

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5337312号

(P5337312)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 9/00 (2006.01)

C O 8 J 9/00 C E S A

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2012-544776 (P2012-544776)	(73) 特許権者	000002174
(86) (22) 出願日	平成24年9月14日(2012.9.14)		積水化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/073639		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(87) 国際公開番号	W02013/039206	(74) 代理人	100103975
(87) 国際公開日	平成25年3月21日(2013.3.21)		弁理士 山本 拓也
審査請求日	平成25年2月18日(2013.2.18)	(72) 発明者	小川 彰弘
(31) 優先権主張番号	特願2011-203882 (P2011-203882)		日本国大阪府三島郡島本町百山2-1 積
(32) 優先日	平成23年9月17日(2011.9.17)		水化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	澤田 貴彦
早期審査対象出願			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
		(72) 発明者	小原 正太郎
			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

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の製造方法及びプロピレン系樹脂微孔フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロピレン系樹脂を、押出機にてプロピレン系樹脂の融点よりも20℃高い温度以上で且つプロピレン系樹脂の融点よりも100℃高い温度以下にて溶融混練し、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、上記プロピレン系樹脂フィルムを、その表面温度が-20～100℃にて総延伸倍率1.05～1.6倍に一軸延伸する第1延伸工程と、上記第1延伸工程後の上記プロピレン系樹脂フィルムを、その表面温度が第1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上記プロピレン系樹脂の融点より10～100℃低い温度以下にて、上記プロピレン系樹脂フィルムの延伸方向に向かって一軸延伸する延伸基礎工程を複数回、繰り返してなり、総延伸倍率が1.05～3倍となると共に、互いに連続する上記延伸基礎工程間において、前方の延伸基礎工程の延伸倍率の方が後方の延伸基礎工程の延伸倍率よりも小さくなるように調整されてなる第2延伸工程と、上記第2延伸工程後の上記プロピレン系樹脂フィルムを、その表面温度が上記第2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以上で且つ上記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リングするアニーリング工程とを有し、透気度が40～400s/100mLで且つ表面開口率が25～55%であるプロピレン系樹脂微孔フィルムを製造する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2】

プロピレン系樹脂は、重量平均分子量が25万～50万であり、分子量分布が7.5～

12.0であり、且つ融点が160～170℃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の製造方法。

【請求項3】

第1延伸工程前に、押出工程で得られたプロピレン系樹脂フィルムを、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℃低い温度以下にて1分以上養生する養生工程を有することを特徴とする請求項1又は2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4】

プロピレン系樹脂を、押出機にてプロピレン系樹脂の融点よりも20℃高い温度以上で且つ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、上記プロピレン系樹脂フィルムを、その表面温度が-20～100℃にて総延伸倍率1.05～1.6倍に一軸延伸する第1延伸工程と、上記第1延伸工程後の上記プロピレン系樹脂フィルムを、その表面温度が第1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上記プロピレン系樹脂の融点より10～100℃低い温度以下にて、上記プロピレン系樹脂フィルムの延伸方向に向かって一軸延伸する延伸基礎工程を複数回、繰り返してなり、総延伸倍率が1.05～3倍となると共に、互いに連続する上記延伸基礎工程間において、前方の延伸基礎工程の延伸倍率の方が後方の延伸基礎工程の延伸倍率よりも小さくなるように調整されてなる第2延伸工程と、上記第2延伸工程後の上記プロピレン系樹脂フィルムを、その表面温度が上記第2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以上で且つ上記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リングするアニーリング工程とを有するプロピレン系樹脂微孔フィルムの製造方法により製造されてなり且つ透気度が40～400s/100mLで且つ表面開口率が25～55%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5】

微小孔部の開口端の最大長径が1μm以下で且つ平均長径が500nm以下であることを特徴とする請求項4に記載のプロピレン系樹脂微孔フィルム。

【請求項6】

孔密度が15個/μm²以上であることを特徴とする請求項4又は請求項5に記載のプロピレン系樹脂微孔フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池のセパレータに用いられるプロピレン系樹脂微孔フィルムの製造方法、これにより得られたプロピレン系樹脂微孔フィルムに関する。

【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、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酸リチウムを塗布してなる正極と、銅箔の表面にカーボン塗布してなる負極と、この正極と負極の短絡を防止するために正極と負極とを仕切る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。

【0003】

そして、リチウムイオン電池は、その充電時には、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、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とによって充放電が行われる。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は、リチウムイオンが良好に透過し得ることが必要である。

【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（樹状結晶）が発生し、このデンドライトがセパレータを突き破って正極と負極とが微小な内

10

20

30

40

50

部短絡（デンドライトショート）を起こし、著しく電池容量が劣化するという問題がある。

【0005】

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の多孔フィルムがセパレータに使用されている。これは、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130℃前後の温度領域で熔融し、多孔構造が閉塞すること（シャットダウン）によって、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からである。

【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、130℃を超える急激な温度上昇もあり得るため、シャットダウン機能は必ずしも求められておらず、リチウムイオン電池の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おり、セパレータの高い透気性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】

耐熱性の高いポリプロピレンの多孔フィルムを用いたセパレータは種々提案されており、特許文献1には、例えば、ポリプロピレンとポリプロピレンより熔融結晶化温度の高いポリマーおよびβ晶核剤となる組成物を熔融押出し、高温でシート状に成形後、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、上記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、透気度が低く、リチウムイオンの透過性が不十分であり、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℃以上の樹脂を含有する厚さ0.2μm以上100μm以下の多孔層を備え、透気度が1～650秒/100ccである多層多孔膜が提案されているが、上記多層多孔膜も、リチウムイオンの透過性が不十分であり、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、軽金属よりなる負極、非水電解液が含浸されたセパレータ、および正極で構成される非水電解液電池において、上記セパレータにポリエチレン微粉末が予め添着されている非水電解液電池が提案され、高出力用途に適した高耐熱性のポリプロピレン不織布をセパレータに用いている。

【0011】

しかしながら、上記セパレータは、数μm程度の大きな孔径を有していることから、微短絡が起こりやすいことが予想され、セパレータの寿命、長期安全性が充分ではないという問題点の他に、不織布を使用しているため、セパレータの薄膜化が困難という問題点も有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【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】特開昭60-52号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、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の製造方法、上記方法によって製造されてなるプロピレン系樹脂微孔フィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明のプロピレン系樹脂微孔フィルムの製造方法は、下記工程、

プロピレン系樹脂を、押出機にてプロピレン系樹脂の融点よりも20℃高い温度以上で且つ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、

