

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5778657号

(P5778657)

(45) 発行日 平成27年9月16日 (2015. 9. 16)

(24) 登録日 平成27年7月17日 (2015. 7. 17)

(51) Int. Cl.		F I			
C O 8 J	9/00	(2006. 01)	C O 8 J	9/00	C E S A
H O 1 M	2/16	(2006. 01)	H O 1 M	2/16	P
H O 1 M	10/0566	(2010. 01)	H O 1 M	10/0566	
B 3 2 B	27/32	(2006. 01)	B 3 2 B	27/32	E

請求項の数 7 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2012-503188 (P2012-503188)	(73) 特許権者	000006172
(86) (22) 出願日	平成23年3月1日 (2011. 3. 1)		三菱樹脂株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/054629		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02011/108539	(74) 代理人	110000707
(87) 国際公開日	平成23年9月9日 (2011. 9. 9)		特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所
審査請求日	平成24年6月27日 (2012. 6. 27)	(72) 発明者	山本 美保
(31) 優先権主張番号	特願2010-45978 (P2010-45978)		滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
(32) 優先日	平成22年3月2日 (2010. 3. 2)	(72) 発明者	山田 剛幹
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
		(72) 発明者	宇佐見 康
			滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂多孔フィルム、電池用セパレータおよび電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリプロピレン系樹脂を含有する層とポリエチレン系樹脂を含有する層とを積層させた無孔膜状物を、縦延伸倍率と横延伸倍率との比 $M D / T D$ が $1.2 \sim 3.0$ の範囲で二軸延伸した多孔フィルムであって、対フィルム静摩擦係数が対 $S U S$ 静摩擦係数より大きく、 β 活性を有することを特徴とする多孔フィルム。

【請求項 2】

対フィルム静摩擦係数が 0.5 以上であり、且つ、対 $S U S$ 静摩擦係数が 0.9 未満であり、且つ、流れ方向の引張弾性率が 350 MPa 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔フィルム。

【請求項 3】

表面の対フィルム静摩擦係数と裏面の対フィルム静摩擦係数との差が 10% 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の多孔フィルム。

【請求項 4】

40% 以上の空孔率を有す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フィルム。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の多孔フィルムからなることを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の電池用セパレータが組み込まれていることを特徴とする非水系電解液電池。

【請求項 7】

ポリプロピレン系樹脂を含有する層とポリエチレン系樹脂を含有する層とを積層させた無孔膜状物を、縦延伸倍率と横延伸倍率との比 MD / TD が $1.2 \sim 3.0$ の範囲で二軸延伸する工程を含む、対フィルム静摩擦係数が対 SUS 静摩擦係数より大きく、 β 活性を有する多孔フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、ポリプロピレン系樹脂を主成分とする多孔フィルムに関する。詳しくは、例えば包装用、衛生用、畜産用、農業用、建築用或いは医療用に用いられる各種分離膜、或いは、光拡散板、電池用セパレータなどとして利用できる多孔フィルムに関する。中でも、非水電解電池用のセパレータとして好適に利用できる多孔フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

多数の微細連通孔を有する高分子多孔フィルムは、超純水の製造や薬液の精製、水処理などに使用する分離膜、衣類・衛生材料などに使用する防水透湿性フィルム、或いは、電池などに使用する電池用セパレータなどとして各種の分野で利用されている。

【0003】

20

二次電池は、 OA 、 FA 、家庭用電器または通信機器等のポータブル機器用電源として幅広く使用されている。中でもリチウムイオン二次電池は、機器に装備した場合に容積効率がよく、機器の小型化および軽量化につながることから、ポータブル機器に使用されることが急増している。また、リチウムイオン二次電池は、非水電解液二次電池の一種である点から、大容量、高出力、高電圧および長期保存性に優れているため、ロードレベリング、 UPS 、電気自動車をはじめ、エネルギー／環境問題に関連する多くの分野において、大型の二次電池用として研究開発が進められている。

【0004】

リチウムイオン二次電池の使用電圧は通常 $4.1V$ から $4.2V$ を上限として設計されている。このような高電圧では、水溶液は電気分解を起こすので電解液として使うことができない。そのため、高電圧でも耐えられる電解液として、有機溶媒を使用した非水電解液が用いられる。

