(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2012-131990
(P2012-131990A)
(43)公開日　平成24年7月12日(2012.7.12)

(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 11　ＯＬ　（全 17 頁）

(21)出願番号　特願2011-261450 (P2011-261450)
(22)出願日　平成23年11月30日 (2011.11.30)
(31)優先権主張番号　特願2010-269055 (P2010-269055)
(32)優先日　平成22年12月2日 (2010.12.2)
(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 AA08 AA13 AA13B AA16 AA17 AA24 AC17 AC20 AC26 AC32 AC36 CA02 CA03 CC02Y DA08 DA10 DA49

(54)【発明の名称】蓄電デバイス用セパレータ

(57)【要約】
【課題】低温での安全性に優れたポリオレフィン系多孔フィルムを提供する。
【解決手段】ポリオレフィン系樹脂と熱可塑性エラストマーと粒子とを含み、次の式で算出される伸度保持率が７０％以上であるポリオレフィン系多孔フィルムを特徴とする。
　伸度保持率（％）＝｛－３０℃における突き刺し伸度（ｍｍ）／２５℃における突き刺し伸度（ｍｍ）｝×１００
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリオレフィン系樹脂と熱可塑性エラストマーと粒子とを含み、次の式で算出される伸度保持率が７０％以上であるポリオレフィン系多孔フィルム。
伸度保持率（％）＝｛－３０℃における突き刺し伸度（ｍｍ）／２５℃における突き刺し伸度（ｍｍ）｝×１００
【請求項２】
２５℃での突き刺し伸度が２．５ｍｍ以上である、請求項１に記載のポリオレフィン系多孔フィルム。
【請求項３】
ポリオレフィン系樹脂１００質量部に対して粒子を０．１～１０質量部含む、請求項１または２に記載のポリオレフィン系多孔フィルム。
【請求項４】
粒子の平均粒子径が５０～５００ｎｍである、請求項１～３のいずれかに記載のポリオレフィン系多孔フィルム。
【請求項５】
粒子がシリカである、請求項１～４のいずれかに記載のポリオレフィン系多孔フィルム。
【請求項６】
熱可塑性エラストマーがスチレン系エラストマーまたはジエン系エラストマーである、請求項１～５のいずれかに記載のポリオレフィン系多孔フィルム。
【請求項７】
透気抵抗が５０～５００秒／１００ｍｌである、請求項１～６のいずれかに記載のポリオレフィン系多孔フィルム
【請求項８】
空孔率が４５～９０％である、請求項１～７のいずれかに記載のポリオレフィン系多孔フィルム。
【請求項９】
ポリオレフィン系多孔フィルムがポリプロピレン樹脂を８５質量％以上含んでいる、請求項１～８のいずれかに記載のポリオレフィン系多孔フィルム。
【請求項１０】
ポリプロピレン樹脂のβ晶形成能が４０～９０％である、請求項９に記載のポリオレフィン系多孔フィルム。
【請求項１１】
請求項１～１０のいずれかに記載のポリオレフィン系多孔フィルムを用いてなる蓄電デバイス用セパレータ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、低温での安全性に優れる蓄電デバイス用セパレータに関する。特に、低温での突き刺し特性を向上させると共に、ポリオレフィン系多孔フィルムの優れた電気性能を併せ持ちリチウムイオン二次電池に好適に用いることができる高安全な蓄電デバイス用セパレータに関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリオレフィン系多孔フィルムは、電気絶縁性やイオン透過性に加えて、力学特性にも優れることから、特に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。
【０００３】
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には多くの項目があるが、主に電池の高容量化、高出力化、および安全性に適した膜物性が求められている。その中でも、近年、電池の使用温度が低温となった場合の安全性や電池性能の維持が求められて

いる。従来の技術では、常温での機械特性（例えば突き刺し特性や引張強伸度）を改善する手法が検討されているが（例えば、特許文献１～３）、これらの手法では常温での特性は改善できても低温における物性は改良されないといった問題があった。

【０００４】

また、一般的なフィルムの低温における機械特性の改善方法として、樹脂の組成にエラストマー成分を添加する手法が報告されているが（特許文献４）、微多孔フィルムに応用した際にその孔形成が十分になされないといった問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２００８－５２１９６４号公報

【特許文献２】特開２００３－２０３５７号公報

【特許文献３】特開２００７－１１２８５５号公報

【特許文献４】特開２０００－１２９０５１号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

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、本発明の目的は、低温における突き刺し試験における伸度の低下を抑制し、低温における優れた電池性能と安全性を持った蓄電デバイス用セパレータ用として好適なオレフィン系多孔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】

【０００７】

上記目的を達成するための本発明は、以下の特徴を有する。

【０００８】

ポリオレフィン系樹脂と熱可塑性エラストマーと粒子とを含み、次の式で算出される伸度保持率が７０％以上であるポリオレフィン系多孔フィルム。

【０００９】

伸度保持率（％）＝｛－３０℃における突き刺し伸度（ｍｍ）／２５℃における突き刺し伸度（ｍｍ）｝×１００

【発明の効果】

【００１０】

本発明のポリオレフィン系多孔フィルムは、低温における突き刺し伸度が良好であり、セパレータとして用いた際に優れた特性を示す多孔フィルムとして提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

本発明のポリオレフィン系多孔フィルムは、フィルムの両表面を貫通し、透気性を有する微細な貫通孔を多数有している。フィルム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。

