(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
2018年8月16日(16.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/147394 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 9/00 (2006.01) *H01G 11/52* (2013.01)
H01G 9/02 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/004498

(22) 国際出願日： 2018年2月8日(08.02.2018)

(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：
特願 2017-022338 2017年2月9日(09.02.2017) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満二丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 中楯 順一 (**NAKADATE Junichi**); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

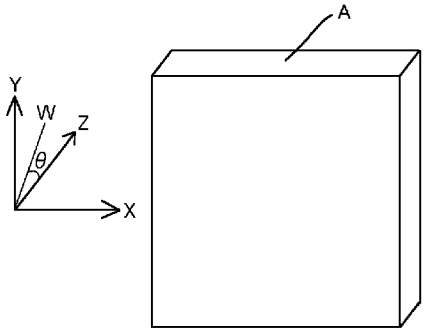
(74) 代理人: 山本 拓也 (**YAMAMOTO Takuya**); 〒5450011 大阪府大阪市阿倍野区昭和町１丁目２１番２２号 徳山ビル２０１号 Osaka (JP).

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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,

(54) **Title:** SYNTHETIC RESIN MICROPOROUS FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME, SEPARATOR FOR POWER STORAGE DEVICE, AND POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称： 合成樹脂微多孔フィルム及びその製造方法、蓄電デバイス用セパレータ並びに蓄電デバイス



(57) **Abstract:** The present invention provides a synthetic resin microporous film that makes it possible to configure a high-performance power storage device having excellent lithium ion permeability and that is unlikely to result in sudden decreases in power discharge capacity or short-circuiting of a positive electrode and a negative electrode by dendrite even when used for high-output applications. The synthetic resin microporous film contains a synthetic resin and is stretched. When a beam of light having a wavelength of 600 nm is made incident on a main surface of the synthetic resin microporous film, the light transmittance of the synthetic resin microporous film reaches the maximum value thereof when the main surface of the synthetic resin microporous film and the direction of incidence of the beam of light are not orthogonal to each other.

WO 2018/147394 A1

［続葉有］

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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)）

(57) 要約：本発明は、リチウムイオンの透過性に優れており高性能の蓄電デバイスを構成することができ、高出力用途に用いてもデンドライトによる正極と負極の短絡や放電容量の急激な低下が生じにくい合成樹脂微多孔フィルムを提供する。本発明の合成樹脂微多孔フィルムは、合成樹脂を含有し且つ延伸された合成樹脂微多孔フィルムであって、上記合成樹脂微多孔フィルムの主面に６００ｎｍの波長を有する光線を入射させた時の上記合成樹脂微多孔フィルムの光線透過率が、上記合成樹脂微多孔フィルムの主面と、上記光線の入射方向とが直交していない時に最大値をとる。

明　細　書

発明の名称 ：

合成樹脂微多孔フィルム及びその製造方法、蓄電デバイス用セパレータ並びに蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、合成樹脂微多孔フィルム及びその製造方法、蓄電デバイス用セパレータ並びに蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 従来からリチウムイオン電池、キャパシタ、コンデンサなどの蓄電デバイスが用いられている。例えば、リチウムイオン電池は、一般的に正極と、負極と、セパレータとを電解液中に配設することによって構成されている。正極は、アルミニウム箔の表面にコバルト酸リチウム又はマンガン酸リチウムが塗布されてなる。負極は、銅箔の表面にカーボンが塗布されてなる。そして、セパレータは、正極と負極とを仕切るように配設され、正極と負極との短絡を防止している。

[0003] リチウムイオン電池の充電時には、正極からリチウムイオンが放出されて負極内に進入する。一方、リチウムイオン電池の放電時には、負極からリチウムイオンが放出されて正極に移動する。このような充放電がリチウムイオン電池では繰り返される。従って、リチウムイオン電池に用いられているセパレータには、リチウムイオンが良好に透過できることが必要とされる。

[0004] リチウムイオン電池の充放電を繰り返すと、負極端面にリチウムのデンドライト（樹枝状結晶）が発生する。このデンドライトは、セパレータを突き破って正極と負極との微小な短絡（デンドライトショート）を生じる。

[0005] 近年、自動車用のリチウムイオン電池のような大型電池は高出力化が進んでおり、リチウムイオンがセパレータを通過する際の低抵抗化が求められている。そのため、セパレータには高い透気性を有していることが必要とされている。更に、大型のリチウムイオン電池の場合には、長寿命、長期安全性

の保障も重要となる。

[0006] セパレータとして、ポリプロピレンからなる多孔フィルムが種々提案されている。特許文献１には、例えば、ポリプロピレン、ポリプロピレンより溶融結晶化温度の高いポリマー、及びβ晶核剤を含む組成物を押出してシート状に成形した後、少なくとも一軸延伸することを特徴とするポリプロピレン微多孔性フィルムの製造方法が提案されている。

[0007] 又、特許文献２には、ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に、無機フィラー、又は融点及び／又はガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂を含有し且つ厚さが０．２μｍ以上１００μｍ以下である多孔層を備え、透気度が１～６５０秒／１００ｃｃである多層多孔膜が提案されている。

[0008] 更に、特許文献３には、ポリプロピレンフィルムを一軸延伸して多孔化する多孔質ポリプロピレンフィルムの製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭６３－１９９７４２号公報

特許文献2：特開２００７－２７３４４３号公報

特許文献3：特開平１０－１００３４４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献１のポリプロピレン微多孔性フィルムの製造方法で得られたポリプロピレン微多孔性フィルムは、透気性が低く、リチウムイオンの透過性が不充分である。そのため、このようなポリプロピレン微多孔性フィルムは、高出力を要するリチウムイオン電池に用いることは困難である。

[0011] 又、特許文献２の多層多孔膜も、リチウムイオンの透過性が不充分であるため、高出力を要するリチウムイオン電池に用いることは困難である。

[0012] 更に、引用文献３の方法で得られた多孔質ポリプロピレンフィルムでは、

孔が均一に形成されていないため、リチウムイオンの透過性も不均一となる。そのため、多孔質ポリプロピレンフィルム中でリチウムイオンの透過性が高い部位と低い部位とが生じる。このような多孔質ポリプロピレンフィルムでは、リチウムイオンの透過性が高い部位にデンドライトが発生して微小な短絡が起こり易くなり、長寿命や長期安全性が充分ではないという問題点を有する。

[0013] 本発明は、リチウムイオンの透過性に優れており、高性能のリチウムイオン電池、キャパシタ、コンデンサなどの蓄電デバイスを構成することができ、高出力用途に用いてもデンドライトによる正極と負極の短絡や放電容量の急激な低下が生じにくい合成樹脂微多孔フィルムを提供する。

課題を解決するための手段

[0014] ［合成樹脂微多孔フィルム］

本発明の合成樹脂微多孔フィルムは、合成樹脂を含有し且つ延伸された合成樹脂微多孔フィルムであって、

上記合成樹脂微多孔フィルムの主面に６００ｎｍの波長を有する光線を入射させた時の上記合成樹脂微多孔フィルムの光線透過率が、上記合成樹脂微多孔フィルムの主面と、上記光線の入射方向とが直交していない時に最大値をとる。