30

非水電解液用の溶媒としては、より多くのリチウムイオンを存在させることができる高誘電率有機溶媒が用いられ、該高誘電率有機溶媒としてプロピレンカーボネートやエチレンカーボネート等の有機炭酸エステル化合物が主に使用されている。

溶媒中でリチウムイオン源となる支持電解質として、6フッ化リン酸リチウム等の反応性の高い電解質を溶媒中に溶解させて使用している。

【0005】

リチウムイオン二次電池においては、内部短絡の防止の点から、セパレータが正極と負極の間に介在されている。該セパレータにはその役割から絶縁性や、リチウムイオンの通路となる透気性が要求されるほか、電解液の拡散・保持機能を付与するために微細孔構造である必要がある。これらの要求を満たすため、セパレータとして多孔フィルムが使用されている。

40

【0006】

近年、リチウムイオン二次電池の高容量化に伴い、セパレータは、薄膜化、大孔径、低抵抗、高空孔率の方向に開発が進められている。一例として、特開 2008-248231 号（特許文献 1）や特開 2000-30683 号（特許文献 2）のような空孔率の高いセパレータが報告されている。

【0007】

また、セパレータについて、特開 2007-204518 号公報（特許文献 3）では摩

50

擦係数を制御して巻きズレやシワを低減させる検討が報告されており、特許第3449656号(特許文献4)のように加工性の観点からの報告もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2008-248231号公報

【特許文献2】特開2000-30683号公報

【特許文献3】特開2007-204518号公報

【特許文献4】特許第3449656号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

一般的な二次電池は、正負極と2枚のセパレータを重ねて捲回体を作り、これを金属管に入れて密閉して電池として組み立てている。捲回体を作る工程においては、捲回後に捲回ピンを抜いて捲回体を得る。この捲回体において、捲回ピンに近い捲回体の中心部分及び外側の部分はある程度の長さで2枚のセパレータが隣接して捲回されるため、セパレータの滑り性及びピン抜け性が悪いと、捲回ピンを抜く時にセパレータ間で巻きズレを生じてしまう。

そこで本発明の課題は、例えば電池用セパレータとして使用した時に、優れた滑り性及びピン抜け性を発揮することができる新たな多孔フィルムを提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、ポリプロピレン系樹脂を主成分とする多孔フィルムであって、対フィルム静摩擦係数が対SUS静摩擦係数より大きいことを特徴とするポリプロピレン系樹脂多孔フィルムを提案する。

【発明の効果】

【0011】

本発明が提案するポリプロピレン系樹脂多孔フィルムによれば、電池用セパレータとして使用した時に、優れた滑り性、ピン抜け性を発揮し、巻きズレなどを生じないポリプロピレン系樹脂多孔フィルムを提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一例に係るポリプロピレン系樹脂多孔フィルムを収容した電池の一例を示した一部破断斜視図である。

【図2】捲回工程で用いるピンの一例を示した図である。

【図3】ピン抜け性を測定するための測定装置を示した図である。

【図4】X線回折測定における多孔フィルムの固定方法を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を実施するための形態の一例としてのポリプロピレン系樹脂多孔フィルム(以下「本多孔フィルム」と称する)について説明する。

40

【0014】

(対フィルム静摩擦係数と対SUS静摩擦係数との相関関係)

本多孔フィルムは、ポリプロピレン系樹脂を主成分とする多孔フィルムであって、対フィルム静摩擦係数と対SUS静摩擦係数との相関関係に関して、対フィルム静摩擦係数が対SUS静摩擦係数よりも大きいことを特徴とするフィルムである。

ここで、対フィルム静摩擦係数とは、測定対象であるフィルムを2枚用意し、2枚のフィルムを表-表、表-裏、裏-裏の組合せで重ね合わせて、それぞれ滑らせた際に測定される静摩擦係数のうちの最も大きい数値の意味である。

また、対SUS静摩擦係数とは、測定対象であるフィルムの表面又は裏面と、SUSと

50

を重ね合わせてそれぞれ滑らせた際に測定される静摩擦係数のうち、表面又は裏面の大きい方の数値の意味である。

【 0 0 1 5 】

前記対フィルム静摩擦係数が対 S U S 静摩擦係数よりも大きいことによって、多孔フィルム間の巻きズレを起こす力よりも、図 2 に示すような捲回ピンを抜く力の方が小さくなるため、巻きズレが生じることが無く、捲回ピンを容易に引き抜くことができるために好ましい。