10

上記プロピレン系樹脂フィルムを、その表面温度が-20～100℃にて総延伸倍率1.05～1.6倍に一軸延伸する第1延伸工程と、

上記第1延伸工程後の上記プロピレン系樹脂フィルムを、その表面温度が第1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上記プロピレン系樹脂の融点より10～100℃低い温度以下にて、上記プロピレン系樹脂フィルムの延伸方向に向かって一軸延伸する延伸基礎工程を複数回、繰り返してなり、総延伸倍率が1.05～3倍となると共に、互いに連続する上記延伸基礎工程間において、前方の延伸基礎工程の延伸倍率の方が後方の延伸基礎工程の延伸倍率よりも小さくなるように調整されてなる第2延伸工程と、

20

上記第2延伸工程後の上記プロピレン系樹脂フィルムを、その表面温度が上記第2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以上で且つ上記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リングするアニーリング工程と、
を有し、透気度が40～400s/100mLで且つ表面開口率が25～55%であるプロピレン系樹脂微孔フィルムを製造する。

【0015】

〔押出工程〕

本発明の方法では、まず、プロピレン系樹脂を押出機に供給して熔融混練した後、押出機の先端に取り付けたTダイからフィルム状に連続的に押し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。

30

【0016】

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。

【0017】

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。

【0018】

40

プロピレン系樹脂の重量平均分子量は、小さいと、プロピレン系樹脂微孔フィルムの微小孔部の形成が不均一となることがあり、大きいと、成膜が不安定になることがあり、又、微小孔部が形成されにくくなる虞れがあるので、25万～50万が好ましく、28万～48万がより好ましい。

【0019】

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、小さいと、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。プロピレン系樹脂の分子量分布は、大きいと、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。従って、プロピレン系樹脂の分子量分布は、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。

50

【0020】

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、プロピレン系樹脂6～7mgを採取し、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）の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1mg/mLとなるように希釈して希釈液を作製する。

【0021】

溶解濾過装置を用いて145℃にて回転速度25rpm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BHTのo-DCB溶液に溶解させて測定試料とする。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。

10

【0022】

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」

測定条件 カラム：TSK gel GMHHR-H（20）HT×3本

TSK guard column-HHR（30）HT×1本

移動相：o-DCB 1.0mL/分

サンプル濃度：1mg/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℃

20

【0023】

プロピレン系樹脂の融点は、低いと、プロピレン系樹脂微孔フィルムの高温における機械的強度が低下することがあり、高いと、成膜が不安定になることがあるので、160～170℃が好ましく、160～165℃がより好ましい。

【0024】

プロピレン系樹脂における示差走査熱量分析（DSC）によって得られる融解熱量は、小さいと、プロピレン系樹脂の配向性が低下して、プロピレン系樹脂フィルムの延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムに均一に微小孔部を形成することができないことがあるので、85mJ/mg以上が好ましく、90mJ/mg以上がより好ましい。

30

【0025】

なお、プロピレン系樹脂の融点及びDSCによって得られる融解熱量は、下記の要領で測定された値をいう。まず、プロピレン系樹脂10mgを採取する。プロピレン系樹脂を0℃から昇温速度10℃/分にて250℃まで加熱し、250℃にて3分間に亘って保持する。次に、プロピレン系樹脂を250℃から降温速度10℃/分にて0℃まで冷却して0℃にて3分間に亘って保持する。続いて、プロピレン系樹脂を0℃から昇温速度10℃/分にて250℃まで再加熱し、この再加熱工程における融解ピークトップの温度を融点とし、融解ピークの総面積を算出し融解熱量とする。上記プロピレン系樹脂のDSCは、例えば、セイコーインスツル社のDSC220Cを用いて行うことができる。

40

【0026】

（溶融混練）

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、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り或いはプロピレン系樹脂微孔フィルムの表面平滑性が低下する。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、高いと、プロピレン系樹脂の配向性を低下させる虞れがある。従って、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℃高い温度以上で且つプロピレン系樹脂の融点よりも1

50

0 0℃高い温度以下に限定され、プロピレン系樹脂の融点よりも2 5℃高い温度以上で且つプロピレン系樹脂の融点よりも8 0℃高い温度以下であることが好ましく、プロピレン系樹脂の融点よりも2 5℃高い温度以上で且つプロピレン系樹脂の融点よりも5 0℃高い温度以下であることがより好ましい。

【0 0 2 7】

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、小さいと、プロピレン系樹脂に加わる張力が低下して、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構造を十分に形成しない虞れがある。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、大きいと、プロピレン系樹脂の分子配向は高いものとなるが、プロピレン系樹脂フィルムの成膜安定性が低下し、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。従って、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、5 0～3 0 0が好ましく、6 5～2 5 0がより好ましく、7 0～1 5 0が特に好ましい。

10

【0 0 2 8】

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、J I S B 7 5 2 4に準拠したすきまゲージ（例えば、株式会社永井製作所製 J I S すきまゲージなど）を用いてTダイのリップのクリアランスを1 0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、例えば、ダイヤルゲージ（株式会社ミットヨ製 シグナルA B S デジマチックインジケータ）を用いてプロピレン系樹脂フィルムの厚みを1 0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。

20

【0 0 2 9】

プロピレン系樹脂フィルムの成膜速度は、小さいと、プロピレン系樹脂に加わる張力が低下して、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構造を十分に形成しない虞れがある。プロピレン系樹脂フィルムの成膜速度は、大きいと、プロピレン系樹脂の分子配向は高いものとなるが、プロピレン系樹脂フィルムの成膜安定性が低下し、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。従って、プロピレン系樹脂フィルムの成膜速度は、1 0～3 0 0 m/分が好ましく、1 5～2 5 0 m/分がより好ましく、1 5～3 0 m/分が特に好ましい。

30

【0 0 3 0】

Tダイから押出されたプロピレン系樹脂フィルム中では、プロピレン系樹脂が結晶化してラメラを生成する。このようにしてラメラが形成されているプロピレン系樹脂フィルムを、第一延伸工程において延伸することによって、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。

【0 0 3 1】

プロピレン系樹脂を結晶化させてラメラを確実に生成させるために、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1 0 0℃低い温度以下となるまで冷却することが好ましい。

40

【0 0 3 2】

冷却されたプロピレン樹脂フィルムの表面温度（冷却温度）は、プロピレン系樹脂の融点よりも1 0 0℃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1 4 0～1 1 0℃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1 3 5～1 2 0℃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を結晶化させることができない虞れがある。なお、冷却されたプロピレン樹脂フィルムの表面温度を「冷却温度」ということがある。

【0 0 3 3】

[養生工程]

本発明の方法では、第1延伸工程を行う前に、押出工程後のプロピレン系樹脂フィルム

50

を養生させることが好ましい。プロピレン系樹脂フィルムを養生させることにより、プロピレン系樹脂フィルム中のプロピレン系樹脂のラメラの結晶化を促進させることができる。

