

(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  
2013 年 9 月 26 日(26.09.2013)



(10) 国際公開番号

**WO 2013/141306 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08J 9/00* (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)  
*H01G 11/52* (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/058105
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 21 日(21.03.2013)
- (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 2012-066807 2012 年 3 月 23 日(23.03.2012) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)  
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡田 一馬(OKADA, Kazuma); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 久万 琢也(KUMA, Takuya); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 大倉 正寿(OHKURA, Masatoshi); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 酒井 宏明(SAKAI, Hiroaki); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POROUS FILM AND ELECTRICAL STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 多孔性フィルムおよび蓄電デバイス

(57) Abstract: Provided is a porous film offering excellent voltage resistance while still maintaining high porosity. This porous film is characterized in that the dielectric breakdown strength (Ea), defined by formula (A), where V (kV) is the dielectric breakdown voltage and T (mm) is the film thickness, is 160 kV/mm or greater, and the porosity is 45-85%.  $Ea = V/T \dots (A)$

(57) 要約: 高空孔率を維持しながら、耐電圧性に優れる多孔性フィルムを提供すること。本発明の多孔性フィルムは、絶縁破壊電圧を V (kV)、膜厚を T (mm) としたときに、下記式 (A) で定義される絶縁破壊強度 Ea 値が 160 kV/mm 以上であり、空孔率が 45~85% であることを特徴とする。  $Ea = V/T \dots (A)$



**WO 2013/141306 A1**

## 明 細 書

発明の名称：多孔性フィルムおよび蓄電デバイス

### 技術分野

[0001] 本発明は、多孔性フィルムおよび蓄電デバイスに関する。さらに詳しくは、非水溶媒電池、またはキャパシタなどの蓄電デバイスに用いられるセパレータに好適に使用できる、高出力かつ工程適性、長期保存性に優れる多孔性フィルムに関する。

### 背景技術

[0002] 多孔性フィルムは、電池や電解コンデンサのセパレータや各種分離膜、衣料、医療用途における透湿防水膜など多様な用途で使用されている。特に最近では、リチウムイオン二次電池のセパレータ用途に広く用いられている。リチウムイオン二次電池用セパレータとして備えるべき性質の一つに、耐電圧性や電池の高出力性が挙げられる。耐電圧性とは、セパレータに一定電圧を印加した場合に、セパレータがショートせずに耐えられるか否かを表す指標である。セパレータの耐電圧性が低いと、電池に使用した場合に、自己放電を有効に防止することが困難となる傾向があり、電池の長期保存性に劣る場合がある。また、電池のショート率が増大するために歩留まりが多くなり、工程適性が悪化する場合がある。

[0003] 従来の技術において、例えば、乾燥－延伸法（CEL GARDプロセスとして知られている）の多孔性フィルムが開示されている。乾燥－延伸法は、フィルム材料の溶融押出時に低温押出、高ドラフト比を採用することにより、シート化した延伸前のフィルム中のラメラ構造を制御し、これを長手方向に一軸延伸することでラメラ界面での開裂を発生させ、空隙を形成する方法である（特許文献1、2参照）。この方法は特異的な直線状貫通孔構造から透気性能に優れる反面、曲路率が小さいため、電圧印加時に電子が通りやすく、耐電圧性に劣る問題があった。

[0004] また、ポリオレフィン系重合体と二重結合を有する重合体とが架橋してな

る架橋物を含有することにより、耐電圧性を高めている二軸延伸多孔性フィルムが開示されている（特許文献3参照）。しかしながら、この多孔性フィルムは空孔率が低いことから、電池の出力特性に劣る問題があった。

[0005] また、 $\beta$ 晶核剤を含有するポリプロピレン樹脂を主成分とし、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を含有し、縦・横延伸温度を所定の範囲に調整することで、透過性が高く、平均孔径の大きい微多孔膜の製造方法が開示されている（特許文献4参照）。しかしながら、この場合には空孔率が高く出力特性に優れるものの、フィルム面内に一定以上の粗大孔が存在し、耐電圧性に劣る場合があった。

[0006] 非水溶媒電池、またはキャパシタに用いられるセパレータに使用する観点から、電池の高出力性、工程適性、長期保存性を同時に満たすことは非常に重要であるが、上記のような多孔性フィルムでは、これらの特性を両立することは困難であった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特公昭55-32531号公報

特許文献2：特表2009-527633号公報

特許文献3：特開2002-141049号公報

特許文献4：国際公開第2007/046225号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の課題は上記した問題を解決することにある。すなわち、本発明はセパレータとして用いた際に、出力特性、工程適性、長期保存性に優れる多孔性フィルムおよび蓄電デバイスを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 上記した課題は、絶縁破壊電圧を $V$ （kV）、膜厚を $T$ （mm）としたときに、下記式（A）で定義される絶縁破壊強度 $E_a$ 値が $160\text{ kV/mm}$ 以

上であり、空孔率が45～85%である多孔性フィルムによって達成することができる。

$$E_a = V / T \quad \cdots (A)$$

### 発明の効果

[0010] 本発明はセパレータとして用いた際に、出力特性、工程適性、長期保存性に優れる多孔性フィルムとして好適に使用することができる。

### 発明を実施するための形態

[0011] 以下に本発明の多孔性フィルムについて説明する。

本発明の多孔性フィルムは、絶縁破壊電圧をV (kV)、膜厚をT (mm)としたときに、下記式(A)で定義される絶縁破壊強度 $E_a$ 値が160 kV/mm以上であることを特徴とする。

$$E_a = V / T \quad \cdots (A)$$

[0012] 本発明において、絶縁破壊電圧とは、多孔性フィルムに段階的に電圧を昇圧させながら印加していき、各印加電圧での絶縁破壊個数を計測し、その総計が10個を超えた時の電圧をいう。また、絶縁破壊強度とは、前記の絶縁破壊電圧を多孔性フィルムの膜厚で除した数値である。多孔性フィルムの膜厚は電極間距離に相当し、絶縁破壊電圧に大きく影響するため、絶縁破壊電圧を膜厚で規格化している。絶縁破壊強度の値が大きくなると、より薄いフィルムで耐電圧性に優れた多孔性フィルムを得ることができる。

[0013]  $E_a$ が160 kV/mm未満であると、耐電圧性が低くなり、電池の工程適性、長期保存性が劣る場合がある。電池セパレータとして工程適性、長期保存性の観点から、本発明の多孔性フィルムの $E_a$ は、170 kV/mm以上が好ましく、180 kV/mm以上であれば、さらに好ましい。工程適性、長期保存性の観点からは高い方が好ましいが、高すぎると透気性が低下する場合があるため400 kV/mmが上限である。

[0014]  $E_a$ をかかえる範囲に制御するためには、横延伸時の延伸条件、例えば、予熱温度、初期延伸温度、後期延伸温度、延伸速度、熱処理温度、熱処理時間、リラックス率を後述する範囲に制御することにより達成可能である。

