

【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 3 年 10 月 7 日 (2021.10.7)

【公開番号】特開 2021-82596 (P2021-82596A)

【公開日】令和 3 年 5 月 27 日 (2021.5.27)

【年通号数】公開・登録公報 2021-024

【出願番号】特願 2021-18603 (P2021-18603)

【国際特許分類】

H 0 1 M 50/409 (2021.01)

H 0 1 M 10/0566 (2010.01)

H 0 1 M 10/0568 (2010.01)

H 0 1 M 10/0569 (2010.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 10/0585 (2010.01)

H 0 1 M 10/0587 (2010.01)

H 0 1 G 11/06 (2013.01)

H 0 1 G 11/52 (2013.01)

H 0 1 G 11/62 (2013.01)

H 0 1 G 11/84 (2013.01)

【 F I 】

H 0 1 M 2/16 P

H 0 1 M 2/16 L

H 0 1 M 2/16 M

H 0 1 M 10/0566

H 0 1 M 10/0568

H 0 1 M 10/0569

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 10/0585

H 0 1 M 10/0587

H 0 1 G 11/06

H 0 1 G 11/52

H 0 1 G 11/62

H 0 1 G 11/84

【手続補正書】

【提出日】令和 3 年 8 月 27 日 (2021.8.27)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 7 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 2 7 9 】

〔実施例 I I - 2 ~ I I - 8、比較例 I I - 1 ~ I I - 2、実施例 I I - 3 b〕

表 9 に記載されるように、成分 A と B の量比、追加成分としての ( C ) その他の樹脂の有無、膜物性、及び架橋方式・条件を変更したこと以外は、実施例 I I - 1 と同様の操作を行って、表 9 に示す微多孔膜を得た。なお、表 9 中の成分「 P P 」としては、温度 2 3 0 及び質量 2 . 1 6 k g の条件下で測定した M F R が 2 . 5 g / 1 0 m i n 以下、かつ密度が 0 . 8 9 g / c m <sup>3</sup> 以上であるシラン未変性ポリプロピレンを使用した。また表 9 中の架橋方式「アルカリ処理架橋」においては、2 5 % 苛性ソーダ水溶液 ( 温度 8 0 、

pH 8.5 ~ 14) によりサンプルを処理する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0280

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0280】

〔評価結果〕

実施例 II - 1 ~ II - 8、比較例 II - 1 ~ II - 2、及び実施例 II - 3 b で得られた微多孔膜及び電池について、上記評価方法に従って各種の評価を行って、評価結果も表9に示す。また、得られた微多孔膜を蓄電デバイス用セパレータとして使用したときの粘弾性測定については、温度とギャップ距離と貯蔵弾性率と損失弾性率との関係を、実施例 II - 1 では図4 (a) に、比較例 II - 1 では図4 (b) にそれぞれ示し、さらに、温度、ギャップ距離及びギャップ変位の一次微分値に基づいて決定される膜軟化転移温度を、実施例 II - 1 では図5 (a) に、比較例 II - 1 では図5 (b) にそれぞれ示す。実施例 II - 1 ~ II - 8 と 実施例 II - 3 b では、測定限界温度 250 で膜破断が観察されなかった。なお、実施例 II - 1 及び比較例 II - 1 では、厚み 8  $\mu\text{m}$  の膜を 26 枚重ねて、サンプル総膜厚 208  $\mu\text{m}$  の条件下で貯蔵弾性率と損失弾性率と膜軟化転移温度と膜破断温度の測定を行った。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0281

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0281】

		実施例 I 1										比較例 II		実施例
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2			
樹脂組成	ポリエチレン(A)	質量%	80	20	99	80	80							
	シラン変性 ポリエチレン(B)	質量%	20	80	1	20	20	83	40	20	0	0	70	
	その他の樹脂(C)	質量%	0	0	0	0	0	PP / 5	PP / 25	0	0	0	PP / 28	
	膜厚	μm	8	11	8	8	12	8	12	8	8	8	10	
セパレータ 基本物性	気孔率(1)	%	40	38	35	39	35	41	32	40	39	42	33	
	透気度	sec / 100cm <sup>3</sup>	150	156	155	120	122	117	121	150	155	152	175	
セパレータ 固体粘弾性 ver.3 データ	-50~250℃ 弾性率最大値	貯蔵弾性率 (E')	MPa	295	9,500	310	271	7,500	293	7,700	305	1,230	17,500	18,000
		損失弾性率 (E'')	MPa	87	3,200	75	56	5,300	74	4,850	88	338	10,100	10,150
	-50~250℃ 弾性率最小値	貯蔵弾性率 (E')	MPa	2.28	1.80	2.30	1.18	1.77	1.15	3.32	2.21	0.11	0.10	23.00
		損失弾性率 (E'')	MPa	0.89	0.40	0.70	0.80	0.91	0.53	1.63	1.02	0.07	0.06	12.70
	膜軟化転移温度 ~250℃ 弾性率最大値	貯蔵弾性率 (E')	MPa	7.17	7.30	35.50	6.80	8.20	32.20	27.40	7.30	6.94	6.80	83.00
		損失弾性率 (E'')	MPa	2.16	2.11	11.20	2.03	3.23	12.80	11.20	2.21	2.19	2.11	53.50
	膜軟化転移温度 ~250℃ 弾性率最小値	貯蔵弾性率 (E')	MPa	2.28	1.80	2.30	1.18	1.77	1.15	3.32	2.35	0.11	0.10	23.00
		損失弾性率 (E'')	MPa	0.89	0.40	0.70	0.80	0.91	0.53	1.63	0.75	0.07	0.06	12.70
	膜軟化転移温度		℃	147	149	149	132	155	131	154	146	148	148	155
	膜破断温度		℃	250で 膜破断 せず	250で 膜破断 せず	250で 膜破断 せず	250で 膜破断 せず	250で 膜破断 せず	250で 膜破断 せず	250で 膜破断 せず	250で 膜破断 せず	176	178	250で 膜破断 せず
セパレータ中樹脂凝集物		個 / 1000m <sup>2</sup>	0	1	0	5	3	8	7	0	0	330	553	
電池	架橋方式		アルカリ 処理架橋											
	電池サイクル安定性1	%	99	97	98	93	91	81	72	99	87	42	56	
	電池安全性試験1合格率	%	95	96	87	83	81	72	75	93	0	0	38	

