する傾向がある。開孔の面積割合が20%以上であると、樹脂と無機フィラーの割合が低いことで、孔同士の連結構造が形成され易いため、高い透過性が得られる。

[0030] 微多孔膜(A)は、ポリオレフィン樹脂及び無機フィラー以外に、エラストマーを更に含有してもよい。エラストマーとしては、熱可塑性エラストマー及び熱硬化性エラストマー等が挙げられ、好ましくは、熱可塑性エラストマーである。本願明細書において、熱可塑性エラストマーは、熱可塑性樹脂に包含される。微多孔膜(A)が熱可塑性エラストマーを含有することにより、強度及び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。これにより、高強度が期待される高MFRの熱可塑性樹脂を使用した際に、高い溶融張力であっても熱可塑性樹脂を含有することにより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。

[0031] 微多孔膜(A)の厚みは、好ましくは1 μ m以上27 μ m以下、より好ましくは1 μ m以上20 μ m以下である。厚みが1 μ m以上であると、蓄電デバイス用セパレータの耐熱性が向上する。厚みが27 μ m以下であると、蓄電デバイスのエネルギー密度をより高めることができる。耐熱性とエネルギー密度を勘案すると好ましくは、3 μ m以上15 μ m以下、さらに好ましくは5 μ m以上10 μ m以下である。また、セパレータ全体の厚みに占める微

多孔膜（A）の厚みの割合は、セパレータの耐熱性、イオン透過性、及び物理的強度を勘案すると好ましくは15%以上90%以下、より好ましくは20%以上80%以下、更に好ましくは20%以上60%以下である。

[0032] 〈微多孔膜（B）〉

本開示の蓄電デバイス用セパレータは、微多孔膜（A）に加えて、微多孔膜（A）の片面又は両面に配置された、ポリオレフィン樹脂を主成分とする微多孔膜（B）を含んでもよい。本願明細書において、「主成分」とは50質量%より多く含まれる成分を意味し、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、99質量%以上、又は100質量%であってもよい。微多孔膜（B）は無機フィラーを含まないことが好ましい。

[0033] 微多孔膜（B）は、ポリオレフィン樹脂を主成分とする微多孔層であることが好ましい。ポリオレフィンの外層を有することにより、成膜性が良好となり、成膜時にMDに高いドロウダウン比で溶融押出しでき、高い結晶配向が得られるため、高い透過性が得られやすい。ポリオレフィン微多孔層／無機含有層／ポリオレフィン微多孔層の三層構造を有する場合、無機含有層による高吸液性を備えつつ、ポリオレフィン微多孔層による機械的強度、及び電極面接触時の耐酸化性を維持することができる。耐摩耗性の観点から、ポリオレフィン微多孔層が最外層であることが好ましく、ポリオレフィン微多孔層／無機含有層／ポリオレフィン微多孔層／無機含有層／ポリオレフィン微多孔層／無機含有層／ポリオレフィン微多孔層の5層構造や9層構造であっても良い。薄膜性の観点から3層構造が好ましい。

[0034] ラメラ開孔し易いこと等から、微多孔膜（B）のポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンが好ましく、突刺等の強度の観点でポリプロピレンが好ましい（以下、「PP微多孔層」ともいう。）。微多孔膜（B）の厚みはセパレータ全厚みに対して10%以上90%以下が好ましい。10%以上であると樹脂が連続的に繋がったネットワーク構造を有する層の割合が多くなるため高強度にすることができる。90%以下であると高吸

液に適した無機層の必要厚みを確保できるため、高吸液を達成できる。

[0035] 微多孔層（B）のポリプロピレンの立体規則性としては、限定されないが、例えば、アタクチック、アイソタクチック、又はシンジオタクチックのホモポリマー等が挙げられる。本開示に係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。

[0036] 微多孔層（B）のポリプロピレンは、好ましくはホモポリマーであり、プロピレン以外の少量のコモノマー、例えば α -オレフィンコモノマーを共重合したコポリマー、例えばブロックポリマーであってもよい。ポリプロピレンに繰り返し単位として含まれるプロピレン構造の量は、限定されないが、例えば70モル%以上、80モル%以上、90モル%以上、95モル%以上、又は99モル%以上であってよい。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30モル%以下、20モル%以下、10モル%以下、5モル%以下、又は1モル%以下であってよい。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。

[0037] 微多孔層（B）のポリプロピレンのMFRは、より高強度の微多孔層（B）を得る観点から、8.0g/10分以下が好ましく、例えば6.0g/10分以下、4.0g/10分以下、3.0g/10分以下、2.0g/10分以下、又は1.1g/10分以下であってよい。微多孔層（B）のMFRの下限值は、良好な成膜性、膜厚の均一性を発現する観点から、限定されないが、例えば0.3g/10分以上、0.35g/10分以上、0.4g/10分以上、0.45g/10分以上、又は0.5g/10分以上であってよい。

[0038] 微多孔膜（B）の厚みは、好ましくは1 μ m以上10 μ m以下、より好ましくは3 μ m以上6 μ m以下である。厚みが1 μ m以上であると層の欠陥（欠損部）を生じることなく微多孔膜（A）を被覆できるため配管に用いられるSUS材料等の摩耗が低減され、セパレータ内部に配管に由来する物質が混入するリスクを低減しやすい。厚みが10 μ m以下であると、無機フィラ