[0015] 本発明の多孔性フィルムは、空孔率が45～85%である。空孔率が45%未満であると、セパレータとして用いた場合に電池抵抗が大きくなり、出力特性に劣る場合がある。一方、空孔率が85%を超えると、耐デンドライト性の指標とされるフィルムの突刺強度が低くなりすぎてしまい、電池用セパレータとして用いた場合に安全性に劣る場合がある。電池セパレータとして使用する際の出力特性、安全性の観点から、本発明の多孔性フィルムの空孔率は50～85%であれば好ましく、57～85%であればより好ましく、60～85%であれば、さらに好ましい。

[0016] 空孔率をかか範囲に制御するには、横延伸時の予熱温度、初期延伸温度、後期延伸温度、および延伸速度や、熱処理温度、熱処理時間、リラックス率、ならびに縦延伸時の延伸温度や倍率を後述する範囲に制御することにより達成可能である。

[0017] 多孔性フィルムの耐電圧性を高めるためには種々の方法があるが、欠点部分を減らすため、フィルターの濾過精度を高める方法がある。しかし、欠点として検出されない部分でも、絶縁破壊する場合があった。また、別の方法として、フィルム中の絶縁体量を増やすために、セパレータの空孔率を低下させる方法が用いられる。しかしながら、空孔率を低下させると、電池の出力特性が劣る場合があった。また、電子を通りにくくするために、多孔性フィルムの孔径を小さくする方法も用いられる。しかしながら、孔径を小さくすると、電池の出力特性が劣る場合があり、耐電圧性と出力特性とを両立させることは困難であった。両者を両立させるためには、電子が通りやすく、かつ耐電圧性を悪化させる粗大孔が少なく、均一に孔形成していることが重要である。そうすることにより、高空孔率を維持しながら、耐電圧性の高い多孔性フィルムを得ることができる。

[0018] 本出願人は、フィルムの耐電圧性、高空孔率性を両立し、セパレータに用いた時に電池の長期保存性、工程適性、高出力性を両立させる方法として、横延伸時の後期延伸温度に対して、予熱温度、及び初期延伸温度を3℃以上高くすることにより、フィブリル開裂時の応力を緩和させ、より均一に開孔

させることで制御可能であることを見出した。ここで、横延伸時の延伸初期の区間の温度を初期延伸温度と定義し、その後の延伸終了（熱処理前）までの区間の温度を後期延伸温度と定義した。 $\beta$ 晶法では、縦延伸時により機械方向に一軸配向したフィブリルを、横延伸によりフィブリルを開裂させて貫通孔を形成する。よって、フィブリル開裂時の応力を緩和させることは、均一な孔生成において非常に重要である。

[0019] 横延伸温度は予熱から延伸終了まで同一温度で行うことが一般的であるが、本件では予熱から延伸初期まで温度が高く、その後延伸終了までの温度が低いことに特徴がある。具体的な方法は後述する。不均一な孔形成となった場合、粗大孔部分では電子が通りやすく、耐電圧性が低下するため、耐電圧性向上の観点で、均一開孔させることが非常に重要である。横方向の延伸工程において、予熱温度を延伸温度よりも高くした場合、予熱ゾーンで発生した幅方向に温度斑のある熱風が延伸ゾーンに流れ込み、延伸時に幅方向で延伸斑が起きやすくなり、厚み斑、物性斑の悪化を招く場合があった。一方、予熱から横延伸終了まで同一温度とすると、温度が低い場合、孔形成が不均一となり耐電圧性が低下する場合があり、温度が高い場合、フィブリル開裂時の応力は緩和するものの、空孔率が低下して出力特性が悪化する場合があった。本発明では、横延伸時の後期延伸温度に対して、予熱温度、及び初期延伸温度を $3^{\circ}\text{C}$ 以上高くすることにより、厚み斑や物性斑に優れ、更には耐電圧性と出力特性を両立するに至った。

[0020] 本発明の多孔性フィルムは、曲路率が $2.0 \sim 3.0$ であることが好ましい。曲路率が $2.0$ 未満であると、連続する孔構造が実質的に直線状構造に近くなり、電圧印加時に電子が通りやすく、耐電圧性が低くなり、電池の工程適性、長期保存性が劣る場合がある。また、曲路率が $3.0$ を超えると、透気性が不足し、例えば蓄電デバイス用のセパレータとして用いた場合に電池の出力特性が十分でなく、性能の劣った電池となる傾向がある。電池セパレータとして出力特性、工程適性、長期保存性の観点から、本発明の多孔性フィルムの曲路率は $2.0 \sim 2.6$ がより好ましく、 $2.2 \sim 2.6$ がさら

に好ましい。

[0021] 曲路率をかか範囲に制御するには、横延伸時の予熱温度、初期延伸温度、後期延伸温度、および延伸速度や、熱処理温度、熱処理時間、リラックス率を制御することにより達成可能である。

[0022] なお、本発明における曲路率 $\tau$ の算出は次の関係式から求めることができる。

多孔質体における細孔モデルにおいて、流体の透過速度と空孔率や孔径や流体の粘度との関係は、式（１）で表される。

$$[0023] \quad u = (d^2 \cdot \varepsilon / 100) \Delta P / (2 \eta T_1 \tau^2) \quad \dots (1)$$

ここで、 $u$  (m/sec) は流体の透過速度、 $d$  (m) は孔径、 $\varepsilon$  (%) は空孔率、 $\Delta P$  (Pa) は圧力差、 $\eta$  (Pa·sec) は流体の粘度、 $T_1$  (m) は膜厚、 $\tau$  (無次元) は曲路率である。なお、本式を変形すると、曲路率は式（２）のように表され、上記各パラメータを代入することで求めることができる。

$$\tau = d (\varepsilon \Delta P / 200 \eta T_1 u)^{0.5} \quad \dots (2)$$

[0024] 本発明の多孔性フィルムは、曲路率と空孔率の積の値が１２０％以上であることが好ましい。１２０％未満であると、高曲路率と高空孔率を同時に満たすことが困難である。よって、曲路率が低いために耐電圧性が低くなり、工程適性、長期保存性の低下や、空孔率が低いことによる出力特性の低下の問題が起こる場合がある。電池セパレータとして出力特性、工程適性、長期保存性の観点から、曲路率と空孔率の積の値は１３０％以上であれば好ましく、１５０％以上であればさらに好ましい。工程適性、長期保存性、出力特性の観点からは高い方が好ましいが、高すぎると透気性の低下や強度不足により安全性が不足する場合があるため３００％が上限である。

[0025] 曲路率と空孔率の積の値をかか範囲に制御するには、横延伸時の予熱温度、初期延伸温度、後期延伸温度、および延伸速度や、熱処理温度、熱処理時間、リラックス率、ならびに縦延伸時の延伸温度や倍率を後述する範囲に制御することにより達成可能である。