【００１２】

ポリオレフィン系多孔フィルムを構成するポリオレフィンとしては、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリブテン－１、ポリ４－メチルペンテン－１などの単一ポリオレフィン樹脂や、これら樹脂の混合物、さらには、単量体同士をランダム共重合やブロック共重合した樹脂を用いることができる。

【００１３】

ポリオレフィン系多孔フィルムは、耐熱性の観点で融点が１５５～１８０℃であることが好ましい。融点が１５５℃未満であると、後述する粒子含有層をポリオレフィン系多孔フィルム上に積層する際に多孔フィルムが寸法変化してしまう場合がある。一方、ポリオレフィン系多孔フィルムの融点を１８０℃を超える温度にするためには、ポリオレフィン

樹脂以外の耐熱性樹脂を多量に添加する必要があり、その場合、セパレータとしての基本特性であるイオン電導性が著しく低下してしまう場合ある。なお、ポリオレフィン系多孔フィルムの融点は、単一の融点を示す場合はもちろんその融点をいうが、例えばポリオレフィン系多孔フィルムがポリオレフィンの混合物から構成されるなど、複数の融点を有している場合は、そのうち最も高温側に現れる融点をポリオレフィン系多孔フィルムの融点とする。ポリオレフィン系多孔フィルムの融点は、より好ましくは耐熱性の観点から１６０～１８０℃、さらに好ましくは１６５～１８０℃である。また、上記したように、ポリオレフィン系多孔フィルムが複数の融点を示す場合は、それら全てが上記範囲内にあることが好ましい。

【００１４】

ポリオレフィン系多孔フィルムは、優れた電池特性を実現するために、ポリプロピレン樹脂からなることが好ましく、特にβ晶法と呼ばれる多孔化法を用いて製造された多孔フィルムであることが好ましい。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中にβ晶を多量に生成させることが重要となるが、そのためには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晶を選択的に生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。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晶核剤の含有量としては、ポリプロピレン樹脂全体を１００質量部とした場合、０．０５～０．５質量部であることが好ましく、０．１～０．３質量部であればより好ましい。

【００１５】

ポリオレフィン系多孔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。

【００１６】

ポリオレフィン系多孔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。また、上記のポリプロピレン樹脂は０．５～５質量％の範囲で高溶融張力ポリプロピレン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。

【００１７】

本発明において、ポリオレフィン系多孔フィルムを構成するポリプロピレン樹脂の濃度は８５質量％以上であることが好ましく、より好ましくは９０質量％以上である。ポリプロピレン樹脂濃度が８５質量％を下回ると、延伸時の空隙形成効率を損なう場合がある。

【００１８】

ポリオレフィン系多孔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性が向上することから、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。

【００１９】

本発明において、フィルム原料とはポリオレフィン系多孔フィルムを製造する際に使用する原料のことをいう。具体的には上述したポリオレフィン樹脂や核剤、添加剤等を配合したものである。

【００２０】

本発明のポリオレフィン系多孔フィルムは次の式で算出される伸度保持率が７０％以上である。好ましくは７０％以上１００％以下である。

【００２１】

伸度保持率（％）＝｛－３０℃における突き刺し伸度（mm）／２５℃における突き刺し伸度（mm）｝×１００

上記式および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。上記の伸度保持率が７０％未満ではポリオレフィン系多孔フィルムをセパレータとして用いた場合、低温での電池性能が低下したり、衝撃や摩擦によりセパレータが破損する場合がある。また、伸度保持率は大きいほどポリオレフィン系多孔フィルムをセパレータとして用いた場合の安全性が向上するため好ましい。なお、低温での物性変化が少ないことが好ましいことから、伸度保持率は７０％以上１００％以下であることが好ましい。伸度保持率はより好ましくは７５%以上１００％以下、さらに好ましくは８０％以上１００％以下、さらに好ましくは８５％以上１００％以下、より好ましくは９０％以上１００％以下である。

【００２２】

本発明のポリオレフィン系多孔フィルムは２５℃における突き刺し伸度が２．５ｍｍ以上であることが好ましく、２．５ｍｍ以上１０ｍｍ以下であることがより好ましく、３．０ｍｍ以上１０ｍｍ以下であることがさらに好ましい。２．５ｍｍよりも小さい場合、セパレータとして用いた場合に衝撃や摩擦によりセパレータが破損する場合がある。なお、１０ｍｍより大きい場合、ポリオレフィン系多孔フィルムをセパレータとして使用した際に外力により変形しやすくなる場合がある。

【００２３】

本発明において２５℃での突き刺し伸度を２．５ｍｍ以上にするためには、ポリオレフィン系多孔フィルムを構成するポリプロピレン樹脂に、エチレン・α－オレフィン共重合体の有無に関わらず、これとは異なる熱可塑性エラストマーを含有させることが好ましい。当該熱可塑性エラストマーとしてはスチレン系エラストマーやジエン系エラストマーが好ましい。スチレン系エラストマーとしては、スチレン－ブタジエン－スチレン型、スチレン－イソプレン－スチレン型、スチレン－エチレン・ブチレン－スチレン型、スチレン－エチレン・プロピレン－スチレン型、及びポリスチレンとビニル－ポリイソプレンの結合型などのポリスチレンブロックとゴム中間ブロックを持つブロック共重合体であるスチレン系熱可塑性エラストマー、スチレン－ブタジエンゴム、水添スチレン－ブタジエンゴム及びスチレン－エチレン・ブチレン－オレフィン結晶ブロックコポリマー並びにこれらの任意の混合ゴムなどを挙げることができるがこれに限定されるものではない。ジエン系エラストマーとしては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、１，３－ペンタジエン等が挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【００２４】