[0015] 本発明の合成樹脂微多孔フィルムの好ましい態様としては、合成樹脂及び微小孔部を含有し且つ延伸された合成樹脂微多孔フィルムであって、

上記合成樹脂微多孔フィルムの主面に沿い且つ上記延伸方向に直交する方向をＸ軸、上記延伸方向をＹ軸及び上記合成樹脂微多孔フィルムの厚み方向をＺ軸とし、ＹＺ平面上の直線と上記Ｚ軸とがなす角度をθとして、上記合成樹脂微多孔フィルムの主面に６００ｎｍの波長を有する光線を入射させた時の上記合成樹脂微多孔フィルムの光線透過率が、θが３０～７０°において最大値をとる。

[0016] 合成樹脂微多孔フィルムは合成樹脂を含んでいる。合成樹脂としては、オレフィン系樹脂が好ましく、エチレン系樹脂及びプロピレン系樹脂が好まし

く、プロピレン系樹脂がより好ましい。

[0017] プロピレン系樹脂としては、例えば、ホモポリプロピレン、プロピレンと他のオレフィンとの共重合体などが挙げられる。延伸法によって合成樹脂微多孔フィルムが製造される場合には、ホモポリプロピレンが好ましい。プロピレン系樹脂は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。又、プロピレンと他のオレフィンとの共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体の何れであってもよい。プロピレン系樹脂中におけるプロピレン成分の含有量は、５０質量％以上が好ましく、８０質量％以上がより好ましい。

[0018] なお、プロピレンと共重合されるオレフィンとしては、例えば、エチレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセンなどのα－オレフィンなどが挙げられ、エチレンが好ましい。

[0019] エチレン系樹脂としては、超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高密度ポリエチレン、及びエチレン－プロピレン共重合体などが挙げられる。また、エチレン系樹脂微多孔フィルムは、エチレン系樹脂を含んでいれば、他のオレフィン系樹脂を含んでいてもよい。エチレン系樹脂中におけるエチレン成分の含有量は、好ましくは５０質量％を超え、より好ましくは８０質量％以上である。

[0020] オレフィン系樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、３万～５０万が好ましく、５万～４８万がより好ましい。プロピレン系樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、２５万～５０万が好ましく、２８万～４８万がより好ましい。エチレン系樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、３万～２５万が好ましく、５万～２０万がより好ましい。重量平均分子量が上記範囲内であるオレフィン系樹脂によれば、製膜安定性に優れていると共に、微小孔部が均一に形成されている合成樹脂微多孔フィルムを提供することができる。

[0021] オレフィン系樹脂の分子量分布（重量平均分子量Ｍｗ／数平均分子量Ｍｎ

）は、特に限定されないが、５～３０が好ましく、７．５～２５がより好ましい。プロピレン系樹脂の分子量分布は、特に限定されないが、７．５～１２が好ましく、８～１１がより好ましい。エチレン系樹脂の分子量分布は、特に限定されないが、５．０～３０が好ましく、８．０～２５がより好ましい。分子量分布が上記範囲内であるオレフィン系樹脂によれば、高い表面開口率を有していると共に、機械的強度にも優れている合成樹脂微多孔フィルムを提供することができる。

[0022] ここで、オレフィン系樹脂の重量平均分子量及び数平均分子量はＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法によって測定されたポリスチレン換算した値である。具体的には、オレフィン系樹脂６～７ｍｇを採取し、採取したオレフィン系樹脂を試験管に供給した上で、試験管に０．０５質量％のＢＨＴ（ジブチルヒドロキシトルエン）を含んでいるｏ－ＤＣＢ（オルトジクロロベンゼン）溶液を加えてオレフィン系樹脂濃度が１ｍｇ／ｍＬとなるように希釈して希釈液を作製する。

[0023] 溶解濾過装置を用いて１４５℃にて回転数２５ｒｐｍにて１時間に亘って上記希釈液を振とうさせてオレフィン系樹脂をｏ－ＤＣＢ溶液に溶解させて測定試料とする。この測定試料を用いてＧＰＣ法によってオレフィン系樹脂の重量平均分子量及び数平均分子量を測定することができる。

[0024] オレフィン系樹脂における重量平均分子量及び数平均分子量は、例えば、下記測定装置及び測定条件にて測定することができる。

測定装置　TOSOH社製　商品名「HLC-8121GPC/HT」

測定条件　カラム：TSKgelGMHHR-H(20)HT×３本

TSKguardcolumn-HHR(30)HT×１本

移動相：ｏ－ＤＣＢ　１．０ｍＬ／分

サンプル濃度：１ｍｇ／ｍＬ

検出器：ブライス型屈折計

標準物質：ポリスチレン（TOSOH社製　分子量：500～8420000）

溶出条件：１４５℃

ＳＥＣ温度：１４５℃

[0025] オレフィン系樹脂の融点は、特に限定されないが、１３０～１７０℃が好ましく、１３３～１６５℃がより好ましい。プロピレン系樹脂の融点は、特に限定されないが、１６０～１７０℃が好ましく、１６０～１６５℃がより好ましい。エチレン系樹脂の融点は、特に限定されないが、１３０～１４０℃が好ましく、１３３～１３９℃がより好ましい。融点が上記範囲内であるオレフィン系樹脂によれば、製膜安定性に優れていると共に、高温下における機械的強度の低下が抑制されている合成樹脂微多孔フィルムを提供することができる。

[0026] なお、本発明において、オレフィン系樹脂の融点は、示差走査熱量計（例えば、セイコーインスツル社　装置名「ＤＳＣ２２０Ｃ」など）を用い、下記手順に従って測定することができる。先ず、オレフィン系樹脂１０ｍｇを２５℃から昇温速度１０℃／分にて２５０℃まで加熱し、２５０℃にて３分間に亘って保持する。次に、オレフィン系樹脂を２５０℃から降温速度１０℃／分にて２５℃まで冷却して２５℃にて３分間に亘って保持する。続いて、オレフィン系樹脂を２５℃から昇温速度１０℃／分にて２５０℃まで再加熱し、この再加熱工程における吸熱ピークの頂点の温度を、オレフィン系樹脂の融点とする。

[0027] 合成樹脂微多孔フィルムは、微小孔部を含んでいる。微小孔部は、フィルムの厚み方向に貫通していることが好ましく、これにより合成樹脂微多孔フィルムに優れた透気性を付与することができる。このような合成樹脂微多孔フィルムはその厚み方向にリチウムイオンなどのイオンを透過させることが可能となる。なお、合成樹脂微多孔フィルムの厚み方向とは、合成樹脂微多孔フィルムの主面に対して直交する方向をいう。合成樹脂微多孔フィルムの主面とは、合成樹脂微多孔フィルムの表面のうち、最も面積の大きい面をいう。

[0028] 合成樹脂微多孔フィルムは、延伸によって微小孔部が形成されている。合成樹脂微多孔フィルムの厚み方向に沿った断面において、微小孔部の平均孔

径が２０～１００ｎｍが好ましく、２０～７０ｎｍがより好ましく、３０～５０ｎｍが特に好ましい。

[0029] 図１に示したように、合成樹脂微多孔フィルムＡにおいて、合成樹脂微多孔フィルムの主面に沿い且つ上記延伸方向に直交する方向をＸ軸、上記延伸方向をＹ軸及び上記合成樹脂微多孔フィルムの厚み方向をＺ軸とする。更に、ＹＺ平面上の直線WとＺ軸とがなす角度をθとする。

[0030] 合成樹脂微多孔フィルムの主面と、上記光線の入射方向とが直交していない時に最大値をとる。即ち、合成樹脂微多孔フィルムの主面（Ｘ軸とＹ軸とで形成される面）に６００ｎｍの波長を有する光線を入射させた時、合成樹脂微多孔フィルムの光線透過率が、θが０°以外において最大値をとる。