[0026] 本発明の多孔性フィルムは、空孔率を $\varepsilon$ （％）、膜厚を $T$ （mm）、絶縁破壊電圧を $V$ （kV）としたときに、下記式（B）で定義される樹脂厚み当たりの絶縁破壊強度 $E_r$ が400（kV/mm）以上であることが好ましい。 $E_r$ が400（kV/mm）未満であれば、高耐電圧性、高空孔率を同時に満たしていないことを示し、耐電圧性が低いことによる工程適性、長期保存性の低下や、空孔率が低いことによる出力特性の低下、膜厚が薄いことによる安全性の低下の問題が起こる場合がある。電池セパレータとして出力特性、工程適性、長期保存性の観点から、 $E_r$ は450（kV/mm）以上であれば好ましく、470（kV/mm）以上であればさらに好ましい。工程適性、長期保存性、出力特性の観点からは高い方が好ましいが、高すぎると透気性の低下や強度不足により安全性が不足する場合があるため2,000（kV/mm）が上限である。

$$E_r = V / [ \{ (100 - \varepsilon) / 100 \} \times T ] \quad \cdots (B)$$

[0027] 本発明の多孔性フィルムは、長手方向および幅方向のいずれの方向についても、120℃、60分間の熱収縮率が0～5％であることが好ましい。熱収縮率が5％を超えると、電池を使用中に環境温度が上昇したり、微短絡により電池内部の温度が上昇したときなどに、セパレータが収縮し短絡に繋がる場合がある。電池セパレータとして安全性向上の観点から120℃、60分間の長手方向ならびに幅方向の熱収縮率は4％以下が好ましく、さらに好ましくは3％以下である。

[0028] 熱収縮率をかける範囲に制御するには、横延伸時の予熱温度、初期延伸温度、後期延伸温度、および延伸速度や、熱処理温度、熱処理時間、リラックス率を後述する範囲に制御することにより達成可能である。

[0029] 本発明の多孔性フィルムは、透気抵抗が50～1,000秒/100mlが好ましい。より好ましくは100～600秒/100mlであり、さらに好ましくは150～400秒/100mlである。透気抵抗が50秒/100ml未満であると、耐デンドライト性の指標とされるフィルムの突刺強度が低くなりすぎてしまい、安全性に劣る場合がある。透気抵抗が1,000

秒／100m lを超えると、特に高出力電池用のセパレータとして用いたとき出力特性が低下する場合がある。

[0030] 透気抵抗をかける範囲に制御するには、横延伸時の予熱温度、初期延伸温度、後期延伸温度、および延伸速度や、熱処理温度、熱処理時間、リラックス率、ならびに縦延伸温度や倍率を後述する範囲に制御することにより達成可能である。

[0031] 本発明の多孔性フィルムは熱可塑性樹脂からなることが好ましく、熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド樹脂、フッ素系樹脂などいずれでもかまわないが、耐熱性、成形性、生産コストの低減、耐薬品性、対酸化性および対還元性などの観点からポリオレフィン系樹脂が好ましい。

[0032] ここでいうポリオレフィン系樹脂を構成する単量体成分としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチルペンテン-1、3-メチルー1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルー1-ペンテン、5-エチルー1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、アリルベンゼン、シクロペンテン、ノルボルネン、5-メチルー2-ノルボルネンなどが挙げられる。また、これらの単独重合体や上記単量体成分から選ばれる少なくとも2種以上の共重合体、およびこれら単独重合体や共重合体のブレンド物などを用いることができる。もちろん、これらに限定されるわけではない。上記の単量体成分以外にも、例えば、ビニルアルコール、無水マレイン酸、アクリル酸系化合物などを、上記単量体成分と共重合、グラフト重合しても構わないが、これらに限定されるわけではない。上記で挙げた構成成分から得られるポリオレフィンの中でも、透過性や低比重などの優れた特性を持つことから、ポリプロピレン樹脂が好ましく用いられる。

[0033] 本発明の多孔性フィルムにおいて、多孔性フィルムを構成する樹脂として

ポリプロピレン樹脂を用いる場合、用いるポリプロピレン樹脂としては、メルトフローレート（以下、MFRと表記する）が2～30 g／10分のアイソタクチックポリプロピレン樹脂であることが押出成形性及び孔の均一な形成の観点から好ましい。ここで、MFRとはJIS K 7210（1995）で規定されている樹脂の溶融粘度を示す指標であり、ポリオレフィン樹脂の特徴を示す物性値である。本発明においては230℃、2.16 kgで測定した値を指す。

[0034] また、本発明において用いるポリプロピレン樹脂は、アイソタクチックインデックスが90～99.9%の範囲であることが好ましい。アイソタクチックインデックスが90%未満の場合、樹脂の結晶性が低くなってしまい、製膜性が低下したり、フィルムの強度が不十分となる場合がある。

[0035] 本発明における多孔性フィルムは、フィルムの両表面を貫通し、透気性を有する貫通孔を複数有している。フィルム中に貫通孔を形成する方法としては、湿式法、乾式法どちらでも構わないが、工程を簡略化できることから乾式法が望ましい。

[0036] 本発明の多孔性フィルムの貫通孔は、少なくとも一軸方向あるいは二軸延伸によりフィルム中に形成することが好ましいが、一軸方向に延伸して多孔性フィルムを得ると、得られた多孔性フィルムの曲路率が小さくなりすぎて、耐電圧性に劣る場合がある。高い生産性、均一物性、薄膜化を達成する観点からβ晶法による二軸延伸により製造することが好ましい。

[0037] 本発明において、β晶法を用いてフィルムに貫通孔を形成するためには、用いるポリプロピレン樹脂のβ晶形成能が60%以上であることが好ましい。β晶形成能が60%未満ではフィルム製造時にβ晶量が少ないために、α晶への転移を利用してフィルム中に形成される空隙数が少なくなり、その結果、透過性の低いフィルムしか得られない場合がある。一方、β晶形成能の上限は特に限定されるものではないが、99.9%を超えるようにするのは、後述するβ晶核剤を多量に添加したり、使用するポリプロピレン樹脂の立体規則性を極めて高くしたりする必要があり、製膜安定性が低下するなど工