本発明において、ポリオレフィン系多孔フィルム中に含有される熱可塑性エラストマーの含有量はフィルムを構成するポリプロピレン樹脂１００質量部に対して０．１～１０質

量部であることが好ましく、０．５～７質量部であることがより好ましく、さらに好ましくは２～６質量部である。１０質量部を超えて熱可塑性エラストマーを添加すると、フィルムの孔形成を阻害する場合がある。また、０．１質量部未満であると、低温での突き刺し特性が悪化する場合がある。

【００２５】

本発明において、伸度保持率を７０％以上にするためには、熱可塑性エラストマーは粒子を核として分散させることが有効である。粒子を核として熱可塑性エラストマーが分散し分散体（ドメイン）を形成することで、粒子の脱落を抑制しながらポリオレフィン系多孔フィルム中により強固なネットワーク構造が作られるため、低温時の突き刺し特性を向上することができる。ドメインの構造としては熱可塑性エラストマーのみで形成される構造、またはフィルム中にエチレン・α－オレフィン共重合体を含む場合にはエチレン・α－オレフィン共重合体が熱可塑性エラストマーにより形成されるドメインと共存する構造の何れでもよい。

【００２６】

本発明において、熱可塑性エラストマーのドメインの構造は、ポリオレフィン系多孔フィルムの断面を電子顕微鏡で観察することで確認できる。

【００２７】

本発明において、用いる粒子は有機粒子または無機粒子の何れでも好適に用いることできる。無機粒子としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックスや窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレー、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス、ガラス繊維等のセラミックスなど、有機粒子としては高分子化合物を架橋剤により架橋したもので、例えば、ポリメトキシシラン系化合物の架橋粒子、ポリスチレン系化合物の架橋粒子、アクリル系化合物の架橋粒子、ポリウレタン系化合物の架橋粒子、ポリエステル系化合物の架橋粒子、フッ化物系化合物の架橋粒子等が挙げられるが、電気化学的な安定性の観点から、酸化物系セラミックスを用いることが好ましい。本発明においてはこれら粒子を単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。もちろん、無機系材料と有機系材料とが複合した粒子であっても構わない。

【００２８】

さらに、リチウムイオン電池内での安定性の観点から、粒子の含水量は１質量％以下であることが好ましい。より好ましくは、含水量が０．５質量％以下であることが好ましい。本発明において含水量とは粒子表面および粒子の細孔に含まれる水分量のことをさす。含水量はＪＩＳ　Ｋ５１０１（２００４）に従い測定することができる。

【００２９】

本発明において、含水量が１質量％以下の粒子としては、内部に細孔を持たないような緻密な構造を有する粒子が好ましい。例えば、アルミナ、乾式法で製造されたシリカ、乾式法で製造されたジルコニアなどの酸化物系セラミックスや窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウムケイ砂等のセラミックス、ガラス繊維等のセラミックスなどが挙げられるが、電気化学的な安定性の観点から、アルミナ、乾式法で製造されたシリカ、乾式法で製造されたジルコニアを用いることが好ましく、これらを単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。

【００３０】

本発明において、用いる粒子の平均粒子径（面積円相当径の平均値）は、５０～５００ｎｍの範囲が好ましい。平均粒子径が５００ｎｍを超えるとフィルムの孔形成を阻害する場合がある。また５０ｎｍを下回ると樹脂中の粒子の凝集による欠点が増加する。より好ましくは１００～４００ｎｍである。

【００３１】
本発明において、ポリオレフィン系多孔フィルム中に含有される粒子の含有量はポリプロピレン樹脂１００質量部に対して０．１～１０質量部が好ましく、より好ましくは０．１～８質量部であり、さらに好ましくは０．１～６質量部である。含有量が０．１質量部未満であると、熱可塑性エラストマーの核となる粒子が不足し、低温での機械強度が低下する場合がある。また、１０質量部を超えて添加すると、フィルムとした際にフィルムがもろくなったり、粒子が脱落しやすくなったり、熱可塑性エラストマーのドメイン中の核の占める体積割合が大きくなりすぎてドメインの径が大きくなるため、ポリオレフィン系多孔フィルムの貫通孔の形成を阻害するため透気性が悪化する場合がある。
【００３２】
本発明において、粒子は表面処理されたものを用いることもできる。処理の種類としてはシランカップリング剤や飽和および不飽和脂肪酸によるものが挙げられるが、耐熱性の観点からシランカップリング剤が好適に用いられる。
【００３３】
シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメチルジエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、ビス－（３－〔トリエトキシシリル〕－プロピル）－テトラサルファン（ＴＥＳＰＴ）、ビス－（３－〔トリエトキシシリル〕－プロピル）－ジサルファンなどを挙げることができる。特に耐熱性の観点から沸点が１５０℃以上であるシランカップリング剤が好ましい。
【００３４】
本発明において、ポリオレフィン系多孔フィルム中に熱可塑性エラストマーを、粒子を核として分散させる方法としては、粒子と熱可塑性エラストマーとをあらかじめ混練した後に、ポリオレフィン系樹脂で任意の濃度で希釈したマスターバッチを作製し、フィルム製造時に添加する方法があげられるが、これに限定されるものではない。
【００３５】
マスターバッチの作成方法としては、ベントを有する押出機に原料となる熱可塑性エラストマーと粒子とを供給し、ベントから真空吸引による脱気を行いながら溶融混練し、熱可塑性エラストマー中に粒子を分散させる方法が利用できる。押出機から吐出されたガット状の粒子含有熱可塑性エラストマーを常法により水浴中などで冷却後、切断してペレット（以下エラストマーペレットと称することがある）を得ることができる。ついで、ベントを有する押出機に原料となるエラストマーペレットとポリオレフィン系樹脂とを供給し、ベントから真空吸引による脱気を行いながら溶融混練し、ポリオレフィン系樹脂中に粒子を含有した熱可塑性エラストマーを分散させる。押出機から吐出されたガット状の該ポリマーは、常法により水浴中などで冷却後、切断してポリオレフィン系樹脂に熱可塑性エラストマーが粒子を核として分散したマスターバッチとなる。さらに、押出機と口金の間に濾過装置を設け、該混練ポリマー中の粗粒を除去することも好ましい方法である。
【００３６】
本発明において、熱可塑性エラストマーとポリオレフィン系樹脂との相溶性を向上させ