ーを含む微多孔層（A）に基づく、高い吸液性が得られやすい。

[0039] 〈セパレータ〉

蓄電デバイス用セパレータは、微多孔膜（A）のみからなる単層構造のセパレータであってもよく、微多孔膜（A）に微多孔膜（B）が積層された二層構造のセパレータであってもよい。蓄電デバイス用セパレータは、微多孔膜（A）を内層、微多孔膜（B）を外層とする微多孔膜（B）／微多孔膜（A）／微多孔膜（B）の三層構造のセパレータであってもよい。蓄電デバイス用セパレータは、三層以上の構造を有してもよい。無機フィラーを含有する微多孔膜（A）（以下、「無機含有層」ともいう。）の両面上にポリオレフィン樹脂を主成分とする微多孔膜（B）（以下、「PO微多孔層」ともいう。）が配置された、PO微多孔層／無機含有層／PO微多孔層の三層構造を有することにより、無機フィラーが成膜設備の配管流路に接触する機会が少なくなり、金属表面の摩耗が抑制される。特に、押出時の断面積が少なく、流速が早く、かつ微量添加剤が空気に触れた際の腐食等により、摩耗のリスクが最も高いと考えられるリップ部において、無機フィラーの接触を回避できる。このように、無機フィラーと設備配管表面の接触機会を低減又は排除して、セパレータにFe等の金属成分が含有される可能性を減らすことができるため、電池の短絡耐性を向上させることができる。

[0040] 蓄電デバイス用セパレータの130℃におけるTDの熱収縮率は4%以下であり、好ましくは3%以下、より好ましくは1%以下である。130℃におけるTDの熱収縮率が4%以下であると、結晶配向度が高くなることでラメラ開孔しやすく、開孔時の垂直方向の亀裂が発生しやすい。その結果、その後の熱延伸で孔が拡大することにより直管性の高い孔構造が得られ、吸液性が高くなる傾向にある。また、TDの熱収縮率が4%以下であると、セパレータ面積を維持した絶縁膜を形成でき、電極間の絶縁性が維持できるためラミネートセル短絡試験でTDの熱収縮による短絡に対する耐性が高くなる。熱収縮率の下限は、特に限定されないが、例えば-4%以上であり、好ましくは-3%以上、より好ましくは-2%以上、更に好ましくは-1%以上

である。TDの熱収縮率が-4%以上であると、電池の温度上昇時にシワが入りにくく、セパレータに均等な応力が加えられるため裂ける問題が起こりにくくなる。TDの熱収縮がマイナスの値を取るのは、セパレータ内部に含有する成分の加熱によって膨張することがあるからである。

[0041] 蓄電デバイス用セパレータの透気度（「透気抵抗度」とも呼ばれる。）は、400秒/100mI以下であってもよく、好ましくは340秒/100mI以下であり、より好ましくは50秒/100mI以上340秒/100mI以下、更に好ましくは50秒/100mI以上300秒/100mI以下、より更に好ましくは50秒/100mI以上250秒/100mI以下、特に好ましくは100秒/100mI以上230秒/100mI以下、特に好ましくは120秒/100mI以上210秒/100mI以下である。透気度は、好ましくは100秒/100mI以上340秒/100mI以下、より好ましくは120秒/100mI以上340秒/100mI以下であってもよい。透気度が50秒/100mI以上であると連続孔の網目構造が得られるため高い強度のセパレータが得られる。300秒/100mI以下であると孔同士の連結構造が得られるため高い吸液性が得られる。

[0042] 蓄電デバイス用セパレータの総厚みは、好ましくは5 μ m以上30 μ m以下、より好ましくは5 μ m以上27 μ m以下である。厚みが5 μ m以上であると、蓄電デバイス用セパレータの耐熱性が向上する。厚みが30 μ m以下であると、蓄電デバイスのエネルギー密度を高めることができる。

[0043] 蓄電デバイス用セパレータの突刺強度の下限值は、セパレータの厚みを14 μ mに換算した場合に、50gf/14 μ m以上であってよく、好ましくは100gf/14 μ m以上、例えば130gf/14 μ m以上、160gf/14 μ 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 μ mに換算した場合に、好ましくは550gf/14 μ m以下、例えば500gf/14 μ m以下、又は480gf/14 μ m以下であってよい。

[0044] 蓄電デバイス用セパレータのMDの引張強度は、好ましくは500kg/

cm^2 以上 $2000\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $800\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上 $1800\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下、更に好ましくは $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上 $1600\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下である。MD引張強度が $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上であると、セパレータに強い配向がかかることでMDの強度が大きくなり、電極とセパレータとを巻き付ける捲回体を製造しやすくなる。特に限定されないが、 2000cm^2 以下であることが好ましい。 2000cm^2 以下であるとMDに亀裂が入りにくく、取り扱い時にセパレータが縦に（MDに）裂ける問題が起こりにくくなる。