【0034】

養生工程は、押出工程により得られたプロピレン系樹脂フィルムを、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℃低い温度以下にて1分以上養生することにより行われるのが好ましい。

【0035】

プロピレン系樹脂フィルムの養生温度は、低いと、プロピレン系樹脂フィルムのラメラの結晶化が促進できないことがある。プロピレン系樹脂フィルムの養生温度は、高いと、プロピレン系樹脂フィルムのプロピレン系樹脂分子の配向が緩和してしまい、ラメラ構造が崩れる虞れがある。従って、プロピレン系樹脂フィルムの養生温度は、プロピレン系樹脂の融点よりも30℃低い温度以上で且つプロピレン系樹脂の融点よりも1℃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30℃低い温度以上で且つプロピレン系樹脂の融点よりも5℃低い温度以下がより好ましく、プロピレン系樹脂の融点よりも25℃低い温度以上で且つプロピレン系樹脂の融点よりも10℃低い温度以下が特に好ましい。

【0036】

なお、プロピレン系樹脂フィルムの養生温度とはプロピレン系樹脂フィルム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が設置されている雰囲気温度を養生温度とする。

【0037】

プロピレン系樹脂フィルムの養生時間は、1分以上が好ましく、1時間以上がより好ましく、15時間以上が特に好ましい。プロピレン系樹脂フィルムの養生時間が、短いと、ラメラを十分に成長させることができない虞れがある。

【0038】

プロピレン系樹脂フィルムの養生は、プロピレン系樹脂フィルムを走行させながら行ってもよく、プロピレン系樹脂フィルムをロール状に巻き取った状態で行ってもよい。なかでも、プロピレン系樹脂フィルムをロール状に巻き取った状態で養生させるのが好ましい。

【0039】

プロピレン系樹脂フィルムを走行させながら養生を行う場合、プロピレン系樹脂フィルムが撓むのを抑制するために、プロピレン系樹脂フィルムにはその走行方向にある程度の張力を掛けた状態でプロピレン系樹脂フィルムを走行させる必要がある。しかしながら、このようにしてプロピレン系樹脂フィルムを走行させながら養生を行う場合、プロピレン系樹脂フィルムに張力が掛かることでプロピレン系樹脂フィルムに伸びが発生するため、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が破損し、ラメラの成長を十分に促進できない虞れがある。このようなラメラが十分に成長されていないプロピレン系樹脂フィルムを延伸工程で延伸しても、プロピレン系樹脂フィルムに微小孔部を十分に形成することができず、リチウムイオンが円滑に且つ均一に通過することができるプロピレン系樹脂微孔フィルムが得られない虞れがある。これに対して、プロピレン系樹脂フィルムをロール状に巻き取った状態で養生させる場合には、プロピレン系樹脂フィルムに必要以上に張力が掛からないため、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が破損するのを高く抑制しつつ、プロピレン系樹脂フィルムのラメラを十分に成長させることが可能となる。なお、養生を施した後は、プロピレン系樹脂フィルムをロール状に巻き取ったロールからプロピレン系樹脂フィルムを巻き出して次の延伸工程を行えばよい。

【0040】

プロピレン系樹脂フィルムをロール状に巻き取った状態で養生させる場合、養生時間は、1時間以上がより好ましく、15時間以上が特に好ましい。このような養生時間でロー

10

20

30

40

50

ル状に巻き取った状態のプロピレン系樹脂フィルムを養生させることにより、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成長させることができる。また、養生時間が長すぎると、養生時間の増加分に見合ったプロピレン系樹脂フィルムのラメラの成長が見込まれず、かえって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。

【0041】

次いで、本発明の方法では、押出工程後の、好ましくは養生工程後のプロピレン系樹脂フィルムに第1延伸工程、第2延伸工程、及びアニーリング工程を順次実施する。

10

【0042】

図1に、本発明における第1延伸工程、第2延伸工程、及びアニーリング工程を実施するための延伸装置とアニーリング装置の一例を示す。延伸装置は、第1延伸装置と、第2延伸装置とを含む。第1延伸装置は、押出工程後、好ましくは養生工程後のプロピレン系樹脂フィルムAが巻き取られた巻取りロール11の前方に配設されている第1延伸ロール21と、この第1延伸ロールの下方に所定の間隔を存して配設されている第2延伸ロール22とを含む。第2延伸装置は、加熱炉31内に配設された複数本の延伸ロール32を含む。複数本の延伸ロール32は、上下に所定間隔を存して配設されており、プロピレン系樹脂フィルムAを延伸ロール32に順に掛け渡すことによってプロピレン系樹脂フィルムAがジグザクに搬送されるように配設されている。なお、本発明において、第1延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムの搬送方向における下流側（図1における巻取りロール12側）を前方とし、延伸方向における上流側（図1における巻取りロール11側）を後方とする。

20

【0043】

そして、第1延伸装置における上記第1延伸ロール21の前側周面には第1ニップロール23が当接させた状態で配設されている。第2延伸ロール22の後側周面には第2ニップロール24が当接させた状態で配設されている。第1延伸ロール21と第1ニップロール23は、プロピレン系樹脂フィルムAを挟んで送り出す一対のロールとなっている。第2延伸ロール22と第2ニップロール24は、プロピレン系樹脂フィルムAを挟んで送り出す一対のロールとなっている。また、第1延伸ロール21及び第2延伸ロール22はそれぞれ独立して周速度を制御して駆動させることができる。第1、第2ニップロール23、24は、それぞれ第1延伸ロール21及び第2延伸ロール22に当接して従動回転する。図1では、延伸ロールが二本配設されている場合を説明したが、延伸ロールは3本以上、配設されていてもよい。各延伸ロールには上述と同様の要領でニップロールが配設される。

30

【0044】

同様に、上記第2延伸装置を構成している各延伸ロール32のそれぞれにはニップロール33が当接した状態で配設されている。それぞれの延伸ロール32及びニップロール33は、プロピレン系樹脂フィルムAを挟んで送り出す一対のロールとなっている。なお、延伸ロール32は独立して周速度を制御して駆動させることができ、ニップロール33は延伸ロール32に当接して従動回転する。この第2延伸装置の前方に隣接してアニーリング装置が配設されている。アニーリング装置は、アニーリング炉41の内部に配設された数本のガイドロール42を有している。ガイドロール42は、上下に所定間隔を存して配設されており、プロピレン系樹脂フィルムAを延伸ロール32に順に掛け渡すことによってプロピレン系樹脂フィルムAがジグザクに搬送されるように配設されている。ガイドロール42のそれぞれにはニップロール43が当接した状態で配設されている。ガイドロール42とニップロール43は、それぞれプロピレン系樹脂フィルムAを挟んで送り出す一対のロールとなっていると共に、ガイドロール42はそれぞれ独立して周速度を制御して駆動させることができ、ニップロール43はガイドロール42に当接して従動回転する。