なお、巻きズレとは、電池要素を引き抜く電池組立工程において、捲回ピンを抜く際に追従されて捲回体全体の側面が斜めになっているものや、捲回体の巻き中心から多孔フィルムの一部が飛び出ているもののことを示す。

10

【 0 0 1 6 】

前記対フィルム静摩擦係数と前記対 S U S 静摩擦係数との相関関係は、組成を変化させることで制御できるほか、主に延伸条件によって制御することができる。例えば、横延伸倍率を上げることで、対 S U S 静摩擦係数に対して対フィルム静摩擦係数を大きくすることができる。

【 0 0 1 7 】

(対フィルム静摩擦係数)

本多孔フィルムの対フィルム静摩擦係数は、0.5 以上であることが好ましく、0.6 以上がより好ましく、0.7 以上が更に好ましい。一方、上限については特に限定しないが、シワなど加工性の観点から 2.0 以下が好ましく、1.8 以下がより好ましく、1.5 以下が更に好ましい。前記対フィルム静摩擦係数の値が 0.5 以上であれば、電池用セパレータとして使用時に、捲回ピンに捲回した後、電池要素を引き抜く電池組立工程において、巻きズレを起こすことなく捲回ピンから引き抜くことができる。

20

前記対フィルム静摩擦係数は、組成を変化させることで制御できるほか、主に延伸条件によって制御することができる。例えば縦延伸倍率を上げることで、対フィルム静摩擦係数を大きくすることができる。

【 0 0 1 8 】

(対 S U S 静摩擦係数)

本多孔フィルムの対 S U S 静摩擦係数は、0.9 未満であることが好ましく、0.85 以下がより好ましく、0.8 以下がより好ましい。一方、下限については特に限定しないが、加工性の観点から 0.1 以上が好ましく、0.2 以上が更に好ましい。前記対 S U S 静摩擦係数の値が 0.9 未満であれば、電池用セパレータとして使用時に、電池要素を引き抜く電池組立工程において、巻きズレを起こすことなく捲回ピンから引き抜くことができる。

30

前記対 S U S 静摩擦係数は、組成を変化させることで制御できるほか、主に延伸条件によって制御することができる。例えば縦延伸倍率を下げることで、前記対 S U S 静摩擦係数を小さくすることができる。

【 0 0 1 9 】

(表裏面の対フィルム静摩擦係数の差)

本多孔フィルムは、表裏面の対フィルム静摩擦係数の差が 10 % 以下であることが好ましく、8 % 以下がより好ましく、5 % 以下が更に好ましい。

40

一般的な二次電池は、正負極と 2 枚のセパレータを重ねて捲回体を作り、これを金属管に入れて密閉して電池として組み立てられる。捲回体を作る工程においては捲回後に捲回ピンを抜いて捲回体を得る。この捲回体において、捲回ピンに近い捲回体の中心部分及び外側の部分はある程度の長さで 2 枚のセパレータが隣接して捲回されている。捲回ピンを抜くときにセパレータの表裏で対フィルム静摩擦係数に差があると、隣接するセパレータ間で表 - 表と裏 - 裏の間で摩擦係数に差が発生し、より摩擦係数の小さいセパレータ間で巻きズレが起こるので好ましくない。この際、表裏面の対フィルム静摩擦係数の差が 10 % 以下であれば、前記捲回ピンに捲回した後、電池要素を引き抜く際に巻きズレを起こすことなく捲回ピンから電池要素を引き抜くことができる。

50

表裏面の対フィルム静摩擦係数の差は、製造条件によって制御することができる。例えば、エンボス加工やスリーブロールを用いたキャストリングなど、製造方法を適宜変更することで、表裏面の対フィルム静摩擦係数を制御することができる。

【0020】

(引張弾性率)

本多孔フィルムにおいて、当該多孔フィルムの流れ方向の引張弾性率は350MPa以上であることが好ましく、400MPa以上がより好ましく、450MPa以上が更に好ましい。一方、上限については特に限定しないが、2000MPa以下であることが好ましく、1350MPa以下がより好ましく、1000MPa以下が更に好ましい。前記引張弾性率が350MPa以上あれば、電池用セパレータとして使用時に、前記ポリプロピレン系樹脂多孔フィルムを捲回・搬送などハンドリングする際に、ポリプロピレン系樹脂多孔フィルムが伸ばされて、シワが入るなどの問題が無く、好適にポリプロピレン系樹脂多孔フィルムを使用することができる。一方で、可撓性、ハンドリングの観点から2000MPa以下が好ましい。