[0045] 蓄電デバイス用セパレータのMDの引張強度とTDの引張強度の比（「MD/TD強度比」ともいう。）は、好ましくは1.5以上30以下、より好ましくは6.0以上20以下、更に好ましくは8.0以上15以下である。MD/TD強度比が1.5以上であると、セパレータを構成する樹脂成分の結晶に強い配向がかかることでMDの強度が大きくなる。それにより、電極とセパレータとを巻き付ける捲回体を製造しやすくなる。また、MD/TD強度比が1.5以上であると、相対的にTDの熱収縮率を低くすることができるため、電池巻き付け時にTDの熱収縮による短絡に対する耐性が高くなる。MD/TD強度比の上限は、特に限定されないが、30以下であることが好ましく、20以下であることが好ましく、15以下であることが好ましい。MD/TD強度比30以下であると、MDに亀裂が入りにくく、電池生産工程におけるセパレータの巻出、巻取およびその他のウェブハンドリング時にセパレータが縦に（MDに）裂ける問題が起こりにくくなる。

[0046] 蓄電デバイス用セパレータの曲路率は、好ましくは1.2以上3.0以下、さらに好ましくは1.4以上2.5以下、さらに好ましくは1.5以上2.0以下である。微多孔膜の吸液性は無機フィラー表面の電解液に対する濡れ性と、曲路率が主な支配因子であると考えられる。曲路率が3.0以下であると、電解液が微多孔膜の表面から、反対側の表面に通過する経路が短くなるため、高い吸液性が得られると考えられる。曲路率が1.2以上であると、耐電圧を高く維持すること、突刺強度を高く維持することができ、電池

の安全性を向上することができる。

[0047] 蓄電デバイス用セパレータの含水率は、1000ppm以下であることが好ましい。蓄電デバイス用セパレータの含水率が1000ppm以下であることにより、電池特性への悪影響が低減される。

[0048] 《蓄電デバイス用セパレータの製造方法》

無機フィラー及びポリオレフィン樹脂を含有する微多孔膜（A）の製造方法としては、一般に、ポリオレフィン樹脂と、無機フィラーを混合分散し、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（A）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。

[0049] 乾式法としては、ポリオレフィン樹脂と無機フィラーとをドライ状態で混合分散し、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樹脂結晶界面を剥離させる方法；及び、ポリオレフィン樹脂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樹脂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。

[0050] 湿式法としては、ポリオレフィン樹脂組成物と無機フィラーとを混合分散し、液体状の孔形成材を加えて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；及び、ポリオレフィン樹脂組成物の有機溶媒への溶解後、ポリオレフィン樹脂に対する溶解性が低い貧溶媒に浸漬させてポリオレフィン樹脂を凝固させると同時に有機溶媒を除去する方法などが挙げられる。

[0051] 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、及びバンバリーミキサー等を使用することもできる。

[0052] ポリオレフィン樹脂組成物は、微多孔膜（A）の製造方法に応じて、又は目的の微多孔膜（A）の物性に応じて、任意に、ポリオレフィン樹脂以外の樹脂、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鹼類、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。

[0053] 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。

[0054] 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。一軸延伸によるラメラ開孔法を用いることによって、以下に説明するように高い吸液性、及び高い強度（より具体的には、例えば、高い突刺強度）を有する本開示の蓄電デバイス用セパレータをより容易に製造することができる。以下、このことについて説明する。この開孔法は、一般的に、熔融押出によりラメラ結晶を配向させた前駆体（原反フィルム）を得て、これ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である。本発明者らは、ラメラ開孔法で高い吸液性と、高い強度とを両立するため鋭意検討した結果、好ましくは、内層となる無機フィラーを含む微多孔膜（A）の押出機温度を低下させ、かつ押出直後のエアリングの風量を高めて効率的に冷却することで、無機フィラーの熱容量が一般的に高いにも関わらず、結晶配向度を高めることができることを見いだした。これによって、微多孔膜（A）の高い開孔構造を達成することができ、高い吸液性を達成することができる。さらに、高配向化した原反フィルムを用いながら低い延伸倍率で開孔させることで、高い樹脂密度を維持しつつ高い突刺強度を達成することができる。これによって、微多孔膜（A）の単層セパレータであっても強度を維持しつつ高い吸液性を有することができる。

[0055] 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。

[0056] 微多孔膜（A）の片面又は両面に、微多孔膜（B）を積層してもよい。微多孔膜（B）を積層する方法としては、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、多層の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、多層の微多孔膜を作成することができる。共押出法では、無機フィラーを含有しない層で微多孔膜（A）をサポートできるため成膜安定性が向上し、無機フィラー含有量を多くできる点で好ましい。

[0057] 《蓄電デバイス》

蓄電デバイスは、正極と、負極と、上記で説明された本開示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。

[0058] 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。

- [0059] 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

- [0060] 《測定及び評価方法》

[メルトフローレイト (MFR)]

熱可塑性樹脂の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(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MFRは、JIS K 7210に準拠し、温度190℃及び荷重2.16kg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2.16kgの条件下で測定した。

- [0061] 微多孔膜(A)のMFRは、積層シートから取り出して測定する場合は以下のようにして測定した。すなわち、積層された構造の微多孔シートの表面にある微多孔膜(B)に粘着性テープを外層に貼り剥離させ、微多孔膜(A)を取りだしたのち、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。

- [0062] [無機フィラー、空孔及び樹脂の面積割合]

電子顕微鏡観察前処理:

セパレータと四酸化ルテニウム(株式会社レアメタリック製)とを密封容器内で共存させ、蒸気による染色を4時間行い、ルテニウム染色されたセパレータを作製した。エポキシ樹脂(Quetol 812、日新EM株式会社製)10.6mL、硬化剤(Methyl nadic anhydride)

e (MNA)、日新EM株式会社製) 9.4 mLおよび反応促進剤(2,4,6-Tris(dimethylamino)methyl)phenol、日新EM株式会社製、DMP-30) 0.34 mLを混合し、十分に攪拌した混合液中に、上記ルテニウムで染色されたセパレータを浸漬し、減圧環境下に置き、上記ルテニウムで染色されたセパレータの細孔に混合液を十分に含浸させた。その後、60°Cで12時間以上硬化させることによって、上記ルテニウムで染色されたセパレータをエポキシ樹脂で包埋した。エポキシ樹脂で包埋した後、カミソリ等で粗く断面加工し、その後、イオンミリング装置(E3500 Plus、株式会社日立ハイテク製)を用いて断面ミリング加工し、断面試料を作製した。断面はND-MD面とする。上記断面試料を導電性接着剤(カーボン系)により断面観察用SEM試料台に固定、乾燥した後、導電処理としてオスミウムコーター(HPC-30W、株式会社真空デバイス製)を用いて、印加電圧調整つまみ設定4.5、放電時間0.5秒の条件でオスミウムコーティングを実施し、検鏡試料とした。

[0063] 電子顕微鏡像の取得：

上記検鏡試料をSEM(S-4800、株式会社日立ハイテク製)で加速電圧1.0kV、エミッション電流10 μ A、プローブ電流High、検出器Upper+LA-BSE100、ピクセル分解能約10nm/pix、ワーキングディスタンス2.0mmの条件で、無機フィラーを含有する層の厚み方向全域を観察視野内に収めるように観察視野を決定し、輝度が飽和せず、かつ、可能な限りコントラストが高くなるように設定し、電子顕微鏡像を取得した。無機フィラーを含有する層の厚みが観察視野より大きい場合、観察視野全体に無機フィラーを含有する層を収めるように観察視野を決定し、輝度が飽和せず、かつ、可能な限りコントラストが高くなるように設定し、電子顕微鏡像を取得した。

[0064] 画像処理(空孔割合、無機フィラー割合の算出)：

上記電子顕微鏡像において、無機フィラーを含有する層の厚みの8割以上を含み、かつ、無機フィラーを含有する層以外の領域を含まず、かつ、水平

方向に $20\mu\text{m}$ 幅以上で可能な限り広い領域を選択し、画像処理領域とした。無機フィラーを含有する層の厚みが観察視野より大きい場合、観察視野全体を画像処理領域とした。画像処理にはフリーソフトImageJを使用した。上記画像処理領域の輝度ヒストグラムを表示し、図1のように、3つのピークのうち最も近接する2つのピークの極大値となる2点の輝度の差（図1中、矢印で示す。）を算出し、この数値をCDとした。Mean Shift Filter (FHTW-BerlinのKai Uwe Barthel氏が作成したオープンソースプラグイン)を用いて、平滑化処理した画像を作成した。このときMean Shift Filterの引数であるSpatial radiusは3とし、Color distanceは上記CDの値とした。上記平滑化処理した画像に対してMulti Otsu Threshold (非特許文献1のアルゴリズムを使用して作成されたオープンソースプラグイン)を用いて、0でない2つの閾値を決定した。2つの閾値のうち小さい方を閾値A、大きい方を閾値Bとした。上記平滑化処理した画像において輝度が閾値A未満であるピクセルを空孔と見做し、輝度が閾値A以上かつ閾値B未満のピクセルをポリオレフィンと見做し、輝度が閾値B以上のピクセルを無機フィラーと見做し、総ピクセル数に対する空孔のピクセル数を空孔の占有面積率とした。同様にしてポリオレフィンの占有面積率、無機フィラーの占有面積率を算出した。5視野以上の電子顕微鏡像を用いて上記空孔の占有面積率、上記ポリオレフィンの占有面積率、上記無機フィラーの占有面積率を算出し、それぞれの平均値を空孔割合、ポリオレフィン割合、及び無機フィラー割合とした。

[0065] 画像処理（無機フィラーの平均粒子径の算出）：

(1) 平滑化処理した画像に対して、輝度が閾値B未満のピクセルの輝度を0とし、輝度が閾値B以上のピクセルの輝度を255とした二値画像を作成する。

(2) フリーソフトImageJを用いてBoneJ (非特許文献2に記載のオープンソースプラグイン)のThickness解析を実行し、Resultsウィンドウ内のTb, Th

の平均値を読み取り、電子顕微鏡像のピクセルサイズを考慮して実空間の長さに換算した数値を無機フィラーの平均粒子径とする。

[0066] [空孔の平均孔径]

画像処理（空孔サイズの算出）：

上記平滑化処理した画像に対して、輝度が閾値 A 未満のピクセルの輝度を 0 とし、輝度が閾値 A 以上のピクセルの輝度を 255 として画像を二値化した。BoneJ（非特許文献 2 に記載のオープンソースプラグイン）の Thickness 解析を実行し、Results ウィンドウ内の Thickness mean の数値を読み取り、実空間の長さに換算した数値を空孔の平均孔径とした。

[0067] [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 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ で、セパレータの厚さ (μm) を測定した。無機含有層の厚さは、SEM 画像で得られた無機含有層と界面又は別層の中心線を引き、その線間の長さを測定した。

[0068] [透気抵抗度 (秒 / 100 ml)]

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 / 100 ml) を測定した。

[0069] [突刺強度]