るためにマスターバッチ製造時に変性ポリプロピレン樹脂を添加することが好ましい。変性ポリプロピレン樹脂としては、カルボン酸基を１以上有する不飽和化合物、無水カルボン酸基を１以上有する不飽和化合物及びそれらの誘導体を、グラフト共重合又はラジカル共重合によって、プロピレン単独重合体、プロピレンとα－オレフィンとの共重合体又はこれらの混合物である、いわゆるポリプロピレン系樹脂に導入することによって得られるものである。

【００３７】

本発明のポリオレフィン系多孔フィルムの透気抵抗は用途にもよるが、好ましくは５０～５００秒／１００ｍｌ、より好ましくは６５～４５０秒／１００ｍｌ、さらに好ましくは８０～４００秒／１００ｍｌである。透気抵抗が５０秒／１００ｍｌ未満ではフィルム強度が低く、セパレータとして用いた際に容易にピンホールが発生し、短絡の原因となる場合や、電池内部に収納するために捲回した際に破れてしまうなど取扱性に劣る場合がある。また５００秒／１００ｍｌを超える透気抵抗ではイオン電導性に劣ってしまう。

【００３８】

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とエチレン・α－オレフィン共重合体とを特定比率で混合した樹脂を用いることで達成しやすくなり、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。

【００３９】

ポリオレフィン系多孔フィルムはβ晶法により多孔化することが好ましいため、フィルムを構成する（含まれる）ポリプロピレン樹脂のβ晶形成能が４０～９０％であることが好ましい。

【００４０】

ここで、β晶形成能とは以下の条件で測定される、一定条件下におけるポリプロピレン樹脂中のβ晶の存在比率を示しており、β晶をどれだけ形成する能力があるのかを示す値である。β晶形成能の測定は、ポリプロピレン樹脂あるいはポリプロピレンフィルム５ｍｇを、示差走査熱量計を用いて窒素雰囲気下で室温から２４０℃まで１０℃／分で昇温（ファーストラン）し、１０分間保持した後、３０℃まで１０℃／分で冷却する。５分保持後、再度１０℃／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、それぞれ融解熱量を求め、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。

【００４１】

β晶形成能（％）＝〔ΔＨβ／（ΔＨα＋ΔＨβ〕×１００

β晶形成能が４０％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。また、β晶形成能が９０％を超える場合は、粗大孔が形成され、蓄電デバイス用セパレータとしての機能を有さなくなる場合がある。β晶形成能を４０～９０％の範囲内にするためには、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、かつ、上述のβ晶核剤を添加することが好ましい。β晶形成能としては４５～８０％であればより好ましい。

【００４２】

また、上記β晶法以外にポリオレフィン系多孔フィルムを製造する方法としては、ポリプロピレンをマトリックス樹脂として、シート化する際、抽出する被抽出物を添加、混合し、被抽出物の良溶媒を使用して添加物のみを抽出することで、マトリックス樹脂中に空隙を形成する抽出法と呼ばれる方法や、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フィルム中のラメラ構造を制御し、これを一軸延伸することでラメラ界面での開裂を発生させ、空隙を形成するラメラ延伸法と呼ばれる方法などがあり、いずれも用いることができる。