10

【0021】

前記引張弾性率は、延伸条件によって制御することができる。例えば、縦延伸倍率を上げると引張弾性率は大きくなる。また、空孔率を下げて単位断面あたりの樹脂量を増やすことも引張弾性率を上げる手段の一つである。但し、空孔率を下げると、透気度が悪化するなど、他の物性がトレードオフで劣化する場合があるため、製造条件の調整が必要になる。

20

【0022】

(厚さ)

本多孔フィルムの膜厚は、5 μ m~100 μ mが好ましく、より好ましくは8 μ m以上或いは50 μ m以下、更に好ましくは10 μ m以上或いは30 μ m以下である。電池用セパレータとして使用する場合、5 μ m以上であれば、実質的に必要な電気絶縁性を得ることができる。よって、例えば電極の突起部分に大きな力がかかった場合でも、電池用セパレータを突き破るような短絡を生じ難く、電池としての安全性を高めることができる。一方、膜厚が100 μ m以下であれば、多孔フィルムの電気抵抗を小さくすることができるので、電池の性能が十分に確保することができる。

【0023】

(空孔率)

本多孔フィルムの空孔率は、40%以上が好ましく、45%以上がより好ましく、50%以上が更に好ましい。空孔率が40%以上であれば、連通性を確保し透気特性に優れた積層多孔フィルムとすることができる。一方、上限については特に限定しないが、90%以下がより好ましい。空孔率が90%以下であれば、ポリプロピレン系樹脂多孔フィルムの強度が低下しにくく、ハンドリングの観点からも好ましい。

30

なお、空孔率は、実施例に記載の方法で測定される値である。

【0024】

(透気度)

本多孔フィルムの透気度は、1000秒/100ml以下が好ましく、10~900秒/100mlがより好ましく、50~800秒/100mlが更に好ましい。透気度が1000秒/100ml以下であれば、ポリプロピレン系樹脂多孔フィルムに連通性があることを示し、優れた透気性能を示すことができるため好ましい。

40

【0025】

透気度は、フィルム厚み方向の空気の通り抜け難さを表し、具体的には100mlの空気が当該フィルムを通過するのに必要な数で表現されている。そのため、数値が小さい方が通り抜け易く、数値が大きい方が通り抜け難いことを意味する。すなわち、その数値が小さい方がフィルムの厚み方向の連通性が良いことを意味し、その数値が大きい方がフィルムの厚み方向の連通性が悪いことを意味する。連通性とはフィルム厚み方向の孔のつながり度合いである。

50

本多孔フィルムの透気度が低ければ、様々な用途に使用することができる。例えば電池用セパレータとして使用する場合、透気度が低いということはリチウムイオンの移動が容易であることを意味し、電池性能に優れるため好ましい。

【0026】

(β活性)

本多孔フィルムは、β活性を有することが好ましい。

β活性は、延伸前の膜状物においてポリプロピレン系樹脂がβ晶を生成していたことを示す指標と捉えることができる。延伸前の膜状物中のポリプロピレン系樹脂がβ晶を生成していれば、フィラー等の添加剤を使用しない場合においても、延伸を施すことで微細孔を容易に形成することができるため、透気特性を有するポリプロピレン系樹脂多孔フィルムを得ることができる。

10

【0027】

本多孔フィルムにおいて、「β活性」の有無の判断に関しては、後述する示差走査型熱量計によりβ晶に由来する結晶融解ピーク温度が検出された場合か、或いは、後述するX線回折装置を用いた測定によってβ晶に由来する回折ピークが検出された場合、「β活性」を有すると判断することができる。

具体的には、示差走査型熱量計で本多孔フィルムを25 から240 まで加熱速度10 /分で昇温後1分間保持し、次に240 から25 まで冷却速度10 /分で降温後1分間保持し、更に25 から240 まで加熱速度10 /分で再昇温させた際に、ポリプロピレン系樹脂のβ晶に由来する結晶融解ピーク温度($T_{m\beta}$)が検出された場合、β活性を有すると判断することができる。