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。

[0070] [MD 引張強度および TD 引張強度、並びに MD / TD 強度比]

セパレータの引張強度は、引張試験機（ミネベア（株）製 TG-1kN 型

)を用いて、試験前の試料長さを35mmにし、速度100mm/minで試料を引張ることで測定した。試料が降伏したときの強度（引張荷重値）、又は降伏前に切断（破断）した場合は切断したときの強度（引張荷重値）を試験片の断面積で除した値を引張強度とした。セパレータのMD、TDのそれぞれについて引張強度を測定した。MD/TD強度比は、MD引張強度をTD引張強度で除して求めた。

[0071] [MD熱収縮及びTD熱収縮]

熱収縮率は、セパレータを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130℃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の長さを各3か所で測定し、収縮率を求めた。

[0072] [曲路率]

蓄電デバイス用セパレータの平均孔径は、気液法によって測定することができる。具体的には、キャピラリー内部の流体は、流体の平均自由行程がキャピラリーの孔径より大きいときはクヌーセンの流れに、小さい時はポアズイユの流れに従うことが知られている。そこで、セパレータの透気度測定で空気の流れがクヌーセンの流れに、透水性測定で水の流れがポアズイユの流れに従うと仮定する。

この場合、多孔膜の平均孔径 d (μm)と曲路率 τ_a (無次元)は、空気の透過速度定数 $R_{g_{as}}$ ($\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa})$)、水の透過速度定数 $R_{l_{iq}}$ ($\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa})$)、空気の分子速度 ν ($\text{m} / \text{秒}$)、水の粘度 η ($\text{Pa} \cdot \text{秒}$)、標準圧力 P_s ($= 101325 \text{ Pa}$)、気孔率 ε (%)、膜厚 L (μm)から、次式を用いて求めた。

$$d = 2\nu \times (R_{l_{iq}} / R_{g_{as}}) \times (16\eta / 3P_s) \times 10^6$$

$$\tau_a = (d \times (\varepsilon / 100) \times \nu / (3L \times P_s \times R_{g_{as}}))^{1/2}$$

ここで、 $R_{g_{as}}$ は透気度(秒)から次式を用いて求めた。

$$R_{g_{as}} = 0.0001 / (\text{透気度} \times (6.424 \times 10^{-4}) \times (0.01276 \times 101325))$$

また、 $R_{i,q}$ は透水度 ($\text{cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa})$) から次式を用いて求めた。

$$R_{i,q} = \text{透水度} / 100$$

なお、透水度は次のように求めた。直径41mmのステンレス製の透液セルに、あらかじめエタノールに浸しておいたセパレータをセットし、該セパレータのエタノールを水で洗浄した後、約50000Paの差圧で水を透過させ、120秒間の透水量 (cm^3) より、単位時間・単位圧力・単位面積当たりの透水量を計算し、これを透水度とした。また、 ν は気体定数 $R (= 8.314 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{mol}))$ 、絶対温度 $T (\text{K})$ 、円周率 π 、空気の平均分子量 $M (= 2.896 \times 10^{-2} \text{ kg} / \text{mol})$ から次式を用いて求めた。

$$\nu = ((8R \times T) / (\pi \times M))^{1/2}$$

[0073] [含水率]

セパレータを0.15g~0.20gの範囲になるように切り取り、23℃、相対湿度40%の環境で12時間前処理（静置）した。その後、その重量を測定して、試料重量 (g) とした。前処理後の試料の水分重量 (μg) は、カールフィッシャー装置を使用して測定した。なお測定の際の加熱気化条件は150℃、10分間とした。また、カーソド試薬としてハイドラナルクーロマットCG-K (SIGMA-ALDRICH製)、アノード試薬としてハイドラナルクーロマットAK (SIGMA-ALDRICH製) を使用した。

$$\text{水分量 (ppm)} = \text{水分重量} (\mu\text{g}) / \text{試料重量 (g)}$$

[0074] [滴下吸液性 (s) の評価方法]

滴下吸液性は、セパレータを5cm角に切り出し、アルゴンボックス内の平滑な板の上に置いた。マイクロシリンジに5 μl のDMCを測り取り、セパレータ表面に滴下し、液滴が消失するまでの時間を測定し、滴下吸液性を求めた。

[0075] [Fe (ppm) (耐摩耗性) の評価方法]

セパレータ約0.2gをフッ素樹脂製の密閉式分解容器に秤取り、そこに

高純度硝酸5 mLを添加して、マイクロウェーブ分解装置（マイルストーンゼネラル株式会社製、商品名「ETHOS TC」、機番125571）により200℃で20分間加熱した後、超純水で50 mLに定容した。その後、ICP質量分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製、商品名「Xシリーズ X7 ICP-MS」、機番X0126）によって測定を行った。

[0076] 《実施例1》

[ポリエチレン樹脂と無機フィラーを含む組成物の作製]

ポリエチレン樹脂（PE、MFR=0.31）と、平均粒子径500 nmの表面処理された硫酸バリウム（硫酸バリウム100質量部に対して、ステアリン酸ナトリウム1質量部を表面処理に用いた）をPE : BaSO₄ = 20 : 80（質量%）の質量比率でドライブレンドした後、二軸押出機HK-25D（パーカーコーポレーション社製、L/D=41）を使って熔融混練を行った。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た。硫酸バリウムは二軸フィーダで投入することで、更に、硫酸バリウムの微分散化が可能となった。熔融混練後、ダイス（2穴）からストランドを引いて水冷バスにて冷却後、ペレターザーを使ってカッティングしてペレットを得た。