【補正対象項目名】 0 2 8 2

【補正方法】変更  
【補正の内容】  
【 0 2 8 2 】

【表 9 B】

			実施例 I I								比較例 II		実施例
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	
微多孔膜	セパレータ 固体粘弾性 ver.3 データ	膜軟化点 ~250℃	平均貯蔵弾性率 ( $E'_{ave}$ )	MPa									
			平均損失弾性率 ( $E''_{ave}$ )	MPa	1.525	1.255	5.95	1.415	2.07	6.665	6.415	1.48	1.13

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0304

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0304】

[ 実施例ⅠⅤ - 2 ~ ⅠⅤ - 5、及び実施例ⅠⅤ - 1 b ~ ⅠⅤ - 2 b ]

表13に記載される物性値を目標に、ホモポリマーのポリエチレンの重量平均分子量と、設定延伸条件と、熱固定条件と、緩和操作条件と、の少なくともいずれか1つの条件を変更した。また、表13に記載されるとおりにB層における構成を変更した。

これらの変更以外は、実施例ⅠⅤ - 1と同様の手法により、セパレータを作製し、得られたセパレータを用いて上記の評価を行った。評価結果を表13に示す。

【表 1 3】

			実施例 I V					実施例 I V	
			1	2	3	4	5	1 <u>a</u>	2 <u>b</u>
A層	ポリエチレン	質量%	65	40	95	65	65	95	40
	シラン変性 ポリオレフィン	質量%	35	60	5	35	35	5	60
	厚み(TA)	um	11.0	3.0	11.0	16.0	3.0	16.0	3.0
	気孔率(iii)	%	40	38	42	43	52	42	40
	透気度	秒/cm <sup>3</sup>	155	105	107	200	215	205	189
	突刺強度	gf/20um	490	380	505	168	168.5	168	168.5
	無機粒子	重量比	95.00	94.00	35.00	98.00	88.00	98.00	99.00
		種類	-	AlO(OH)	AlO(OH)	AlO(OH)	AlO(OH)	AlO(OH)	AlO(OH)
	厚み(TB)	um	3.5	12	3.5	0.5	20	0.5	20
	比(TA/TB)	-	3.14	0.25	3.14	32.00	0.15	32.00	0.15
B層	合計厚み(TA+TB)	um	14.5	15	14.5	16.50	23.00	16.50	23.00
	TMA試験	破膜温度	°C	210.00	211.00	207.00	168.00	168.00	158.00
	F/MD試験(ii)	シャットダウン温度	°C	143	140	143	138	136	158
		メルトダウン温度	°C	219	220	220	182	182	217
	150°C 熱収縮率	架橋構造の形成前	%	56	63	55	65	65	43
		架橋構造の形成後	%	7	1.2	48	58	60	0.5
		変化倍率	倍	0.13	0.02	0.87	0.892	0.923	0.012
	電池サイクル2 安定性300サイクル	%	98	81	93	67	66	67	66
		安全性試験2 200サイクル時	%	97	83	97	50	49	50
	合格率	1000サイクル時	%	90	60	83	5	7	9

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0310

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0310】

[実施例 V - 1 b]

重量平均分子量が500,000のホモポリマーのポリエチレン(A)79.2重量%に、粘度平均分子量20,000のポリオレフィンを原料とし、トリメトキシアルコキシド置換ビニルシランによって変性反応で得られるMFR(190)が0.4g/分のシラングラフトポリエチレン(シラン変性ポリエチレン(B))19.8重量%(以上より(A)と(B)の樹脂組成はそれぞれ80%および20%)、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を1重量%添加し、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、混合物を得た。得られた混合物を、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また、流動パラフィン(37.78における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ )を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