[0031] 合成樹脂微多孔フィルムの主面（Ｘ軸とＹ軸とで形成される面）に６００ｎｍの波長を有する光線をθ＝０～７０°の範囲で変化させて入射させた時の合成樹脂微多孔フィルムの光線透過率が、好ましくはθが３０～７０°において最大値を有する。合成樹脂微多孔フィルムの主面（Ｘ軸とＹ軸とで形成される面）に６００ｎｍの波長を有する光線をθ＝０～７０°の範囲で変化させて入射させた時の合成樹脂微多孔フィルムの光線透過率が、θが５０～６５°において最大値を有することがより好ましい。このように、合成樹脂微多孔フィルムの主面と、上記光線の入射方向とが直交していない時に最大値をとる合成樹脂微多孔フィルムは、優れた透気性を有すると共に熱収縮率が低い。

[0032] 即ち、Ｚ軸方向（合成樹脂微多孔フィルムの厚み方向）に対して傾斜（交差）した方向から光線が透過した時に合成樹脂微多孔フィルムの光線透過率が最大値になる場合、合成樹脂微多孔フィルムは、優れた透気性を有すると共に熱収縮率が低い。

[0033] Ｚ軸方向（合成樹脂微多孔フィルムの厚み方向）に対して適度に傾斜した方向（θが３０～７０°）から光線が透過した時に合成樹脂微多孔フィルムの光線透過率が最大値になる場合、合成樹脂微多孔フィルムは、更に優れた透気性を有すると共に更に熱収縮率が低い。

[0034] 上記の如き光線透過率を有すると、合成樹脂微多孔フィルムが優れた透気性を有すると共に熱収縮率が低いことのメカニズムは明確に解明されていないが下記の理由によると推定される。

[0035] 合成樹脂微多孔フィルムは、延伸されることによって内部に微小孔部が形成されている。合成樹脂微多孔フィルム内には、延伸されなかった部分によって壁状の支持部が、Ｘ軸とＺ軸とがなす面に概ね沿った状態に形成されており、壁状の支持部がＹ軸方向に間隔を存して複数個形成されている。そして、壁状の支持部の間には、延伸されて繊維状となったフィブリルが複数個形成されている。壁状の支持部とフィブリルとによって微小孔部が形成されている。

[0036] 壁状の支持部は、Ｙ軸方向の厚みが極めて薄い膜状に形成されているため、支持部の主面（Ｘ軸とＺ軸とで形成される面に沿った面）に入射した光線は、支持部を透過できる。

[0037] 支持部が、Ｙ軸方向に分岐及び傾斜の形成頻度が小さい状態でＺ軸方向に延びている場合には、支持部は、Ｚ軸方向に平行な方向に延びた状態に形成されており、Ｚ軸方向に平行な方向に厚くなる。従って、Ｚ軸方向に平行な方向から合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射した光線は、支持部を透過することができない一方、Ｚ軸方向に対して傾斜した方向から合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射した光線は、支持部の主面に入射する割合が多くなるため、支持部を透過し易くなる。

[0038] 支持部が、Ｙ軸方向に分岐又は傾斜を多く形成した状態にＺ軸方向に延びている場合には、支持部をＺ軸方向に見たとき、支持部の厚みが薄くなる部分が生じ、この部分において、Ｚ軸方向に平行な方向から合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射した光線は、支持部を透過し易くなる。一方、支持部をＺ軸方向に対して傾斜方向から見ると、支持部が分岐又は傾斜している所において、支持部が数多く重複する部分が生じる。この部分において、Ｚ軸方向に対して傾斜した方向から合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射した光線は、支持部を透過し難くなる。

[0039] 従って、支持部がＹ軸方向に分岐及び傾斜の形成頻度が小さい状態でＺ軸方向に延びている場合、光線がＺ軸方向に平行な方向から合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射した時（光線が合成樹脂微多孔フィルムの主面に対して直交する方向から入射した時）、光線は、支持部を最も透過し難くなり、合成樹脂微多孔フィルムを厚み方向に透過し難い。

[0040] 次に、支持部がＹ軸方向に分岐及び傾斜の形成頻度が小さい状態でＺ軸方向に延びている場合、光線がＺ軸に対して少しだけ傾斜した方向（θが３０°未満の方向）から合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射した時、光線がＺ軸方向に平行な方向から合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射した時よりも、光線は、支持部を透過し易くなる。しかしながら、光線は、支持部を比較的透過し難く、合成樹脂微多孔フィルムを厚み方向に比較的透過し難い。一方、光線が、Ｚ軸方向に対して適度に傾斜した方向（θが３０～７０°となる方向）から合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射した時、光線は支持部を透過し易くなり、合成樹脂微多孔フィルムを厚み方向に透過し易くなる。

[0041] これに対して、支持部がＹ軸方向に分岐又は傾斜を多く形成した状態にＺ軸方向に延びている場合、光線が、Ｚ軸方向に平行な方向から合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射した時、光線は支持部を最も透過し易く、合成樹脂微多孔フィルムを厚み方向に透過し易い。

[0042] 次に、支持部がＹ軸方向に分岐又は傾斜を多く形成した状態にＺ軸方向に延びている場合、光線が、Ｚ軸に対して少しだけ傾斜した方向（θが３０°未満の方向）から合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射した時、光線は支持部を透過し易く、合成樹脂微多孔フィルムを厚み方向に透過し易い。一方、光線が、Ｚ軸方向に対して適度に傾斜した方向（θが３０～７０°となる方向）から合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射した時、光線は支持部を比較的透過し難くなり、合成樹脂微多孔フィルムを厚み方向に比較的透過し難くなる。

[0043] 更に、支持部のＹ軸方向における分岐及び傾斜の形成頻度にかかわらず、光線がＺ軸に対して極めて大きく傾斜した方向（θが７０°を超える方向）

から合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射したときは、合成樹脂微多孔フィルムの主面において、光線が反射するため、光線は合成樹脂微多孔フィルムを厚み方向に透過し難くなる。

[0044] このように、光線がＺ軸方向に平行な方向から合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射していない時（合成樹脂微多孔フィルムの主面と、合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射する光線の入射方向とが直交していない時）に、光線透過率が最大をとる場合、支持部において、分岐及び傾斜の形成頻度は低いと考えられる。Ｚ軸方向（合成樹脂微多孔フィルムの厚み方向）に対して適度に傾斜した方向（θが３０～７０°）から光線が合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射した時に、光線透過率が最大をとる場合、支持部において、分岐及び傾斜の形成頻度は更に低いと考えられる。その結果、合成樹脂微多孔フィルム中を厚み方向に透過する空気やイオンなどは、支持部による遮蔽を受けることなく円滑に透過し、合成樹脂微多孔フィルムは優れた透気性を有している。従って、合成樹脂微多孔フィルムは、高出力を必要とする蓄電デバイス〔リチウムイオン電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル亜鉛電池、銀亜鉛電池、キャパシタ（電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ）、コンデンサなど〕のセパレータとして好適に用いることができる。