[0077] [微多孔膜の作製（三層）]

共押出法によって積層シートを形成した。ポリプロピレン樹脂（PP、MFR=0.51）を32 mmφの二軸同方向スクリー式押出機で熔融し、サーキュラーダイへとギアポンプを使って供給した。上記硫酸バリウムを含むペレットを32 mmφの単軸スクリー式押出機で熔融し、サーキュラーダイへとギアポンプを使って供給した。それぞれの押出機により熔融混練さ

れた組成物を2種3層の共押出可能なサーキュラーダイによりシート状に押出し、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。ポリプロピレン樹脂の混練温度は230℃、押出量は2.4 kg/h rで、230℃に温度設定されたサーキュラーダイの外層（表面の二層）より押出した。硫酸バリウムを含むペレットの混練温度は230℃、押出量はポリエチレン樹脂換算1.2 kg/h rで、220℃に温度設定されたサーキュラーダイの内層（中間層）より押出した。押出された前駆体（原反フィルム）を、押出直後にエアリングによりΦ300 mm幅あたり3.6 m³/minの風量で冷却した。冷却後の原反フィルムの厚さは16 μmであった。次いで、原反フィルムを127℃で15分間アニールした。次いで、アニールされた原反フィルムを、室温で10%まで冷間延伸し、次いで冷間延伸後のフィルムに対して115℃で120%まで熱間延伸し、熱間延伸後のフィルムに対して125℃で92%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、得られた微多孔膜の物性測定を行った。結果を表1に示す。

《実施例9》

[微多孔膜の作製（単層）]

上記硫酸バリウムを含むペレットを32 mm φの単軸スクリー式押出機で熔融し、サーキュラーダイへとギアポンプを使って供給した。押出機により熔融混練された組成物をサーキュラーダイによりシート状に押出し、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。このとき、硫酸バリウムを含むペレットの混練温度は230℃、押出量はポリプロピレン樹脂換算1.2 kg/h rで、230℃に温度設定されたサーキュラーダイの内層（中間層）より押出した。押出された前駆体（原反フィルム）を、押出直後にエアリングによりΦ300 mm幅あたり3.6 m³/minの風量で冷却した。冷却後の原反フィルムの厚さは16 μmであった。次いで、原反フィルムを127℃で15分間アニールした。次いで、アニールされた原反フィルムを、室温で10%まで冷間延伸し、次いで冷間延伸後

のフィルムに対して115℃で110%まで熱間延伸し、熱間延伸後のフィルムに対して125℃で92%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、得られた微多孔膜の物性測定を行った。結果を表1に示す

[0078] 《実施例2～8、10～15、及び比較例1～8》

表1及び2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、3層の場合は実施例1と同じ方法、単層の場合は実施例9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。層構成は押出量の比を変えることで調整した。

[0079]

[表2]

		実施例13	実施例14	実施例15	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
内層原料	樹脂種	PE	PE	PE	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PE
	MFR	0.31	1.1	0.31	0.51	0.31	0.31	5.1	5.1	0.2	0.51	0.31
	添加量 (質量%)	70	20	12	100	35	7	40	40	7	85	20
	粒子種	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	無し	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム
無機フィラー	粒子径 (nm)	150	600	580	-	120	360	360	360	360	360	360
	添加量 (質量%)	30	80	88	0	65	93	60	60	93	15	80
	モーズ硬度	4.5	4.5	4.5	-	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
樹脂組成物のMFR	樹脂組成物のMFR	0.35	0.8	0.55	0.51	0.22	0.16	5.2	5.2	0.03	0.48	0.43
	樹脂種	無し	PP	PP	PP	無し	無し	PP	PP	無し	無し	無し
外層原料	樹脂種	-	0.91	0.51	0.51	-	-	0.51	0.51	-	-	-
	MFR	-	100	100	100	-	-	100	100	-	-	-
積層構造	層構成 (体積比)	-	1/1/1	1/1/1	1/1/1	-	-	1/2/1	1/2/1	-	-	-
	工/風量 (m ² /min, φ310mm)	3.5	3.6	4.2	2.5	6.5	3.6	4.0	4.0	3.6	3.5	2.5
製造条件	外層押出機温度 (°C)	230	230	250	220	215	230	230	230	230	230	230
	内層押出機温度 (°C)	-	220	230	220	-	-	220	220	-	-	-
	熱延伸温度 (°C)	115	115	115	115	115	115	115	115	115	110	115
	熱延伸倍率 (%)	110	110	110	110	105	120	110	110	120	110	120
内層物性	ND-MD 平均孔径 (μm)	0.42	1.20	1.21	0.24	0.09	1.55	0.22	0.22	1.54	0.55	0.90
	内層のMFR	0.35	0.8	0.55	0.51	0.22	0.16	5.2	5.2	0.03	0.48	0.43
セパレータ物性及び評価	膜厚 (μm)	12.5	12.7	16.1	12.0	14.2	12.9	14.2	14.2	15.5	14	12.1
	気孔率 (%)	45	51	51	48	51	51	48	48	51	48	48
	透気度 (秒/100cc)	111	155	100	215	240	65	480	480	205	210	350
	曲路率	1.47	2.01	1.16	2.62	2.6	1.5	3.16	3.16	1.41	3.10	3.1
	含水率 (ppm)	246	178	175	100	254	224	199	205	199	211	198
	MD熱収縮130°C (%)	15.0	17.9	15.0	14.2	17.9	17.9	13.3	13.3	6.5	15.0	26.3
	TD熱収縮130°C (%)	-1.3	-1.3	-0.8	-0.4	0.0	-1.3	-0.4	-0.4	-0.4	-1.3	-0.8
	突刺強度 (gf/14μm)	151	120	95	259	215	44	177	180	48	205.0	175
	MD引張強度 (kg/cm ²)	1690	1122	945	1619	1320	625	1390	1320	645	1510	1310
	TD引張強度 (kg/cm ²)	141	109	93	166	117	82	123	123	81	130	115
MD/TD強度比	12.0	10.3	10.2	11.0	11.3	7.6	11.3	10.7	8.0	11.6	11.4	
滴下吸液性 (s)	135	120	80	330	255	95	260	260	90	290	380	
Fe (ppm) (耐摩耗性)	1000	10	15	5	2000	2000	10	1100	2000	50	1000	

