

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】令和 2 年 12 月 10 日 (2020.12.10)

【公開番号】特開 2019-102126 (P2019-102126A)

【公開日】令和 1 年 6 月 24 日 (2019.6.24)

【年通号数】公開・登録公報 2019-024

【出願番号】特願 2017-227910 (P2017-227910)

【国際特許分類】

H 0 1 M 2/16 (2006.01)

H 0 1 M 10/0566 (2010.01)

H 0 1 G 9/02 (2006.01)

H 0 1 G 11/52 (2013.01)

【F I】

H 0 1 M 2/16 P

H 0 1 M 2/16 L

H 0 1 M 10/0566

H 0 1 G 9/02 3 0 1

H 0 1 G 11/52

【手続補正書】

【提出日】令和 2 年 10 月 27 日 (2020.10.27)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微多孔膜を用いた電池用セパレータにおいて、

微多孔膜の M D における引裂強度を  $J I S \quad K \quad 7 \quad 1 \quad 2 \quad 8 \quad - \quad 3$  に準拠して直角形引裂法により測定した時の最大荷重 ( $S M m a x$ ) と、前記微多孔膜の M D に直交する T D における引裂強度を  $J I S \quad K \quad 7 \quad 1 \quad 2 \quad 8 \quad - \quad 3$  に準拠して直角形引裂法により測定した時の最大荷重 ( $S T m a x$ ) との比 ( $S M m a x / S T m a x$ ) が  $0.9$  以上  $1.4$  以下であり

、

前記 T D における最大荷重 ( $S T m a x$ ) が  $0.2 \text{ N} / \mu \text{ m}$  以上である電池用セパレータ。

【請求項 2】

前記微多孔膜の T D の引張破断伸度が  $100\%$  以上である請求項 1 に記載の電池用セパレータ。

【請求項 3】

前記微多孔膜の空孔率が  $30\%$  以上  $60\%$  以下である請求項 1 又は 2 に記載の電池用セパレータ。

【請求項 4】

前記微多孔膜の膜厚が  $3 \mu \text{ m}$  以上  $10 \mu \text{ m}$  以下である請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の電池用セパレータ。

【請求項 5】

前記微多孔膜はポリオレフィン樹脂を主成分として構成され、

高密度ポリエチレン ( $H D P E$ ) を前記ポリオレフィン樹脂全体  $100$  質量% に対して、 $50$  質量% 以上含む請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の電池用セパレータ。

## 【請求項 6】

微多孔膜を形成するポリオレフィン樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $8 \times 10^5$  以上である請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の電池用セパレータ。

## 【請求項 7】

前記微多孔膜の少なくとも一方の表面に、1 層以上のコーティングした微多孔層を備えてなる、請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の電池用セパレータ。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の電池用セパレータを用いてなる非水電解液二次電池。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

本発明の第 1 の態様の電池用セパレータは、微多孔膜を用いた電池用セパレータにおいて、微多孔膜の MD における引裂強度を JIS K 7128 - 3 に準拠して直角形引裂法により測定した時の最大荷重 ( $S_{Mmax}$ ) と、前記微多孔膜の MD に直交する TD における引裂強度を JIS K 7128 - 3 に準拠して直角形引裂法により測定した時の最大荷重 ( $S_{Tmax}$ ) との比 ( $S_{Mmax} / S_{Tmax}$ ) が 0.9 以上 1.4 以下であり、

前記 TD における最大荷重 ( $S_{Tmax}$ ) が  $0.2 \text{ N} / \mu\text{m}$  以上である。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

ここで、微多孔膜の直角形引裂法による引裂強度測定におけるサンプル形状は JIS K 7128 - 3 に規定するものであり、MD の引裂強度を測定するための測定サンプルは TD に長い形状であり、TD の引裂強度を測定するための測定サンプルは MD に長い形状である。さらに、MD の引裂強度を測定中に得られた荷重 (応力) の最大値及び TD の引裂強度を測定中に得られた荷重の最大値を微多孔膜の厚みで除した、微多孔膜  $1 \mu\text{m}$  あたりに換算した値をそれぞれ最大荷重  $S_{Mmax}$  及び  $S_{Tmax}$  とする。

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

前記微多孔膜は、さらに、下記 [1] ないし [5] のいずれか 1 つ又はそれら要件の 2 つ以上の組み合わせを具備することが好ましい。

[1] TD の引張破断伸度が 100 % 以上である。

[2] 空孔率が 30 % 以上 60 % 以下である。

[3] 膜厚が  $3 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  以下である。

[4] ポリオレフィン樹脂を主成分として構成され、高密度ポリエチレン (HDPE) をポリオレフィン樹脂全体 100 質量 % に対して、50 質量 % 以上含む。