40

【0045】

[第1延伸工程]

第1延伸工程では、図1に示すように、プロピレン系樹脂フィルムAを、巻取りロール

50

11から連続的に巻き出し、第1延伸ロール21に掛け渡した後、この第1延伸ロール21の下方に配設されている第2延伸ロール22に掛け渡して搬送させる。この時、第2延伸ロール22の周速度を第1延伸ロール21の周速度よりも大きくして、第1延伸ロール21及び第2延伸ロール22をそれぞれ回転させることにより、第1延伸ロール21と第2延伸ロール22との間でプロピレン系樹脂フィルムAを延伸させて第1延伸工程を実施することができる。

【0046】

第1延伸工程では、プロピレン系樹脂フィルムを好ましくは搬送方向に一軸延伸する。この延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムを延伸することによってラメラ同士を離間させて、ラメラ間の非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確実に多数の微小孔部を形成させることができる。

10

【0047】

第1延伸ロール21及び第2延伸ロール22による第1延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムAの表面温度（第1延伸温度）は、低いと、延伸時にプロピレン系樹脂フィルムAが破断する虞れがあり、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ので、 $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ に限定され、 $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。なお、第1延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムAの表面温度を「第1延伸温度」ということがある。

【0048】

さらに、第1延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムAの総延伸倍率は、小さいと、ラメラ間の非晶部において微小孔部が形成されにくくなる。プロピレン系樹脂フィルムAの総延伸倍率は、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。従って、プロピレン系樹脂フィルムAの総延伸倍率は、 $1.05 \sim 1.6$ 倍に限定され、 $1.1 \sim 1.5$ 倍が好ましい。

20

【0049】

なお、本発明において、第1延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムAの総延伸倍率とは、第1延伸工程における延伸後のプロピレン系樹脂フィルムAにおける延伸方向の長さを、第1延伸工程における延伸前のプロピレン系樹脂フィルムAの延伸方向の長さで除した値をいう。

【0050】

プロピレン系樹脂フィルムAの第1延伸工程における延伸速度は、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ので、 $20\%/分$ 以上が好ましい。プロピレン系樹脂フィルムAの第1延伸工程における延伸速度は、大き過ぎると、プロピレン系樹脂フィルムAが破断する虞れがある。従って、プロピレン系樹脂フィルムAの第1延伸工程における延伸速度は、 $20 \sim 3000\%/分$ がより好ましく、 $50 \sim 200\%/分$ が特に好ましく、 $100 \sim 150\%/分$ が最も好ましい。

30

【0051】

なお、本発明において、第1延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムAの延伸速度（ $\%/分$ ）とは、第1延伸工程における延伸前のプロピレン系樹脂フィルムAの延伸方向の長さを L_0 （mm）とし、第1延伸工程における延伸後のプロピレン系樹脂フィルムAの長さを L_1 （mm）とし、第1延伸工程における延伸に要した時間を T_1 （分）とした時に下記式に基づき算出された値をいう。

40

$$\text{延伸速度} (\%/分) = [(L_1 - L_0) / (L_0 \times T_1)] \times 100$$

【0052】

上記第1延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムAの延伸方法としては、プロピレン系樹脂フィルムをその搬送方向にのみ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。

【0053】

〔第2延伸工程〕

次いで、第2延伸工程を実施する。第2延伸工程は、加熱炉31内で、第1延伸工程にお

50

ける一軸延伸後のプロピレン系樹脂フィルムAを、その表面温度が第1延伸工程での一軸延伸時のプロピレン系樹脂フィルムA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℃低い温度以下にて、第1延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムAの延伸方向に向かって一軸延伸する延伸基礎工程(stretching basic step)を複数回、繰り返す。第2延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムAを総延伸倍率が1.05～3倍となるように一軸延伸する。第2延伸工程では、互いに連続する上記延伸基礎工程間において、前方の延伸基礎工程の延伸倍率の方が、後方の延伸基礎工程の延伸倍率よりも小さくなるように調整されてなる。

【0054】

このように、上記第1延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムA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Aに第2延伸工程によって第1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1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。

【0055】

第2延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムAの表面温度(第2延伸温度)は、低いと、第1延伸工程においてプロピレン系樹脂フィルムA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。プロピレン系樹脂フィルムAの表面温度は、高いと、第1延伸工程においてプロピレン系樹脂フィルムAに形成された微小孔部が閉塞してしまい、かえって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。従って、プロピレン系樹脂フィルムAの表面温度は、第1延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムA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℃低い温度以下に限定され、第1延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムA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℃低い温度以下が好ましく、第1延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムA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20～50℃低い温度以下がより好ましい。なお、第2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を「第2延伸温度」ということがある。

【0056】

さらに、第2延伸工程では、第1延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムAの延伸方向に向かって一軸延伸する延伸基礎工程を複数回繰り返し、互いに前後方向に連続する上記延伸基礎工程間において、前方の延伸基礎工程の延伸倍率の方が後方の延伸基礎工程の延伸倍率よりも小さくなるように調整している。従って、第2延伸工程における延伸によって、プロピレン系樹脂フィルムAがその幅方向に収縮して第1延伸工程時に形成された微小孔部が閉塞しないようにしながら、多数の微小孔部を均一に成長させることができ、透気性及び表面開口率が高いプロピレン系樹脂微孔フィルムを得ることができる。

【0057】

このような延伸基礎工程を複数回繰り返して行う第2延伸工程は、複数の延伸ロールを用いて行うことができる。具体的には、図1に示すように、第2延伸ロール22から送り出されたプロピレン系樹脂フィルムAを加熱炉31内に供給し、この加熱炉31内でプロピレン系樹脂フィルムAを延伸ロール32に掛け渡してジグザクに搬送する。延伸基礎工程では、延伸ロール32のそれぞれの周速度を調整して回転させることにより、上下に一定間隔を存して対向した延伸ロール32、32間でプロピレン系樹脂フィルムAを一軸延伸させる。第2延伸工程では、延伸基礎工程を複数回、連続的に繰り返して行う。

【0058】

このように、図1において延伸基礎工程は、第2延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムAの搬送方向において相互に隣接する2本の延伸ロール32、32の間でプロピレン系樹脂フィルムAを延伸する工程を意味する。また、延伸基礎工程におけるプロピレン系樹脂フィルムAの延伸倍率とは、延伸基礎工程における延伸後のプロピレン系樹脂フィルムAにおける延伸方向の長さを、延伸基礎工程における延伸前のプロピレン系樹脂フィルムAの延伸方向の長さで除した値をいう。