[0045] そして、支持部は、Ｙ軸方向に分岐した部分及び傾斜した部分を多く有していない。即ち、合成樹脂微多孔フィルムの支持部には延伸に伴う残留応力は殆ど存在していない。支持部間にフィブリルが極めて数多く形成されているので、延伸によって生じた残留応力は、多数のフィブリルを介して分散、除去される。従って、合成樹脂微多孔フィルムに残存している残留応力は僅かであり、合成樹脂微多孔フィルムは、熱収縮率が低く、高温下においても優れた形状保持性を有している。

[0046] 合成樹脂微多孔フィルムの主面に６００ｎｍの波長を有する光線を入射させた時の合成樹脂微多孔フィルムの光線透過率は下記の要領で測定される。合成樹脂微多孔フィルムの主面（Ｘ軸とＹ軸とで形成される面）に直交する

方向（Ｚ軸方向）（θ＝０°）から６００ｎｍの波長を有する光線を照射する。合成樹脂微多孔フィルムを透過した光線の光線透過率を測定する。次に、θが５°になる方向、即ち、合成樹脂微多孔フィルムの主面に直交する方向から、ＹＺ平面（Ｙ軸とＺ軸とで形成される平面）上において５°だけＹ軸のプラス方向にずれた方向から６００ｎｍの波長を有する光線を照射する。合成樹脂微多孔フィルムを透過した光の光線透過率を測定する。続いて、θが１０°になる方向、即ち、合成樹脂微多孔フィルムの主面に直交する方向から、ＹＺ平面（Ｙ軸とＺ軸とで形成される平面）上において１０°だけＹ軸のプラス方向にずれた方向から６００ｎｍの波長を有する光線を照射する。合成樹脂微多孔フィルムを透過した光の光線透過率を測定する。θが８５°となるまで上記要領を繰り返して光線透過率を測定する。合成樹脂微多孔フィルムを透過した光の光線透過率は、θが８５°となるまで測定するが、θが８５°となる前に、合成樹脂微多孔フィルムの主面に入射させた光線が、合成樹脂微多孔フィルムの主面表面にて全反射した場合、全反射が生じた時点で測定を終了する。なお、合成樹脂微多孔フィルムの光線透過率は、例えば、分光光度計（日本分光社製　商品名「Ｖ－６７０」）に絶対反射率測定ユニット（日本分光社製　商品名「ＡＲＳＮ－７３３」）を取り付けた装置を用いて測定することができる。

[0047] 合成樹脂微多孔フィルムの透気度は、１０～１５０ｓｅｃ／１００ｍＬ／１６μｍが好ましく、３０～１００ｓｅｃ／１００ｍＬ／１６μｍがより好ましい。透気度が上記範囲内である合成樹脂微多孔フィルムによれば、機械的強度とイオン透過性の双方に優れている合成樹脂微多孔フィルムを提供することができる。

[0048] なお、合成樹脂微多孔フィルムの透気度は下記の要領で測定された値とする。温度２３℃、相対湿度６５％の雰囲気下でＪＩＳ　Ｐ８１１７に準拠して、合成樹脂微多孔フィルムの任意の１０箇所における透気度を測定し、その相加平均値を算出する。得られた相加平均値を合成樹脂微多孔フィルムの厚み（μｍ）で除して得られた値に１６（μｍ）を乗じた値（規格値）を算

出する。得られた規格値は、厚み１６μｍ当たりに規格化された値である。得られた規格値を合成樹脂微多孔フィルムの透気度（ｓｅｃ／１００ｍＬ／１６μｍ）とする。

[0049] 合成樹脂微多孔フィルムの厚みは、５～１００μｍが好ましく、１０～５０μｍがより好ましい。

[0050] なお、本発明において、合成樹脂微多孔フィルムの厚みの測定は、次の要領に従って行うことができる。すなわち、合成樹脂微多孔フィルムの任意の１０箇所をダイヤルゲージを用いて測定し、その相加平均値を合成樹脂微多孔フィルムの厚みとする。

[0051] 合成樹脂微多孔フィルムの空孔率は、４０～７０％が好ましく、５０～６７％がより好ましい。空孔率が上記範囲内である合成樹脂微多孔フィルムは、透気性及び機械的強度に優れている。

[0052] なお、合成樹脂微多孔フィルムの空孔率は下記の要領で測定することができる。先ず、合成樹脂微多孔フィルムを切断することにより縦１０ｃｍ×横１０ｃｍの平面正方形状（面積１００ｃｍ^2）の試験片を得る。次に、試験片の重量Ｗ（ｇ）を及び厚みＴ（ｃｍ）を測定し、下記により見掛け密度ρ（ｇ／ｃｍ^3）を算出する。なお、試験片の厚みは、ダイヤルゲージ（例えば、株式会社ミツトヨ製　シグナルＡＢＳデジマチックインジケータ）を用いて、試験片の厚みを１５箇所測定し、その相加平均値とする。そして、この見掛け密度ρ（ｇ／ｃｍ^3）及び合成樹脂微多孔フィルムを構成している合成樹脂自体の密度ρ_0（ｇ／ｃｍ^3）を用いて下記に基づいて合成樹脂微多孔フィルムの空孔率Ｐ（％）を算出することができる。

見掛け密度ρ（ｇ／ｃｍ^3）＝Ｗ／（１００×Ｔ）

空孔率Ｐ［％］＝１００×［（ρ_0－ρ）／ρ_0］

[0053] ［合成樹脂微多孔フィルムの製造方法］

合成樹脂微多孔フィルムの製造方法を説明する。

合成樹脂微多孔フィルムは、下記工程、

合成樹脂を押出機に供給して溶融混練し、上記押出機の先端に取り付けた

Ｔダイから押出すことにより合成樹脂フィルムを得る押出工程と、

上記押出工程で得られた上記合成樹脂フィルムをその表面温度が（合成樹脂の融点－３０℃）～（合成樹脂樹脂の融点－１℃）となるようにして１分以上養生する養生工程と、

上記養生工程後の上記合成樹脂フィルムを歪み速度１０～５００％／分且つ延伸倍率１．５～３倍にて一軸延伸する延伸工程と、

上記延伸工程後の上記合成樹脂フィルムをアニールするアニーリング工程と、を含む方法によって製造することができる。以下、合成樹脂微多孔フィルムの製造方法について、順を追って説明する。

[0054] （押出工程）

先ず、合成樹脂を押出機に供給して溶融混練し、押出機の先端に取り付けたＴダイから押出すことにより合成樹脂フィルムを得る押出工程を行う。

[0055] 合成樹脂を押出機にて溶融混練する際の合成樹脂の温度は、（合成樹脂の融点＋２０℃）～（合成樹脂の融点＋１００℃）が好ましく、（合成樹脂の融点＋２５℃）～（合成樹脂の融点＋８０℃）がより好ましい。合成樹脂の温度が上記範囲内であると、合成樹脂の配向性が向上し、合成樹脂のラメラを高度に形成することができる。

[0056] 合成樹脂を押出機からフィルム状に押出す際におけるドロー比は、５０～３００が好ましく、５５～２８０がより好ましく、６５～２５０が特に好ましく、７０～２５０が最も好ましい。ドロー比が５０以上であると、合成樹脂を充分に分子配向させて、合成樹脂のラメラを充分に生成させることができる。ドロー比が、３００以下であると、合成樹脂フィルムの製膜安定性が向上し、合成樹脂フィルムの厚み精度及び幅精度を向上させることができる。

[0057] なお、ドロー比とは、Ｔダイのリップのクリアランスをダイから押出された合成樹脂フィルムの厚みで除した値をいう。Ｔダイのリップのクリアランスの測定は、ＪＩＳ　Ｂ７５２４に準拠したすきまゲージ（例えば、株式会社永井ゲージ製作所製　ＪＩＳすきまゲージ）を用いてＴダイのリップの