[ 5 ] 微多孔膜を形成するポリオレフィン樹脂の重量平均分子量が  $8 \times 10^5$  以上である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

1. ポリオレフィン微多孔膜

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、MDにおける引裂強度を JIS K 7128 - 3 に準拠して直角形引裂法により測定した時の最大荷重 ( $SM_{max}$ ) と、前記微多孔膜の TD における引裂強度を JIS K 7128 - 3 に準拠して直角形引裂法により測定した時の最大荷重 ( $ST_{max}$ ) との比 ( $SM_{max} / ST_{max}$ ) が 0.9 以上 1.4 以下であり、好ましくは 1.0 以上 1.2 以下であり、更に好ましくは 1.1 以上 1.2 以下である。また、直角形引裂法による TD の最大荷重 ( $ST_{max}$ ) は、0.2 N /  $\mu m$  以上、好ましくは 0.24 N /  $\mu m$  以上であり、更に好ましくは 0.28 N /  $\mu m$  以上である。直角形引裂法による TD の最大荷重 ( $ST_{max}$ ) は、例えば 1.0 N /  $\mu m$  以下であり、好ましくは 0.5 N /  $\mu m$  以下であり、更に好ましくは 0.4 N /  $\mu m$  以下である。直角形引裂法による MD の最大荷重 ( $SM_{max}$ ) は、0.21 N /  $\mu m$  以上、好ましくは 0.25 N /  $\mu m$  以上であり、更に好ましくは 0.3 N /  $\mu m$  以上である。また、直角形引裂法による MD の最大荷重 ( $SM_{max}$ ) は、1.0 N /  $\mu m$  以下、好ましくは 0.5 N /  $\mu m$  以下であり、更に好ましくは 0.4 N /  $\mu m$  以下である。ここで、MD および TD の最大荷重は測定時の荷重を微多孔膜の厚み ( $\mu m$ ) で除して厚み 1  $\mu m$  あたりに換算した荷重とする。ポリオレフィン微多孔膜の MD の最大荷重と TD の最大荷重との比、及び、TD の引裂強度の最大荷重が前記範囲である場合、このポリオレフィン微多孔膜をセパレータとして用いた二次電池の自己放電特性が向上する。前記引裂強度は、後述するように、ポリオレフィン微多孔膜を製造する際、例えば、超高分子量ポリエチレン及び核剤の少なくとも一方を含有させたり、重量平均分子量  $M_w$  や延伸倍率（特に、後述する湿式延伸倍率と乾燥後のフィルムの延伸倍率）を調整したりすることにより、前記範囲とすることができる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

これに対し、本発明では、二次電池内のセパレータの引裂現象を代用或いは再現し得る引裂試験として、直角形引裂法による引裂強度測定 (JIS K 7128 - 3 準拠) に着目し、当該測定において、MD の最大荷重 ( $SM_{max}$ ) と TD の最大荷重 ( $ST_{max}$ ) との比 ( $SM_{max} / ST_{max}$ ) 及び TD の最大荷重 ( $ST_{max}$ ) を特定の範囲に調製するものである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

## (引張強度)

ポリオレフィン微多孔膜のM Dの引張強度(引張破断強度)の下限は、例えば、100 MPa以上であり、好ましくは230 MPa以上であり、より好ましくは250 MPa以上であり、さらに好ましくは、280 MPa以上である。M Dの引張強度の上限は、特に限定されないが、例えば、600 MPa以下である。M Dの引張強度が前記範囲である場合、高い張力が掛かった場合も膜が破断しにくく、高い耐久性が要求される用途に用いることができる。例えば、前記のような強度に優れた微多孔膜をセパレータとして用いた場合、電池作製時や電池使用時における電極間の短絡を抑制するとともに、高い張力をかけてセパレータを巻回可能となり、電池の高容量化を図ることができる。また、薄膜化したポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の表面にコーティング層を形成する場合、コーティング層の塗工時における微多孔膜の平坦性が要求されることから、より高いM Dの引張強度が要求される。よって、コーティング層の塗工性を向上させるという観点から、ポリオレフィン微多孔膜のM Dの引張強度は、好ましくは230 MPa以上であり、より好ましくは250 MPa以上であり、さらに好ましくは、280 MPa以上である。M Dの引張強度が前記範囲である場合、塗工用の基材として本発明の微多孔膜を好適に用いることができる。

