(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-177106
(P2012-177106A)
(43)公開日　平成24年9月13日(2012.9.13)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08J 9/00	(2006.01)	C08J	9/00	CESA	4F074

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2012-20580(P2012-20580)
(22)出願日　平成24年2月2日(2012.2.2)
(31)優先権主張番号　特願2011-21318(P2011-21318)
(32)優先日　平成23年2月3日(2011.2.3)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　若原　葉子
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
(72)発明者　久万　琢也
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
(72)発明者　大倉　正寿
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

Ｆターム(参考)　4F074 AA24 AA98 AD13 AG20 CA03 CC02Y CC32Z DA08 DA10 DA22 DA49

(54)【発明の名称】多孔性ポリプロピレンフィルム

(57)【要約】
【課題】　耐熱性および耐異物性に優れる多孔性ポリプロピレンフィルムを提供すること。
【解決手段】ポリプロピレン樹脂とβ晶核剤とを含む多孔性ポリプロピレンフィルムであって、長手方向の５％収縮温度が１４５℃以上である多孔性ポリプロピレンフィルムとする。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリプロピレン樹脂とβ晶核剤とを含む多孔性ポリプロピレンフィルムであって、長手方向の５％収縮温度が１４５℃以上である多孔性ポリプロピレンフィルム。
【請求項２】
幅方向の５％収縮温度が１３０℃以上である、請求項１に記載の多孔性ポリプロピレンフィルム。
【請求項３】
透気抵抗が５０～５００秒／１００ｍｌである、請求項１または２に記載の多孔性ポリプロピレンフィルム。
【請求項４】
２５℃における突き刺し伸度が２．５ｍｍ以上である、請求項1～３のいずれかに記載の多孔性ポリプロピレンフィルム。
【請求項５】
請求項１～４のいずれかに記載の多孔性ポリプロピレンフィルムを用いてなる蓄電デバイス用セパレータ。
【請求項６】
フィルム長手方向に５～３５％の弛緩処理を施す工程と、フィルム幅方向に５～３０％の弛緩処理を施す工程を設けることを特徴とする、請求項１～４のいずれかに記載の多孔性ポリプロピレン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、耐熱性および耐異物性に優れた多孔性ポリプロピレンフィルムに関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリプロピレンフィルムは優れた機械特性、熱特性、電気特性、光学特性により、工業材料用途、包装材料用途、光学材料用途、電機材料用途など多様な用途で使用されている。このポリプロピレンフィルムに空隙を設け、多孔化した多孔性ポリプロピレンフィルムについても、ポリプロピレンフィルムとしての特性に加えて、透過性や低比重などの優れた特性を併せ持つことから、電池や電解コンデンサー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、フラットパネルディスプレイの反射板や感熱転写記録シートなど多岐に渡る用途への展開が検討されている。
【０００３】
多孔性ポリプロピレンフィルムの耐熱性はセパレータとして使用した際の安全性に大きな影響を与えると考えられる。特に熱収縮特性は電池に熱がかかった際のセパレータの収縮の目安となることから、特性の向上が検討されている。
【０００４】
多孔性ポリプロピレンフィルムの耐熱性を向上させる方法としては、多孔性ポリプロピレンフィルムに融点が２００℃以上の樹脂を積層させる方法（例えば特許文献１参照）が提案されているが、多孔性ポリプロピレンフィルムに積層された樹脂層の電気抵抗が高く、電池として不具合が生じていた。
【０００５】
また、多孔性フィルムの耐熱性を向上させる方法（例えば特許文献２、特許文献３参照）が提案されているが、ポリエチレンを主な樹脂組成とした多孔性フィルムは耐熱性が低く、高温環境下でセパレータとして使用した際に、電池の安全性が確保できないといった問題があった。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】

【特許文献１】特開２００９－３９９１０号公報
【特許文献２】特開２００８－１０６２３７号公報
【特許文献３】特開平１１－２１３６２号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明の課題は、上記した問題点を解決することにある。すなわち、耐熱性および耐異物性に優れることから、安全性に優れる多孔性ポリプロピレンフィルムを提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
上記した課題は、ポリプロピレン樹脂とβ晶核剤とを含む多孔性ポリプロピレンフィルムであって、長手方向の５％収縮温度が１４５℃以上である多孔性ポリプロピレンフィルムによって達成可能である。
【発明の効果】
【０００９】
本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムは、耐熱性および耐異物性に優れることから、安全性に優れるセパレータ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】
【００１０】
本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムは、フィルムの両表面を貫通し、透気性を有する孔（以下、貫通孔という）を有している。この貫通孔は、例えば二軸延伸によりフィルム中に形成することが好ましい。具体的な方法としては、β晶法を挙げることができる。これにより、均一物性、薄膜化を達成することができる。
【００１１】
β晶法を用いてフィルムに貫通孔を形成するためには、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、製膜安定性が悪化するなど工業的な実用価値が低い。工業的にはβ晶形成能は６５～９９．９％が好ましく、７０～９５％が特に好ましい。また、多孔性ポリプロピレンフィルムのβ晶形成能についても、６０％以上であることが好ましい。
【００１２】
β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、β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β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ることが好ましい。
【００１３】
本発明において、ポリプロピレン組成物とは多孔性ポリプロピレンフィルムを製造する際に使用する原料のことをいう。具体的には後述するポリプロピレン樹脂やβ晶核剤や、添加剤等を任意の割合で配合したものである。
【００１４】
本発明において用いるβ晶核剤としては種々の顔料系化合物やアミド系化合物などを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。β晶核剤の添加量としては、ポリプロピレン組成物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、β晶の形成が不十分となり、多孔性ポリプロピレ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、粗大ボイドを形成し、蓄電デバイス用セパレータに用いたとき、短絡を誘発する場合があ

