

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第5301739号
(P5301739)

(45) 発行日 平成25年9月25日(2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月28日(2013.6.28)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 9/00 (2006.01)
H O 1 M 2/16 (2006.01)
B 2 9 C 55/06 (2006.01)
B 2 9 K 23/00 (2006.01)
B 2 9 K 105/04 (2006.01)

C O 8 J 9/00 C E S A
H O 1 M 2/16 P
B 2 9 C 55/06
B 2 9 K 23:00
B 2 9 K 105:04

請求項の数 10 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-554130 (P2012-554130)
(86) (22) 出願日 平成24年11月22日(2012.11.22)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2012/080274
審査請求日 平成25年4月3日(2013.4.3)
(31) 優先権主張番号 特願2011-260197 (P2011-260197)
(32) 優先日 平成23年11月29日(2011.11.29)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(74) 代理人 100103975
弁理士 山本 拓也
(72) 発明者 澤田 貴彦
日本国大阪府三島郡島本町百山2-1 積
水化学工業株式会社内

審査官 宮崎 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系樹脂微孔フィルム、電池用セパレータ、電池及びプロピレン系樹脂微孔フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

微小孔部を含有しているプロピレン系樹脂微孔フィルムであって、
透気度が100～400s/100mLであり、上記透気度の標準偏差が7s/100mL以下であり、105℃で2時間加熱した後の加熱収縮率が6%以下であり、且つ上記加熱収縮率の標準偏差が1%以下であることを特徴とするプロピレン系樹脂微孔フィルム。

【請求項2】

表面開口率が25～55%であることを特徴とする請求項1に記載のプロピレン系樹脂微孔フィルム。

【請求項3】

微小孔部の開口端は、最大長径が1μm以下であり、且つ平均長径が500nm以下であることを特徴とする請求項1に記載のプロピレン系樹脂微孔フィルム。

【請求項4】

孔密度が15個/μm²以上であることを特徴とする請求項1に記載のプロピレン系樹脂微孔フィルム。

【請求項5】

請求項1に記載のプロピレン系樹脂微孔フィルムを含むことを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項6】

請求項 5 に記載の電池用セパレータを含むことを特徴とする電池。

【請求項 7】

プロピレン系樹脂を押出機に供給して熔融混練し、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プロピレン系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プロピレン系樹脂フィルムをロール状に巻取ることによりプロピレン系樹脂フィルムロールを得、このプロピレン系樹脂フィルムロールを周方向に回転させながら、上記プロピレン系樹脂の融点よりも 30℃低い温度以上で且つ上記プロピレン系樹脂の融点より 1℃低い温度以下である雰囲気下にて 1 時間以上養生する養生工程と、

上記養生工程後の上記プロピレン系樹脂フィルムロールから上記プロピレン系樹脂フィルムを巻き出し、一軸延伸する延伸工程と、

上記延伸工程後の上記プロピレン系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ことを特徴とするプロピレン系樹脂微孔フィルムの製造方法。

【請求項 8】

押出工程において、プロピレン系樹脂を押出機にて上記プロピレン系樹脂の融点よりも 20℃高い温度以上で且つ上記プロピレン系樹脂の融点よりも 100℃高い温度以下にて熔融混練することを特徴とする請求項 7 に記載のプロピレン系樹脂微孔フィルムの製造方法。

【請求項 9】

延伸工程が、プロピレン系樹脂フィルムをその表面温度が−20～100℃にて延伸倍率 1.05～2 倍に延伸する第一延伸工程と、この第一延伸工程で延伸された上記プロピレン系樹脂フィルムをその表面温度が第一延伸工程における上記プロピレン系樹脂フィルムの表面温度より高く且つプロピレン系樹脂の融点より 10～100℃低い温度以下にて延伸倍率 1.05～3 倍に延伸する第二延伸工程とを含むことを特徴とする請求項 7 に記載のプロピレン系樹脂微孔フィルムの製造方法。

【請求項 10】

アニーリング工程において、プロピレン系樹脂フィルムをその表面温度が第二延伸工程時の上記プロピレン系樹脂フィルムの表面温度以上で且つプロピレン系樹脂の融点よりも 10℃低い温度以下にてアニールすることを特徴とする請求項 9 に記載のプロピレン系樹脂微孔フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン系樹脂微孔フィルム、電池用セパレータ、電池及びプロピレン系樹脂微孔フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から携帯用電子機器の電源としてリチウムイオン電池が用いられている。この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

【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）を起こし、電池容量を著しく劣化させる。

【0005】

一方、リチウムイオン電池の安全性の向上のため、ポリエチレンを主とするオレフィン系樹脂からなる多孔フィルムがセパレータとして使用されている。リチウムイオン電池が短絡などによって異常発熱した場合に、多孔フィルムを構成しているポリエチレンが約130℃で溶融し、多孔構造が閉塞される（シャットダウン機能）。これにより、リチウムイオン電池の異常発熱を停止させて安全性を確保することができる。

【0006】

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、電池内部の温度が130℃を超える急激な温度上昇もあり得る。そのため、リチウムイオン電池用セパレータには、シャットダウン機能は必ずしも求められておらず、耐熱性が重要視されている。又、リチウムイオン電池の高出力化のためには、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。

【0007】

耐熱性が高いセパレータとして、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孔性フィルムの製造方法が提案されている。

【0008】

しかしながら、ポリプロピレン微孔性フィルムの製造方法で得られたポリプロピレン微孔性フィルムは、透気性が低く、リチウムイオンの透過性が不十分である。そのため、このようなポリプロピレン微孔性フィルムは、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。

【0009】

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。しかしながら、多層多孔膜も、リチウムイオンの透過性が不十分であるため、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。