クリアランスを１０箇所以上測定し、その相加平均値を求めることにより行うことができる。また、Ｔダイから押出された合成樹脂フィルムの厚みは、ダイヤルゲージ（例えば、株式会社ミツトヨ製　シグナルＡＢＳデジマチックインジケータ）を用いてＴダイから押出された合成樹脂フィルムの厚みを１０箇所以上測定し、その相加平均値を求めることにより行うことができる。

[0058] 合成樹脂フィルムの製膜速度は、１０～３００ｍ／分が好ましく、１５～２５０ｍ／分がより好ましく、１５～３０ｍ／分が特に好ましい。合成樹脂フィルムの製膜速度が１０ｍ／分以上であると、合成樹脂を充分に分子配向させて、合成樹脂のラメラを充分に生成させることができる。また、合成樹脂フィルムの製膜速度が３００ｍ／分以下であると、合成樹脂フィルムの製膜安定性が向上し、合成樹脂フィルムの厚み精度及び幅精度を向上させることができる。

[0059] Ｔダイから押出された合成樹脂フィルムをその表面温度が（合成樹脂の融点－１００℃）以下となるまで冷却することが好ましい。これにより、合成樹脂が結晶化してラメラを生成することを促進させることができる。溶融混練した合成樹脂を押出すことにより、合成樹脂フィルムを構成している合成樹脂分子を予め配向させた上で、合成樹脂フィルムを冷却することにより、合成樹脂が配向している部分においてラメラの生成を促進させることができる。

[0060] 冷却された合成樹脂フィルムの表面温度は、合成樹脂の融点よりも１００℃低い温度以下が好ましく、合成樹脂の融点よりも１４０～１１０℃低い温度がより好ましく、合成樹脂の融点よりも１３５～１２０℃低い温度が特に好ましい。冷却された合成樹脂フィルムの表面温度が合成樹脂の融点よりも１００℃低い温度以下であると、合成樹脂フィルムを構成している合成樹脂のラメラを十分に生成することができる。

[0061] （養生工程）

次に、上述した押出工程により得られた合成樹脂フィルムを養生する。こ

の合成樹脂フィルムの養生工程は、押出工程において合成樹脂フィルム中に生成させたラメラを成長させるために行う。このことにより、合成樹脂フィルムの押出方向に結晶化部分（ラメラ）と非結晶部分とが交互に配列してなる積層ラメラ構造を形成させることができ、後述する合成樹脂フィルムの延伸工程において、ラメラ内ではなく、ラメラ間において亀裂を発生させ、この亀裂を起点として微小な貫通孔（微小孔部）を形成することができる。

[0062] 合成樹脂フィルムの養生温度は、（合成樹脂の融点－３０℃）～（合成樹脂の融点－１℃）が好ましく、（合成樹脂の融点－２５℃）～（合成樹脂の融点－５℃）がより好ましい。合成樹脂フィルムの養生温度が（合成樹脂の融点－３０℃）以上であると、合成樹脂の分子を十分に配向させてラメラを十分に成長させることができる。また、合成樹脂フィルムの養生温度が（合成樹脂の融点－１℃）以下であると、合成樹脂の分子を十分に配向させてラメラを十分に成長させることができる。なお、合成樹脂フィルムの養生温度とは、合成樹脂フィルムの表面温度をいう。

[0063] 合成樹脂フィルムの養生時間は、１分以上が好ましく、３分以上がより好ましく、５分以上が特に好ましく、１０分以上が最も好ましい。合成樹脂フィルムを１分以上養生させることにより、合成樹脂フィルムのラメラを十分に且つ均一に成長させることができる。また、養生時間が長すぎると、合成樹脂フィルムが熱劣化する虞れがある。したがって、養生時間は、３０分以下が好ましく、２０分以下がより好ましい。

[0064] （延伸工程）

次に、養生工程後の合成樹脂フィルムを一軸延伸する延伸工程を行う。延伸工程では、合成樹脂フィルムを好ましくは押出方向にのみ一軸延伸する。

[0065] 延伸工程における合成樹脂フィルムの延伸方法としては、合成樹脂フィルムを一軸延伸することができれば、特に限定されず、例えば、合成樹脂フィルムを一軸延伸装置を用いて所定温度にて一軸延伸する方法などが挙げられる。合成樹脂フィルムの延伸は、複数回分割して行う逐次延伸が好ましい。逐次延伸をすることによって、得られる合成樹脂微多孔フィルムの透気度又

は空孔率が向上する。

[0066] 合成樹脂フィルムの延伸時における歪み速度は、１０～２５０％／分が好ましく、３０～２４５％／分がより好ましく、３５～２４０％／分が特に好ましい。合成樹脂フィルムの延伸時における歪み速度を上記範囲内に調整することによって、ラメラ間において不規則に亀裂が発生するのではなく、合成樹脂フィルムの延伸方向に所定間隔毎に配列し且つ合成樹脂フィルムの厚み方向に延びる仮想直線上にあるラメラ間において規則的に亀裂が発生する。従って、合成樹脂微多孔フィルムには、概ね厚み方向に延びる支持部が形成されると共に微小孔部ができるだけ厚み方向に連続した直線状に形成される。合成樹脂フィルムの延伸時における歪み速度とは、下記式に基づいて算出された値をいう。なお、延伸倍率λ［％］、ライン搬送速度Ｖ［ｍ／分］及び延伸区間路長Ｆ［ｍ］に基づいて算出される、単位時間当たりの変形歪みε［％／分］をいう。ライン搬送速度Ｖとは、延伸区間の入口での合成樹脂フィルムの搬送速度をいう。延伸区間路長Ｆとは、延伸区間の入口から出口までの搬送距離をいう。

歪み速度ε＝λ×Ｖ／Ｆ

[0067] 延伸工程において、合成樹脂フィルムの表面温度は、（合成樹脂の融点－１００℃）～（合成樹脂の融点－５℃）が好ましく、（合成樹脂の融点－３０℃）～（合成樹脂の融点－１０℃）がより好ましい。上記表面温度が上記範囲内にあると、合成樹脂フィルムを破断させることなく、ラメラ間の非結晶部において円滑に亀裂を発生させて微小孔部を生成することができる。

[0068] 延伸工程において、合成樹脂フィルムの延伸倍率は、１．５～２．８倍が好ましく、２．０～２．６倍がより好ましい。上記延伸倍率が上記範囲内であると、合成樹脂フィルムに微小孔部を均一に形成することができる。

[0069] なお、合成樹脂フィルムの延伸倍率とは、延伸後の合成樹脂フィルムの長さを延伸前の合成樹脂フィルムの長さで除した値をいう。

[0070] （アニーリング工程）

次に、延伸工程後の合成樹脂フィルムにアニール処理を施すアニーリング

工程を行う。このアニーリング工程は、上述した延伸工程において加えられた延伸によって合成樹脂フィルムに生じた残存歪みを緩和して、得られる合成樹脂微多孔フィルムに加熱による熱収縮が生じることを抑えるために行われる。

[0071] アニーリング工程における合成樹脂フィルムの表面温度は、（合成樹脂フィルムの融点－３０℃）～（合成樹脂の融点－５℃）が好ましい。上記表面温度が低いと、合成樹脂フィルム中に残存した歪みの緩和が不充分となって、得られる合成樹脂微多孔フィルムの加熱時における寸法安定性が低下することがある。また、上記表面温度が高いと、延伸工程で形成された微小孔部が閉塞してしまうことがある。