る。

【００１５】

本発明において多孔性ポリプロピレンフィルムの長手方向に５％収縮するときの温度（５％収縮温度）は１４５℃以上である。より好ましくは１５０℃以上、さらに好ましくは１５５℃、さらに好ましくは１５８℃以上である。５％収縮温度が１４５℃未満であるとセパレータとして使用した際に、発生した熱によって容易に収縮し短絡を引き起こす場合がある。多孔性ポリプロピレンフィルムの長手方向に５％収縮するときの温度（５％収縮温度）を上記の値にするためには、後述する特定の条件にてフィルム長手方向に弛緩処理を行うことで達成できる。

【００１６】

本発明において多孔性ポリプロピレンフィルムの幅方向（長手方向とフィルム面で直交する方向）に５％収縮するときの温度（５％収縮温度）は１３０℃以上であることが好ましく、１３８℃以上であることがより好ましく、１４０℃以上であることがさらに好ましく、１５０℃以上であることがより好ましく、１５６℃以上であることが最も好ましい。５％収縮温度が１３０℃未満であるとセパレータとして使用した際に、発生した熱によって容易に収縮し短絡を引き起こす場合がある。多孔性ポリプロピレンフィルムの幅方向に５％収縮するときの温度（５％収縮温度）を上記の値にするためには、後述する特定の条件にてフィルム長手方向および幅方向に弛緩処理を行うことで達成できる。

【００１７】

本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムは、突き刺し伸度が２．５ｍｍ以上であることが好ましく、より好ましくは２．８ｍｍ以上であり、さらに好ましくは３．０ｍｍ以上である。本発明において、突き刺し伸度とはＪＩＳ　Ｚ　１７０７（１９９７）に準じて測定した突き刺し強度の測定において、ピン先端がフィルムに接触してから、突き刺し破断が起こるまでの、ピン先端の移動距離をいう。突き刺し伸度が２．５ｍｍより小さいと、電池のセパレータとして使用した際、異物や抜け落ちた電極の活物質やデントライトがフィルムに接触した際にフィルムが破断する場合や、電池が昇温した際に、電池中に固定されたセパレータが収縮した時にフィルムが十分に伸びず、フィルムにクラックが入ったり破断が起きたりすることで、短絡が発生する場合がある。

【００１８】

多孔性ポリプロピレンフィルムの長手方向の５％収縮温度、突き刺し伸度およびフィルム幅方向の５％収縮温度を上記の値にするためには、フィルム長手方向に弛緩処理を施すことで達成できる。フィルム長手方向に弛緩処理を行うことにより、延伸により配向・緊張したポリプロピレン樹脂を長手方向に緩和させることができ、フィルムの長手方向の破断伸度を向上できる。また、フィルム長手方向の緩和に伴って孔構造を構成するポリプロピレン樹脂が３次元的に収縮することでフィルム幅方向に伸びるポリプロピレン樹脂の太さが増すことにより、フィルム幅方向の破断強度を向上できる。また、フィルム長手方向への弛緩処理に合わせて、後述する高溶融張力ポリプロピレン樹脂を特定の割合で添加したポリプロピレン組成物をフィルムの原料として用いると、分子鎖の絡み合いが増え、均一延伸可能となることより、更に効果的に達成できる。

【００１９】

本発明においてフィルム長手方向への弛緩処理の加熱温度は１２０～１５５℃が好ましく、より好ましくは１２５～１５０℃であり、さらには１３０～１５０℃が好ましい。１２０℃より低い温度では十分に弛緩できず、フィルムの張力を下げている区間でフィルムが弛み、製膜に支障が出る場合がある。また、１５５℃を超えるとフィルムの熱収縮が著しく、フィルムの平面性を著しく損なう場合がある。

【００２０】

本発明においてフィルム長手方向への弛緩処理時の弛緩率は２～３５％が好ましく、５～３５％がより好ましく、より好ましくは７～２５％、さらに好ましくは７～２０％が好ましい。２％より小さい弛緩率では延伸により緊張した分子鎖の緩和が小さいことより５％収縮温度の向上や突き刺し伸度の向上の効果が低く、３５％より大きいと延伸中にフィ