業的な実用価値が低い。工業的には $\beta$ 晶形成能は65～99.9%が好ましく、70～95%が特に好ましい。

[0038]  $\beta$ 晶形成能を60%以上に制御するためには、アイソタクチックインデックスの高いポリプロピレン樹脂を使用したり、 $\beta$ 晶核剤と呼ばれる、ポリプロピレン樹脂中に添加することで $\beta$ 晶を選択的に形成させる結晶化核剤を添加剤として用いたりすることが好ましい。 $\beta$ 晶核剤としては、たとえば、1, 2-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、コハク酸マグネシウムなどのカルボン酸のアルカリあるいはアルカリ土類金属塩、N, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキシアミドに代表されるアミド系化合物、3, 9-ビス[4-(N-シクロヘキシルカルバモイル)フェニル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンなどのテトラオキサスピロ化合物、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウムなどの芳香族スルホン酸化合物、イミドカルボン酸誘導体、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料を好ましく挙げることができるが、特に特開平5-310665号公報に開示されているアミド系化合物を好ましく用いることができる。 $\beta$ 晶核剤の添加量（含有量）としては、ポリプロピレン樹脂全体を基準とした場合に、0.05～0.5質量%であることが好ましく、0.1～0.3質量%であればより好ましい。0.05質量%未満では、 $\beta$ 晶の形成が不十分となり、多孔性ポリオレフィンフィルムの透気性が低下する場合がある。0.5質量%を超えると、粗大孔を形成し、蓄電デバイス用セパレータに用いたとき、安全性が低下する場合がある。

[0039] 本発明で用いるポリプロピレン樹脂としては、ホモポリプロピレン樹脂を用いることができるのはもちろんのこと、製膜工程での安定性や造膜性、物性の均一性の観点から、ポリプロピレンにエチレン成分やブテン、ヘキセン、オクテンなどの $\alpha$ -オレフィン成分を5質量%以下、より好ましくは2.5質量%以下の範囲で共重合した樹脂を用いることもできる。なお、ポリプロピレンへのコモノマー（共重合成分）の導入形態としては、ランダム共重合でもブロック共重合でもいずれでも構わない。

[0040] また、上記したポリプロピレン樹脂には本発明の効果を阻害しない範囲で高分子量ポリプロピレン樹脂、低融点ポリプロピレン樹脂、高溶融張力ポリプロピレン樹脂などを含有させることが安全性向上や製膜性向上の点で好ましい。ここで高分子量ポリプロピレン樹脂とはMFRが0.1～2 g/10分のポリプロピレン樹脂であり、低融点ポリプロピレン樹脂とは融点153℃より低い融点を持つポリプロピレン樹脂であり（例えば、エチレン成分やブテン、ヘキセン、オクテンなどの $\alpha$ -オレフィン成分を共重合したポリプロピレン樹脂など）、高溶融張力ポリプロピレン樹脂とは高分子量成分や分岐構造を有する成分をポリプロピレン中に混合したり、ポリプロピレンに長鎖分岐成分を共重合させたりすることで溶融状態での張力を高めたポリプロピレン樹脂である。

[0041] 本発明で用いるポリプロピレン樹脂は、二軸延伸時の空隙形成効率の向上や、孔の均一な開孔、孔径が拡大することによる透気性向上の観点から、ホモポリプロピレン樹脂80～99質量部とエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体20～1質量部の質量比率とした混合物とすることが好ましい。ここで、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体としては直鎖状低密度ポリエチレンや超低密度ポリエチレンを挙げることができ、中でも、オクテン-1を共重合した、融点が60～90℃のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（共重合PE樹脂）を好ましく用いることができる。このエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は市販されている樹脂、たとえば、ダウ・ケミカル製“Engage（エンゲージ）（登録商標）”（タイプ名：8411、8452、8100など）を挙げることができる。

[0042] 上記のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、本発明の多孔性フィルムを構成する樹脂全体を100質量%としたときに、1～10質量%含有することが機械特性を向上させる観点で好ましい。より好ましくは1～7質量%、さらに好ましくは1～5質量%である。

[0043] 本発明の多孔性フィルムを形成する樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲において、酸化防止剤、熱安定剤、中和剤、帯電防止剤、さらにはプロ

ッキング防止剤や充填剤、非相溶性ポリマーなどの各種添加剤を含有させてもよい。特に、使用するポリプロピレン樹脂の熱履歴による酸化劣化を抑制する目的で、酸化防止剤を添加することが好ましいが、ポリプロピレン樹脂 100 質量部に対して酸化防止剤添加量は 1 質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは 0.5 質量部以下、更に好ましくは 0.3 質量部以下である。

[0044] 以下、本発明における多孔性フィルムの製造方法を説明するが、本発明のフィルムの製造方法はこれに限定されるものではない。

[0045] まず、基材フィルムを構成するポリプロピレン樹脂を押出機に供給して 200～320℃の温度で溶融させ、濾過フィルターを経た後、スリット状口金から押し出し、冷却用金属ドラムにキャストしてシート状に冷却固化させて未延伸シートとする。

[0046] ここで、未延伸シートに多量のβ晶を生成させるためには、溶融押出温度は低い方が好ましいが、200℃未満であると、口金から吐出された溶融ポリマー中に未溶融物が発生し、後の延伸工程で破れなどの工程不良を起こす原因となる場合がある。また、320℃を超えると、ポリプロピレン樹脂の熱分解が激しくなり、得られる多孔性フィルムのフィルム特性、例えば、ヤング率、破断強度などに劣る場合がある。

[0047] 冷却用金属ドラムの温度は 105～130℃とし、多量かつ均一にβ晶を生成させて、延伸後に高透過性の多孔性フィルムとする。冷却用金属ドラムの温度が 105℃未満であると、得られる未延伸シートのファーストランのβ晶分率が低下する場合があり、130℃を超えると、ドラム上でのシートの固化が不十分となり、冷却用金属ドラムからのシートの均一剥離が難しくなる場合がある。ここで、未延伸シート中のβ晶量は、未延伸シートをサンプルとし、示差走査熱量計を用いて得られるファーストランの熱量曲線から得られるβ晶分率に対応する。この際、特にシートの端部の成形が後の延伸性に影響するため、端部にスポットエアーを吹き付けてドラムに密着させることが好ましい。また、シート全体のドラム上への密着状態に基づき、必要

に応じて全面にエアナイフを用いて空気を吹き付けてもよい。また、複数の押出機を用いて共押出による積層を行ってもよい。

[0048] 次に得られた未延伸シートを二軸延伸してフィルム中に空孔（貫通孔）を形成する。二軸延伸の方法としては、長手方向に延伸後、幅方向に延伸することが好ましい。

[0049] 具体的な延伸条件としては、まず未延伸シートを長手方向に延伸可能な温度に制御する。温度制御の方法は、温度制御された回転ロールを用いる方法、熱風オーブンを使用する方法などを採用することができる。長手方向の延伸温度としてはフィルム特性とその均一性の観点から、 $110\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $120\sim 135^{\circ}\text{C}$ の温度を採用することが好ましい。延伸倍率は $1.1\sim 8$ 倍であることが好ましく、より好ましくは $1.5\sim 6$ 倍、更に好ましくは $2\sim 5$ 倍である。延伸倍率が $1.1$ 倍未満であると透気性が低下する場合があります、また生産性が低下する場合がある。延伸倍率を高くするほど透気性が良化するが、 $8$ 倍を超えて延伸すると、次の横延伸工程でフィルム破れが起きやすくなってしまう場合がある。