産業上の利用可能性

[0081] 本開示の蓄電デバイス用セパレータは、高い吸液性、高い強度と耐摩耗性を有し、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。

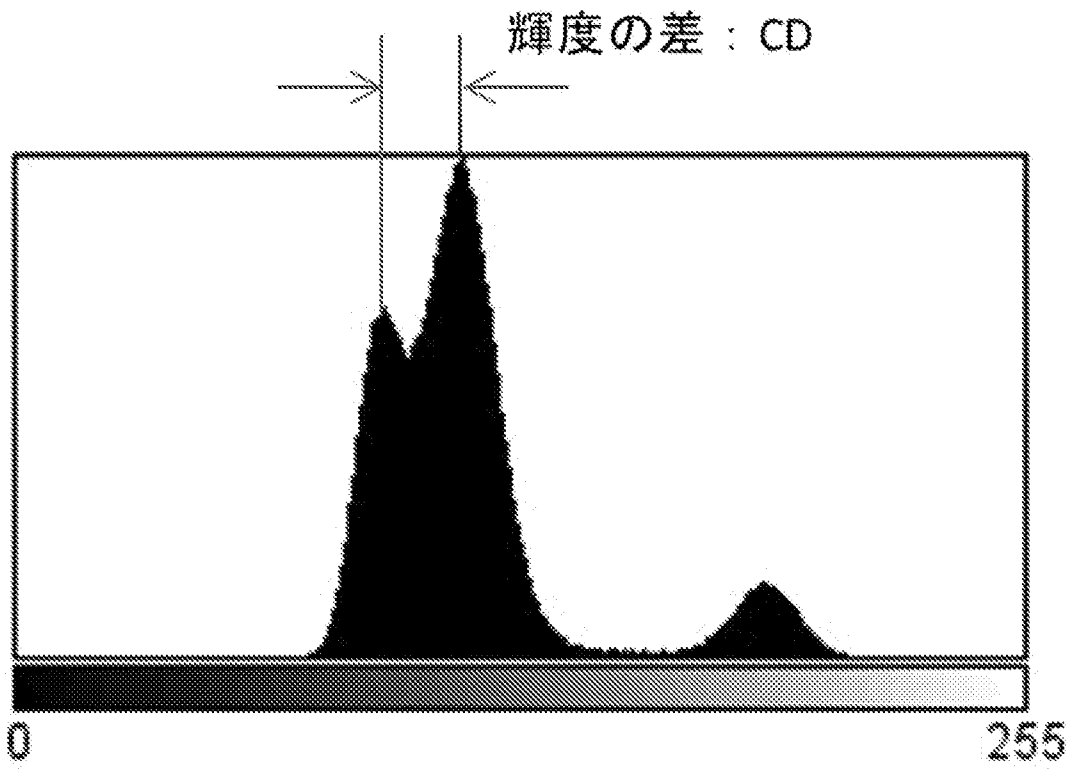
請求の範囲

- [請求項1] 無機フィラー及びポリオレフィン樹脂を含有する微多孔膜（A）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（A）のMFRが0.05以上5以下であり、
前記微多孔膜（A）は、前記無機フィラーを20質量%以上100質量%未満含み、ND-MD断面での前記孔の平均孔径が100nm以上1500nm以下であって、
透気度が340秒/100ml以下である、蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項2] 前記微多孔膜（A）は、前記無機フィラーを30質量%以上90質量%以下含む、請求項1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項3] 前記微多孔膜（A）は、前記無機フィラーを60質量%以上90質量%以下含む、請求項2に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項4] 前記微多孔膜（A）は、ND-MD断面での前記孔の平均孔径が200nm以上840nm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5] 透気度が50秒/100ml以上250秒/100ml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6] 前記無機フィラーの粒子径が60nm以上2000nm以下である、請求項5に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項7] 曲路率が1.2以上3.0以下である、請求項5に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項8] 前記蓄電デバイス用セパレータの130℃におけるTDの熱収縮率が4%以下である、請求項5に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項9] MDの引張強度が500kg/cm²以上2000kg/cm²以下である、請求項5に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項10] MDの引張強度とTDの引張強度の比が1.5以上30以下である、請求項9に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