20

【0028】

本多孔フィルムのβ活性度は、検出されるポリプロピレン系樹脂のα晶由来の結晶融解熱量($\Delta H_{m\alpha}$)とβ晶由来の結晶融解熱量($\Delta H_{m\beta}$)を用いて下記式で計算される値である。

$$\beta \text{ 活性度 } (\%) = [\Delta H_{m\beta} / (\Delta H_{m\beta} + \Delta H_{m\alpha})] \times 100$$

【0029】

例えば、ポリプロピレン系樹脂がホモポリプロピレンの場合は、主に145 以上160 未満の範囲で検出されるβ晶由来の結晶融解熱量($\Delta H_{m\beta}$)と、主に160 以上170 以下に検出されるα晶由来の結晶融解熱量($\Delta H_{m\alpha}$)から計算することができる。また、例えばエチレンが1~4モル%共重合されているランダムポリプロピレンの場合は、主に120 以上140 未満の範囲で検出されるβ晶由来の結晶融解熱量($\Delta H_{m\beta}$)と、主に140 以上165 以下の範囲に検出されるα晶由来の結晶融解熱量($\Delta H_{m\alpha}$)から計算することができる。

30

【0030】

本多孔フィルムのβ活性度は大きい方が好ましく、β活性度は20%以上であることが好ましい。40%以上であることがさらに好ましく、60%以上であることが特に好ましい。ポリプロピレン系樹脂多孔フィルムが20%以上のβ活性度を有すれば、延伸前の膜状物中においてもポリプロピレン系樹脂のβ晶が多く生成することができ、延伸により微細かつ均一な孔が多く形成され、結果として機械的強度が高く、透気性能に優れたリチウムイオンリチウム電池用セパレータとすることができる。

40

β活性度の上限值は特に限定されないが、β活性度が高いほど前記効果がより有効に得られるので100%に近いほど好ましい。

【0031】

なお、β活性の有無は、特定の熱処理を施したポリプロピレン系樹脂多孔フィルムの広角X線回折測定により得られる回折プロファイルでも判断することができる。

詳細には、ポリプロピレン系樹脂の融点を超える温度である170 ~190 の熱処理を施し、徐冷してβ晶を生成・成長させたポリプロピレン系樹脂多孔フィルムについて広角X線測定を行い、ポリプロピレン系樹脂のβ晶の(300)面に由来する回折ピークが $2\theta = 16.0^\circ \sim 16.5^\circ$ の範囲に検出された場合、β活性が有ると判断すること

50

ができる。

【0032】

ポリプロピレン系樹脂のβ晶構造と広角X線回折に関する詳細は、Macromol. Chem. 187, 643-652 (1986)、Prog. Polym. Sci. Vol. 16, 361-404 (1991)、Macromol. Symp. 89, 499-511 (1995)、Macromol. Chem. 75, 134 (1964)、及びこれらの文献中に挙げられた参考文献を参照することができる。広角X線回折を用いたβ活性の詳細な評価方法については、後述の実施例にて示す。

【0033】

前記β活性は、本多孔フィルムが単層構造である場合であっても、他の多孔性層が積層される場合であっても、いずれにおいてもポリプロピレン系樹脂多孔フィルム全層の状態

10

で測定することができる。
仮に、ポリプロピレン系樹脂からなる層以外に、ポリプロピレン系樹脂を含有する層などを積層させる場合には、両層ともにβ活性を有することが好ましい。

【0034】

β活性を得る方法としては、特許3739481号公報に記載されているように過酸化ラジカルを発生させる処理を施したポリプロピレンを添加する方法、及び組成物にβ晶核剤を添加する方法などが挙げられる。

【0035】

<本多孔フィルムの層構成>

20

本多孔フィルムは、単層でも積層でも構わない。2層以上に積層させることが好ましい。

【0036】

本多孔フィルムの層構成は、ポリプロピレン系樹脂を含有する層（以降「A層」と称す）を少なくとも1層存在すれば特に限定されるものではない。また、本多孔フィルムの機能を妨げない範囲で他の層（以降「B層」と称す）を積層することもできる。

該B層としては、例えば強度保持層、耐熱層（高融解温度樹脂層）、シャットダウン層（低融解温度樹脂層）などを挙げられる。例えば、電池用セパレータとして用いる際には、特開平04-181651号公報に記載されているような高温雰囲気化で孔閉塞し、電池の安全性を確保する低融点樹脂層をA層に積層させることが好ましい。