[0050] 次に、長手方向に一軸延伸したフィルムの端部を、テンター式延伸機に把持させて導入し、幅方向に延伸して二軸延伸フィルムを得る。

[0051] ここで、前述したように、多孔性フィルムの高空孔率性、高耐電圧性を両立させるために、横延伸時の予熱温度及び初期延伸温度を、後期延伸温度に対して、 $3^{\circ}\text{C}$ 以上高くすることが好ましく、 $5^{\circ}\text{C}$ 以上高くすることがより好ましい。温度差が $3^{\circ}\text{C}$ 未満である場合、フィブリル開裂時の応力緩和が十分であるとはいえず、不均一な孔形成が起こり、耐電圧性に劣る場合がある。また、フィルム破れの原因になる場合がある。後期延伸温度に対して、予熱温度や初期延伸温度が高すぎると、多孔性フィルムの厚み斑や物性斑が抑えられなくなるため、温度差は $10^{\circ}\text{C}$ 程度が上限である。

[0052] 本発明において、横延伸時の予熱温度、及び初期延伸温度は $133\sim 158^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $143\sim 158^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。後期延伸温度は $130\sim 155^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $140\sim 155^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。予熱温度、及び

初期延伸温度が133℃未満、後期延伸温度が130℃未満である場合、フィブリル開裂時の応力が大きすぎるため、フィルム破れの原因となる場合や、不均一な孔形成が起こり、耐電圧性に劣る場合や、空孔率が高すぎるために、安全性に劣る場合がある。また、予熱温度、及び初期延伸温度が158℃より高く、後期延伸温度が155℃より高い場合、空孔率が低下し、出力特性が低下する場合がある。

[0053] 本発明において、横延伸時の予熱時間は10～70秒が好ましく、15～50秒がより好ましい。予熱時間が10秒未満である場合、フィルムが十分温まらず、フィルム破れの原因になる場合がある。また、予熱時間が70秒を超える場合、生産性に劣る場合がある。

[0054] 本発明において、初期延伸倍率は1.02～2.0倍が好ましく、1.05～1.5倍がより好ましい。初期延伸倍率が1.02倍未満である場合、フィブリル開裂時の応力緩和が十分であるとはいえず、不均一な孔形成が起こり、耐電圧性に劣る場合がある。また、初期延伸倍率が2.0倍を超える場合、多孔性フィルムの物性斑や厚み斑が大きくなる場合がある。

[0055] 本発明において、後期延伸倍率は1.05～10倍が好ましく、3～7倍がより好ましい。後期延伸倍率が1.05倍未満である場合、フィブリルの開裂による孔形成が不十分であり、空孔率が低下し出力特性に劣る場合がある。また、後期延伸倍率が10倍を超える場合、フィルム破れが起きやすくなってしまう場合がある。

[0056] 本発明において、初期延伸速度は500～3,000%/分で行うことが好ましく、700～2,500%/分であればより好ましい。初期延伸速度が2,000%/分以下と低速にすることが特に好ましい。初期延伸速度が500%/分未満である場合、生産性に劣る場合がある。また、初期延伸速度が3,000%/分を超える場合、孔形成が不均一となり、耐電圧性に劣る場合がある。

[0057] 本発明において、後期延伸速度は500～6,000%/分で行うことが好ましく、1,000～5,000%/分であればより好ましい。後期延伸

速度が500%/分未満である場合、生産性に劣る場合がある。また、後期延伸速度が6,000%/分を超える場合、空孔率が低下し、出力特性に劣る場合がある。

[0058] また、本発明において、多孔性フィルムの厚み斑、物性斑を抑制するために、予熱ゾーンでの幅方向の温度斑の抑制が重要である。そのために、横延伸時の予熱ゾーンの熱風吹き出しノズルを多孔性フィルムに極力近づけることや、幅方向に広いノズルを用いることが好ましい。

[0059] 本発明において、横延伸幅方向の延伸倍率は1.1～10倍が好ましく、より好ましくは1.5～8倍である。延伸倍率が1.1倍未満である場合、空孔率が低下して電池特性が低下する場合があり、また生産性が低下する場合がある。また、延伸倍率を高くするほど透気性が良化するが、10倍を超えて延伸すると、フィルム破れが起きやすくなってしまう場合がある。なお、このときの横延伸速度としては500～6,000%/分で行うことが好ましく、1,000～5,000%/分であればより好ましい。延伸速度が2,000%/分以下と低速にすることが特に好ましい。

[0060] 横延伸に続いて、テンター内で熱処理工程を行う。本発明において、熱処理工程は、第1の熱処理と、リラックス処理と、第2の熱処理（熱固定処理）とからなる。また、本発明の熱処理工程は、第1の熱処理を行わずに、リラックス処理と、第2の熱処理（熱固定処理）とを行ってもよい。熱処理温度は、140～165℃であることが好ましい。140℃未満であると、熱固定が十分でなく、幅方向の引張強度が低下する場合がある。165℃を超えると、高温により孔周辺のポリマーが溶けて透気抵抗が大きくなり、出力特性が低下する場合がある。出力特性と安全性の両立の観点から140～150℃であればより好ましい。熱処理時間は、幅方向のヤング率と生産性の両立の観点から0.1秒以上10秒以下であることが好ましく、3秒以上8秒以下であるとより好ましい。

[0061] 本発明において、リラックス率は8～35%であることが好ましい。リラックス率が8%未満であると幅方向の熱収縮率が大きくなる場合がある。3

５％を超えると透気性が低下して出力特性が低下したり、幅方向の厚み斑や平面性が低下する場合がある。出力特性と安全性の両立の観点から、１０～２５％であるとより好ましい。リラックス温度は、１５５～１７０℃であることが好ましい。リラックス温度が１５５℃未満であると、弛緩の為の収縮応力が低くなり、上述した高いリラックス率を達成できなかつたり、幅方向の熱収縮率が大きくなる場合がある。１７０℃を超えると、高温により孔周辺のポリマーが溶けて透気性が低下する場合がある。出力特性と安全性の観点から、１６０～１６５℃であるとより好ましい。

[0062] 熱処理後のフィルムは、テンターのクリップで把持した耳部をスリットして除去し、ワインダーでコアに巻き取って製品とする。

[0063] 本発明の多孔性フィルムは、高空孔率であり、耐電圧性に優れることから、包装用品、衛生用品、農業用品、建築用品、医療用品、分離膜、光拡散板、反射シート用途で用いることができるが、特に出力特性、工程適性と長期保存性に優れることから、蓄電デバイス用のセパレータとして好ましく用いることができる。ここで、蓄電デバイスとしては、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池や、リチウムイオンキャパシタなどの電気二重層キャパシタなどを挙げることができる。このような蓄電デバイスは充放電することで繰り返し使用することができるので、産業装置や生活機器、電気自動車やハイブリッド電気自動車などの電源装置として使用することができる。