【００４３】
本発明において用いるポリオレフィン系多孔フィルムは空孔率が４５～９０％であることが好ましく、より好ましくは５０～８０％である。４５％未満ではポリオレフィン系多孔フィルムをセパレータとして用いた際の電池性能が不十分となる場合がある。９０％を超えるとセパレータ特性、および強度の観点から不十分となる場合がある。
【００４４】
フィルムの空孔率をかかる好ましい範囲に制御する方法としては、後述する特定の二軸延伸条件を採用することで達成することができる。
【００４５】
本発明のポリオレフィン系多孔フィルムは少なくとも一軸方向に延伸されていることが好ましい。未延伸のフィルムを用いた場合、フィルムの空孔率や機械強度が不十分となる場合がある。ポリオレフィン系多孔フィルムを少なくとも一軸方向に延伸する方法としては、加熱後、テンター法、ロール法、インフレーション法、又はこれらの組合せにより所定の倍率で延伸するのが好ましい。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよい。二軸延伸の場合、同時二軸延伸、逐次延伸及び多段延伸（例えば同時二軸延伸及び逐次延伸の組合せ）のいずれでもよいが、逐次二軸延伸が好ましい。
【００４６】
また、本発明のポリオレフィン系多孔フィルムは、組成の異なる、もしくは同一組成からなる複数の層を積層してなる積層フィルムであってもよい。積層フィルムとすると、フィルム表面特性とフィルム全体の特性を好ましい範囲に個別に制御できる場合があるので、好ましい。その場合、Ａ｜Ｂ｜Ａ型の３層積層とすることが好ましいが、Ａ｜Ｂ型の２層積層としても、また、４層以上の多層積層としても問題ない。なお、積層厚み比は、本発明の効果を損なわない範囲において特に制限されない。
【００４７】
以下に本発明のポリオレフィン系多孔フィルムの製造方法を具体的に説明する。なお、本発明のポリオレフィン系多孔フィルムの製造方法はこれに限定されるものではないが、β晶法によるポリプロピレン多孔フィルムを例として説明する。
【００４８】
ポリプロピレン樹脂として、ＭＦＲ８ｇ／１０分の市販のホモポリプロピレン樹脂９４質量部、同じく市販のＭＦＲ２．５ｇ／１０分高溶融張力ポリプロピレン樹脂１質量部、さら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５質量部に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０．２質量部を混合し、二軸押出機を使用して予め所定の割合で混合したポリプロピレン樹脂原料を準備する。この際、溶融温度は２７０～３００℃とすることが好ましい。
【００４９】
また、市販の熱可塑性エラストマー７９．８質量％、市販の有機または／および無機粒子２０質量％、市販の酸化防止剤０．２質量％を混合し、溶融温度１７０～２００℃で二軸押出機を使用して混練し、エラストマーペレットを作製した。このエラストマーペレットを４０質量％、ＭＦＲ８ｇ／１０分の市販のホモポリプロピレン樹脂５９．８質量％、市販の酸化防止剤０．２質量％を混合し、溶融温度１７０～２００℃で二軸押出機を使用して混練し、熱可塑性エラストマーのマスターバッチを作製する。
【００５０】
次に、上記のポリプロピレン樹脂原料１００質量部に対して、粒子０．１～１０質量部、エラストマーが０．１～１０質量部になるようにマスターバッチを計量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。この際、キャストドラムは表面温度が１０５～１３０℃であることが、キャストフィルムのβ晶分率を高く制御する観点から好ましい。また、特にシートの端部の成形が後の延伸性に影響するので、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。なお、シート全体のドラム上への密着状態から必

要に応じて全面にエアナイフを用いて空気を吹き付ける方法や、静電印加法を用いてキャストドラムにポリマーを密着させてもよい。

【００５１】

次に得られた未延伸シートを二軸配向させ、フィルム中に空孔を形成する。二軸配向させる方法としては、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。

【００５２】

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する温度に制御する。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９０～１３５℃、さらに好ましくは１００～１３０℃の温度を採用することが好ましい。延伸倍率としては３～６倍、より好ましくは４～５．５倍である。次に、いったん冷却後、ス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。そして、好ましくは１４０～１５５℃に加熱して幅方向に５～１２倍、より好ましくは６～１０倍延伸を行う。なお、このときの横延伸速度としては３００～５，０００％／分で行うことが好ましく、５００～３，０００％／分であればより好ましい。ついで、そのままステンター内で熱固定を行うが、その温度は横延伸温度以上１６８℃以下が好ましい。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３～２０％とすることが、熱寸法安定性の観点から好ましい。

【００５３】

本発明のポリオレフィン系多孔フィルムは優れた透気性と低温における突き刺し特性を有していることから、蓄電デバイスのセパレータとして好適に使用することができる。

【００５４】

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。本発明のセパレータとして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。

【００５５】

また、本発明のポリオレフィン系多孔フィルムは、蓄電デバイスのセパレータの他、優れた通気性、透湿性に加えて、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】

【００５６】

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。

【００５７】

（１）粒子の平均粒子径

粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡ＳＥＭを用い、無作為に抽出した粒子を観察倍率２０，０００倍の写真を撮影する。

【００５８】

平均粒子径（Ｄ）は、上記写真から１００個の粒子の面積円相当径（Ｄｉ）を求め、下記式より求める。ここで面積円相当径（Ｄｉ）は個々の外接円の直径である。

【００５９】

【数１】

$$\text{平均粒径（D）}=\sum_{i=1}^{100}\mathrm{Di}/100$$

【００６０】

（２）透気抵抗

ポリオレフィン系多孔フィルムから１辺の長さ１００ｍｍの正方形を切取り試料とし、ＪＩＳ　Ｐ　８１１７（２００９）のＢ形のガーレー試験機を用いて、２３℃、相対湿度６５％にて、１００ｍｌの空気の透過時間の測定を３回行った。透過時間の平均値をポリオレフィン系多孔フィルムの透気抵抗とした。

【００６１】

（３）空孔率

ポリオレフィン系多孔フィルムを３０ｍｍ×４０ｍｍ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℃、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ρとした。

【００６２】

次に、測定したフィルムを２８０℃、５ＭＰａで熱プレスを行い、その後、２５℃の水で急冷して、空孔を完全に消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。

