

【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 01 M	50/409	(2021.01)
H 01 M	10/0566	(2010.01)
H 01 M	10/0568	(2010.01)
H 01 M	10/0569	(2010.01)
H 01 M	10/052	(2010.01)
H 01 M	10/0585	(2010.01)
H 01 M	10/0587	(2010.01)
H 01 G	11/06	(2013.01)
H 01 G	11/52	(2013.01)
H 01 G	11/62	(2013.01)
H 01 G	11/84	(2013.01)

【F I】

H 01 M	2/16	P
H 01 M	2/16	L
H 01 M	2/16	M
H 01 M	10/0566	
H 01 M	10/0568	
H 01 M	10/0569	
H 01 M	10/052	
H 01 M	10/0585	
H 01 M	10/0587	
H 01 G	11/06	
H 01 G	11/52	
H 01 G	11/62	
H 01 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】0279

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0279】

〔実施例II-2～II-8、比較例II-1～II-2、実施例II-3b〕

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II-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「PP」としては、温度230及び質量2.16kgの条件下で測定したMFRが2.5g/10min以下、かつ密度が0.89g/cm<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、25%苛性ソーダ水溶液(温度80°、

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-3b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-3b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8μmの膜を26枚重ねて、サンプル総膜厚208μm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】

【表 9 A】

実施例1										比較例II		実施例III	
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	11-3b	2
セバレータ 基本物性	ポリエチレン(A)	質量%	80	20	99	80	80	12	35	80	100	100	2
	シリラン変性 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
	気孔率(i)	%	40	38	35	39	35	41	32	40	39	42	33
	透気度 /100cm <sup>3</sup>	sec	150	156	155	120	122	117	121	150	155	152	175
	-50～250℃ 弾性率最大値	貯蔵弾性率 (E')	MPa	295	9,500	310	271	7,500	233	7,700	305	1,230	17,500
	-50～250℃ 弾性率最小値	損失弾性率 (E'')	MPa	87	3,200	75	56	5,300	74	4,850	88	338	10,100
	膜軟化転移温度 ～250℃ 弾性率最大値	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
	膜軟化転移温度 ～250℃ 弾性率最小値	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
セバレータ 固体粘弹性 ver.3 データ	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
	膜軟化転移温度 ～250℃ 弾性率最小値	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
	膜軟化転移温度 ～250℃ 弾性率最大値	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
	膜軟化転移温度 ～250℃ 弾性率最小値	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
	膜破断温度	℃	147	149	149	132	155	131	154	146	148	148	155
セバレータ中樹脂凝集物	膜破断温度	℃	250で 膜破断 せす	176	178	250で 膜破断 せす							
	1個 /1000m <sup>2</sup>	0	1	0	5	3	8	7	0	0	330	553	
架橋方式													
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(合格率)		%	95	96	87	83	81	72	75	93	0	0	38

## 【手続補正4】

### 【補正対象書類名】明細書

【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】

	セノリーダー 固体粘弹性 ver.3 テータ	微多孔膜	実施例II								比較例II	実施例 II-3b
			1	2	3	4	5	6	7	8		
平均切削單性率 ( $E'$ <sub>ave</sub> )	MPa	4.725	4.550	18.90	3.99	4.985	16.675	15.36	4.825	3.525	3.45	53
平均損失弹性率 ( $E''$ <sub>ave</sub> )	MPa	1.525	1.255	5.95	1.415	2.07	6.665	6.415	1.48	1.13	1.085	33.1

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 3 0 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 3 0 4】

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

表 1 3 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 1 3 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 I V - 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 1 3 に示す。

【表13】

		実施例IV					実施例I V	
		1	2	3	4	5	1b	2b
A層	ポリエチレン	質量%	65	40	95	65	65	95
	シリコン変性 ポリオレフィン	質量%	35	60	5	35	5	60
	厚み(TA)	μm	11.0	3.0	11.0	16.0	3.0	16.0
	気孔率(III)	%	40	38	42	43	52	42
B層	透気度	cf/cm <sup>3</sup>	155	105	107	200	215	205
	突刺強度	gf/20μm	490	380	505	168	168.5	168.5
	無機粒子	重量比	-	AlO(OH)	AlO(OH)	AlO(OH)	AlO(OH)	AlO(OH)
	厚み(TB)	μm	3.5	12	3.5	0.5	20	0.5
厚み(TA+TB) 比(TA/TB)		-	3.14	0.25	3.14	32.00	0.15	32.00
合計厚み(TA+TB)		μm	14.5	15	14.5	16.50	23.00	16.50
TMA試験	破壊温度	°C	210.00	211.00	207.00	168.00	158.00	158.00
	シャットダウン温度	°C	143	140	143	138	139	136
	メルトダウン温度	°C	219	220	220	182	217	182
	架橋構造の形成前	%	56	63	55	65	38	65
150°C 熱収縮率	架橋構造の形成後	%	7	1.2	48	58	32	60
	変化倍率	倍	0.13	0.02	0.87	0.892	0.842	0.923
	電池サイクル2 安定性300サイクル	%	98	81	93	67	66	67
	安全性試験2 合格率	200サイクル時 1000サイクル時	%	97	88	97	50	49
平 均		%	90	60	83	5	7	9

【手続補正6】

【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-1b]

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、スクリュー回転数240 rpm、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し出しキャストすることにより、原反膜厚1400μm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充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-1b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-1b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-1b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】

【0 3 1 4】

【表 1 6】

		実施例V-1b		比較例V-2	
樹脂組成	ポリエチレン(A) シラン変性ポリエチレン(B)	重量%	80%	100%	
混練温度	°C	20%	0%	0%	
無機粒子	重量比	220	220	220	
樹脂/ペイント	種類			95%	
				AIO(OH)	
				-23	
架橋方式	架橋反応のタイミング 試薬	pH			
	温度	°C			
樹脂性微多孔膜 基本物性	膜厚 気孔率(ii) 透気度	um %	11 40	9.5 38	
		Sec/100cm <sup>3</sup>	160	172	
シャットダウン/耐破壊性	無機層厚み シャットダウン温度(i) 破壊温度(ii)	um °C °C	- 143 143	4 143 143	
微多孔膜中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>		≥200	151	
貯蔵単性率 変化倍率ver.1	R <sub>AE</sub> R' <sub>Emix</sub>	倍	2	3	
損失弾性率 変化倍率ver.1	R <sub>AE'</sub> R' <sub>Emix</sub>	倍	2.1 0.5	- -	
貯蔵弾性率 より算出転移温度ver.1		倍	1.9 1.9	- -	
		°C	6.2 143	- -	
	架橋方式				電解液との接觸から初回充放電まで
電池サイクル安定性1 電池破壊安全性1	% 内部最大発熱速度 電圧低下(3W低下時間)	°C/sec sec	55 122 6	96 235 2	

【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 ~ 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し出し、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。