30

【0037】

具体的にはA層/B層を積層した2層構造、A層/B層/A層を積層した3層構造などが例示できる。また、他の機能を持つ層と組み合わせて3種3層の様な形態とすることも可能である。この場合、他の機能を持つ層との積層順序は特に問わないが、本多孔フィルムの表層がA層であることがより好ましい。更に必要に応じて、層数として4層、5層、6層、7層としてもよい。

【0038】

本多孔フィルムの物性は、層構成や積層比、各層の組成、製造方法によって自由に調整できる。

【0039】

40

<A層の含有成分>

上記のA層は、例えばポリプロピレン系樹脂とβ晶核剤を含有する樹脂組成物を押出成形して無孔膜状物を作製し、所定の延伸を施すことにより作製することができる。

そこで、ここでは、ポリプロピレン系樹脂及びβ晶核剤について説明する。

但し、上記のA層の製法はあくまで例示であって、A層の製法がこの製法に限定されるものではない。

【0040】

（ポリプロピレン系樹脂）

ポリプロピレン系樹脂としては、例えばホモプロピレン（プロピレン単独重合体）、または、プロピレンと、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテ

50

ン、1 - オクテン、1 - ノネンもしくは1 - デセンなど α - オレフィンとのランダム共重合体或いはブロック共重合体などが挙げられる。この中でも、ポリプロピレン系樹脂多孔フィルムの機械的強度、耐熱性などを維持する観点から、ホモポリプロピレンがより好適である。

【0041】

また、ポリプロピレン系樹脂としては、立体規則性を示すアイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）が80～99%であることが好ましい。より好ましいアイソタクチックペンタッド分率は、83～98%であり、更に好ましくは85～97%である。アイソタクチックペンタッド分率が低すぎるとフィルムの機械的強度が低下するおそれがある。一方、アイソタクチックペンタッド分率の上限については現時点において工業的に得られる上限値で規定している。ただし、将来的に工業レベルで更に規則性の高い樹脂が開発された場合については、該上限値に限定されるものではない。

10

【0042】

アイソタクチックペンタッド分率（mmmm分率）とは、任意の連続する5つのプロピレン単位で構成される炭素 - 炭素結合による主鎖に対して、側鎖である5つのメチル基がいずれも同方向に位置する立体構造の割合を意味する。

メチル基領域のシグナルの帰属は、A. Zambelli et al (Macromolecules 8, 687, (1975)) に準拠して決定される。

【0043】

ポリプロピレン系樹脂としては、分子量分布を示すパラメータである M_w / M_n が2.0～10.0であることが好ましい。より好ましい M_w / M_n は2.0～8.0、更に好ましくは2.0～6.0である。該 M_w / M_n が小さいことは、分子量分布が狭いことを意味する。 M_w / M_n が2.0未満であると、押出成形性が低下する等の問題が生じるほか、工業的に生産することも困難である。一方、 M_w / M_n が10.0を超えた場合は低分子量成分が多くなり、本多孔フィルムの機械的強度が低下しやすくなる。

20

上記の M_w / M_n 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る値である。

【0044】

ポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート（MFR）は、特に制限されるものではない。通常、該MFRは0.5～15g/10分であることが好ましく、1.0～10g/10分であることがより好ましい。MFRが0.5g/10分以上とすることで、成形加工時の樹脂の熔融粘度が高く、十分な生産性を確保することができる。一方、15g/10分以下とすることで、得られるポリプロピレン系樹脂多孔フィルムの機械的強度を十分に保持することができる。

30

上記のMFRは、JIS K 7210に従い、温度230℃、荷重2.16kgの条件で測定される値である。

【0045】

なお、前記ポリプロピレン系樹脂の製造方法は、特に限定されるものではない。公知の重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラ-ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた重合方法等が挙げられる。

40

【0046】

ポリプロピレン系樹脂としては、例えば、商品名「ノバテックPP」「WINTEC」（日本ポリプロ社製）、「パーシファイ」「ノティオ」「タフマーXR」（三井化学社製）、「ゼラス」「サーモラン」（三菱化学社製）、「住友ノーブレン」「タフセレン」（住友化学社製）、「プライムTPO」（プライムポリマー社製）、「Adflex」、「Adsy1」、「HMS-PP（PF814）」（サンアロマー社製）、「インスパイア」（ダウケミカル）など市販されている商品を使用できる。