【0010】

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。しかしながら、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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【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】

10

20

30

40

50

【0012】

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プロピレン系樹脂微孔フィルム及びその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

[プロピレン系樹脂微孔フィルム]

本発明のプロピレン系樹脂微孔フィルムは、微小孔部を含有しているプロピレン系樹脂微孔フィルムであって、透気度が $100 \sim 400 \text{ s} / 100 \text{ mL}$ であり、上記透気度の標準偏差が $7 \text{ s} / 100 \text{ mL}$ 以下であり、 105°C で2時間加熱した後の加熱収縮率が6%以下であり、且つ上記加熱収縮率の標準偏差が1%以下であることを特徴とする。

10

【0014】

プロピレン系樹脂微孔フィルムに用いられるプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレン単独重合体、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。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。

【0015】

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る。

20

【0016】

プロピレン系樹脂の重量平均分子量は、25万～50万が好ましく、28万～48万がより好ましい。重量平均分子量が小さいプロピレン系樹脂を用いると、プロピレン系樹脂微孔フィルムに微小孔部が不均一に形成されることがある。また、重量平均分子量が大きいプロピレン系樹脂を用いると、製膜が不安定になったり、プロピレン系樹脂微孔フィルムに微小孔部が形成されにくくなることがある。

【0017】

プロピレン系樹脂の分子量分布（重量平均分子量 M_w ／数平均分子量 M_n ）は、7.5～12.0が好ましく、8.0～11.5がより好ましく、8.0～11.0が特に好ましい。分子量分布が小さいプロピレン系樹脂を用いると、プロピレン系樹脂微孔フィルムの表面開口率が低くなることがある。また、分子量分布が大きいプロピレン系樹脂を用いると、プロピレン系樹脂微孔フィルムの機械的強度が低下することがある。

30

【0018】

ここで、プロピレ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、まず、プロピレン系樹脂6～7mgを採取する。次に、採取したプロピレン系樹脂を試験管に供給した上で、試験管に0.05重量%のBHT（ジブチルヒドロキシトルエン）を含むo-DCB（オルトジクロロベンゼン）溶液を加えて、プロピレン系樹脂濃度が $1 \text{ mg} / \text{mL}$ となるように希釈して希釈液を作製する。

40

【0019】

溶解濾過装置を用いて 145°C にて回転数 25 rpm にて1時間に亘って上記希釈液を振とうさせて、プロピレン系樹脂を上記o-DCB溶液に溶解させて測定試料を得る。この測定試料を用いてGPC法によってプロピレ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。

【0020】

プロピレ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」

50

<測定条件>

カラム：TSKgelGMHHR-H(20)HT×3本

TSKguardcolumn-HHR(30)HT×1本

移動相：o-DCB 1.0 mL/分

サンプル濃度：1 mg/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℃

【0021】

10

プロピレン系樹脂の融点は、160～170℃が好ましく、160～165℃がより好ましい。融点が低いプロピレン系樹脂を用いると、高温下でのプロピレン系樹脂微孔フィルムの機械的強度が低下することがある。また、融点が高いプロピレン系樹脂を用いると、製膜が不安定になることがある。

【0022】

本発明のプロピレン系樹脂微孔フィルムが含有している微小孔部は、上述したプロピレン系樹脂を含むプロピレン系樹脂フィルムを一軸延伸することによって形成されてなる微小孔部であることが好ましい。

【0023】

プロピレン系樹脂微孔フィルムの透気度は、100～400 s/100 mLに限定され、100～320 s/100 mLが好ましい。透気度が大きいプロピレン系樹脂微孔フィルムではリチウムイオンの透過性が低下するため、リチウムイオン電池の電池性能を低下させることがある。また、透気度が小さいプロピレン系樹脂微孔フィルムは機械的強度が低下することがある。

20

【0024】

プロピレン系樹脂微孔フィルムの透気度の標準偏差は、7 s/100 mL以下に限定され、5 s/100 mL以下が好ましく、3 s/100 mL以下がより好ましい。透気度の標準偏差が7 s/100 mLを超えるプロピレン系樹脂微孔フィルムでは、リチウムイオンの透過性が不均一となることがある。このような場合、プロピレン系樹脂微孔フィルムにおいて局所的にリチウムイオンの透過性が高い部位が発生して、プロピレン系樹脂微孔フィルムを突き破るようにしてデンドライトが発生し、結果として、リチウムイオン電池内部におけるデンドライトショートが発生やプロピレン系樹脂微孔フィルムの機械的強度の低下が起り易くなる。

30

【0025】

プロピレン系樹脂微孔フィルムの透気度の標準偏差は、0.01 s/100 mLが好ましく、0.1 s/100 mL以上がより好ましく、1 s/100 mL以上が特に好ましい。標準偏差が0.01未満であるプロピレン系樹脂微孔フィルムを製造するためには、養生工程において高い制御機能を有する加熱装置（例えば、熱風炉など）を使用することが必要となることがある。このような装置の使用は経済的な観点から望ましくない。

【0026】

40

プロピレン系樹脂微孔フィルムの透気度の測定は、以下の要領にて行うことができる。まず、プロピレン系樹脂微孔フィルムにおける任意の箇所を始点とし、この始点からプロピレン系樹脂微孔フィルムの長さ方向に3 m離れた箇所までを測定範囲とする。次に、測定範囲内において、始点からプロピレン系樹脂微孔フィルムの長さ方向に10 cm間隔毎に、プロピレン系樹脂微孔フィルムの透気度を、温度23℃、相対湿度65%の雰囲気下でJIS P8117に準拠して測定し、その相加平均値をプロピレン系樹脂微孔フィルムの透気度（s/100 mL）とする。