【００６３】

空孔率（％）　＝　〔（　ｄ　－　ρ　）　／　ｄ　〕　×　１００

（４）β晶形成能

ポリオレフィン系多孔フィルムを構成する樹脂またはポリオレフィン系多孔フィルムそのもの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。まず、窒素雰囲気下で室温から２８０℃まで１０℃／分で昇温（ファーストラン）し、１０分間保持した後、３０℃まで１０℃／分で冷却する。５分保持後、再度１０℃／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。

【００６４】

β晶形成能（％）　＝　〔ΔＨβ　／　（ΔＨα　＋　ΔＨβ）〕　×　１００

（５）突き刺し伸度および伸度保持率

万能試験機（島津製作所製オートグラフAG-IS）を用いてＪＩＳ　Ｚ１７０７（１９９７）に準じて２５℃と－３０℃で測定を行い、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読み取り、その温度での突き刺し伸度とした。－３０℃の測定では恒温槽（島津製作所製ＴＣＲ２Ｌ）を用いた。上記測定より得られた突き刺し伸度を下記式に代入し、伸度保持率を算出した。

【００６５】

伸度保持率（％）＝｛－３０℃における突き刺し伸度（ｍｍ）／２５℃における突き刺し伸度（ｍｍ）｝×１００

（６）低温での安全性評価

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１５．９ｍｍ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１６．２ｍｍの円形に打ち抜き、次に、ポリオレフィン系多孔フィルム

を直径２４ｍｍ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１１μｍ、Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ製アルミニウム粒子）1ｍｇ、ポリオレフィン系多孔フィルム、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１０ｋｇｆ）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。

【００６６】

作製した各二次電池について、２５℃の雰囲気下、充電を１．６ｍＡで４．２Ｖまで３．５時間、２５℃の雰囲気下で、１週間放置した後、１．６ｍＡで２．７Ｖまで放電を行い、放電容量を測定した。

【００６７】

また、２５℃の雰囲気下、１．６ｍＡで４．２Ｖまで３．５時間充電を行い、－３０℃の雰囲気下で、１週間放置した後、常温で3時間放置した後、１．６ｍＡで２．７Ｖまで放電を行い、放電容量を測定した。

【００６８】

［（－３０℃放置後放電容量）／（２５℃放置後放電容量）］×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５０個測定し、その平均値で評価した。

【００６９】

○：８５％以上

△：８０％以上８５％未満

×：８０％未満または１個以上が２０％未満

（７）熱可塑性エラストマーのドメインの構造

ポリオレフィン系多孔フィルムを、フィルム長手方向の断面がみえるようにウルトラミクロトーム（ライカ社製、ＲＭ２２６５）を用いて、－１００℃にて超薄切片を作製した。上記サンプルをRuO_4にて染色し、透過型電子顕微鏡（日立（株）製、Ｈ７１００ＦＡ）を用いて１０，０００倍で観察した。観察画像中、無作為に抽出した熱可塑性エラストマーのドメイン１００個の構造を確認した。

【００７０】

（実施例１）

ポリオレフィン系多孔フィルムの主原料樹脂として、住友化学（株）製ホモポリプロピレンＦＬＸ８０Ｅ４を９４．５５質量％、エチレン－オクテン－１共重合体であるダウ・ケミカル製　Ｅｎｇａｇｅ８４１１（メルトインデックス：１８ｇ／１０分）を５質量％に加えて、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、以下、単にβ晶核剤と表記）を０．２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０．１５、０．１質量％を、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樹脂原料とした。

【００７１】

エラストマーペレットの原料としてスチレン・ブタジエンブロック共重合体である旭化成ケミカルズ製、タフテック（登録商標）Ｈ１０５２を８０質量％、粒子として電気化学工業製シリカ粒子ＳＦＰ－２０（平均粒子径２００ｎｍ）２０質量％を、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、１９０℃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エラストマーペレット（あ）とした。

【００７２】

また、マスターバッチを作製するために、住友化学（株）製ホモポリプロピレンＦＬＸ

８０Ｅ４を５９．８質量％、エラストマーペレット（あ）を４０質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を、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、１９０℃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マスターバッチ（ａ）とした。

【００７３】

ポリプロピレン樹脂原料９３．５５質量％とマスターバッチ（ａ）６．２５質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を混合し、フィルム原料を調製した。このフィルム原料を単軸押出機に供給して２２０℃で溶融押出を行い、２５μｍ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、１２０℃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４．５倍延伸を行った。一旦冷却後、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、１４５℃で６倍に延伸した。そのまま、幅方向に５％のリラックスを掛けながら１５５℃で６秒間の熱処理を行い、厚み２３μｍのポリオレフィン系多孔フィルム１を得た。

【００７４】

ポリオレフィン系多孔フィルム１の熱可塑性エラストマーのドメインの構造を評価したところ、半数以上のドメインがドメイン中に粒子を含む構造であった。

【００７５】

（実施例２）

実施例１と同様の手法を用いてポリプロピレン樹脂原料およびマスターバッチ（ａ）を作製し、ポリプロピレン樹脂原料８７．３質量％とマスターバッチ（ａ）１２．５質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を混合し、フィルム原料を調製した。