## 実施例

[0064] 以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、特性は以下の方法により測定、評価を行った。

[0065] (１) 膜厚： $T$  (mm)

(株) 尾崎製作所製ピーコックアプライトダイヤルゲージ（測定子：１０mmφ、荷重５０g）による測定値を用いた。

[0066] (２) 絶縁破壊強度： $E_a$  (kV/mm)

絶縁破壊電圧を $V$  (kV)、膜厚を $T$  (mm)として、絶縁破壊強度 $E_a$

(k V / m m) は下記式 (A) によって求められる。

$$E_a = V / T \quad \cdots (A)$$

絶縁破壊電圧 V の求め方は、以下の通りである。60 cm × 70 cm の銅板上に 60 cm × 70 cm に切り出した測定用の多孔性フィルムを置き、その上に 50 cm × 60 cm のアルミ蒸着した 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムを置いて、春日電機製 SDH-1020P 直流式耐圧試験器を接続した。0.5 k V をスタート電圧とし、0.01 k V / 秒の昇圧速度で 0.1 k V ずつ段階的に昇圧していき、各印加電圧において 30 秒間ホールドしている間の、絶縁破壊個数をそれぞれの印加電圧で数えていった。絶縁破壊個数が 10 個を超えたときの印加電圧を絶縁破壊電圧とした。測定は 5 回実施して平均値で評価を行った。

本測定方法は一般的にあまり知られた測定方法でないが、一回の測定で 50 cm × 60 cm の面積における耐電圧性を評価することができるので非常に重要な測定手法である。一般的に良く知られた耐電圧性評価方法は後述の (8) に示す方法である。しかし、該方法では電極面積が小さいために、広範囲において耐電圧性を評価することが困難であるため、上記の方法で絶縁破壊電圧を測定し、評価を行なった。

[0067] (3) 樹脂厚み当たりの絶縁破壊強度 :  $E_r$  (k V / m m)

空孔率を  $\varepsilon$  (%)、膜厚を T (m m)、絶縁破壊電圧を V (k V) として、樹脂厚み当たりの絶縁破壊強度  $E_r$  (k V / m m) は下記式 (B) によって求められる。

$$E_r = V / [ \{ (100 - \varepsilon) / 100 \} \times T ] \quad \cdots (B)$$

測定は 5 回実施して平均値で評価を行った。

[0068] (4) 空孔率 :  $\varepsilon$  (%)

フィルムを 30 mm × 40 mm の大きさに切取り試料とした。電子比重計 (ミラージュ貿易 (株) 製 SD-120L) を用いて、室温 23 °C、相対湿度 65 % の雰囲気にて比重の測定を行った。測定を 3 回行い、平均値をそのフィルムの比重  $\rho$  とした。

次に、測定したフィルムを280℃、5 MPaで熱プレスを行い、その後、25℃の水で急冷して、空孔を除去したシートを作成した。このシートの比重を上記した方法で同様に測定し、平均値を樹脂の比重（ $d$ ）とした。なお、後述する実施例においては、いずれの場合も樹脂の比重 $d$ は0.91であった。フィルムの比重と樹脂の比重から、以下の式により空孔率を算出した。測定は5回実施して平均値で評価を行った。

$$\text{空孔率 (\%)} = \left[ (d - \rho) / d \right] \times 100$$

[0069] (5) 曲路率： $\tau$

多孔質体における細孔モデルにおいて、流体の透過速度と空孔率や孔径や流体の粘度との関係は、式（1）で表される。

$$u = (d^2 \cdot \varepsilon / 100) \Delta P / (2 \eta T_1 \tau^2) \quad \dots (1)$$

ここで、 $u$  (m/sec) は流体の透過速度、 $d$  (m) は孔径、 $\varepsilon$  (%) は空孔率、 $\Delta P$  (Pa) は圧力差、 $\eta$  (Pa·sec) は流体の粘度、 $T_1$  (m) は膜厚、 $\tau$  (無次元) は曲路率である。なお、本式を変形すると、曲路率は式（2）のように表される。

$$\tau = d (\varepsilon \Delta P / 200 \eta T_1 u)^{0.5} \quad \dots (2)$$

ここで、各パラメータは以下に従って求め、それぞれ式（2）に代入し、曲路率を求めた。

[0070] <孔径 $d$  (m)>

POROUS MATERIALS, Inc. 製自動細孔径分布測定器 “PERM-POROMETER” を用いて多孔層面を上側として測定した。なお、測定条件は以下の通りである。

試験液：3M製 “フロリナート” FC-40

試験温度：25℃

試験ガス：空気

解析ソフト：Capwin

測定条件：Capillary Flow Porometry-Wet up, Dry downのdefault条件による自動測定

なお、孔径（細孔直径）と試験圧力の間には以下の関係式が成立する。

$$d = C \gamma / P \times 10^{-6}$$

[ただし、 $d$ ：細孔直径（m）、 $C$ ：定数、 $\gamma$ ：フロリナートの表面張力（16 mN/m）、 $P$ ：圧力（Pa）である。]

ここでは、上記に基づき、装置付属のデータ解析ソフトを用いて、1/2半濡れ曲線から平均孔径を算出した。但し、測定時の圧力上限の問題により、測定限界を37 nmとした。同じサンプルについて同様の測定を、場所を変えて5回行い、得られた平均孔径の平均値を当該サンプルにおける貫通孔の孔径とした。

[0071] <空孔率  $\varepsilon$ （%）>

上記（4）に記載。

[0072] <流体粘度  $\eta$ （Pa・sec）>

測定装置はティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）社製レオメーターAR1000を使用し、測定用ジオメトリーには、直径40 mm 角度2°のコーンアンドプレートを使用した。測定は25℃でステップ状にせん断速度を変化させた定常流測定を行った。本実験で用いた流体（ジメチルカーボネート：エチレンカーボネート＝7：3（質量比））。測定条件の詳細はせん断速度100 s<sup>-1</sup>で予備せん断（30秒間）後、せん断速度100 s<sup>-1</sup>から0.01 s<sup>-1</sup>まで対数間隔で計16点（1,000 s<sup>-1</sup>、10 s<sup>-1</sup>、0.1 s<sup>-1</sup>、0.01 s<sup>-1</sup>の計4点を含む16点）の測定を行った。結果、流体粘度は0.001 Pa・sec（25℃）であった。