【0027】

また、プロピレン系樹脂微孔フィルムの透気度の標準偏差は、プロピレン系樹脂微孔フィルムの透気度を上記と同様にして測定し、全ての測定値に基づいて算出された値とする

50

。

【0028】

プロピレン系樹脂微孔フィルムの加熱収縮率は、6%以下に限定されるが、4%以下が好ましい。加熱収縮率が6%を超えるプロピレン系樹脂微孔フィルムでは、これを組み込んでなるリチウムイオン電池内部の温度が高温となった際に、プロピレン系樹脂微孔フィルムが熱収縮して、正極と負極とが接触する内部短絡を発生させる虞れがある。

【0029】

プロピレン系樹脂微孔フィルムの加熱収縮率は、0.01%以上が好ましく、0.05%以上がより好ましい。加熱収縮率が0.01%未満であるプロピレン系樹脂微孔フィルムの製造には、高温で長時間に亘ってアニーリング工程を実施する必要があることがあ

10

【0030】

プロピレン系樹脂微孔フィルムの加熱収縮率の標準偏差は、1%以下に限定されるが、0.5%以下が好ましく、0.3%以下がより好ましい。加熱収縮率の標準偏差が1%を超えるプロピレン系樹脂微孔フィルムでは、これを組み込んでなるリチウムイオン電池内部の温度が高温となった際に、プロピレン系樹脂微孔フィルムが不均一に熱収縮してリチウムイオンの透過性が不均一となることがある。このような場合、局所的にリチウムイオンの透過性が高い部位が発生し、プロピレン系樹脂微孔フィルムを突き破るようにしてデンドライトが発生し、これによりリチウムイオン電池内部におけるデンドライトショート

20

【0031】

また、プロピレン系樹脂微孔フィルムの加熱収縮率の標準偏差は、0.01%以上が好ましく、0.05%以上がより好ましい。加熱収縮率の標準偏差が0.01%未満であるプロピレン系樹脂微孔フィルムの製造には、養生工程において高い制御機能を有する加熱装置（例えば、熱風炉など）を使用することが必要となる場合がある。このような装置の使用は経済的な観点から望ましくない。

【0032】

なお、プロピレン系樹脂微孔フィルムの加熱収縮率の測定は、以下の要領にて行うことができる。まず、プロピレン系樹脂微孔フィルムにおける任意の箇所から幅2cm×長さ300cmの帯状体を切り出す。この時、プロピレン系樹脂微孔フィルムの長さ方向（押出方向）が帯状体の長さ方向となるようにする。帯状体をその長さ方向に10cm毎に切断することにより、短辺2cm×長辺10cmの平面長方形の試験片を30個得る。試験片の一方の短辺方向における中央部と試験片の他方の短辺における中央部とを結ぶ直線状の仮想線上に長さ8cmの標線を引く。次に、試験片をJIS K7100に規定される標準雰囲気2級（温度23±5℃、相対湿度50±3%）の雰囲気下に30分間放置する。その後、試験片に引いた標線の長さ（ L_0 [mm]）をJIS B7507に準拠したノギスを用いて小数点以下2桁まで測定する。次に、試験片を、その長辺方向を上下に向けて垂直に吊るした状態で、内部の温度が105℃である恒温槽中に設置して2時間加熱した後、試験片をJIS K7100に規定される標準雰囲気2級（温度23±5℃、相対湿度50±3%）の雰囲気下に30分間放置する。次に、試験片に引いた標線の長さ（ L_1 [mm]）をJIS B7507に準拠したノギスを用いて小数点以下2桁まで測定し、下記式に基づいて加熱収縮率（%）を算出する。そして、上記と同様の手順にて、30個の試験片のそれぞれについて加熱収縮率をそれぞれ測定し、その相加平均値をプロピレン系樹脂微孔フィルムの加熱収縮率（%）とする。

30

40

$$\text{加熱収縮率 (\%)} = [(L_0 - L_1) \times 100] / L_0$$

【0033】

また、プロピレン系樹脂微孔フィルムの加熱収縮率の標準偏差は、上記と同様の手順にて、プロピレン系樹脂微孔フィルムから作製した30個の試験片について加熱収縮率をそれぞれ測定し、全ての測定値に基づいて算出された値とする。

【0034】

50

プロピレン系樹脂微孔フィルムの表面開口率は、25～55%が好ましく、30～50%がより好ましい。表面開口率が小さいプロピレン系樹脂微孔フィルムは、透気性が低い虞れがある。また、表面開口率が大きいプロピレン系樹脂微孔フィルムは、機械的強度が低い虞れがある。

【0035】

なお、プロピレン系樹脂微孔フィルムの表面開口率は下記の要領で測定することができる。まず、プロピレン系樹脂微孔フィルム表面の任意の部分において、縦9.6μm×横12.8μmの平面長方形の測定部分を定め、この測定部分を倍率1万倍にて写真撮影する。

【0036】

10

次いで、測定部分内に形成された各微小孔部を長方形で囲む。この長方形は、長辺及び短辺が共に最小寸法となるように調整する。上記長方形の面積を各微小孔部の開口面積とする。各微小孔部の開口面積を合計して微小孔部の総開口面積 S (μm²)を算出する。この微小孔部の総開口面積 S (μm²)を122.88μm² (9.6μm×12.8μm)で除して100を乗じた値を表面開口率(%)とする。なお、測定部分と測定部分でない部分とに跨がって存在している微小孔部については、その微小孔部において測定部分内に存在している部分のみを測定対象とする。