ルムが大きくたるみ、製膜安定性を損なう場合や、弛緩により孔が閉塞され、透気抵抗が低下する場合がある。

【００２１】

長手方向の弛緩処理の時間は弛緩処理の加熱温度にもよるが、０．１～６０秒間であることが好ましく、０．５～５０秒間であることが機械物性の向上および孔構造制御の観点から好ましい。

【００２２】

本発明においてフィルム長手方向への弛緩処理の方法および装置としては、延伸工程においてフィルム長手方向への延伸直後にフィルムが通過するロールを加熱する方法やヒーター等の熱源を設置し加熱しつつ、ロール間の速度を制御し、フィルム長手方向にフィルムを弛緩させる方法やテンター式延伸機の入り口においてフィルム幅方向に倍率をかけない加熱区間を設けつつ、延伸速度を制御し縦延伸機と横延伸機の間でフィルムに長手方向にかかる張力を弱めてフィルムを弛緩させる方法を挙げることができるが、上述する条件の弛緩処理をできる装置であれば、特に限定されない。

【００２３】

本発明においてフィルム長手方向への弛緩処理はフィルム幅方向への延伸前にフィルム長手方向に弛緩処理を施すことが好ましい。フィルム幅方向への延伸前にフィルム長手方向に弛緩処理を施すことでフィルムの透気度を損なうことなく、フィルムの耐熱性、突き刺し伸度を向上させることができる。

【００２４】

また、フィルム長手および幅方向への延伸を行ったフィルムを延伸工程後に得られたフィルムをフィルム幅方向への張力を保った状態で、フィルム長手方向に弛緩させることによっても上記の機械特性を改善することができる。

【００２５】

本発明において多孔性ポリプロピレンフィルムの幅方向への５％収縮温度を上記の値にするためには、フィルム長手方向の弛緩処理に加えて、幅方向に弛緩処理を施すことで達成できる。

【００２６】

本発明においてフィルム幅方向への弛緩処理の加熱温度は１４５～１６８℃、さらに好ましくは１５０～１６５℃であり、さらに好ましくは１５５～１６５℃であり、最も好ましくは１６０～１６５℃である。１４５℃より低い温度では十分に弛緩できず、収縮抑制の効果が小さい、また、１６８℃を超えるとフィルムの熱収縮が著しく、フィルムの平面性や、製膜安定性を著しく損なう場合ある。

【００２７】

本発明においてフィルム幅方向への弛緩処理時の弛緩率は５～３０％、より好ましくは７～２７％とすることがフィルムの耐熱性の観点から好ましい。

【００２８】

幅方向の弛緩処理の時間は弛緩処理の加熱温度にもよるが、０．１～６０秒間であることが好ましく、０．５～３０秒間であることがフィルムの孔構造制御の観点から好ましい。

【００２９】

本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムは、フィルム総厚みが５～５０μｍであることが好ましい。総厚みが５μｍ未満では使用時にフィルムが破断する場合があり、５０μｍを超えると蓄電デバイス内に占める多孔性フィルムの体積割合が高くなりすぎてしまい、高いエネルギー密度を得ることができなくなる。フィルム総厚みは１０～３０μｍであればより好ましい。

【００３０】

本発明において多孔性ポリプロピレンフィルムの透気抵抗は５０～５００秒／１００ｍｌであることが好ましい。透気抵抗が５０秒／１００ｍｌ以上であれば適当な機械強度を有することができる。透気抵抗が５００秒／１００ｍｌを超えると多孔性ポリプロピレン

フィルムをセパレータとして用いた際の電池特性が悪化する場合がある。多孔性ポリプロピレンフィルムの透気抵抗は、より好ましくは８０～４００秒／１００ｍｌ、さらに好ましくは１００～３００秒／１００ｍｌである。

【００３１】

透気抵抗をかかる好ましい範囲に制御する方法としては、ポリプロピレン樹脂エチレン・α－オレフィン共重合体を後述する特定比率で混合した樹脂を用いることで達成できる。さらに、後述する特定の二軸延伸条件を採用することにより効果的に達成することができる。

【００３２】

本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムを形成するポリプロピレン樹脂の濃度は９０質量％以上であることが好ましく、より好ましくは９５質量％以上である。ポリプロピレン樹脂の濃度が９０質量％を下回るとフィルムとしたときに、ポリプロピレン組成物中に分散する他成分とポリプロピレン樹脂の界面が増えることで機械物性が低下したり、孔形成が阻害され、透気抵抗が高くなったり、空孔率が低下したりする場合がある。

【００３３】

本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムを構成するポリプロピレン樹脂はメルトフローレート（以下、ＭＦＲと表記する、測定条件は２３０℃、２．１６ｋｇ）が２～３０ｇ／１０分の範囲のアイソタクチックポリプロピレン樹脂であることが好ましい。ＭＦＲが上記した好ましい範囲を外れると延伸フィルムを得ることが困難となる場合がある。より好ましくは、ＭＦＲが３～２０ｇ／１０分である。また、アイソタクチックポリプロピレン樹脂のアイソタクチックインデックスは９０～９９．９％であれば好ましい。アイソタクチックインデックスが９０％未満であると、樹脂の結晶性が低く、高い透気性を達成するのが困難な場合がある。アイソタクチックポリプロピレン樹脂は市販されている樹脂を用いることができる。