【0047】

50

(β 晶核剤)

本多孔フィルムに用いるβ 晶核剤としては、以下に示すものが挙げられる。ポリプロピレン系樹脂のβ 晶の生成・成長を増加させるものであれば特に限定される訳ではなく、また2種類以上を混合して用いてもよい。

【0048】

β 晶核剤としては、例えば、アミド化合物；テトラオキサスピロ化合物；キナクリドン類；ナノスケールのサイズを有する酸化鉄；1, 2 - ヒドロキシステアリン酸カリウム、安息香酸マグネシウムもしくはコハク酸マグネシウム、フタル酸マグネシウムなどに代表されるカルボン酸のアルカリもしくはアルカリ土類金属塩；ベンゼンスルホン酸ナトリウムもしくはナフタレンスルホン酸ナトリウムなどに代表される芳香族スルホン酸化合物；二もしくは三塩基カルボン酸のジもしくはトリエステル類；フタロシアニンブルーなどに代表されるフタロシアニン系顔料；有機二塩基酸である成分Aと周期律表第IIA族金属の酸化物、水酸化物もしくは塩である成分Bとからなる二成分系化合物；環状リン化合物とマグネシウム化合物からなる組成物などが挙げられる。そのほか核剤の具体的な種類については、特開2003 - 306585号公報、特開平06 - 289566号公報、特開平09 - 194650号公報に記載されている。

10

【0049】

β 晶核剤の市販品としては、例えば新日本理化社製β 晶核剤「エヌジェスターNU - 100」、β 晶核剤の添加されたポリプロピレン系樹脂の具体例としては、Aristech社製ポリプロピレン「Bepol B - 022SP」、Borealis社製ポリプロピレン「Beta(β) - PP BE60 - 7032」、Mayzo社製ポリプロピレン「BNX BETAPP - LN」などが挙げられる。

20

【0050】

前記ポリプロピレン系樹脂に添加するβ 晶核剤の割合は、β 晶核剤の種類またはポリプロピレン系樹脂の組成などにより適宜調整することが必要である。このような観点から、β 晶核剤の割合は、ポリプロピレン系樹脂100質量部に対し0.0001～5.0質量部であるのが好ましい。0.001～3.0質量部がより好ましく、0.01～1.0質量部が更に好ましい。0.0001質量部以上であれば、製造時において十分にポリプロピレン系樹脂のβ 晶を生成・成長させることができ、電池用セパレータとした際にも十分なβ 活性が確保でき、所望の透気性能が得られる。また、5.0質量部以下の添加であれば、経済的にも有利になるほか、ポリプロピレン系樹脂多孔フィルム表面へのβ 晶核剤のブリードなどがなく、好ましい。

30

また、仮にポリプロピレン系樹脂からなる層以外に、ポリプロピレン系樹脂を含有する層などを積層させる場合には、各層のβ 晶核剤の添加量は同じであっても、異なってもよい。β 晶核剤の添加量を変更することで各層の多孔構造を適宜調整することができる。

【0051】

(他の成分)

本多孔フィルムにおいては、前述した成分のほか、本発明の効果を著しく阻害しない範囲内で、一般に樹脂組成物に配合される添加剤を適宜添加できる。

40

前記添加剤としては、例えば耳などのトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂や、シリカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム等の無機粒子、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、難燃剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、溶融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤または着色剤など、成形加工性、生産性およびその他の諸物性を改良・調整する目的で添加される添加剤が挙げられる。

具体的には、「プラスチック配合剤」のP154～P158に記載されている酸化防止剤、P178～P182に記載されている紫外線吸収剤、P271～P275に記載されている帯電防止剤としての界面活性剤、P283～P294に記載されている滑剤などが挙げられる。

50

【 0 0 5 2 】

< B 層の含有成分 >

上記の B 層は、例えばポリエチレン系樹脂と多孔化促進化合物を含有する樹脂組成物を押出成形して無孔膜状物を作製し、所定の延伸を施すことにより作製することができる。

そこで、次にポリエチレン系樹脂と多孔化促進化合物について説明する。

但し、上記の B 層の製法はあくまで例示であって、B 層の製法がこの製法に限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