【0037】

プロピレン系樹脂微孔フィルムにおける微小孔部の開口端の最大長径は、1μm以下が好ましく、100nm～900nmがより好ましい。開口端の最大長径が大きい微小孔部を含むプロピレン系樹脂微孔フィルムでは、局所的なりチウムイオンの移動によってデンドライトショートが発生したり、機械的強度が低下したりすることがある。

20

【0038】

プロピレン系樹脂微孔フィルムにおける微小孔部の開口端の平均長径は、500nm以下が好ましく、10nm～400nmがより好ましい。開口端の平均長径が大きい微小孔部を含むプロピレン系樹脂微孔フィルムでは、デンドライトショートが発生する虞れがある。

【0039】

なお、プロピレン系樹脂微孔フィルムにおける微小孔部の開口端の最大長径及び平均長径は次のようにして測定される。まず、プロピレン系樹脂微孔フィルムの表面をカーボンでコーティングする。次に、プロピレン系樹脂微孔フィルムの表面における任意の10個所を走査型電子顕微鏡を用いて倍率1万にて撮影する。なお、撮影範囲は、プロピレン系樹脂微孔フィルムの表面において縦9.6μm×横12.8μmの平面長方形の範囲とする。

30

【0040】

得られた写真に現れている各微小孔部の開口端の長径を測定する。微小孔部における開口端の長径のうち最大の長径を、微小孔部の開口端の最大長径とする。各微小孔部における開口端の長径の相加平均値を、微小孔部の開口端の平均長径とする。なお、微小孔部の開口端の長径とは、この微小孔部の開口端を包囲し得る最小径の真円の直径とする。撮影範囲と、撮影範囲でない部分とに跨がって存在している微小孔部は、測定対象から除外する。

40

【0041】

プロピレン系樹脂微孔フィルムの孔密度は、15個/μm²以上が好ましく、17個/μm²以上がより好ましい。孔密度が15個/μm²以上であるプロピレン系樹脂微孔フィルムは、デンドライトショートが発生しにくい。

【0042】

プロピレン系樹脂微孔フィルムの孔密度は、1000個/μm²以下が好ましく、500個/μm²以下がより好ましい。孔密度が高すぎるプロピレン系樹脂微孔フィルムは、機械的強度が低いことがある。

【0043】

50

なお、プロピレン系樹脂微孔フィルムの孔密度は、下記の要領で測定する。まず、プロピレン系樹脂微孔フィルム表面の任意の部分において、縦 $9.6\mu\text{m}$ × 横 $12.8\mu\text{m}$ の平面長方形の測定部分を定め、この測定部分を倍率 1 万倍にて写真撮影する。そして、測定部分において微小孔部の個数を測定し、微小孔部の個数を $122.88\mu\text{m}^2$ ($9.6\mu\text{m} \times 12.8\mu\text{m}$) で除すことによって孔密度を算出することができる。

【0044】

本発明のプロピレン系樹脂微孔フィルムは、当該フィルムの表裏面を貫通している多数の微小孔部を均一に含有しており、これにより優れた透気性を有していると共に透気性が均一である。このようなプロピレン系樹脂微孔フィルムは、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。したがって、プロピレン系樹脂微孔フィルムは、電池用セパレータとして有用である。

10

【0045】

本発明のプロピレン系樹脂微孔フィルムをセパレータとして用いることができる電池としては、上述したリチウムイオン電池の他にも、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、銀亜鉛電池などが挙げられる。なかでも、リチウムイオン電池が好ましい。プロピレン系樹脂微孔フィルムを用いることによって、高電流密度での充放電を行った場合であっても、デンドライトの発生が高く低減され且つ優れた電池性能を安定して発揮することができる電池を提供することができる。

20

【0046】

[プロピレン系樹脂微孔フィルムの製造方法]

本発明のプロピレン系樹脂微孔フィルムは、下記工程、

プロピレン系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プロピレン系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プロピレン系樹脂フィルムをロール状に巻取ることによりプロピレン系樹脂フィルムロールを得、このプロピレン系樹脂フィルムロールを周方向に回転させながら、上記プロピレン系樹脂の融点よりも 30°C 低い温度以上で且つ上記プロピレン系樹脂の融点より 1°C 低い温度以下である雰囲気下にて 1 時間以上養生する養生工程と、

上記養生工程後の上記プロピレン系樹脂フィルムロールから上記プロピレン系樹脂フィルムを巻き出し、一軸延伸する延伸工程と、

30

上記延伸工程後の上記プロピレン系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、本発明のプロピレン系樹脂微孔フィルムの製造方法について、順を追って説明する。

【0047】

(押出工程)

まず、プロピレン系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プロピレン系樹脂フィルムを得る押出工程を行う。

【0048】

プロピレン系樹脂を押出機にて溶融混練する際のプロピレン系樹脂の温度は、プロピレン系樹脂の融点よりも 20°C 高い温度以上で且つプロピレン系樹脂の融点よりも 100°C 高い温度以下が好ましく、プロピレン系樹脂の融点よりも 25°C 高い温度以上で且つプロピレン系樹脂の融点よりも 80°C 高い温度以下であることがより好ましい。上記プロピレン系樹脂の温度が低いと、得られるプロピレン系樹脂微孔フィルムの厚みが不均一となった、プロピレン系樹脂微孔フィルムの表面平滑性が低下したりすることがある。また、プロピレン系樹脂の温度が高いと、プロピレン系樹脂の配向性が低下してプロピレン系樹脂がラメラを生成しないことがある。

40

【0049】

プロピレン系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、 $50 \sim 300$ が好ましく、 $65 \sim 250$ がより好ましく、 $70 \sim 250$ が特に好ましい。上記ドロー