【００７６】

このフィルム原料を実施例１と同様の手法を用いて製膜し、厚み２３μｍのポリオレフィン系多孔フィルム２を得た。

【００７７】

ポリオレフィン系多孔フィルム２の熱可塑性エラストマーのドメインの構造を評価したところ、半数以上のドメインがドメイン中に粒子を含む構造であった。

【００７８】

（実施例３）

実施例１と同様の手法を用いてポリプロピレン樹脂原料およびマスターバッチ（ａ）を作製し、ポリプロピレン樹脂原料７４．８質量％とマスターバッチ（ａ）２５質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を混合し、フィルム原料を調製した。

【００７９】

このフィルム原料を実施例１と同様の手法を用いて製膜し、厚み２３μｍのポリオレフィン系多孔フィルム３を得た。

【００８０】

ポリオレフィン系多孔フィルム３の熱可塑性エラストマーのドメインの構造を評価したところ、半数以上のドメインがドメイン中に粒子を含む構造であった。

【００８１】

（実施例４）

実施例１と同様の手法を用いてポリプロピレン樹脂原料を作製した。エラストマーペレットの原料としてスチレン・ブタジエンブロック共重合体である旭化成ケミカルズ製、タフテック（登録商標）Ｈ１０５２を６７質量％、粒子として電気化学工業製シリカ粒子ＳＦＰ－２０（平均粒子径２００ｎｍ）３３質量％を、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、１９０℃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エラストマーペレット（い）とした。

【００８２】

また、マスターバッチを作製するために、住友化学（株）製ホモポリプロピレンＦＬＸ８０Ｅ４を５９．８質量％、エラストマーペレット（い）を４０質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を、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、１９０℃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マスターバッチ（ｂ）とした。

【００８３】

ポリプロピレン樹脂原料８５質量％とマスターバッチ（ｂ）１４．８質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を混合し、フィルム原料を調製した。このフィルム原料を実施例１と同様の手法を用いて製膜し、厚み２３μｍのポリオレフィン系多孔フィルム４を得た。

【００８４】

ポリオレフィン系多孔フィルム４の熱可塑性エラストマーのドメインの構造を評価したところ、半数以上のドメインがドメイン中に粒子を含む構造であった。

【００８５】

（実施例５）

実施例１と同様の手法を用いてポリプロピレン樹脂原料を作製した。エラストマーペレットの原料としてスチレン・ブタジエンブロック共重合体である旭化成ケミカルズ製、タフテック（登録商標）Ｈ１０５２を５０質量％、粒子として電気化学工業製シリカ粒子ＳＦＰ－２０（平均粒子径２００ｎｍ）５０質量％を、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、１９０℃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エラストマーペレット（う）とした。

【００８６】

また、マスターバッチを作製するために、住友化学（株）製ホモポリプロピレンＦＬＸ８０Ｅ４を５９．８質量％、エラストマーペレット（う）を４０質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を、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、１９０℃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マスターバッチ（ｃ）とした。

【００８７】

ポリプロピレン樹脂原料７９．８質量％とマスターバッチ（ｃ）２０質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を混合し、フィルム原料を調製した。このフィルム原料を実施例１と同様の手法を用いて製膜し、厚み２３μｍのポリオレフィン系多孔フィルム５を得た。

【００８８】

ポリオレフィン系多孔フィルム５の熱可塑性エラストマーのドメインの構造を評価したところ、半数以上のドメインがドメイン中に粒子を含む構造であった。

【００８９】

（実施例６）

実施例１と同様の手法を用いてポリプロピレン樹脂原料を作製した。エラストマーペレットの原料としてスチレン・ブタジエンブロック共重合体である旭化成ケミカルズ製、タフテック（登録商標）Ｈ１０５２を３３質量％、粒子として電気化学工業製シリカ粒子ＳＦＰ－２０（平均粒子径２００ｎｍ）６７質量％を、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、１９０℃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エラストマーペレット（え）とした。

【００９０】
また、マスターバッチを作製するために、住友化学（株）製ホモポリプロピレンＦＬＸ８０Ｅ４を５９．８質量％、エラストマーペレット（え）を４０質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を、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、１９０℃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マスターバッチ（ｄ）とした。
【００９１】
ポリプロピレン樹脂原料６９．９質量％とマスターバッチ（ｄ）２９．９質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を混合し、フィルム原料を調製した。このフィルム原料を実施例１と同様の手法を用いて製膜し、厚み２３μｍのポリオレフィン系多孔フィルム６を得た。
【００９２】
ポリオレフィン系多孔フィルム６の熱可塑性エラストマーのドメインの構造を評価したところ、半数以上のドメインがドメイン中に粒子を含む構造であった。
【００９３】
（比較例１）
ポリオレフィン系多孔フィルムの主原料樹脂として、住友化学（株）製ホモポリプロピレンＦＬＸ８０Ｅ４を９４．５５質量％、エチレン－オクテン－１共重合体であるダウ・ケミカル製　Ｅｎｇａｇｅ８４１１（メルトインデックス：１８ｇ／１０分）を５質量％に加えて、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、以下、単にβ晶核剤と表記）を０．２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０．１５、０．１質量％を、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ン樹脂原料とした。このフィルム原料を単軸押出機に供給して２２０℃で溶融押出を行い、２５μｍ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、１２０℃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４．５倍延伸を行った。一旦冷却後、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、１４５℃で６倍に延伸した。そのまま、幅方向に５％のリラックスを掛けながら１５５℃で６秒間の熱処理を行い、厚み２３μｍのポリオレフィン系多孔フィルム７を得た。
【００９４】
（比較例２）
実施例１と同様の手法を用いてポリプロピレン樹脂原料を作製した。また、マスターバッチを作製するために、住友化学（株）製ホモポリプロピレンＦＬＸ８０Ｅ４を５９．８質量％、スチレン・ブタジエンブロック共重合体である旭化成ケミカルズ製、タフテック（登録商標）Ｈ１０５２を４０質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を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、１９０℃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マスターバッチ（ｅ）とした。
【００９５】
ポリプロピレン樹脂原料８９．８質量％とマスターバッチ（ｅ）１０質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を混合し、フィルム原料を調製した。このフィルム原料を実施例１と同様の手法を用いて製膜し、厚み２３μｍのポリオレフィン系多孔フィルム８を得た。
【００９６】
（比較例３）