【００３４】

多孔性ポリプロピレンフィルムに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、ポリプロピレン樹脂にエチレン成分やブテン、ヘキセン、オクテンなどのα－オレフィン成分を５質量％以下の範囲で共重合してもよい。なお、ポリプロピレンへのコモノマー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。

【００３５】

また、上記のポリプロピレン樹脂は０．５～２５質量％の範囲で高溶融張力ポリプロピレン樹脂を含有させることが製膜性向上の点で好ましい。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樹脂中に混合したり、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が、中でも長鎖分岐成分を共重合させたポリプロピレン樹脂を用いることが好ましい。この高溶融張力ポリプロピレン樹脂は市販されており、たとえば、Ｂａｓｅｌｌ社製ポリプロピレン樹脂ＰＦ８１４、ＰＦ６３３、ＰＦ６１１やＢｏｒｅａｌｉｓ社製ポリプロピレン樹脂ＷＢ１３０ＨＭＳ、Ｄｏｗ社製ポリプロピレン樹脂Ｄ１１４、Ｄ２０６を用いることができる。

【００３６】

多孔性ポリプロピレンフィルムを構成するポリプロピレン樹脂には、延伸時の空隙形成効率を高め、孔径が拡大することで透気抵抗が低下することから、ポリプロピレン樹脂にエチレン・α－オレフィン共重合体を１～１０質量％添加することが好ましい。ここで、エチレン・α－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を共重合したエチレン・オクテン－１共重合体を好ましく用いることができる。このエチレン・オクテン－１共重合体は市販されている樹脂を用いることができる。

【００３７】

本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムを形成するポリプロピレン組成物には、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、帯電防止剤や無機あるいは有機粒子からなる滑剤、さらにはブ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、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、ポリプロピレン組成物１００質量部に対して酸化防止剤添加量は２質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは１質量部以下、更に好ましくは０．５質量部以下である。

【００３８】

本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムを形成するポリプロピレン樹脂は、冷キシレン可溶成分（ＣＸＳ）が２質量％未満であることが好ましい。より好ましくは１．５質量％未満である。ＣＸＳが２％以上となると低分子量成分が多くなり、多孔性ポリプロピレンフィルムの機械物性が悪化する場合がある。ＣＸＳを２質量％未満とするためには、ＣＸＳを低減可能な重合触媒系で重合する方法、重合反応後に洗浄工程を設けてアタクティックポリマーを除去する方法などの方法を用いることができる。

【００３９】

本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムを形成するポリプロピレン樹脂は、ポリプロピレン樹脂中のハイドロタルサイト量が１００ｐｐｍ以下であることが好ましい。より好ましくは５０ｐｐｍ以下、更に好ましくは１０ｐｐｍ以下である。ハイドロタルサイトはβ晶形成を阻害する場合があり、ハイドロタルサイト量が１００ｐｐｍを超えると、多孔性ポリプロピレンフィルムの透気性が低下する場合がある。

【００４０】

本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムを形成するポリプロピレン樹脂は、ポリプロピレン樹脂中の灰分量が１００ｐｐｍ以下であることが好ましい。灰分量が１００ｐｐｍを超えると、蓄電デバイス用セパレータに用いたとき、耐電圧が低下したり、電池寿命が低下する場合がある。

【００４１】

以下に本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムの製造方法を具体的に説明する。なお、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。

【００４２】

まず、ポリプロピレン樹脂として、融点が１６３℃でＭＦＲ８ｇ／１０分の市販のホモポリプロピレン樹脂９９．５質量％にβ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０．３質量％、さらに酸化防止剤を０．２質量％がこ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℃で溶融混練を行い、ストランド状にダイから吐出して、２５℃の水槽にて冷却固化し、チップ状にカットしてポリプロピレン組成物（イ）を作成する。また、融点が１６３℃でＭＦＲ８ｇ／１０分の市販のホモポリプロピレン樹脂６５質量％にメルトインデックス１８ｇ／１０分の超低密度ポリエチレン樹脂３０質量％、さらに酸化防止剤を５質量％がこ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、２４０℃で溶融混練を行い、ストランド状にダイから吐出して、２５℃の水槽にて冷却固化し、チップ状にカットしてポリプロピレン組成物（ロ）を作成する。

【００４３】

次に、ポリプロピレン組成物（イ）９０質量％とポリプロピレン組成物（ロ）１０質量％をドライブレンドして単軸の溶融押出機に供給し、２００～２３０℃にて溶融押出を行う。そして、ポリマー管の途中に設置したフィルターにて異物や変性ポリマーなどを除去した後、Ｔダイよりキャストドラム上に吐出し、未延伸シートを得る。未延伸シートを得る際のキャストドラムは表面温度が１０５～１３０℃であることが、未延伸シート中のβ晶分率を高く制御する観点から好ましい。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。