50

比が小さいと、プロピレン系樹脂の分子配向が不十分となって、プロピレン系樹脂がラメラを十分に生成しないことがある。また、上記ドロー比が大きいと、プロピレン系樹脂フィルムの製膜安定性が低下し、得られるプロピレン系樹脂フィルムの厚み精度や幅精度が低下することがある。

【0050】

なお、ドロー比とは、TダイのリップのクリアランスをTダイから押出されたプロピレン系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 B 7524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プロピレン系樹脂フィルムの厚みは、ダイヤルゲージ（例えば、株式会社ミットヨ製 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プロピレン系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。

10

【0051】

プロピレン系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。プロピレン系樹脂フィルムの製膜速度が小さいと、プロピレン系樹脂の分子配向が不十分となり、プロピレン系樹脂がラメラを十分に生成しないことがある。また、プロピレン系樹脂フィルムの製膜速度が大きいと、プロピレン系樹脂フィルムの製膜安定性が低下し、得られるプロピレン系樹脂フィルムの厚み精度や幅精度が低下することがある。

20

【0052】

Tダイから押出されたプロピレン系樹脂フィルムをその表面温度が上記プロピレン系樹脂の融点よりも100℃低い温度以下となるまで冷却することが好ましい。これにより、プロピレン系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。本発明では、溶融混練したプロピレン系樹脂を押出すことにより、プロピレン系樹脂フィルムを構成しているプロピレン系樹脂分子を予め配向させた上で、プロピレン系樹脂フィルムを冷却することにより、プロピレン系樹脂が配向している部分がラメラの生成を促進させることができる。

【0053】

冷却されたプロピレン樹脂フィルムの表面温度は、プロピレン系樹脂の融点よりも100℃低い温度以下が好ましく、プロピレン系樹脂の融点よりも140～110℃低い温度がより好ましく、プロピレン系樹脂の融点よりも135～120℃低い温度が特に好ましい。冷却されたプロピレン樹脂フィルムの表面温度が高いと、プロピレン樹脂フィルムを構成しているプロピレン樹脂がラメラを十分に生成しないことがある。

30

【0054】

（養生工程）

次に、上述した押出工程により得られたプロピレン系樹脂フィルムを養生する。このプロピレン系樹脂フィルムの養生工程は、押出工程においてプロピレン系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、プロピレン系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、後述するプロピレン系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。

40

【0055】

本発明の方法では、プロピレン系樹脂フィルムの養生は、押出工程において得られたプロピレン系樹脂フィルムをロール状に巻き取ることによりプロピレン系樹脂フィルムロールを得、このプロピレン系樹脂フィルムロールを周方向に回転させながら、上記プロピレン系樹脂の融点よりも30℃低い温度以上で且つ上記プロピレン系樹脂の融点より1℃低い温度以下である雰囲気下にて1時間以上設置することにより行う。

【0056】

50

プロピレン系樹脂フィルムをロール状に巻き取ることにより得られたプロピレン系樹脂フィルムロールの養生は、通常、プロピレン系樹脂フィルムロールを加熱炉や熱風炉などの加熱装置内部に所定時間、設置することにより行う。しかしながら、加熱装置内部では、温度や熱風の風量にムラが生じ易く、プロピレン系樹脂フィルムロールを回転させずに養生を行うと、プロピレン系樹脂フィルムロール中のプロピレン系樹脂フィルムを均一な温度で養生させることができず、押出工程においてプロピレン系樹脂フィルム中に生成させたラメラを均一に成長させることができず、結果として、得られるプロピレン系樹脂微孔フィルムの厚み、透気度、加熱収縮率が不均一となる虞れがある。

【0057】

また、プロピレン系樹脂フィルムロールを回転させずに養生を行うと、プロピレン系樹脂フィルムロール中でプロピレン系樹脂フィルム同士が密着する部分が生じて、局所的なブロッキングを発生し易くなる。例えば、プロピレン系樹脂フィルムロールをその軸芯方向が水平となるように保持した状態で回転させずに養生を行うと、プロピレン系樹脂フィルムロール中のプロピレン系樹脂フィルムはその自重によって下側に垂れ下がるために、プロピレン系樹脂フィルムロールの下側ではプロピレン系樹脂フィルム間に僅かな隙間ができる一方で、プロピレン系樹脂フィルムロールの上側ではプロピレン系樹脂フィルム同士が密着してブロッキングを発生し易くなる。このようなブロッキングを発生すると、プロピレン系樹脂フィルムロールからプロピレン系樹脂フィルムを巻き出す際に、プロピレン系樹脂フィルム同士が密着した部分が剥がれ難くなる。そして、プロピレン系樹脂フィルム同士が密着した部分を無理に剥がすことで、プロピレン系樹脂フィルムが局所的に伸びて局所的な残留歪みが発生する。このような局所的な残留歪みを有するプロピレン系樹脂フィルムを一軸延伸することによりプロピレン系樹脂微孔フィルムを作製しても、このようなプロピレン系樹脂微孔フィルムは加熱収縮率が高くなるだけでなく、透気度や加熱収縮率のバラツキも大きくなる。

【0058】

しかしながら、本発明の方法では、プロピレン系樹脂フィルムロールをその軸芯を中心にして周方向に回転させながら、プロピレン系樹脂フィルムの養生を行う。これによって、加熱装置内部で温度ムラや熱風の風量ムラが生じて、プロピレン系樹脂フィルムロールをその表面から内部に亘って全体的に均一な温度とすることができ、プロピレン系樹脂フィルムロール中のプロピレン系樹脂フィルムを均一な温度で養生させて、プロピレン系樹脂フィルム中のラメラを均一に成長させることが可能となる。さらに、本発明の方法では、養生工程における上述した局所的なブロッキングの発生を高く低減することも可能となる。したがって、本発明の方法によれば、厚み、透気度、及び加熱収縮率が均一であるプロピレン系樹脂微孔フィルムを製造することが可能となる。