[0072] アニーリング工程における合成樹脂フィルムの収縮率は、３０％以下が好ましい。上記収縮率が大きいと、合成樹脂フィルムにたるみを生じて均一にアニールできなくなったり、微小孔部の形状が保持できなくなったりすることがある。

[0073] なお、合成樹脂フィルムの収縮率とは、アニーリング工程時における延伸方向における合成樹脂フィルムの収縮長さを、延伸工程後の延伸方向における合成樹脂フィルムの長さで除して１００を乗じた値をいう。

発明の効果

[0074] 本発明の合成樹脂微多孔フィルムは、透気性に優れているので、リチウムイオンなどのイオンが円滑に透過することができる。従って、このような合成樹脂微多孔フィルムを、例えば、蓄電デバイスのセパレータとして用いることで、イオンが合成樹脂微多孔フィルム中を円滑に通過することができ、高出力な蓄電デバイスを提供することができる。

[0075] また、本発明の合成樹脂微多孔フィルムは、残存歪みが少ないため、熱収縮率が低く、高温になっても形状保持性に優れている。

図面の簡単な説明

[0076] [図1]合成樹脂微多孔フィルムに対するＸ軸、Ｙ軸及びＺ軸、並びに、θを示した模式図である。

[図2]実施例及び比較例で測定されたホモポリプロピレン微多孔フィルムの光線透過率を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0077] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0078] ［実施例１～８、比較例１、２］

（押出工程）

表１に示した重量平均分子量、数平均分子量、及び融点を有するホモポリプロピレンを押出機に供給して表１に示した樹脂温度にて溶融混練し、押出機の先端に取り付けられたＴダイからフィルム状に押出した後、表面温度が３０℃となるまで冷却して、厚みが３０μｍで且つ幅が２００ｍｍの長尺状のホモポリプロピレンフィルムを得た。なお、製膜速度、押出量及びドロー比は表１に示した通りであった。

[0079] （養生工程）

次に、ホモポリプロピレンフィルムをその表面温度が表１に示した養生温度となるようにして表１に示した時間（養生時間）の間、養生した。

[0080] （延伸工程）

次に、養生を施したホモポリプロピレンフィルムをその表面温度が表１に示した温度となるようにして表１に示した歪み速度にて表１に示した延伸倍率に押出方向にのみ一軸延伸装置を用いて一軸延伸した。

[0081] （アニーリング工程）

しかる後、ホモポリプロピレンフィルムを熱風炉に供給し、ホモポリプロピレンフィルムをその表面温度が１３０℃となるように且つホモポリプロピレンフィルムに張力が加わらないようにして１分間に亘って走行させて、ホモポリプロピレンフィルムにアニールを施した。厚みが２５μｍであり且つ長尺状のホモプロピレン微多孔フィルムを得た。なお、アニーリング工程におけるホモポリプロピレンフィルムの収縮率は表１に示した値とした。

[0082] ［評価］

得られたホモポリプロピレン微多孔フィルムの主面（Ｘ軸とＹ軸とで形成される面）に６００ｎｍの波長を有する光線をθ＝０～７０°の範囲で変化させて入射させた時の合成樹脂微多孔フィルムの光線透過率を測定し、その結果を図２に示した。表１に光線透過率が最大となった時のθ（°）を記載した。なお、θが７５°となった時点で、ホモポリプロピレン微多孔フィルムの主面に入射させた光線が、ホモポリプロピレン微多孔フィルムの主面表面にて全反射したため、測定を終了した。

[0083] 得られたホモポリプロピレン微多孔フィルムについて、透気度、９０℃収縮率、厚み及び微小孔部の平均孔径を測定し、その結果を表１に示した。

[0084] 得られたホモポリプロピレン微多孔フィルムについて、直流抵抗及び耐デンドライト性を測定し、その結果を表１に示した。

[0085] （９０℃収縮率）

ホモポリプロピレンの９０℃における収縮率を下記の要領で測定した。室温にてホモポリプロピレン微多孔フィルムから、一辺がＭＤ方向（押出方向）に平行になるようにして１２ｃｍ×１２ｃｍ　の正方形に切り出して試験片を作製した。上記試験片の中心部に、長さが１０ｃｍの直線をＭＤ方向（押出方向）に平行に描いた。上記試験片のシワを伸ばすため、一辺１５ｃｍの平面長方形状で且つ厚みが２ｍｍの青板フロートガラス２枚の間に試験を挟んだ状態で、室温（２５℃）にて直線の長さを２次元測長機（チェンウェイ社製　商品名「ＣＷ－２５１５Ｎ」）を用いて１／１０μｍの位まで読み取り、直線の長さを初期長さ$Ｌ_3$とした。次に、試験片を９０℃となるように設定した恒温槽（アズワン社製　商品名「ＯＦ－４５０Ｂ」）に１週間保管した後、取り出した。加熱後の試験片において、室温（２５℃）にて直線の長さを２次元測長機（チェンウェイ社製　商品名「ＣＷ－２５１５Ｎ」）を用いて１／１０μｍの位まで読み取り、直線の長さを加熱後長さ$Ｌ_4$とした。下記式に基づいて、９０℃における収縮率を求めた。

収縮率（％）＝１００×［（初期長さ$Ｌ_3$）－（加熱後長さ$Ｌ_4$）］／（初期長さ$Ｌ_3$）

[0086] （直流抵抗）

下記要領で正極及び負極を作成し、小型電池を作製した。得られた小型電池について直流抵抗の測定を行った。

[0087] ＜正極の作製方法＞

Li_2CO_3と、$Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$で表される共沈水酸化物とをＬｉと遷移金属全体のモル比が１．０８：１になるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて９５０℃で２０時間熱処理した後に粉砕することにより、正極活物質として、平均二次粒子径が約１２μｍの$Li_{1.04}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$を得た。

[0088] 上記のように得られた正極活物質と、導電助剤としてアセチレンブラック（電気化学工業（株）製　商品名「ＨＳ－１００」）と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（クレハ社製　商品名「＃７２０８」）とを９１：４．５：４．５（質量％）の割合で混合し、この混合物をＮ－メチル－２－ピロリドンに投入混合しスラリー状の溶液を作製した。このスラリー状の溶液をアルミニウム箔（東海東洋アルミ販売社製、厚さ：２０μｍ）にドクターブレード法で塗布し、乾燥した。合剤塗布量は、１．６ｇ／ｃｍ^{3}であった。アルミニウム箔をプレスして切断し、正極を作製した。

[0089] ＜負極の作製方法＞

チタン酸リチウム（石原産業社製　商品名「ＸＡ－１０５」、メジアン径：６．７μｍ）と、導電助剤としてアセチレンブラック（電気化学工業社製　商品「ＨＳ－１００」）と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（クレハ社製　商品名「＃７２０８」）とを９０：２：８（質量％）の比率で混合した。この混合物をＮ－メチル－２－ピロリドンに投入混合して、スラリー状の溶液を作製した。このスラリー状の溶液をアルミニウム箔（東海東洋アルミ販売社製、厚さ：２０μｍ）にドクターブレード法で塗布し、乾燥した。合剤塗布量は、２．０ｇ／ｃｍ^{3}であった。アルミニウム箔をプレスして切断して負極を作製した。