【００４４】

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、フィルム長手方向に延伸後幅方向に延伸、あるいは幅方向に延伸後長手方向に延伸する逐次二軸延伸法、またはフィルムの長手方向と幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸法などを用いることができるが、高透気性フィルムを得やすいという点で逐次二軸延伸法を採用することが好ましく、特に長手方向に延伸後幅方向に延伸することが好ましい。

【００４５】

本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムの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、１１０～１４０℃、さらに好ましくは１２０～１３５℃の温度を採用することが好ましい。

【００４６】

延伸倍率としては４．５～６．５倍、より好ましくは５～６倍である。４．５倍未満で延伸すると、次工程で行う長手方向の弛緩処理によって空孔となる構造ができにくくなる。また６．５倍を超えて延伸すると、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。

【００４７】

長手方向の延伸後、幅方向に延伸するまでに行うフィルム長手方向への弛緩処理の加熱温度は１２０～１５５℃、より好ましくは１２５～１５０℃、さらに好ましくは１３０～１５０℃が機械物性の向上および製膜安定性の観点から好ましい。長手方向の弛緩率は５～３５％、より好ましくは７～２５％が機械物性を向上させる観点から好ましい。長手方向の弛緩処理の時間は０．１～６０秒間であることが好ましく、０．５～３０秒間であることが機械物性の向上および孔構造制御の観点から好ましい。

【００４８】

次に、一軸延伸ポリプロピレンフィルムをテンター式延伸機にフィルム端部を把持させて導入する。テンター式延伸機においてフィルム幅方向のへの延伸前にフィルム長手方向への弛緩処理を行う場合、テンター式延伸機のフィルム導入部分から延伸工程までの間にフィルム幅方向に倍率をかけない区間を設ける。上記区間の温度は１２５～１５５℃が好ましく、１３０～１５０℃がより好ましい。

【００４９】

ついで、好ましくは１３０～１５５℃、より好ましくは１４５～１５３℃に加熱して幅方向に２～１２倍、より好ましくは６～１１倍、更に好ましくは６．５～１０倍延伸を行う。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。

【００５０】

さらに、そのままテンター内で熱固定を行うが、その温度は１４５～１６８℃が好ましく、より好ましくは１５０～１６５℃であり、さらに好ましくは１５５～１６５℃である。熱固定時間は５～３０秒間であることが好ましい。さらに、熱固定時にはフィルムの長手方向および／もしくは幅方向に弛緩させながら行ってもよく、特に幅方向の弛緩率を５～３０％、より好ましくは７～２７％とすることが、熱寸法安定性の観点から好ましい。

【００５１】

本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムは、透気性、生産性に優れるだけでなく、突き刺し強度、破断強度、押出安定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。本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムを用いたセパレータを使用した蓄電デバイスは、セパレータの優れた特性から産業機器や自動

車の電源装置に好適に用いることができる。また、本発明の多孔性ポリプロピレンフィルムは、優れた透気性、機械強度に加え、透湿性、防漏性、機械的強度にも優れており、透湿防水衣料、生理用品、紙おむつ等の吸収性物品、衛生用品、建築材料、各種包装材料、合成紙、濾過膜や分離膜、並びに農業用マルチシート等の分野に使用される素材として非常に有用である。

【実施例】

【００５２】

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。

【００５３】

（１）フィルム厚み

フィルム厚みｔ（μｍ）は、ダイヤルゲージを用い、ＪＩＳ　Ｋ７１３０（１９９２年）Ａ－２法に準じて、多孔層を上面とした状態で、サンプルを１０枚重ねた状態で任意の５ヶ所について厚みを測定した。その平均値を１０で除してフィルム厚みとした。

【００５４】

（２）β晶形成能

ポリプロピレン組成物または多孔性ポリプロピレンフィルム５ｍｇを試料としてアルミニウム製のパンに採取し、示差走査熱量計（セイコー電子工業製ＲＤＣ２２０）を用いて測定した。

【００５５】

まず、窒素雰囲気下で室温から２６０℃まで２０℃／分で昇温（ファーストラン）し、１０分間保持した後、２０℃まで１０℃／分で冷却する。５分保持後、再度２０℃／分で昇温（セカンドラン）した際に観測される融解ピークにについて、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、高温側の平坦部を基準に引いたベースラインとピークに囲まれる領域の面積から、それぞれの融解熱量を求め、α晶の融解熱量をΔＨα、β晶の融解熱量をΔＨβとしたとき、以下の式で計算される値をβ晶形成能とする。なお、融解熱量の校正はインジウムを用いて行った。

【００５６】

$$\beta\text{晶形成能}(\%) = \left[\Delta H\beta \,/\, (\Delta H\alpha + \Delta H\beta)\right] \times 100$$