【0059】

養生工程では、プロピレン系樹脂フィルムロールを、その軸芯方向が水平となるように保持した状態で周方向に回転させながら養生を行うことが好ましい。このようにプロピレン系樹脂フィルムロールをその軸芯を水平方向に向けた状態に保持して回転させることにより、養生工程において、プロピレン系樹脂フィルムロール中でのブロッキングの発生をより高く低減することが可能となる。

【0060】

なお、本発明において、水平とは、略水平を意味する。水平には、プロピレン系樹脂フィルムロールの軸芯方向が水平面より -5° ～ $+5^{\circ}$ の範囲内にある形態が含まれる。

【0061】

プロピレン系樹脂フィルムロールの養生温度は、プロピレン系樹脂の融点よりも 30°C 低い温度以上で且つプロピレン系樹脂の融点よりも 1°C 低い温度以下に限定され、プロピレン系樹脂の融点よりも 25°C 低い温度以上で且つプロピレン系樹脂の融点よりも 5°C 低い温度以下が好ましい。プロピレン系樹脂フィルムロールの養生温度が低いと、ラメラを十分に成長させることができない虞れがある。また、プロピレン系樹脂フィルムロールの養生温度が高いと、プロピレン系樹脂の分子の配向が緩和してしまい、ラメラが崩れる虞

れがある。

【0062】

なお、プロピレン系樹脂フィルムロールの養生温度とはプロピレン系樹脂フィルムロールが設置されている雰囲気温度とする。したがって、例えば、熱風炉などの加熱装置内部でプロピレン系樹脂フィルムロールの養生を行う場合には、加熱装置内部のプロピレン系樹脂フィルムロールが設置されている雰囲気温度を養生温度とする。

【0063】

プロピレン系樹脂フィルムロールの養生時間は、1時間以上に限定されるが、4時間以上が好ましく、15時間以上がより好ましい。プロピレン系樹脂フィルムロールを1時間以上養生させることにより、プロピレン系樹脂フィルムロールの表面から内部まで全体的にプロピレン系樹脂フィルムの温度を上記した養生温度にして十分に養生させることができ、プロピレン系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、プロピレン系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、35時間以下が好ましく、30時間以下がより好ましい。

【0064】

養生工程におけるプロピレン系樹脂フィルムロールの回転数は、0.05～70rpmが好ましく、0.1～50rpmがより好ましい。プロピレン系樹脂フィルムロールの回転数が低すぎると、プロピレン系樹脂フィルムロールを回転させながら養生を行うことにより得られる効果が充分ではない虞れがある。また、70rpmを超える回転数でプロピレン系樹脂フィルムロールを回転させても、回転数の増加分に見合った効果が得られない虞れがある。

【0065】

(延伸工程)

次に、養生工程後のプロピレン系樹脂フィルムロールからプロピレン系樹脂フィルムを巻き出し、一軸延伸する延伸工程を行う。この延伸工程は、第一延伸工程と、この第一延伸工程に続く第二延伸工程とを含むことが好ましい。第一延伸工程では、プロピレン系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。

【0066】

第一延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルム中のラメラは殆ど溶解していない。延伸によってラメラ同士を離間させることによって、ラメラ間の非結晶部において効率的に微細な亀裂を独立して生じさせ、この亀裂を起点として多数の微小孔部を確実に形成させる。

【0067】

第一延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムの表面温度は、-20～100℃が好ましく、0～80℃がより好ましい。上記表面温度が低いと、延伸時にプロピレン系樹脂フィルムが破断することがある。また、上記表面温度が高いと、ラメラ間の非結晶部において亀裂が発生しにくくなることがある。

【0068】

第一延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムの延伸倍率は、1.05～2倍が好ましく、1.1～1.8倍がより好ましい。上記延伸倍率が小さいと、ラメラ間の非結晶部において微小孔部が形成されにくくなることがある。また、上記延伸倍率が大きいと、プロピレン系樹脂微孔フィルムに微小孔部が均一に形成されないことがある。

【0069】

なお、本発明において、プロピレン系樹脂フィルムの延伸倍率とは、延伸後のプロピレン系樹脂フィルムの長さを延伸前のプロピレン系樹脂フィルムの長さで除した値をいう。

【0070】

第一延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムの延伸速度は、20%/分以上が好ましい。上記延伸倍率が小さいと、ラメラ間の非結晶部において微小孔部が均一に形成されにくくなることがある。また、上記延伸倍率が大きすぎると、プロピレン系樹脂フィルムが破断することがある。したがって、第一延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムの

延伸速度は、20～3000%/分がより好ましく、20～70%/分が特に好ましい。

【0071】

なお、本発明において、プロピレン系樹脂フィルムの延伸速度とは、単位時間当たりのプロピレン系樹脂フィルムの延伸方向における寸法の変化割合をいう。

【0072】

上記第一延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムの延伸方法としては、プロピレン系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、プロピレン系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。

【0073】

次いで、第一延伸工程で延伸されたプロピレン系樹脂フィルムを、その表面温度が第一延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムの表面温度より高く且つプロピレン系樹脂の融点より10～100℃低い温度以下にて、延伸倍率1.05～3倍に延伸する第二延伸工程を行うことが好ましい。第二延伸工程においても、プロピレン系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。このように、第一延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムの表面温度よりも高い表面温度にてプロピレン系樹脂フィルムに第一延伸工程時と同一方向に延伸処理を施すことによって、第一延伸工程にてプロピレン系樹脂フィルムに形成された多数の微小孔部を成長させることができる。