押出機内で混合物と流動パラフィンを溶融混練し、押し出されるポリオレフィン組成物中に占める流動パラフィン量比が重量70%となるように(即ち、ポリマー濃度が30重量%となるように)、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度220、スクリー回転数240rpm、及び吐出量18kg/hであった。

続いて、溶融混練物を、T-ダイを経て表面温度25に制御された冷却ロール上に押出しキャストすることにより、原反膜厚1400 $\mu\text{m}$ のゲルシート(シート状成型体)を得た。

次に、シート状成型体を同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行なって延伸物を得た。設定延伸条件は、MD倍率7.0倍、TD倍率6.0倍(即ち、7 $\times$ 6倍)、二軸延伸温度125とした。

次に、延伸後のゲルシートをメチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去し、多孔体を得た。

次に、熱固定(HS)を行なうべく多孔体をTDテンターに導き、熱固定温度125、延伸倍率1.8倍でHSを行い、その後、TD方向0.5倍の緩和操作(即ち、HS緩和率が0.5倍)を行った。

実施例 V - 1 bでは、熱処理多孔体をセパレータとして使用するために、得られた多孔体について、端部を裁断し、幅1,100mm、長さ5,000mのマザーロールとして巻き取った。

実施例 V - 1 bについて、上記の評価時には、マザーロールから巻き出した微多孔膜を必要に応じてスリットして、評価用セパレータとして使用した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0311

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0311】

[評価結果]

実施例 V - 1 ~ V - 12、実施例 V - 1 b 及び比較例 V - 2 で得られた微多孔膜及び電池について、上記評価方法に従って各種の評価を行って、評価結果も表14~16に示した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0314



【補正方法】変更

【補正の内容】

【0314】

【表16】

樹脂組成	ポリエチレン(A)	重量%	実施例W-1b	比較例V-2
無機層組成	シラン変性ポリエチレン(B)	重量%	80%	100%
	混練温度	°C	20%	0%
架橋方式	無機粒子	重量比	220	220
	樹脂バインダ	種類		95%
架橋方式	方式	Tg(°C)		AlO(OH)
	架橋反応のタイミング			-23
架橋方式	試薬			
	温度	°C		
架橋方式	pH			
	膜厚	um	11	9.5
架橋方式	気孔率(i)	%	40	38
	透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	160	172
架橋方式	無機層厚み	um	-	4
	シャットダウン/温度(i)	°C	143	143
架橋方式	破膜温度(i)	°C	≥200	151
	微多孔膜中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	2	3
架橋方式	貯蔵弾性率	倍	2.1	-
	変化倍率ver.1	倍	8.5	-
架橋方式	損失弾性率	倍	1.9	-
	変化倍率ver.1	倍	6.2	-
架橋方式	貯蔵弾性率より算出転移温度ver.1	°C	143	-
	架橋方式			
電池	電池サイクル安定性1	%	55	96
	内部最大発熱速度	°C/sec	122	235
電池	電池破壊安全性1	sec	6	2
	電圧低下(3V低下時間)			

【手続補正9】

【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】

シラン変性ポリオレフィンを含む蓄電デバイス用セパレータであって、前記蓄電デバイス用セパレータが電解液と接触すると前記シラン変性ポリオレフィンのシラン架橋反応が開始されることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項2】

前記シラン変性ポリオレフィンが、当該シラン変性ポリオレフィンを架橋する脱水縮合触媒を含有するマスターバッチ樹脂ではない、請求項1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

**【請求項 3】**

前記蓄電デバイス用セパレータが、前記シラン変性ポリオレフィンに加えて、ポリエチレンを含む、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】**

前記シラン変性ポリオレフィンと前記ポリエチレンの質量比（シラン変性ポリオレフィンの質量 / ポリエチレンの質量）が、 $0.05 / 0.95 \sim 0.40 / 0.60$  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】**

蓄電デバイス用セパレータが電解液と接触するとシラン変性ポリオレフィンのシラン架橋反応が起こることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。

**【請求項 6】**

以下の工程：

（1）シラン変性ポリオレフィンとポリエチレンと可塑剤の混合物を押出し、冷却固化させ、シート状に成形して、シートを得るシート成形工程；

（2）前記シートを少なくとも一軸方向に延伸して、延伸物を得る延伸工程；

（3）抽出溶媒の存在下で前記延伸物から前記可塑剤を抽出し、前記延伸物を多孔化して、多孔体を形成する多孔体形成工程；及び

（4）前記多孔体を熱処理に供する熱処理工程；

を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

**【請求項 7】**

前記蓄電デバイス用セパレータが、微多孔膜を含み、かつ前記微多孔膜は、シラン変性ポリエチレンと、前記シラン変性ポリエチレンとは異なるポリエチレンと、25質量%以下のポリプロピレンとを含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

**【請求項 8】**

前記蓄電デバイス用セパレータが、微多孔膜を含み、かつ前記微多孔膜は、シラン変性ポリエチレンと、前記シラン変性ポリエチレンとは異なるポリエチレンとから成る、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。