【0059】

第2延伸工程において繰り返して行われる延伸基礎工程数は、2回以上に限定されるが、2～30回が好ましく、4～9回がより好ましい。

【0060】

また、互いに前後方向に連続する延伸基礎工程間において、後方の延伸基礎工程の延伸倍率(X_1)に対する前方の延伸基礎工程の延伸倍率(X_2)の比(X_2/X_1)は、0.80～0.99が好ましく、0.85～0.99がより好ましく、0.95～0.99が特に好ましい。このように各延伸基礎工程におけるプロピレン系樹脂フィルムAの延伸倍率が、搬送方向に向かって徐々に小さくなるように調整して、延伸基礎工程を繰り返して行うことによって、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することを高く抑制することができる。

10

【0061】

さらに、第2延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムAの総延伸倍率は、小さいと、第1延伸工程時にプロピレン系樹脂フィルムA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。プロピレン系樹脂フィルムAの総延伸倍率は、大きいと、第1延伸工程においてプロピレン系樹脂フィルムAに形成された微小孔部が閉塞してしまい、かえって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。従って、プロピレン系樹脂フィルムAの総延伸倍率は、1.05～3倍に限定されるが、1.5～2.5倍が好ましく、1.8～2.2倍がより好ましい。

【0062】

20

なお、本発明において、第2延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムAの総延伸倍率とは、第2延伸工程における延伸後のプロピレン系樹脂フィルムAにおける延伸方向の長さを、第2延伸工程における延伸前のプロピレン系樹脂フィルムAの延伸方向の長さで除した値をいう。

【0063】

また、第2延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムAの延伸速度は、大きいと、プロピレン系樹脂フィルムAに微小孔部が均一に形成されないことがあるので、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。また、第2延伸工程において、プロピレン系樹脂フィルムAの延伸速度は、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ので、15%/分以上とするのが好ましい。

30

【0064】

なお、本発明において、第2延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムAの延伸速度(%/分)とは、第2延伸工程における延伸前のプロピレン系樹脂フィルムAの延伸方向の長さを L_2 (mm)とし、第2延伸工程における延伸後のプロピレン系樹脂フィルムAの長さを L_3 (mm)とし、第2延伸工程における延伸に要した時間を T_2 (分)とした時に下記式に基づき算出された値をいう。

$$\text{延伸速度}(\%/分) = [(L_3 - L_2) / (L_2 \times T_2)] \times 100$$

【0065】

上記第2延伸工程におけるプロピレン系樹脂フィルムAの延伸方法としては、プロピレン系樹脂フィルムをその搬送方向にのみ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。

40

【0066】

[アニーリング工程]

次いで、上記第2延伸工程にて一軸延伸が施されたプロピレン系樹脂フィルムAをアニーリング炉41内に送り込んでアニーリング処理を施すことにより、プロピレン系樹脂微孔フィルムBを得る。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A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ィルムBに加熱による熱収縮が生じるのを抑えるために行われる。

50

【0067】

このアニーリング工程は、図1に示すように、加熱炉31から送り出されたプロピレン系樹脂フィルムAをアニーリング炉41内でガイドロール42のそれぞれに上下に且つ搬送方向に向かってジグザクに掛け渡して搬送させ、プロピレン系樹脂フィルムAを所定時間加熱することにより、プロピレン系樹脂フィルムAにアニール処理を施すことができる。このようにして得られたプロピレン系樹脂微孔フィルムBは、アニーリング炉41から送り出された後、巻取りロール12に連続的に巻き取られる。

【0068】

アニーリング工程におけるプロピレン系樹脂フィルムAの表面温度（アニーリング温度）は、低いと、プロピレン系樹脂フィルムA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Bの加熱時における寸法安定性が低下することがある。プロピレン系樹脂フィルムAの表面温度は、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虞れがある。従って、プロピレン系樹脂フィルムAの表面温度は、第2延伸工程時のプロピレン系樹脂フィルムA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℃低い温度以下に限定される。なお、アニーリング工程において、プロピレン系樹脂フィルムAの表面温度を「アニーリング温度」ということがある。

10

【0069】

アニーリング工程におけるプロピレン系樹脂フィルムAの収縮率は、大きいと、プロピレン系樹脂フィルムA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ので、30%以下に設定することが好ましい。なお、プロピレン系樹脂フィルムA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Aの収縮長さを、第2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Aの長さで除して100を乗じた値をいう。

20

【0070】

〔プロピレン系樹脂微孔フィルム〕

上述した本発明の方法により得られたプロピレン系樹脂微孔フィルムBは、多数の微小孔部がフィルム表裏面を貫通して形成され、優れた透気性を有している。従って、プロピレン系樹脂微孔フィルムB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と、リチウムイオンは、プロピレン系樹脂微孔フィルムBを円滑に且つ均一に通過することができるので、得られるリチウムイオン電池は優れた電池性能を発揮する。

30

【0071】

更に、プロピレン系樹脂微孔フィルムBは、その内部に、多数の微小孔部が互いに連結、連通することによって網目状に形成されているので、上述の優れた透気性を維持しており、リチウムイオンが円滑に且つ均一に透過し易く、デンドライトが生成しにくい。更に、優れた機械的強度も有しており、リチウムイオン電池の充放電によって、万一、負極端面にリチウムのデンドライトが生じたとしても、デンドライトがプロピレン系樹脂微孔フィルムBを突き破ることはなく、デンドライトショートを確実に防止し、電池容量の劣化などの問題を生じることを未然に防止することができる。

【0072】

プロピレン系樹脂微孔フィルムBの透気度は、小さいと、プロピレン系樹脂微孔フィルムBのリチウムイオンの透過性が低下して、プロピレン系樹脂微孔フィルムBを用いたリチウムイオン電池の電池性能が低下することがある。プロピレン系樹脂微孔フィルムBの透気度は、大きいと、プロピレン系樹脂微孔フィルムBのフィルム強度が低下する。従って、プロピレン系樹脂微孔フィルムBの透気度は、40～400 s/100 mLに限定され、100～380 s/100 mLが好ましく、100～250 s/100 mLがより好ましい。