【0074】

第二延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムの表面温度は、第一延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムの表面温度よりも高く且つプロピレン系樹脂の融点より10～100℃低い温度以下が好ましく、第一延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムの表面温度よりも高く且つプロピレン系樹脂の融点より15～80℃低い温度以下がより好ましい。上記表面温度が低いと、第一延伸工程においてプロピレン系樹脂フィルムに形成された微小孔部が成長し難く、プロピレン系樹脂微孔フィルムの透気性が向上しないことがある。また、上記表面温度が高いと、第一延伸工程においてプロピレン系樹脂フィルムに形成された微小孔部が閉塞し、プロピレン系樹脂微孔フィルムの透気性が低下することがある。

【0075】

第二延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムの延伸倍率は、1.05～3倍が好ましく、1.8～2.5倍がより好ましい。上記延伸倍率が小さいと、第一延伸工程時にプロピレン系樹脂フィルムに形成された微小孔部が成長し難く、プロピレン系樹脂微孔フィルムの透気性が低下することがある。また、上記延伸倍率が大きいと、第一延伸工程においてプロピレン系樹脂フィルムに形成された微小孔部が閉塞してしまい、プロピレン系樹脂微孔フィルムの透気性が低下することがある。

【0076】

第二延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムの延伸速度は、500%/分以下が好ましく、400%/分以下がより好ましく、60%/分以下が特に好ましい。上記延伸速度が大きいと、プロピレン系樹脂フィルムに微小孔部が均一に形成されないことがある。また、上記延伸速度が小さいと、ラメラ間の非結晶部において微小孔部が均一に形成されにくくなることがある。したがって、第二延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムの延伸速度は、15%/分以上が好ましい。

【0077】

上記第二延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムの延伸方法としては、プロピレン系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、プロピレン系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。

【0078】

(アニーリング工程)

次に、延伸工程後のプロピレン系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プロピレン系樹脂フィルムに生じた残存歪みを緩和して、得られるプロピレン系樹脂微孔フ

10

20

30

40

50

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。

【0079】

アニーリング工程におけるプロピレン系樹脂フィルムの表面温度は、第二延伸工程時のプロピレン系樹脂フィルムの表面温度以上で且つプロピレン系樹脂の融点よりも10℃低い温度以下が好ましい。上記表面温度が低いと、プロピレン系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、得られるプロピレン系樹脂微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。

【0080】

アニーリング工程におけるプロピレン系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、プロピレン系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。

【0081】

なお、プロピレン系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プロピレン系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プロピレン系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】

【0082】

本発明のプロピレン系樹脂微孔フィルムは、多数の微小孔部がフィルム表裏面を貫通して均一に形成され、優れた透気性を有していると共に透気性のバラツキが少ないことから、このようなプロピレン系樹脂微孔フィルムをリチウムイオンが円滑且つ均一に透過することができる。従って、このようなプロピレン系樹脂微孔フィルムを、例えば、リチウムイオン電池のセパレータとして用いることで、リチウムイオンがプロピレン系樹脂微孔フィルムを円滑に且つ均一に通過することができ、これによりデンドライトの発生が高く低減され、優れた電池性能を安定して発揮することができるリチウムイオン電池を提供することができる。

【0083】

さらに、プロピレン系樹脂微孔フィルムは、熱収縮率が小さく且つ熱収縮率のバラツキが少ない。従って、プロピレン系樹脂微孔フィルムを用いたリチウムイオン電池において高電流密度での充放電を行った際に、リチウムイオン電池内部の温度が例えば103℃以上の高温となったとしても、プロピレン系樹脂微孔フィルムの熱収縮が高く低減されており、正極と負極との短絡の発生も高く低減することができ、優れた電池性能を安定して発揮することができるリチウムイオン電池を提供することができる。

【0084】

そして、本発明のプロピレン系樹脂微孔フィルムの製造方法によれば、上記の如きプロピレン系樹脂微孔フィルムを容易に製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0085】

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。

【0086】

[実施例1～13、比較例6]

(押出工程)

表1及び2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及び2に示した樹脂温度にて熔融混練し、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、押出量は12kg/時間、製膜速度は22m/分、ドロー比は70であった。

【0087】

(養生工程)

次に、外径が97mmの円筒状の芯体を用意し、この芯体をその軸芯を中心にして周方向に回転させて、芯体に長尺状のホモポリプロピレンフィルム（長さ400m）をロール状に巻取ることによりホモポリプロピレンフィルムロールを得た。このホモポリプロピレンフィルムロールを、その軸芯方向が水平となるように保持した状態で芯体の軸芯を中心として周方向に表1及び2に示した回転数で回転させながら、ホモポリプロピレンフィルムロールを設置している場所の雰囲気温度が表1及び2に示した温度である熱風炉中で24時間に亘って放置して養生した。このとき、ホモポリプロピレンフィルムロールの表面から内部まで全体的にホモポリプロピレンフィルムの温度が熱風炉内部の温度と同じ温度になっていた。表1及び2において、熱風炉中のホモポリプロピレンフィルムロールを設置している場所の雰囲気温度を「養生温度」の欄に記載した。

10

【0088】

（第一延伸工程）

次に、養生を施したホモポリプロピレンフィルムロールからホモポリプロピレンフィルムを0.5m/分の巻出速度で連続的に巻き出し、ホモポリプロピレンフィルムの表面温度が23℃となるようにして50%/分の延伸速度にて表1及び2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。

【0089】

（第二延伸工程）

続いて、ホモポリプロピレンフィルムを一軸延伸装置を用いて表面温度が120℃となるようにして42%/分の延伸速度にて表1及び2に示した延伸倍率に押出方向にのみ一軸延伸した。