[0073] <圧力差  $\Delta P$ （Pa）>

0.2 MPa（＝2×10<sup>5</sup> Pa）にて測定。

[0074] <膜厚  $T_1$ （m）>

上記（1）に記載の方法で得られた膜厚  $T$  を1,000倍し用いた。

[0075] <透過速度  $u$ （m/sec）>

試料を円形に切り出し、アドバンテック東洋（株）社製タンク付きステンレスホルダーKST-47（濾過面積18.1 cm<sup>2</sup>）に取り付けた。ここに

ジメチルカーボネート：エチレンカーボネート＝7：3（質量比、密度1.115 g/cm<sup>3</sup>）を入れ、圧力 $2 \times 10^5$  Paで5 g（＝4.5 cm<sup>3</sup>）透過するのにかかる時間t（sec）を計測し、下記式（3）より透過速度u（m/sec）を算出した。

$$u = 0.01 \times 4.5 / (18.1 \times t) \quad \dots (3)$$

[0076] （5）熱収縮率

フィルムの長手方向および幅方向について、幅10 mm、長さ200 mmの大きさの試料を5本切り出し、両端から25 mmの位置に印を付けて試長150 mm（ $l_0$ ）とする。次に、荷重3 gを付けて120℃に保温されたオーブン内に吊し、60分間加熱後に取り出して、室温で冷却後、寸法（ $l_1$ ）を測定して下記式にて求め、5本の平均値を熱収縮率とした。

$$\text{熱収縮率} = \{ (l_0 - l_1) / l_0 \} \times 100 (\%)$$

[0077] （6）β晶分率、β晶形成能

測定する樹脂またはフィルムを5 mg採取し、試料としてアルミニウム製のパンに装填し、示差走査熱量計（DSC、セイコー電子工業（株）製RDC220）を用いて測定した。まず、窒素雰囲気下で室温から240℃まで40℃/分で昇温（ファーストラン）し、10分間保持した後、30℃まで40℃/分で冷却する。5分保持後、再度40℃/分で昇温（セカンドラン）した際に観察される融解ピークについて、145～157℃の温度領域にピークが存在する融解をβ晶の融解ピーク、158℃以上にピークが観察される融解をα晶の融解ピークとして、DSC曲線の高温側平坦部を基準に引いたベースラインとピークに囲まれた領域の面積から、それぞれの融解熱量を求める。α晶の融解熱量を $\Delta H_\alpha$ 、β晶の融解熱量を $\Delta H_\beta$ としたとき、以下の式で計算される値をβ晶形成能とした。なお、融解熱量の較正はインジウムを用いて行った。測定は5サンプル実施して平均値で評価を行った。

$$\begin{aligned} \beta \text{ 晶形成能 } (\%) &= [ \Delta H_\beta / ( \Delta H_\alpha + \Delta H_\beta ) ] \\ &\times 100 \end{aligned}$$

なお、ファーストランで観察される融解ピークから同様にβ晶の存在比率

を算出した値を、その試料の $\beta$ 晶分率とした。

[0078] (7) 透気抵抗

多孔性フィルムから100mm×100mmの大きさの正方形を切り取り試料とした。JIS P 8117 (1998)のB形ガーレー試験器を用いて、23℃、相対湿度65%にて、100mlの空気の透過時間の測定を行った。測定は5回実施して平均値で評価を行った。

[0079] (8) 電極絶縁破壊強度

150mm四方のアルミニウム製の板状に、直径30mmに切り出した多孔性フィルムを置き、その上に真鍮製の直径25mm円柱電極を置いて、春日電機製SDH-1020P直流式耐压試験器を接続した。0.2kV/秒の昇圧速度で電圧を加えていき、絶縁破壊したときの値を読みとった。断面膜厚1mmあたりに換算した値を電極絶縁破壊強度(kV/mm)とした。測定は20回実施して平均値で評価を行った。後述する実施例1および比較例1の多孔性フィルムについて評価を行なった。

[0080] (9) 出力特性

宝泉(株)製のリチウムコバルト酸化物(LiCoO<sub>2</sub>)厚みが40μmの正極を使用し、直径15.9mmの円形に打ち抜き、また、宝泉(株)製の黒鉛厚みが50μmの負極を使用し、直径16.2mmの円形に打ち抜き、次に、各実施例・比較例の多孔性フィルムを直径24.0mmに打ち抜き、正極活物質と負極活物質面が対向するように、下から負極、多孔性フィルム、正極の順に重ね、蓋付ステンレス金属製小容器に収納した。容器と蓋とは絶縁され、容器は負極の銅箔と、蓋は正極のアルミ箔と接している。この容器内にエチレンカーボネート：ジメチルカーボネート=3：7(質量比)の混合溶媒に溶質としてLiPF<sub>6</sub>を濃度1M/Lとなるように溶解させた電解液を注入して密閉した。各実施例・比較例につき、電池を作製した。

作製した各二次電池について、25℃の雰囲気下、充電を3mAで4.2Vまで1.5時間、放電を3mAで2.7Vまでとする充放電操作を行い、放電容量を調べた。さらに、充電を3mAで4.2Vまで1.5時間、放電

を30mAで2.7Vまでとする充放電操作を行い、放電容量を調べた。

$$\left[ (30\text{mAの放電容量}) / (3\text{mAの放電容量}) \right] \times 100$$
の計算式で得られる値を以下の基準で評価した。なお、試験個数は20個測定し、その平均値で評価した。

◎：90%以上

○：85%以上90%未満

△：80%以上85%未満

×：80%未満

[0081] (実施例1)

多孔性フィルムの原料樹脂として、住友化学(株)製ホモポリプロピレン樹脂FLX80E4を95質量部、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体であるダウ・ケミカル社製“Engage(登録商標)”8411(MFR: 18g/10分、融点: 163°C)を3質量部に加えて、 $\beta$ 晶核剤であるN, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキシアミド(新日本理化(株)製、Nu-100)を0.2質量部、さらに酸化防止剤であるチバ・スペシャリティ・ケミカルズ製“IRGANOX(登録商標)”1010、“IRGAFOS(登録商標)”168を各々0.15、0.1質量部の比率で混合されるように、計量ホッパーから二軸押出機に原料供給し、300°Cで溶融混練を行い、ストランド状にダイから吐出して、25°Cの水槽にて冷却固化し、チップ状にカットしてチップ原料とした。

[0082] このチップを単軸押出機に供給して220°Cで溶融押出を行い、30 $\mu$ mカットの焼結フィルターで異物を除去後、Tダイから120°Cに表面温度を制御したキャストドラムに吐出し、ドラムに15秒間接するようにキャストして未延伸シートを得た。ついで、120°Cに加熱したセラミックロールを用いて予熱を行い、120°Cでフィルム長手方向に5倍延伸を行った。次に端部をクリップで把持して予熱温度155°Cで25秒間予熱を行い、初期延伸温度155°C、初期延伸速度1000%/分で1.05倍に、続いて後期延伸温度150°C、後期延伸速度1500%/分で最終的に8倍になる様に

幅方向に延伸した。続く熱処理工程で、延伸後のクリップ間距離に保ったまま 160℃で5秒間熱処理し、更に163℃で弛緩率17%リラックスを行い、最後に弛緩後のクリップ間距離に保ったまま163℃で5秒間熱処理を行い、その後、クリップで把持したフィルムの耳部をカットして除去し、厚み17 $\mu$ mの多孔性フィルムを得た。製膜条件、フィルム特性を表1に示す。