[0090] ＜直流抵抗の測定＞

正極を直径１４ｍｍの円形状に、負極を直径１５ｍｍの円形状に打ち抜いた。小型電池は、正極及び負極との間に合成樹脂微多孔フィルムを介在させた状態で合成樹脂微多孔フィルムに電解液を含浸させることで構成した。

[0091] 電解液としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）の体積比３：７混合溶媒に、１Ｍになるように六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を溶解させた電解液を使用した。

[0092] 小型電池の充電は、予め設定した上限電圧まで電流密度０．２０ｍＡ／ｃｍ^{2}で充電した。放電は、予め設定した下限電圧まで、電流密度０．２０ｍＡ／ｃｍ^{2}で放電した。上限電圧は２．７Ｖ、下限電圧は２．０Ｖであった。１サイクル目に得られた放電容量を電池の初期容量とした。その後、初期容量の３０％まで充電した後、６０ｍＡ（Ｉ$_1$）で１０秒間放電したときの電圧（Ｅ$_1$）、１４４ｍＡ（Ｉ$_2$）で１０秒間放電したときの電圧（Ｅ$_2$）をそれぞれ測定した。

[0093] 上記の測定値を用いて、３０℃における直流抵抗値（Ｒｘ）を以下の式により算出した。

$$Rx = |(E_1 - E_2) / (I_1 - I_2)|$$

[0094]（耐デンドライト性）

下記の条件で正極及び負極を作成した後、小型電池を作成した。得られた小型電池について耐デンドライト性の評価を行った。耐デンドライト性の評価は次の手順で行なった。同一条件で小型電池を３つ作成した。下記の評価の結果、全てが短絡していないものをＡ、１つ短絡したものをＢ、２つ以上短絡したものをＣとした。

[0095]＜正極の作製方法＞

Li_2CO_3と、$Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_2$で表される共沈水酸化物とを、Ｌｉと遷移金属全体のモル比が１．０８：１になるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて９５０℃で２０時間熱処理後に粉砕することにより、正極活物質として、平均二次粒子径が約１２μｍの$Li_{1.04}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$を得た。

[0096] 上記のように得られた正極活物質と、導電助剤としてアセチレンブラック（電気化学工業（株）製、ＨＳ－１００）と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（（株）クレハ製、＃７２０８）とを９２：４：４（質量％）の割合で混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドンに投入混合して、スラリー状の溶液を作製した。このスラリーをアルミニウム箔（東海東洋アルミ販売社製、厚さ１５μｍ）にドクターブレード法で塗布し、乾燥した。合剤塗布量は、２．９ｇ／ｃｍ^{3}であった。その後、アルミニウム箔をプレスして正極を作製した。

[0097] ＜負極の作製方法＞

負極活物質として天然黒鉛（平均粒径１０μｍ）と、導電助剤としてアセチレンブラック（電気化学工業社製　商品名「ＨＳ－１００」）と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（クレハ社製　商品名「＃７２０８」）とを９５．７：０．５：３．８（質量％）の比率で混合した。この混合物に更にＮ－メチル－２－ピロリドンに投入混合して、スラリー状の溶液を作製した。得られたスラリーを圧延銅箔（ＵＡＣＪ製箔社製、厚さ１０μｍ）にドクターブレード法で塗布し、乾燥した。合剤塗布量は、１．５ｇ／ｃｍ^{3}であった。その後、圧延銅箔をプレスして負極を作製した。

[0098] ＜耐デンドライト性の測定＞

正極を直径１４ｍｍ、負極を直径１５ｍｍの円形に打ち抜いて電極を作製した。小型電池は、正極と負極との間にホモポリプロピレン微多孔フィルムを介在させた状態でホモポリプロピレン微多孔フィルムに電解液を含浸させることで構成した。なお、電解液としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）の体積比３：７混合溶媒に、１Ｍになるように六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を溶解させた電解液を使用した。小型電池の充電は、予め設定した上限電圧４．６Ｖまで電流密度０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}で充電した。上記の小型電池を６０℃の送風オーブン中に入れ、６ヶ月間電圧変化を観察した。デンドライトによる短絡有無は、小型電池の電圧変化が－Δ０．５Ｖ／ｍｉｎ以上変化するとデンドライト発生により内部

短絡が発生したと判断した。

[0099] [表1]

		実施例								比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
ホモポリプロピレン	重量平均分子量Mw	413,000	413,000	413,000	413,000	413,000	413,000	371,000	427,000	413,000	413,000
	数平均分子量Mn	44,300	44,300	44,300	44,300	44,300	44,300	43,200	45,100	44,300	44,300
	分子量分布(Mw/Mn)	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	8.6	9.5	9.3	9.3
	融点(℃)	163	163	163	163	163	163	165	165	163	163
押出工程	樹脂温度(℃)	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
	製膜速度(m/分)	22	22	22	22	18	18	22	22	22	18
	押出量(kg/時間)	12	12	12	12	10	12	12	12	12	12
	ドロー比	70	70	70	70	70	55	70	70	70	55
養生工程	養生温度(℃)	147	147	147	147	147	148	147	147	147	148
	養生時間(分)	10	10	10	10	10	12	10	10	10	12
延伸工程	表面温度(℃)	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
	延伸倍率(倍)	2.5	2.1	2.5	2.8	2.5	2.5	2.5	2.5	3.2	2.7
	歪み速度(%/分)	240	135	80	90	80	240	240	240	206	260
アニーリング工程	収縮率(%)	14	14	14	14	14	14	14	14	7	14
ホモポリプロピレン微多孔フィルム	透気度(sec/100mL/16μm)	62	67	48	42	51	80	58	72	96	124
	90℃収縮率(%)	1.2	1.1	1.0	1.0	1.1	1.2	1.0	2.0	6.0	5.2
	厚み(μm)	16	16	16	16	16	20	16	16	16	20
	光線透過率が最大となるθ(°)	55	60	60	55	60	55	55	60	0	0
評価	直流抵抗(Ω)	1.73	1.74	1.68	1.67	1.71	1.76	1.72	1.75	1.82	1.92
	耐デンドライト性	A	A	B	B	A	A	A	A	C	A

産業上の利用可能性

[0100] 本発明の合成樹脂微多孔フィルムは、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、及びマグネシウムイオンなどのイオンを円滑に且つ均一に透過させることができる。しがって、合成樹脂微多孔フィルムは、蓄電用デバイスのセパレータとして好適に用いられる。

[0101] （関連出願の相互参照）

本出願は、２０１７年２月９日に出願された日本国特許出願第２０１７－２２３３８号に基づく優先権を主張し、この出願の開示はこれらの全体を参照することにより本明細書に組み込まれる。

符号の説明

[0102] Ａ 合成樹脂微多孔フィルム

請求の範囲

[請求項1] 合成樹脂を含有し且つ延伸された合成樹脂微多孔フィルムであって、

上記合成樹脂微多孔フィルムの主面に６００ｎｍの波長を有する光線を入射させた時の上記合成樹脂微多孔フィルムの光線透過率が、上記合成樹脂微多孔フィルムの主面と、上記光線の入射方向とが直交していない時に最大値をとる、合成樹脂微多孔フィルム。