20

【0090】

（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すことにより、厚みが25μmであり且つ長尺状のホモプロピレン微孔フィルムを得た。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及び2に示した値とした。

【0091】

30

〔比較例1〕

養生工程においてホモポリプロピレンフィルムロールを回転させずに養生を行った以外は、実施例1と同様にしてホモプロピレン微孔フィルムを得た。

【0092】

〔比較例2～5〕

押出工程においてホモポリプロピレンを押出機で熔融混練する際の樹脂温度、養生工程における養生温度、第一延伸工程及び第二延伸工程における延伸倍率、並びに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を、それぞれ表2に示す通りに変更し、さらに、養生工程においてホモポリプロピレンフィルムロールを回転させずに養生を行った以外は、実施例1と同様にしてホモプロピレン微孔フィルムを得た。

40

【0093】

〔評価〕

得られたホモプロピレン微孔フィルムの透気度及びその標準偏差、加熱収縮率及びその標準偏差、微小孔部の開口端の最大長径及び平均長径、孔密度及び表面開口率を上述の要領で測定した。これらの結果を表1及び2に示した。

【0094】

【表 1】

		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	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
ホモポリプロピレン	重量平均分子量Mw	413000	413000	413000	413000	413000	413000	413000	413000	413000	413000	413000	281000	480000
	数平均分子量Mn	44300	44300	44300	44300	44300	44300	44300	44300	44300	44300	44300	33000	42000
	分子量分布(Mw/Mn)	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	8.5	11.4
	融点(°C)	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	165	162
	樹脂温度(°C)	200	200	190	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
養生工程	養生温度(°C)	155	155	158	146	146	155	155	155	139	158	133	155	155
	養生時間(時間)	24	24	24	24	24	4	24	4	24	24	24	24	24
	回転数 (rpm)	0.1	50	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	延伸倍率(倍)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4	1.4	1.2	1.2
	延伸倍率(倍)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.2	2.2	2.0	2.0
アニーリング工程	収縮率(%)	5	5	5	5	5	5	3	3	5	5	5	5	5
	透気度(s/100ml)	180	185	102	316	387	205	170	174	399	101	395	217	164
	透気度標準偏差(s/100ml)	2.8	1.0	2.3	4.1	4.6	6.8	4.6	6.8	6.4	1.8	6.7	6.4	3.4
	加熱収縮率(%)	3.5	3.3	5.6	2.1	2.5	2.9	6.0	5.5	1.9	5.7	1.4	3.0	3.5
	加熱収縮率標準偏差(%)	0.12	0.05	0.30	0.20	0.30	0.50	0.50	0.90	0.25	0.29	0.21	0.30	0.30
ホモポリプロピレン微孔フィルム	最大長径 (nm)	620	550	800	460	490	630	760	750	420	900	500	620	640
	平均長径 (nm)	360	320	460	270	280	340	390	370	220	490	250	355	380
	孔密度 (個/μm ²)	25	30	32	19	20	24	25	26	20	32	17	26	29
	表面開口率(%)	36	34	51	30	31	33	39	37	25	55	31	31	39

【表 2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
重量平均分子量Mw	413000	413000	413000	413000	413000	413000
数平均分子量Mn	44300	44300	44300	44300	44300	44300
分子量分布(Mw/Mn)	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3
融点(°C)	163	163	163	163	163	163
押出樹脂温度(°C)	200	200	200	200	190	200
養生温度(°C)	155	155	155	155	158	129
養生時間(時間)	24	24	24	24	24	24
回転数(rpm)	0	0	0	0	0	0.1
第一延伸工程 延伸倍率(倍)	1.2	1.2	1.2	1.4	1.4	1.2
第二延伸工程 延伸倍率(倍)	2.0	3.1	2.0	3.1	3.1	2.0
アニーリング工程 収縮率(%)	5	5	0	0	0	5
透気度(s/100ml)	182	511	184	844	683	1042
透気度標準偏差(s/100ml)	10.6	50.3	44.0	196.0	120.4	33.2
加熱収縮率(%)	4.2	6.5	10.8	14.0	22.2	1.1
加熱収縮率標準偏差(%)	1.22	1.10	3.80	7.30	6.20	0.20
最大長径(nm)	990	500	990	1010	1015	370
平均長径(nm)	400	240	390	490	520	210
孔密度(個/μm ²)	14	13	13	7	11	10
表面開口率(%)	36	24	35	41	48	19

【産業上の利用可能性】

【0096】

本発明のプロピレン系樹脂微孔フィルムは、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。したがって、プロピレン系樹脂微孔フィルムは、電池用セパレータとして好適に用いられる。

【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リチウムイオン電池を構成することができ且つデンドライトによる正極と負極の短絡を防止することができるプロピレン系樹脂微孔フィルムを提供する。

本発明のプロピレン系樹脂微孔フィルムは、微小孔部を含有しているプロピレン系樹脂微孔フィルムであって、透気度が100～400s/100mLであり、上記透気度の標準偏差が7s/100mL以下であり、105℃で2時間加熱した時の加熱収縮率が6%以下であり、且つ上記加熱収縮率の標準偏差が1%以下であることを特徴とする。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I
B 2 9 L	7/00	(2006.01)	B 2 9 L 7:00
B 2 9 L	31/14	(2006.01)	B 2 9 L 31:14
B 2 9 L	31/34	(2006.01)	B 2 9 L 31:34

(56)参考文献 特開2011-137159 (JP, A)
特表2011-516624 (JP, A)
特開2010-242060 (JP, A)
特開平10-100344 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2
H 0 1 M 2 / 1 6
B 2 9 C 5 5 / 0 6