40

【0073】

なお、プロピレン系樹脂微孔フィルムBの透気度は、JIS P8117に準拠して23℃、相対湿度65%にて測定された値をいう。

【0074】

50

プロピレン系樹脂微孔フィルムの表面開口率は、透気度を制御する主要な因子であり、微小孔部のサイズと単位面積当たりの微小孔部の数によって決まる。プロピレン系樹脂微孔フィルムの透気度を高くするためには微小孔部のサイズを大きくするか又は微小孔部の数を増やせばよいが、後者の制御は前者ほど容易でなく、従来の微孔フィルムにおいては透気度の高いフィルムほど微孔のサイズが大きくなる傾向にあった。その結果、従来の微孔フィルムは、局所リチウムイオン移動による抵抗値の上昇やデンドライトの発生、フィルム強度の低下といった課題を抱えるものであった。そこで、本発明のプロピレン系樹脂微孔フィルムでは、微小孔部のサイズを低抵抗が確保でき、デンドライトの生じにくい水準に維持しつつ、プロピレン系樹脂微孔フィルムの単位面積当たりの微小孔部の数を増やすことにより上記所定の透気度を有するプロピレン系樹脂微孔フィルムを得ることに成功したものである。プロピレン系樹脂微孔フィルムの表面開口率は25～55%に限定され、25～35%が好ましい。

10

【0075】

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9.6 μm ×横12.8 μm 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。

【0076】

次いで、測定部分内に形成された各微小孔部を、長辺と短辺の何れか一方が延伸方向に平行となる長方形で囲む。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 (μm^2)を算出する。この微小孔部の総開口面積 S (μm^2)を122.88 μm^2 (9.6 μm ×12.8 μm)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、微小孔部のうち、測定部分内に存在している部分のみを測定対象とする。

20

【0077】

プロピレン系樹脂微孔フィルムBにおける微小孔部の開口端の最大長径は、大きいと、局所的なリ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する虞れがあり、又、プロピレン系樹脂微孔フィルムBの機械的強度が低下する虞れがある。従って、プロピレン系樹脂微孔フィルムBにおける微小孔部の開口端の最大長径は、1 μm 以下が好ましく、100 nm～900 nmがより好ましく、500 nm～900 nmが特に好ましい。

30

【0078】

プロピレン系樹脂微孔フィルムBにおける微小孔部の開口端の平均長径は、大きいと、デンドライトショートが発生する虞れがあるので、500 nm以下が好ましく、10 nm～400 nmがより好ましく、200 nm～400 nmが特に好ましい。

【0079】

なお、プロピレン系樹脂微孔フィルムB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Bの表面をカーボンコーティングする。次に、プロピレン系樹脂微孔フィルムB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Bの表面において縦9.6 μm ×横12.8 μm の平面長方形の範囲とする。

40

【0080】

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については、測定対象から除外する。

50

【0081】

プロピレン系樹脂微孔フィルムBの孔密度は、上記透気度範囲を満たし且つ微小孔部の開口端の最大長径及び平均長径が上記範囲を満たすために自ずと下限値が制約されるものである。プロピレン系樹脂微孔フィルムBの孔密度は、小さいと、プロピレン系樹脂微孔フィルムBの物性（透気度、微小孔部の開口端の最大長径又は微小孔部の開口端の平均長径）を満足しなくなるので、15個/ μm^2 以上が好ましく、17～50個/ μm^2 がより好ましい。

【0082】

なお、プロピレン系樹脂微孔フィルムB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B表面の任意の部分において、縦9.6 μm ×横12.8 μm 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、この個数を122.88 μm^2 （9.6 μm ×12.8 μm ）で除すことによって孔密度を算出することができる。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は0.5個として数える。

【発明の効果】

【0083】

本発明の方法によれば、優れた透気性を有している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。このようなプロピレン系樹脂微孔フィルムによれば、例えば、リチウムイオン電池のセパレータに用いた場合にはリチウムイオンの通過を円滑で且つ均一なものとし、リチウムイオン電池は優れた電池性能を有していると共に、デンドライト

【0084】

特に、本発明の方法により得られるプロピレン系樹脂微孔フィルムをセパレータに用いることによって、高出力用途においても放電容量の急激な低下やデンドライトショートが発生が概ね防止された高性能な電池性能を有するリチウムイオン電池を構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図1】本発明の方法における延伸工程及びアニーリング工程に用いられる製造装置の一例を示した模式側面図である。

【発明を実施するための形態】

【0086】

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。

【実施例】

【0087】

[実施例1]

（押出工程）

表1～4に示した重量平均分子量、数平均分子量、融点及びDSCによって得られる融解熱量を有するホモポリプロピレンを押出機に供給して樹脂温度200℃にて溶融混練し、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て、表面温度が30℃となるまで冷却して厚みが30 μm 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10kg/時間、成膜速度は22m/分、ドロー比は83であった。

【0088】

（養生工程）

得られた長尺状のホモポリプロピレンフィルム100mを外径が96mmの円筒状の芯体にロール状に巻き取ることにより巻取りロールを得た。巻取りロールを、この巻取りロールを設置している場所の雰囲気温度が140℃である熱風炉中に24時間に亘って放置

して養生した。このとき、巻取り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。なお、表1～4に、熱風炉中の巻取り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。

【0089】

(第1延伸工程)

次に、図1に示した製造装置を用いて、ホモポリプロピレンフィルムAを巻取りロール11から連続的に巻き出し、ホモポリプロピレンフィルムAの表面温度を20℃とした上で、第1延伸ロール21及び第2延伸ロール22に順次掛け渡し、第2延伸ロール22の周速度を第1延伸ロール21の周速度よりも大きくなるように回転させることにより、ホモポリプロピレンフィルムAを140%/分の延伸速度にて総延伸倍率1.2倍に搬送方向にのみ一軸延伸した。なお、表1～4において、第1延伸工程におけるホモポリプロピレンフィルムの表面温度を「第1延伸温度」の欄に記載した。

10

【0090】

(第2延伸工程)

次に、第2延伸ロール22から送り出されたホモポリプロピレンフィルムAを、加熱炉31内に供給し、ホモポリプロピレンフィルムAの表面温度を120℃とした上で、7本の延伸ロール32のそれぞれに上下に且つ搬送方向に向かってジグザクに掛け渡し、延伸ロール32のそれぞれの周速度をホモポリプロピレンフィルムAの搬送方向に向かって順次大きくなるように回転させて、プロピレン系樹脂フィルムAの搬送方向において相互に隣接する2本の延伸ロール32、32間でホモポリプロピレンフィルムAの搬送方向にのみ一軸延伸させる延伸基礎工程を6回繰り返して行った。各延伸基礎工程における延伸倍率は、表1～4に示した通りに、互いに前後方向に連続する上記延伸基礎工程間において前方の延伸基礎工程の延伸倍率の方が後方の延伸基礎工程の延伸倍率よりも小さくなるように調整した。なお、第2延伸工程における、総延伸倍率は1.81倍、延伸速度は42%/分であった。表1～4において、第2延伸工程におけるホモポリプロピレンフィルムの表面温度を「第2延伸温度」の欄に記載した。