## 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

ポリオレフィン微多孔膜のT Dの引張強度の下限は、特に限定されないが、例えば、100 MPa以上であり、好ましくは150 MPa以上であり、より好ましくは170 MPa以上である。T Dの引張強度の上限は、特に限定されないが、例えば、300 MPa以下である。また、ポリオレフィン微多孔膜において、T D引張強度に対するM D引張強度の比( $M D \text{ 引張強度} / T D \text{ 引張強度}$ )は、1.0超であるのが好ましく、1.0超1.8以下であるのが好ましく、より好ましくは1.2以上1.7以下である。

## 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

ポリオレフィン微多孔膜のT D引張強度、及びT D引張強度に対するM D引張強度の比のうち少なくとも1つが、前記の範囲である場合、引張強度が優れているため、高い強度や耐久性が要求される用途に好適に用いることができる。また、セパレータの巻回方向は、通常M Dであることから、T D引張強度に対するM D引張強度の比は前記範囲内であることが好ましい。

## 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

## (引張伸度)

ポリオレフィン微多孔膜のM Dの引張伸度(引張破断伸度)は、特に限定されないが、

例えば、50%以上300%以下であり、50%以上100%以下であることが好ましく、更に70%以上100%以下であることが好ましい。MDの破断伸度が、前記の範囲である場合、塗工する時に高い張力が掛かった場合も変形しにくく、シワも発生しにくいので塗工欠陥の発生が抑制され塗工表面の平面性が良いので好ましい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

ポリオレフィン微多孔膜のTDの引張伸度（引張破断伸度）は、100%以上であることが好ましい。TDの破断伸度が、前記の範囲である場合、衝撃試験等で評価できる耐衝撃性に優れ、また、ポリオレフィン微多孔膜をセパレータとして用いた場合、電極の凹凸、電池の変形、電池発熱による内部応力発生等に対して、セパレータが追従できるので好ましい。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

湿式延伸における、最終的な面積延伸倍率（面倍率）は、9倍以上が好ましく、16倍以上がより好ましく、25倍以上がさらに好ましい。湿式延伸の面積延伸倍率の上限は49倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは36倍以下である。また、湿式延伸の倍率は、MD及びTDのいずれでも3倍以上が好ましく、MDとTDでの延伸倍率は、互いに同じでも異なってもよい。延伸倍率を5倍以上とすると、引張強度や突刺強度の向上が期待できる。一方、湿式延伸における延伸倍率を大きくすると一般的に引張強度や突刺強度が向上するが、MD及びTDの少なくとも一方の延伸倍率が7倍を超えると、直角形引裂法による引裂強度測定におけるMDの最大荷重（ $S_{Mmax}$ ）と、TDの最大荷重（ $S_{Tmax}$ ）との比（ $S_{Mmax}/S_{Tmax}$ ）、或いは、TDの最大荷重（ $S_{Tmax}$ ）を所定の範囲に規定することができず、ポリオレフィン微多孔膜を二次電池のセパレータとして用いたとしても、自己放電特性に優れる二次電池を得ることができない。なお、本ステップにおける延伸倍率とは、本ステップ直前のゲル状シートを基準として、次ステップに供される直前のゲル状シートの延伸倍率のことをいう。また、TDは、微多孔膜を平面で見たときにMDに直交する（交差する）方向である。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

次いで、乾燥後の微多孔膜を延伸する。乾燥後の微多孔膜の延伸（第二の延伸、第三の延伸）は、乾式延伸ともいう。具体的には、乾燥後の微多孔膜フィルムを、少なくとも一軸方向に乾式延伸する。微多孔膜フィルムの乾式延伸は、加熱しながら前記湿式延伸と同様にテンター法等により行うことができる。乾式延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよい。乾式延伸が二軸延伸の場合、同時二軸延伸及び逐次延伸のいずれでもよいが、逐次延伸が好ましい。乾式延伸が逐次延伸の場合、MDに延伸（第二の延伸）した後、連続して、T

Dに延伸（第三の延伸）することが好ましい。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

乾式延伸の面倍率（面積延伸倍率）は、1.2倍以上であることが好ましく、1.2倍以上9.0倍以下であることがより好ましい。面倍率を前記範囲とすることにより、突刺強度等を所望の範囲に容易に制御することができる。乾式延伸が一軸延伸の場合、例えば、MD又はTDに1.2倍以上、好ましくは1.2倍以上3.0倍以下とする。乾式延伸が二軸延伸の場合、MD及びTDに各々1.1倍以上3.0倍以下とし、MDとTDでの延伸倍率が互いに同じでも異なってもよいが、MDとTDでの延伸倍率がほぼ同じであることが好ましい。乾式延伸は、MDに1倍超3倍以下で延伸（第二の延伸）した後、連続して、TDに1倍超3倍以下で延伸（第三の延伸）することが好ましい。なお、本ステップにおける延伸倍率とは、本ステップ直前の微多孔膜（フィルム）を基準として、次ステップに供される直前の微多孔膜の延伸倍率のことをいう。本ステップ（乾式延伸）における延伸温度は、特に限定されないが、通常90～135である。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