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することで、その試料の状態でのβ晶分率を算出することができる。

【００５７】

（３）透気抵抗

多孔性ポリプロピレンフィルムから１００ｍｍ×１００ｍｍの大きさの正方形を切取り試料とした。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。測定は試料を替えて３回行い、透過時間の平均値をそのフィルムの透気性とした。なお、フィルムに貫通孔が形成されていることは、この透気性の値が有限値であることをもって確認できる。

【００５８】

（４）突き刺し伸度

万能試験機（島津製作所製オートグラフＡＧ－ＩＳ）を用いてＪＩＳ　Ｚ　１７０７（１９９７）に準じて２５℃で測定をおこなった。測定時にピン先端がフィルムに接触してから、突き刺し破断が起こるまでの、ピンの移動距離を読み取り、突き刺し伸度とした。測定は各サンプル５回ずつ行い、その平均値で評価を行った。

【００５９】

（５）５％収縮温度

セイコーインスツルメント社製ＴＭＡ／ＳＳ６０００を用いて、下記温度プログラムにてフィルム長手方向および幅方向の収縮曲線を求めた。

【００６０】

得られた収縮曲線から、もとのサンプル長より５％収縮した時の温度を読み取った。

【００６１】

温度プログラム　２５℃→（５℃／ｍｉｎ）→１６０℃（ｈｏｌｄ　５ｍｉｎ）

荷重　２ｇ

サンプルサイズ　サンプル長１５ｍｍ×幅４ｍｍ

（６）電池評価（異物含有電池の充放電試験）

異物が含まれた状態の電池の充放電試験を実施し、充放電によるセパレータの収縮・膨張時の短絡の有無、およびセパレータの充放電特性を評価した。

【００６２】

宝泉（株）製のリチウムコバルト酸化物（$LiCoO_2$）厚みが４０μｍの正極を使用し、直径１．５９ｍｍの円形に打ち抜き、また、宝泉（株）製の厚みが５０μｍの黒鉛負極を使用し、直径１．６２ｍｍの円形に打ち抜き、次に、多孔性ポリプロピレンフィルムを直径２．４ｍｍに打ち抜いた。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、金属粒子（平均粒子径５μｍ、Alfa Aesar製銅粒子）1mg、多孔性ポリプロピレンフィルム、正極の順に重ね、蓋付ステンレス金属製小容器（宝泉（株）製、ＨＳセル、ばね圧１ｋｇｆ）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。この容器内にプロピレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝３：７（体積比）の混合溶媒に溶質として$LiPF_6$を濃度１モル／リットルとなるように溶解させた電解液を注入して密閉し、電池を作製した。

【００６３】

作製した各二次電池について、２５℃の雰囲気下、３ｍＡで４．２Ｖまで２時間で充電して充電容量を測定した後、３ｍＡで２．７Ｖまで放電し放電容量を測定した。

【００６４】

なお、試験個数は５０個測定し、[（放電容量）／（充電容量）]×１００の計算式で得られる充電効率について以下の基準で評価し、充電効率の平均値が８０％未満または1個以上が２０％未満であるものを異物（金属粒子）による短絡が発生したサンプルと判断した。

【００６５】

○：９０％以上

△：８０％以上９０％未満

×：８０％未満または１個以上が２０％未満

（実施例１）

ポリプロピレン樹脂として融点１６３℃、ＭＦＲ＝７．５ｇ／１０分の住友化学（株）製ホモポリプロピレンＦＬＸ８０Ｅ４を９９．５質量％に、β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０．３質量％、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ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各々０．１質量％ずつがこ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℃で溶融混練を行い、ストランド状にダイから吐出して、２５℃の水槽にて冷却固化し、チップ状にカットしてポリプロピレン組成物（あ）を得た。

【００６６】

また、ポリプロピレン樹脂としてＦＬＸ８０Ｅ４を６０質量％、共重合ＰＥ樹脂としてエチレン－オクテン－１共重合体（ダウ・ケミカル製　Ｅｎｇａｇｅ８４１１、メルトインデックス：１８ｇ／１０分）を３５質量％に加えて、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ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各々３．０、２．０質量％がこ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、２４０℃で溶融混練を行い、ストランド状にダイから吐出して、２５℃の水槽にて冷却固化し、チップ状にカットしてポリプロピレン組成物（い）を得た。

【００６７】

ポリプロピレン組成物（あ）７５質量％とポリプロピレン組成物（い）２５質量％をド

ライブレンドして単軸の溶融押出機に供給し、２２０℃で溶融押出を行い、２０μｍカットの焼結フィルターで異物を除去後、Ｔダイから１２０℃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、１２５℃に加熱したセラミックロールを用いて予熱を行いフィルムの長手方向に５倍延伸を行った後に、１３５℃に加熱されたロール上を１秒間接するように走行させてフィルムを加熱し、前記ロールの後に走行するロールの周速を遅くすることで弛緩率１０％の弛緩処理を行った。ついでテンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、１５０℃でフィルムの幅方向に６．５倍に、延伸速度１，８００％／分で延伸した。そのまま、幅方向に弛緩率５％にて１５５℃で７秒間の熱処理を行い、厚み２５μｍの多孔性ポリプロピレンフィルム１を得た。