[0083] (実施例2)

実施例1において、横延伸での予熱温度、及び初期延伸温度を153℃とした以外は実施例1と同様の操作を行い、多孔性フィルムを得て、各物性値を表1に示した。

[0084] (実施例3)

実施例1において、横延伸での予熱温度、及び初期延伸温度を157℃とした以外は実施例1と同様の操作を行い、多孔性フィルムを得て、各物性値を表1に示した。

[0085] (実施例4)

実施例1において、横延伸での予熱温度、及び初期延伸温度を160℃、後期延伸温度を155℃とした以外は実施例1と同様の操作を行い、多孔性フィルムを得て、各物性値を表1に示した。

[0086] (比較例1)

実施例1において、横延伸での予熱温度、及び初期延伸温度を150℃とした以外は実施例1と同様の操作を行い、多孔性フィルムを得て、各物性値を表1に示した。

[0087] (比較例2)

実施例1において、横延伸での予熱温度、及び初期延伸温度を157℃、後期延伸温度を157℃とした以外は実施例1と同様の操作を行い、多孔性フィルムを得て、各物性値を表1に示した。

[0088]

[表1]

(表1)

|                             | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 | 比較例2 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 横予熱温度(°C)                   | 155  | 153  | 157  | 160  | 150  | 157  |
| 横初期延伸温度(°C)                 | 155  | 153  | 157  | 160  | 150  | 157  |
| 横後期延伸温度(°C)                 | 150  | 150  | 150  | 155  | 150  | 157  |
| 絶縁破壊強度Ea(kV/mm)             | 188  | 177  | 167  | 206  | 158  | 218  |
| 空孔率(%)                      | 62   | 60   | 64   | 48   | 57   | 41   |
| 曲路率                         | 2.5  | 2.6  | 2.4  | 2.7  | 2.0  | 2.1  |
| 曲路率と空孔率の積(%)                | 155  | 156  | 154  | 128  | 114  | 86   |
| 樹脂厚み当たりの<br>絶縁破壊強度Er(kV/mm) | 495  | 443  | 464  | 396  | 367  | 369  |
| MD熱収縮率(%)                   | 2.5  | 2.6  | 2.1  | 1.9  | 2.7  | 1.1  |
| TD熱収縮率(%)                   | 1.7  | 1.9  | 1.4  | 1.1  | 1.4  | 0.4  |
| 電極絶縁破壊強度(kV/mm)             | 194  |      |      |      | 164  |      |
| 出力特性                        | ◎    | ◎    | ◎    | △    | ○    | ×    |

[0089] 本発明の要件を満足する実施例では、セパレータに適した高空孔率を維持しながら、耐電圧性に優れていることから、電池の出力特性、工程適性、長期保存性の両立を満足し、蓄電デバイス用セパレータとして好適に用いることができると考えられる。一方、比較例では、高空孔率性、耐電圧性を両立

できていないことから、電池の出力特性、工程適性、長期保存性を両立しえないものであった。

### 産業上の利用可能性

[0090] 本発明の多孔性フィルムは、高空孔率を維持しながら、耐電圧性が高いため、セパレータとして用いた際に、出力特性、工程適性、長期保存性に優れた多孔性フィルムとして提供することができる。

## 請求の範囲

[請求項1] 絶縁破壊電圧を $V$  (kV)、膜厚を $T$  (mm)としたときに、下記式 (A) で定義される絶縁破壊強度 $E_a$ 値が $160\text{ kV/mm}$ 以上であり、空孔率が $45\sim85\%$ であることを特徴とする多孔性フィルム。

$$E_a = V / T \quad \cdots (A)$$

[請求項2] 前記空孔率を $\varepsilon$  (%)、膜厚を $T$  (mm)、絶縁破壊電圧を $V$  (kV)としたときに、下記式 (B) で定義される樹脂厚み当たりの絶縁破壊強度 $E_r$ 値が $400\text{ kV/mm}$ 以上であることを特徴とする、請求項1に記載の多孔性フィルム。

$$E_r = V / [ \{ (100 - \varepsilon) / 100 \} \times T ] \quad \cdots (B)$$

[請求項3] 曲路率が $2.0\sim3.0$ であり、前記曲路率と前記空孔率の積が $120$ 以上であることを特徴とする、請求項1または2に記載の多孔性フィルム。

[請求項4] 長手方向および幅方向のいずれの方向についても、 $120^\circ\text{C}$ 、 $60$ 分間の熱収縮率が $0\sim5\%$ であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の多孔性フィルム。

[請求項5] ポリオレフィン樹脂を含むことを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の多孔性フィルム。

[請求項6] 前記ポリオレフィン樹脂はポリプロピレン樹脂であることを特徴とする、請求項5に記載の多孔性フィルム。

[請求項7] 蓄電デバイス用セパレータに使用されることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の多孔性フィルム。

[請求項8] 請求項7に記載の多孔性フィルムをセパレータとして用いたことを特徴とする蓄電デバイス。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058105

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/00(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)

C08J9/00-9/42, H01G11/52, H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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<br>Y    | JP 2002-141049 A (Nitto Denko Corp.),<br>17 May 2002 (17.05.2002),<br>claims; paragraphs [0014], [0016], [0020]<br>(Family: none)  | 1, 2, 5-8<br>3, 4     |
| Y         | JP 2010-135265 A (Nissan Motor Co., Ltd.),<br>17 June 2010 (17.06.2010),<br>paragraph [0079]<br>(Family: none)                     | 3                     |
| Y         | JP 2011-192528 A (Teijin Ltd.),<br>29 September 2011 (29.09.2011),<br>claim 1; paragraphs [0015], [0019], [0025]<br>(Family: none) | 3                     |

☒ 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 June, 2013 (12.06.13)Date of mailing of the international search report  
25 June, 2013 (25.06.13)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/058105

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                            | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2010-100845 A (Toray Industries, Inc.),<br>06 May 2010 (06.05.2010),<br>paragraph [0035]<br>(Family: none) | 4                     |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/00(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（I P C））

Int.Cl. C08J9/00-9/42, 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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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<br>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<br>請求項の番号    |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| X<br>Y          | JP 2002-141049 A（日東電工株式会社）2002.05.17,<br>特許請求の範囲, [0014], [0016], [0020]<br>(ファミリーなし) | 1, 2, 5-8<br>3, 4 |
| Y               | JP 2010-135265 A（日産自動車株式会社）2010.06.17,<br>[0079]<br>(ファミリーなし)                         | 3                 |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

前田 知也

4 S

4 1 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                       |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2011-192528 A (帝人株式会社) 2011. 09. 29,<br>請求項 1, [0015], [0019], [0025]<br>(ファミリーなし) | 3              |
| Y                     | JP 2010-100845 A (東レ株式会社) 2010. 05. 06,<br>[0035]<br>(ファミリーなし)                        | 4              |