- [請求項11] 前記微多孔膜（A）の厚みが $1\ \mu\text{m}$ 以上 $27\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項5に記載の蓄電デバイス用セパレータ
- [請求項12] 総厚みが $5\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項11に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項13] $14\ \mu\text{m}$ 厚み当たりの突刺強度が $50\ \text{gf}/14\ \mu\text{m}$ 以上 $550\ \text{gf}/14\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項5に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項14] 前記無機フィラーのモース硬度が5以下である、請求項5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（A）の両面上に配置された、ポリオレフィン樹脂を主成分とする微多孔膜（B）とを備える、請求項5に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[図1]

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043588

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>H01M 50/489</i>(2021.01)i; <i>H01G 11/52</i>(2013.01)i; <i>H01M 50/417</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/431</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/434</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/437</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/44</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/443</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/446</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/451</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/454</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/457</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/494</i>(2021.01)i FI: H01M50/489; H01M50/451; H01M50/443 M; H01M50/431; H01M50/417; H01G11/52; H01M50/446; H01M50/494; H01M50/434; H01M50/44; H01M50/437; H01M50/454; H01M50/457</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
H01M50/489; H01G11/52; H01M50/417; H01M50/431; H01M50/434; H01M50/437; H01M50/44; H01M50/443; H01M50/446; H01M50/451; H01M50/454; H01M50/457; H01M50/494		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-92879 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 22 April 2010 (2010-04-22) claims 1-7, paragraphs [0017]-[0019], [0031]-[0034], [0036], [0043], [0046]-[0048], examples 1, 2	1-14
Y		1-15
Y	WO 2020/196120 A1 (ASAHI KASEI KK) 01 October 2020 (2020-10-01) claims 1-12, paragraphs [0029]-[0031], [0044]-[0047], [0049]-[0053], [0059]-[0061]	1-15
A	JP 2021-504874 A (ASAHI KASEI KK) 15 February 2021 (2021-02-15)	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 January 2023		07 February 2023
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/043588

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2010-92879	A	22 April 2010	(Family: none)	
WO	2020/196120	A1	01 October 2020	US 2022/0181744	A1
				claims 1-12, paragraphs [0049]-[0051], [0064]-[0067], [0069]-[0073], [0079]-[0081]	
				EP 3950305	A1
				KR 10-2021-0095192	A
				CN 113631362	A
JP	2021-504874	A	15 February 2021	US 2021/0367309	A1
				CN 111279519	A
				KR 10-2020-0078482	A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 50/489(2021.01)i; H01G 11/52(2013.01)i; H01M 50/417(2021.01)i; H01M 50/431(2021.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/437(2021.01)i; H01M 50/44(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/451(2021.01)i; H01M 50/454(2021.01)i; H01M 50/457(2021.01)i; H01M 50/494(2021.01)i FI: H01M50/489; H01M50/451; H01M50/443 M; H01M50/431; H01M50/417; H01G11/52; H01M50/446; H01M50/494; H01M50/434; H01M50/44; H01M50/437; H01M50/454; H01M50/457</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M50/489; H01G11/52; H01M50/417; H01M50/431; H01M50/434; H01M50/437; H01M50/44; H01M50/443; H01M50/446; H01M50/451; H01M50/454; H01M50/457; H01M50/494</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2010-92879 A (三菱化学株式会社) 22.04.2010 (2010 - 04 - 22) 請求項1-7、段落0017-0019, 0031-0034, 0036, 0043, 0046-0048、実施例1-2</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2020/196120 A1 (旭化成株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01) 請求項1-12、段落0029-0031, 0044-0047, 0049-0053, 0059-0061</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-504874 A (旭化成株式会社) 15.02.2021 (2021 - 02 - 15)</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2010-92879 A (三菱化学株式会社) 22.04.2010 (2010 - 04 - 22) 請求項1-7、段落0017-0019, 0031-0034, 0036, 0043, 0046-0048、実施例1-2	1-14	Y		1-15	Y	WO 2020/196120 A1 (旭化成株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01) 請求項1-12、段落0029-0031, 0044-0047, 0049-0053, 0059-0061	1-15	A	JP 2021-504874 A (旭化成株式会社) 15.02.2021 (2021 - 02 - 15)	1-15
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X	JP 2010-92879 A (三菱化学株式会社) 22.04.2010 (2010 - 04 - 22) 請求項1-7、段落0017-0019, 0031-0034, 0036, 0043, 0046-0048、実施例1-2	1-14															
Y		1-15															
Y	WO 2020/196120 A1 (旭化成株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01) 請求項1-12、段落0029-0031, 0044-0047, 0049-0053, 0059-0061	1-15															
A	JP 2021-504874 A (旭化成株式会社) 15.02.2021 (2021 - 02 - 15)	1-15															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>26.01.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>07.02.2023</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>川口 陽己 4X 1148</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/043588

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-92879 A	22.04.2010	(ファミリーなし)	
WO 2020/196120 A1	01.10.2020	US 2022/0181744 A1 claims1-12, [0049]- [0051], [0064]-[0067], [0069]-[0073], [0079]- [0081] EP 3950305 A1 KR 10-2021-0095192 A CN 113631362 A	
JP 2021-504874 A	15.02.2021	US 2021/0367309 A1 CN 111279519 A KR 10-2020-0078482 A	