[請求項2] 合成樹脂微多孔フィルムの主面に沿い且つ上記延伸方向に直交する方向をＸ軸、上記延伸方向をＹ軸及び上記合成樹脂微多孔フィルムの厚み方向をＺ軸とし、ＹＺ平面上の直線と上記Ｚ軸とがなす角度をθとして、上記合成樹脂微多孔フィルムの主面に６００ｎｍの波長を有する光線をθ＝０～７０°の範囲で入射させた時の上記合成樹脂微多孔フィルムの光線透過率が、θが３０～７０°において最大値をとる、請求項１に記載の合成樹脂微多孔フィルム。

[請求項3] 透気度が１０ｓｅｃ／１００ｍＬ／１６μｍ以上、１５０ｓｅｃ／１００ｍＬ／１６μｍ以下で且つ空孔率が４０％以上、７０％以下である、請求項１又は請求項２に記載の合成樹脂微多孔フィルム。

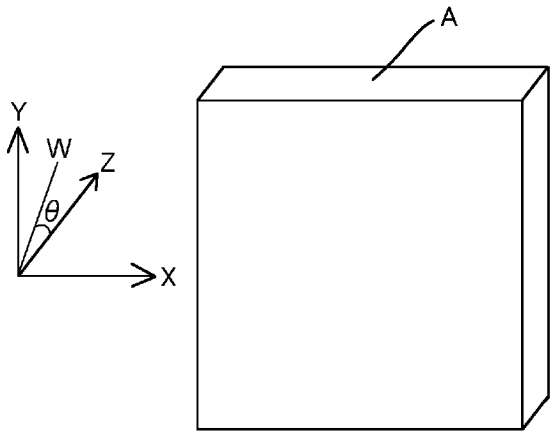
[請求項4] 合成樹脂がオレフィン系樹脂を含有している、請求項１又は請求項２に記載の合成樹脂微多孔フィルム。

[請求項5] オレフィン系樹脂がポリプロピレン系樹脂を含有している、請求項４に記載の合成樹脂微多孔フィルム。

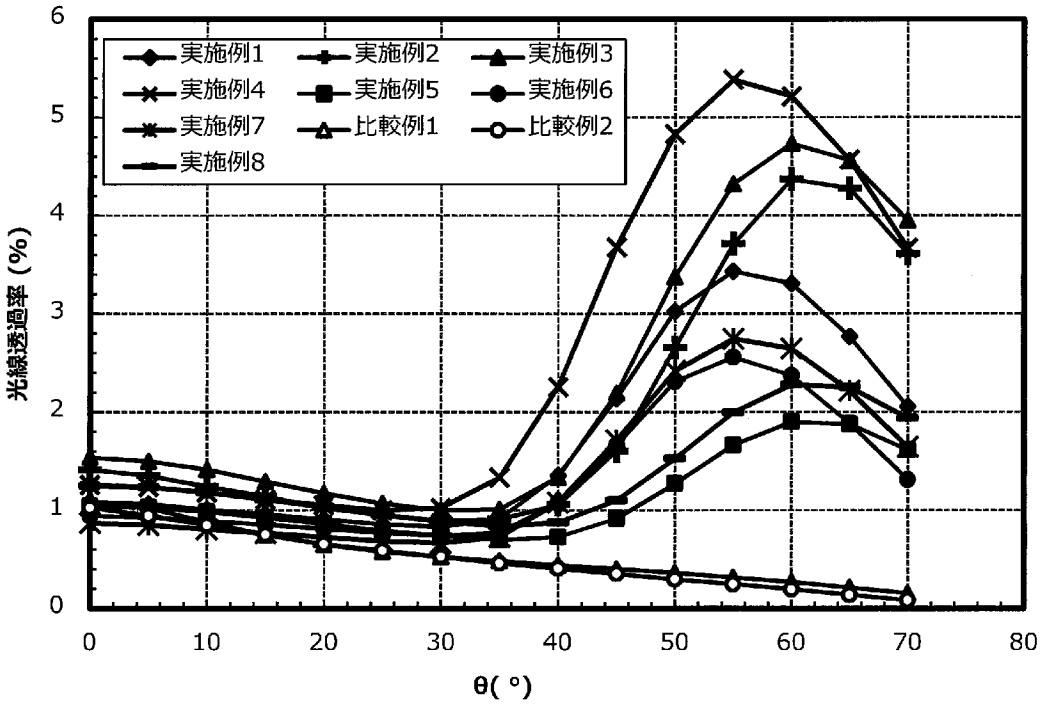
[請求項6] 請求項１又は請求項２に記載の合成樹脂微多孔フィルムを含む、蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項7] 請求項６に記載の蓄電デバイス用セパレータを含む、蓄電デバイス。

[図1]


A
Y
W
Z
θ
X

[図2]


実施例1
実施例2
実施例3
実施例4
実施例5
実施例6
実施例7
比較例1
比較例2
実施例8
光線透過率 (%)
θ(°)
0
1
2
3
4
5
6
0
10
20
30
40
50
60
70
80

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/004498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08J9/00(2006.01)i, H01G9/02(2006.01)i, H01G11/52(2013.01)i, H01M2/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08J9/00, H01G9/02, H01G11/52, H01M2/16

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2015-17249 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 29 January 2015, claims 2, 7, 8, paragraphs [0044]-[0046], [0056], [0094], [0105], [0113], table 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2016-62642 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 25 April 2016, claims 1, 5, paragraphs [0014], [0034], [0075]-[0079] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01.05.2018	15.05.2018

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/004498

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-6175 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 14 January 2016, claim 1, paragraphs [0006], [0070]-[0078], [0087], table 1 (Family: none)	1-7
A	JP 6-256549 A (NITTO DENKO CORPORATION) 13 September 1994, claim 1, fig. 1, 2 (Family: none)	1-7
A	JP 5-331306 A (NITTO DENKO CORPORATION) 14 December 1993, claims 1-10, fig. 1 & US 5385777 A, claims 1-10, fig. 1 & EP 565938 A1	1-7
A	JP 2016-15243 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 28 January 2016, claims 1, 7, fig. 3A, 4B (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００４４９８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J9/00(2006.01)i, H01G9/02(2006.01)i, H01G11/52(2013.01)i, H01M2/16(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J9/00, H01G9/02, H01G11/52, H01M2/16

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

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）

Ｃ．　関連すると認められる文献

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 2015-17249 A（積水化学工業株式会社）2015.01.29, 【請求項２】【請求項７】【請求項８】【００４４】～【００４６】【００５６】【００９４】～【０１０５】【０１１３】【表１】（ファミリーなし）	１－７
A	JP 2016-62642 A（積水化学工業株式会社）2016.04.25, 【請求項１】【請求項５】【００１４】【００３４】【００７５】～【００７９】（ファミリーなし）	１－７

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「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
「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０１．０５．２０１８	１５．０５．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｆ　３９７４
横島　隆裕
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

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
Ａ	JP 2016-6175 A（積水化学工業株式会社）2016.01.14, 【請求項１】【０００６】【００７０】～【００７８】【００８７】 【表１】（ファミリーなし）	１－７
Ａ	JP 6-256549 A（日東電工株式会社）1994.09.13, 【請求項１】【図１】【図２】（ファミリーなし）	１－７
Ａ	JP 5-331306 A（日東電工株式会社）1993.12.14, 【請求項１】～【請求項１０】【図１】 & US 5385777 A,claims1.-10.,FIG.1 & EP 565938 A1	１－７
Ａ	JP 2016-15243 A（トヨタ自動車株式会社）2016.01.28, 【請求項１】【請求項７】【図３Ａ】【図４Ｂ】（ファミリーなし）	１－７