実施例１と同様の手法を用いてポリプロピレン樹脂原料を作製した。また、マスターバッチを作製するために、住友化学（株）製ホモポリプロピレンＦＬＸ８０Ｅ４を６９．８質量％、粒子として電気化学工業製シリカ粒子ＳＦＰ－２０（平均粒子径２００ｎｍ）を３０質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を、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、１９０℃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マスターバッチ（ｆ）とした。

【００９７】

ポリプロピレン樹脂原料９１．５質量％とマスターバッチ（ｆ）８．３質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を混合し、フィルム原料を調製した。このフィルム原料を実施例１と同様の手法を用いて製膜し、厚み２３μｍのポリオレフィン系多孔フィルム９を得た。

【００９８】

（比較例４）

ポリオレフィン系多孔フィルムの主原料樹脂として、住友化学（株）製ホモポリプロピレンＦＬＸ８０Ｅ４を８９．５５質量％、エチレン－オクテン－１共重合体であるダウ・ケミカル製　Ｅｎｇａｇｅ８４１１（メルトインデックス：１８ｇ／１０分）を１０質量％に加えて、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、以下、単にβ晶核剤と表記）を０．２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０．１５、０．１質量％を、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ン樹脂原料とした。このフィルム原料を単軸押出機に供給して２２０℃で溶融押出を行い、２５μｍ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、１２０℃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４．５倍延伸を行った。一旦冷却後、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、１４５℃で６倍に延伸した。そのまま、幅方向に５％のリラックスを掛けながら１５５℃で６秒間の熱処理を行い、厚み２３μｍのポリオレフィン系多孔フィルム１０を得た。

【００９９】

（比較例５）

実施例１と同様の手法を用いてポリプロピレン樹脂原料を作製した。また、熱可塑性エラストマーマスターバッチを作製するために、住友化学（株）製ホモポリプロピレンＦＬＸ８０Ｅ４を５９．８質量％、スチレン・ブタジエンブロック共重合体である旭化成ケミカルズ製、タフテック（登録商標）Ｈ１０５２を４０質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を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、１９０℃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マスターバッチ（ｇ）とした。また、粒子マスターバッチを作製するために住友化学（株）製ホモポリプロピレンＦＬＸ８０Ｅ４を５９．８質量％、電気化学工業製シリカ粒子ＳＦＰ－２０（平均粒子径２００ｎｍ）を４０質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０およびＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を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、１９０℃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マスターバッチ（ｈ）とした。ポリプロピレン樹脂原料７９．８質量％とマスターバッチ（ｇ）１０質量％、マスターバッチ（ｈ）１０質量％、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、ＩＲＧＡＦＯＳ１６８を各０．１質量％を混合し、フィルム原料を調製した。このフィルム原料を実施例１と同様の手法を用いて製膜し、厚み２３μｍのポリオレフィン系多孔フィルム１１を得た。

【０１００】
ポリオレフィン系多孔フィルム１１の熱可塑性エラストマーのドメインの構造を評価したところ、ドメイン中に粒子を含む構造のものに比べ、ドメイン中に粒子を含まない構造のものが多数であった。
【０１０１】
【表１】

【表1】

			実施例						比較例				
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
多孔フィルム中の原料組成	熱可塑性エラストマー	質量%	2	4	8	4	4	4	-	4	-	-	4
	粒子		0.5	1	2	2	4	8	-	-	2.5	-	4
	上記以外の組成物		98	95	90	94	92	88	100	96	98	100	92
平均粒子径		nm	200						-	200		-	200
透気抵抗		秒／100ml	325	330	490	310	300	730	200	280	300	180	263
空孔率		(%)	65	65	57	66	67	52	70	68	64	73	69
β晶形成能		(%)	66	65	77	62	64	60	67	60	68	63	60
25℃での突刺し伸度		mm	2.4	2.8	3.3	2.9	3	3.5	2.1	2.2	1.3	3.5	2.8
突刺し伸度保持率		%	79	85	87	89	90	86	60	65	40	52	53
低温での安全性評価			△	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×

【０１０２】
表１において、多孔フィルム中の原料組成値（質量％）は概略値を示した。
【産業上の利用可能性】
【０１０３】
本発明の多孔フィルムはポリオレフィン系多孔フィルムに熱可塑性エラストマーおよび粒子を含有せしめることで低温での突き刺し試験における伸度を向上させることができ、広い温度領域で安全性を保てることから、蓄電デバイス、特に非水電解質二次電池であるリチウムイオン電池のセパレータとして好適に用いることができる。