20

【0091】

(アニーリング工程)

そして、加熱炉31から送り出されたホモポリプロピレンフィルムAをアニーリング炉41内に供給し、このアニーリング炉41内でホモポリプロピレンフィルムAをガイドロール42、42のそれぞれに上下に且つ搬送方向に向かってジグザクに掛け渡して搬送させることにより、ホモポリプロピレンフィルムAをその表面温度が140℃となるように且つホモポリプロピレンフィルムAに張力が加わらないようにして10分間に亘ってアニールして、ホモポリプロピレン微孔フィルムBを得た。このようにして得られたホモポリプロピレン微孔フィルムBは、アニーリング炉41から送り出された後、巻取りロール33に連続的に巻き取った。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Aの収縮率は10%とした。

30

【0092】

[実施例2～9、比較例1、2]

第2延伸工程における延伸ロール数、延伸基礎工程数、各延伸基礎工程における延伸倍率、及び総延伸倍率を、それぞれ表1～4に示す通りに変更した以外は、実施例1と同様にしてホモポリプロピレン微孔フィルムBを得た。

40

【0093】

[比較例3]

図1に示した製造装置において、第2延伸装置を取り除き、第1延伸装置から送り出されたホモポリプロピレンフィルムをアニーリング装置に直接、供給して、第2延伸工程を行わなかったこと以外は実施例1と同様にしてホモポリプロピレン微孔フィルムの製造を試みた。しかしながら、第2延伸工程を行わなかったために、第1延伸工程においてホモポリプロピレンフィルムに形成された微小孔部がアニーリング工程において閉塞してしまい、ホモポリプロピレン微孔フィルムを得ることができなかった。

50

【0094】

実施例及び比較例において、アニーリング工程後のホモポリプロピレン微孔フィルムBの厚みを表1～4に示す。なお、比較例3で得られたフィルムの厚みを便宜上、ホモポリプロピレン微孔フィルムの厚みの欄に記載した。実施例及び比較例において、アニーリング工程後のホモポリプロピレン微孔フィルムBの透気度、表面開口率、微小孔部の開口端の最大長径及び平均長径、並びに孔密度を上述の要領で測定し、その結果を表1～4に示した。

【0095】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3
ホモポリプロピレン	重量平均分子量Mw	413000	413000	390000
	数平均分子量Mn	44300	44300	48800
	分子量分布(Mw/Mn)	9.3	9.3	8.0
	融点(°C)	163	163	165
	融解熱量(mJ/mg)	96	96	100
押出工程	溶融混練温度(°C)	200	200	200
	押出量(kg/時間)	10	10	10
	成膜速度(m/分)	22	22	22
	ドロワー比	83	83	83
	冷却温度(°C)	30	30	30
養生条件	養生温度(°C)	140	140	140
	養生時間(時間)	24	24	24
第1延伸工程	第1延伸温度(°C)	20	20	20
	総延伸倍率(倍)	1.2	1.2	1.2
	延伸速度(%/分)	140	140	140
第2延伸工程	第2延伸温度(°C)	120	120	120
	延伸ロール数(本)	7	3	7
	総延伸倍率(倍)	1.81	1.81	1.81
	延伸速度(%/分)	42	42	42
	延伸基礎工程1回目 延伸倍率(倍)	1.18	1.45	1.18
	延伸基礎工程2回目 延伸倍率(倍) (2回目延伸倍率/1回目延伸倍率)	1.13 (0.96)	1.25 (0.86)	1.13 (0.96)
	延伸基礎工程3回目 延伸倍率(倍) (3回目延伸倍率/2回目延伸倍率)	1.11 (0.98)	—	1.11 (0.98)
	延伸基礎工程4回目 延伸倍率(倍) (4回目延伸倍率/3回目延伸倍率)	1.08 (0.97)	—	1.08 (0.97)
	延伸基礎工程5回目 延伸倍率(倍) (5回目延伸倍率/4回目延伸倍率)	1.07 (0.99)	—	1.07 (0.99)
	延伸基礎工程6回目 延伸倍率(倍) (6回目延伸倍率/5回目延伸倍率)	1.06 (0.99)	—	1.06 (0.99)
アニーリング工程	アニーリング温度(°C)	140	140	140
	収縮率(%)	10	10	10
ホモポリプロピレン微孔フィルム	厚み(μm)	25	25	25
	透気度(s/100mL)	180	230	190
	表面開口率(%)	31	30	32
	最大長径(nm)	600	600	500
	平均長径(nm)	310	300	240
	孔密度(個/μm ²)	21	21	30

【0096】

【表 2】

		実施例4	実施例5	実施例6
ホモポリプロピレン	重量平均分子量Mw	480000	413000	413000
	数平均分子量Mn	42000	44300	44300
	分子量分布(Mw/Mn)	11.4	9.3	9.3
	融点(°C)	162	163	163
	融解熱量(mJ/mg)	95	96	96
押出工程	溶融混練温度(°C)	200	200	200
	押出量(kg/時間)	10	10	10
	成膜速度(m/分)	22	22	22
	ドロ－比	83	83	83
	冷却温度(°C)	30	30	30
養生条件	養生温度(°C)	140	140	140
	養生時間(時間)	24	24	24
第1延伸工程	第1延伸温度(°C)	20	100	20
	総延伸倍率(倍)	1.2	1.2	1.6
	延伸速度(%/分)	140	140	140
第2延伸工程	第2延伸温度(°C)	120	120	120
	延伸ロール数(本)	7	7	7
	総延伸倍率(倍)	1.81	1.81	1.81
	延伸速度(%/分)	42	42	42
	延伸基礎工程1回目 延伸倍率(倍)	1.18	1.18	1.18
	延伸基礎工程2回目 延伸倍率(倍) (2回目延伸倍率/1回目延伸倍率)	1.13 (0.96)	1.13 (0.96)	1.13 (0.96)
	延伸基礎工程3回目 延伸倍率(倍) (3回目延伸倍率/2回目延伸倍率)	1.11 (0.98)	1.11 (0.98)	1.11 (0.98)
	延伸基礎工程4回目 延伸倍率(倍) (4回目延伸倍率/3回目延伸倍率)	1.08 (0.97)	1.08 (0.97)	1.08 (0.97)
	延伸基礎工程5回目 延伸倍率(倍) (5回目延伸倍率/4回目延伸倍率)	1.07 (0.99)	1.07 (0.99)	1.07 (0.99)
	延伸基礎工程6回目 延伸倍率(倍) (6回目延伸倍率/5回目延伸倍率)	1.06 (0.99)	1.06 (0.99)	1.06 (0.99)
アニーリング工程	アニーリング温度(°C)	140	140	140
	収縮率(%)	10	10	10
ホモポリプロピレン微孔フィルム	厚み(μm)	25	23	23
	透気度(s/100mL)	200	170	250
	表面開口率(%)	33	32	30
	最大長径(nm)	510	650	250
	平均長径(nm)	240	320	160
	孔密度(個/μm ²)	20	16	38