【００６８】

（実施例２）

実施例１と同様の方法で未延伸シートを得た後、フィルム長手方向へ５倍延伸を行った。次に１３５℃に加熱されたロール上を１秒間接するように走行させてフィルムを加熱し、前記ロールの後に走行するロールの周速を遅くすることで弛緩率１０％の弛緩処理を行った後、テンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、１５０℃でフィルムの幅方向に６．５倍に、延伸速度１，８００％／分で延伸した。そのまま、幅方向に弛緩率１０％にて１５５℃で７秒間の熱処理を行い、厚み２５μｍの多孔性ポリプロピレンフィルム２を得た。

【００６９】

（実施例３）

ポリプロピレン組成物（あ）９３質量％とポリプロピレン組成物（い）７質量％をドライブレンドして単軸の溶融押出機に供給し、２２０℃で溶融押出を行い、２０μｍカットの焼結フィルターで異物を除去後、Ｔダイから１２０℃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、１２５℃に加熱したセラミックロールを用いて予熱を行いフィルムの長手方向に５倍延伸を行った。次に１３５℃に加熱されたロール上を１秒間接するように走行させてフィルムを加熱し、前記ロールの後に走行するロールの周速を遅くすることで弛緩率５％の弛緩処理を行った後、テンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、１５０℃でフィルムの幅方向に６．５倍に、延伸速度１，８００％／分で延伸した。そのまま、幅方向に弛緩率１０％にて１５５℃で７秒間の熱処理を行い、厚み２５μｍの多孔性ポリプロピレンフィルム３を得た。

【００７０】

（実施例４）

実施例３と同様の方法で未延伸シートを得た後、フィルム長手方向へ５倍延伸を行った。次に１３５℃に加熱されたロール上を１秒間接するように走行させてフィルムを加熱し、前記ロールの後に走行するロールの周速を遅くすることで弛緩率８％の弛緩処理を行った後、テンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、１５０℃でフィルムの幅方向に６．５倍に、延伸速度１，８００％／分で延伸した。そのまま、幅方向に弛緩率１０％にて１５５℃で７秒間の熱処理を行い、厚み２５μｍの多孔性ポリプロピレンフィルム４を得た。

【００７１】

（実施例５）

実施例３と同様の方法で未延伸シートを得た後、フィルム長手方向へ５倍延伸を行った。次に１３５℃に加熱されたロール上を１秒間接するように走行させてフィルムを加熱し、前記ロールの後に走行するロールの周速を遅くすることで弛緩率１０％の弛緩処理を行った後、テンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、１５℃でフィルムの幅方向に６．５倍に、延伸速度１，８００％／分で延伸した。そのまま、幅方向に弛緩率１０％にて１５５℃で７秒間の熱処理を行い、厚み２５μｍの多孔性ポリプロピレンフィルム５を得た。

【００７２】
（実施例６）
実施例３と同様の方法で未延伸シートを得た後、フィルム長手方向へ６倍延伸を行った。次に１３５℃に加熱されたロール上を１秒間接するように走行させてフィルムを加熱し、前記ロールの後に走行するロールの周速を遅くすることで弛緩率１５％の弛緩処理を行った後、テンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、１５０℃でフィルムの幅方向に６．５倍に、延伸速度１，８００％／分で延伸した。そのまま、幅方向に弛緩率１０％にて１５５℃で７秒間の熱処理を行い、厚み２５μｍの多孔性ポリプロピレンフィルム６を得た。
【００７３】
（実施例７）
ポリプロピレン樹脂として、ＦＬＸ８０Ｅ４を７９．5質量％、融点１６３℃、ＭＦＲ＝０．５ｇ／１０分の住友化学（株）製ホモポリプロピレンＤ１０１を２０質量％、β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０．３質量％、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ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各々０．１質量％ずつがこ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℃で溶融混練を行い、ストランド状にダイから吐出して、２５℃の水槽にて冷却固化し、チップ状にカットしてポリプロピレン組成物（う）を得た。ポリプロピレン組成物（う）のＭＦＲは４．５ｇ／１０分であった。
【００７４】
ポリプロピレン組成物（い）７質量％とポリプロピレン組成物（う）９３質量％とをドライブレンドして単軸の溶融押出機に供給し、実施例１と同様の方法で未延伸シートを得た後、フィルム長手方向へ５倍延伸を行った。次に１３５℃に加熱されたロール上を１秒間接するように走行させてフィルムを過熱し、前記ロールの後に走行するロールの周速を遅くすることで弛緩率１０％の弛緩処理を行った後、テンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、１５０℃でフィルムの幅方向に６．５倍に、延伸速度１，８００％／分で延伸した。そのまま、幅方向に弛緩率１０％にて１５５℃で７秒間の熱処理を行い、厚み２５μｍの多孔性ポリプロピレンフィルム７を得た。
【００７５】
（実施例８）
ポリプロピレン組成物（あ）９３質量％とポリプロピレン組成物（い）７質量％をドライブレンドして単軸の溶融押出機に供給し、実施例１と同様の方法で未延伸シートを得た後、フィルム長手方向へ５倍延伸を行った。次に１３５℃に加熱されたロール上を１秒間接するように走行させてフィルムを加熱し、前記ロールの後に走行するロールの周速を遅くすることで弛緩率１０％の弛緩処理を行った後、テンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、１５０℃でフィルムの幅方向に６．５倍に、延伸速度１，８００％／分で延伸した。そのまま、幅方向に弛緩率１０％にて１６３℃で７秒間の熱処理を行い、厚み２５μｍの多孔性ポリプロピレンフィルム８を得た。
【００７６】
（比較例１）
実施例１と同様の方法で未延伸シートを得た後、フィルム長手方向へ５倍延伸を行った。次にテンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、１５０℃でフィルムの幅方向に６．５倍に、延伸速度１，８００％／分で延伸した。そのまま、幅方向に弛緩率１０％にて１５５℃で７秒間の熱処理を行い、厚み２５μｍの多孔性ポリプロピレンフィルム９を得た。
【００７７】
（比較例２）
実施例３と同様の方法で未延伸シートを得た後、フィルム長手方向へ５倍延伸を行った。次にテンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、１５０℃でフィルムの幅