また、乾燥後の微多孔膜は、熱処理が行われてもよい。熱処理によって結晶が安定化し、ラメラが均一化される。熱処理方法としては、熱固定処理及び熱緩和処理の少なくとも一方を用いることができる。熱固定処理とは、膜のTDの寸法が変わらないように膜のTD両端部を保持しながら加熱する熱処理である。熱固定処理は、テンター方式又はロール方式により行うのが好ましい。熱緩和処理とは、膜を加熱中にMD及びTDの少なくとも一方に熱収縮させる熱処理である。熱緩和処理方法としては特開2002-256099号公報に開示の方法があげられる。熱処理温度は（微多孔膜の延伸温度）±5の範囲内が好ましく、（微多孔膜の第二の延伸時における延伸温度）±3の範囲内がより好ましい。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

$$\text{空孔率}(\%) = (w_2 - w_1) / w_2 \times 100$$

[引張強度]

MDにおける引張強度及びTDにおける引張強度について、幅10mmの短冊状試験片を用いて、ASTM D882に準拠した方法により測定した。

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【 0 0 7 1 】

〔 引張伸度 〕

M Dにおける引張伸度及びT Dにおける引張伸度について、A S T M D 8 8 2 に準拠した方法により測定した。

## 【手続補正 1 8】

## 【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 5

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【 0 0 7 5 】

測定サンプル形状、サイズは J I S K 7 1 2 3 - 3 に規定する形状サイズであり、打ち抜きにより作成した。なお、M D 引裂強度の測定サンプルは、T Dに長い形状であり、T D 引裂強度の測定サンプルは、M Dに長い形状である。

装置：精密万能試験機 A G S - J ( S H I M A D Z U 社製 )

測定条件：引張速度 2 0 0 m m / m i n

試験片の厚み (  $\mu$  m ) を接触厚み計 ( 株式会社ミットヨ製ライトマチック ) により測定し、M Dの測定時に得られた最大荷重 ( 応力 ) 及びT Dの測定時に得られた最大荷重をその厚みで除した、厚み 1  $\mu$  m あたりのM Dにおける最大荷重及びT Dにおける最大荷重をそれぞれ S M m a x および S T m a x とした。

## 【手続補正 1 9】

## 【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 8 5

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【 0 0 8 5 】

( 実施例 1 ~ 7 )

表 1 に示す組成でポリオレフィン樹脂と流動パラフィンとを二軸押出機にて、熔融混練し、ポリオレフィン溶液を調製した。ポリオレフィン溶液を、二軸押出機から T ダイに供給し、押し出した。押し出し成形体を、冷却ロールで引き取りながら冷却し、ゲル状シートを形成した。ゲル状シートを、テンター延伸機により 1 0 5 以上 1 1 5 以下の温度で M D 及び T D とともに 5 倍で同時二軸延伸又は逐次二軸延伸 ( 第一の延伸 ) した。延伸したゲル状シートを塩化メチレン浴中に浸漬し、流動パラフィンを除去した後、乾燥させ、乾燥膜を得た。乾燥膜を、バッチ式延伸機を用いて、1 1 5 の温度で、M D に表 1 に記載の倍率で乾式延伸 ( 第二の延伸 ) した。その後、1 3 0 の温度で、T D に表 1 に記載の倍率で乾式延伸 ( 第三の延伸 ) した。次に、得られた膜をテンター法により、1 2 5 以上 1 3 0 以下の温度範囲で、2 % 以上 5 % 以下の緩和率で緩和を行った。得られたポリオレフィン微多孔質膜の製造条件、評価結果等を表 1 に記載した。

## 【手続補正 2 0】

## 【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 8 8

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【 0 0 8 8 】

( 評価 )

実施例 1 から実施例 7 のポリオレフィン微多孔膜は、直角形引裂法による引裂強度測定

における M D の最大荷重 (  $S M_{max}$  ) と、T D の最大荷重 (  $S T_{max}$  ) との比 (  $S M_{max} / S T_{max}$  ) が 0 . 9 以上 1 . 4 以下であり、かつ、T D における最大荷重 (  $S T_{max}$  ) が 0 . 2 0 N /  $\mu m$  以上であるため、自己放電特性に優れ、さらにレート特性及びサイクル特性も良好であることが示された。