【0097】

【表 3】

		実施例7	実施例8	実施例9
ホモポリプロピレン	重量平均分子量Mw	413000	413000	413000
	数平均分子量Mn	44300	44300	44300
	分子量分布(Mw/Mn)	9.3	9.3	9.3
	融点(°C)	163	163	163
	融解熱量(mJ/mg)	96	96	96
押出工程	溶融混練温度(°C)	200	200	200
	押出量(kg/時間)	10	10	10
	成膜速度(m/分)	22	22	22
	ドロ－比	83	83	83
	冷却温度(°C)	30	30	30
養生条件	養生温度(°C)	140	140	140
	養生時間(時間)	24	24	24
第1延伸工程	第1延伸温度(°C)	20	20	20
	総延伸倍率(倍)	1.2	1.2	1.2
	延伸速度(%/分)	140	140	140
第2延伸工程	第2延伸温度(°C)	120	120	120
	延伸ロール数(本)	7	7	7
	総延伸倍率(倍)	2.60	1.30	1.81
	延伸速度(%/分)	42	42	42
	延伸基礎工程1回目 延伸倍率(倍)	1.30	1.20	1.18
	延伸基礎工程2回目 延伸倍率(倍) (2回目延伸倍率/1回目延伸倍率)	1.25 (0.96)	1.05 (0.88)	1.13 (0.96)
	延伸基礎工程3回目 延伸倍率(倍) (3回目延伸倍率/2回目延伸倍率)	1.20 (0.96)	－	1.11 (0.98)
	延伸基礎工程4回目 延伸倍率(倍) (4回目延伸倍率/3回目延伸倍率)	1.15 (0.96)	－	1.08 (0.97)
	延伸基礎工程5回目 延伸倍率(倍) (5回目延伸倍率/4回目延伸倍率)	1.10 (0.96)	－	1.07 (0.99)
	延伸基礎工程6回目 延伸倍率(倍) (6回目延伸倍率/5回目延伸倍率)	1.05 (0.95)	－	1.06 (0.99)
アニーリング工程	アニーリング温度(°C)	140	140	153
	収縮率(%)	10	10	5
ホモポリプロピレン微孔フィルム	厚み(μm)	21	27	25
	透気度(s/100mL)	320	350	160
	表面開口率(%)	29	27	30
	最大長径(nm)	720	400	540
	平均長径(nm)	380	220	290
	孔密度(個/μm ²)	22	20	21

【表 4】

		比較例1	比較例2	比較例3
ホモポリプロピレン	重量平均分子量Mw	413000	413000	413000
	数平均分子量Mn	44300	44300	44300
	分子量分布(Mw/Mn)	9.3	9.3	9.3
	融点(°C)	163	163	163
	融解熱量(mJ/mg)	96	96	96
押出工程	溶融混練温度(°C)	200	200	200
	押出量(kg/時間)	10	10	10
	成膜速度(m/分)	22	22	22
	ドロー比	83	83	83
	冷却温度(°C)	30	30	30
養生条件	養生温度(°C)	140	140	140
	養生時間(時間)	24	24	24
第1延伸工程	第1延伸温度(°C)	20	20	20
	総延伸倍率(倍)	1.2	1.2	1.2
	延伸速度(%/分)	140	140	140
第2延伸工程	第2延伸温度(°C)	120	120	—
	延伸ロール数(本)	7	3	—
	総延伸倍率(倍)	1.82	1.82	—
	延伸速度(%/分)	42	42	—
	延伸基礎工程1回目 延伸倍率(倍)	1.01	1.10	—
	延伸基礎工程2回目 延伸倍率(倍) (2回目延伸倍率/1回目延伸倍率)	1.02 (1.01)	1.65 (1.50)	—
	延伸基礎工程3回目 延伸倍率(倍) (3回目延伸倍率/2回目延伸倍率)	1.03 (1.01)	—	—
	延伸基礎工程4回目 延伸倍率(倍) (4回目延伸倍率/3回目延伸倍率)	1.1 (1.07)	—	—
	延伸基礎工程5回目 延伸倍率(倍) (5回目延伸倍率/4回目延伸倍率)	1.2 (1.09)	—	—
	延伸基礎工程6回目 延伸倍率(倍) (6回目延伸倍率/5回目延伸倍率)	1.3 (1.08)	—	—
アニーリング工程	アニーリング温度(°C)	140	140	140
	収縮率(%)	10	10	10
ホモポリプロピレン微孔フィルム	厚み(μm)	24	23	29
	透気度(s/100mL)	290	450	—
	表面開口率(%)	24	17	—
	最大長径(nm)	550	450	—
	平均長径(nm)	240	220	—
	孔密度(個/μm ²)	22	18	—

【産業上の利用可能性】

【0099】

本発明の製造方法によれば、優れた透気性を有している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。得られたプロピレン系樹脂微孔フィルムをリチウムイオン電池のセパレータに用いた場合にはリチウムイオンの通過を円滑で且つ均一なものとする。得られたリチウムイオン電池は優れた電池性能を有している。リチウムイオン電池は、高出力用途においても放電容量の急激な低下やデンドライトショートが発生も概ね防

止できる。従って、本発明のプロピレン系樹脂微孔フィルムの製造方法で製造されたプロピレン系樹脂微孔フィルムは、長期間に亘って安定した電池性能を有するリチウムイオン電池を構成することができる。

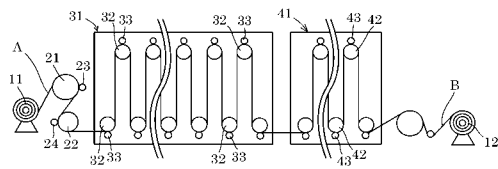
【符号の説明】

【0100】

- 11 巻取りロール
- 12 巻取りロール
- 21 第1延伸ロール
- 22 第2延伸ロール
- 23 ニップロール
- 24 ニップロール
- 31 加熱炉
- 32 延伸ロール
- 33 ニップロール
- 41 アニール炉
- 42 ガイドロール
- 43 ニップロール
- A プロピレン系樹脂フィルム
- B プロピレン系樹脂微孔フィルム

10

【図1】



フロントページの続き

審査官 前田 知也

- (56)参考文献 特開平03-205433 (JP, A)
特開2010-265414 (JP, A)
特開昭52-032976 (JP, A)
特開2008-094911 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J9/00-9/42