方向に６．５倍に、延伸速度１，８００％／分で延伸した。そのまま、幅方向に弛緩率１０％にて１５５℃で７秒間の熱処理を行い、厚み２５μｍの多孔性ポリプロピレンフィルム１０を得た。

【００７８】

（比較例３）

実施例７と同様の方法で未延伸シートを得た後、フィルム長手方向へ５倍延伸を行った。次にテンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、１５０℃でフィルムの幅方向に６．５倍に、延伸速度１，８００％／分で延伸した。そのまま、幅方向に弛緩率１０％にて１５５℃で７秒間の熱処理を行い、厚み２５μｍの多孔性ポリプロピレンフィルム１１を得た。

【００７９】

（実施例９）

ポリプロピレン組成物（い）７質量％とポリプロピレン組成物（う）９３質量％とをドライブレンドして単軸の溶融押出機に供給し、実施例１と同様の方法で未延伸シートを得た後、フィルム長手方向へ５倍延伸を行った。次に１３５℃に加熱されたロール上を１秒間接するように走行させてフィルムを加熱し、前記ロールの後に走行するロールの周速を遅くすることで弛緩率１０％の弛緩処理を行った後、テンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、１５０℃でフィルムの幅方向に６．５倍に、延伸速度１，８００％／分で延伸した。そのまま、幅方向に弛緩率１０％にて１６３℃で７秒間の熱処理を行い、厚み２５μｍの多孔性ポリプロピレンフィルム１２を得た。

【００８０】

【表１】

【表1】

				実施例									比較例		
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
原料組成		ポリプロピレン組成物(あ)	質量%	75		93				0	93	0	75	93	0
		ポリプロピレン組成物(い)		25		7				7	7	7	25	7	7
		ポリプロピレン組成物(う)		0		0				93	0	93	0	0	93
製膜条件		フィルム長手方向の延伸倍率		5					6			5			
		フィルム長手方向の弛緩率	%	10		5	8	10	15	10	10	10	0	0	0
		フィルム幅方向の熱固定温度	℃	155							163	163	155		
		フィルム幅方向の弛緩率	%	5	10										
評価項目	1	フィルム厚み	μm	25											
	2	β晶形成能	%	89	89	89	93		93	92	93	92	89	93	92
	3	透気抵抗	秒/100ml	305	307	203	205	210	204	207	210	215	280	200	202
	4	突き刺し伸度	mm	2.5	2.6	2.5	2.7	2.8	2.9	3.1	3.1	3.3	2	2.1	2.3
	5	5%収縮温度 長手方向	℃	146	146	155	156	158	159	159	159	159	130	132	133
		5%収縮温度 幅方向	℃	129	132	133	135	138	141	139	155	159	120	122	121
	6	電池評価		△	△	△	△	○	○	○	○	○	×	×	×

【００８１】

本発明の要件を満足する実施例では透気性、生産性に優れるだけでなく、耐熱性、突き刺し伸度、押出安定性に優れるため、蓄電デバイス用のセパレータとして好適に用いることが可能であると考えられる。一方、比較例では、耐熱性、機械特性に劣り、製膜延伸性に劣るなど、蓄電デバイス用のセパレータとして用いることが困難である。

【産業上の利用可能性】

【００８２】

本発明の多孔性プロピレンフィルムは、耐熱性および耐異物性に優れることから、安全性に優れる蓄電デバイス用のセパレータとして好適に使用することができる。