(ポリエチレン系樹脂)

ポリエチレン系樹脂としては、例えば超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、さらに分子量に特徴のある超高分子量ポリエチレンのようなホモポリマーポリエチレンだけでなく、エチレンプロピレン共重合体、またはポリエチレン系樹脂と他のポリプロピレン系樹脂とのコポリマーポリエチレンが挙げられる。中でも、ホモポリマーポリエチレン、或いは α - オレフィンモノマー含量が 2 モル % 以下のコポリマーポリエチレンが好ましく、ホモポリマーポリエチレンが更に好ましい。 α - オレフィンモノマーの種類については特に制限はない。

10

【 0 0 5 4 】

前記ポリエチレン系樹脂の密度は、 $0.910 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、中でも $0.930 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であることがより一層好ましく、その中でも $0.940 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であることが更に好ましい。密度が 0.910 g/cm^3 以上であれば、適度な SD 特性を有することができるため好ましい。一方、 0.970 g/cm^3 以下であれば、適度な SD 特性を有することができるほか、延伸性が維持される点で好ましい。

20

該ポリエチレン系樹脂の密度は、密度勾配管法を用いて J I S K 7 1 1 2 に準じて測定することができる。

【 0 0 5 5 】

前記ポリエチレン系樹脂のメルトフローレート (M F R) は特に制限されるものではない。通常 M F R は $0.03 \sim 30 \text{ g/10 分}$ であることが好ましく、中でも $0.3 \sim 10 \text{ g/10 分}$ であることがより好ましい。M F R が 0.03 g/10 分 以上であれば成形加工時の樹脂の熔融粘度が十分に低いため生産性に優れており好ましい。一方、 30 g/10 分 以下であれば、十分な機械的強度を得ることができるため好ましい。

30

M F R は、J I S K 7 2 1 0 に従い、温度 190 、荷重 2.16 kg の条件で測定することができる。

【 0 0 5 6 】

ポリエチレン系樹脂の重合に用いる重合触媒には特に制限はない。例えばチーグラ型触媒、フィリップス型触媒、カミンスキー型触媒等いずれのものでもよい。

ポリエチレン系樹脂の重合方法として、一段重合、二段重合、もしくはそれ以上の多段重合等があり、いずれの方法のポリエチレン系樹脂も使用可能である。

【 0 0 5 7 】

(多孔化促進化合物)

40

ポリエチレン系樹脂に、多孔化促進化合物を添加することが好ましい。前記多孔化促進化合物を添加することにより、より効率的に多孔構造を得ることができ、孔の形状や孔径を制御しやすくなる。

【 0 0 5 8 】

前記多孔化促進化合物は特に限定されるものではない。具体的に例示すると、変性ポリオレフィン樹脂、脂環族飽和炭化水素樹脂若しくはその変性体、エチレン系共重合体、またはワックスから選ばれる多孔化促進化合物のうち少なくとも 1 種が含まれていることが好ましい。中でも、多孔化でより効果の大きい脂環族飽和炭化水素樹脂若しくはその変性体、エチレン系共重合体、またはワックスがより好ましく、成形性の観点からワックスが更に好ましい。

50

【 0 0 5 9 】

脂環族飽和炭化水素樹脂及びその変性体について、石油樹脂、ロジン樹脂、テルペン樹脂、クマロン樹脂、インデン樹脂、クマロン - インデン樹脂、及びそれらの変性体等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

上記の石油樹脂とは、ナフサの熱分解などによる副生物から得られる C 4 ~ C 1 0 の脂肪族オレフィン類やジオレフィン類、オレフィン性不飽和結合を有する C 8 以上の芳香族化合物であって、それらの中に含まれる化合物の一種又は二種以上を単独若しくは共重合することにより得られる脂肪族系、芳香族系及び共重合系石油樹脂を言う。

【 0 0 6 1 】

石油樹脂としては、例えば C 5 留分を主原料とする脂肪族系石油樹脂、C 9 留分を主原料とする芳香族系石油樹脂、それらの共重合系石油樹脂、脂環族系石油樹脂がある。テルペン樹脂としては β - ピネンからのテルペン樹脂やテルペン - フェノール樹脂が、またロジン系樹脂としては、ガムロジン、ウッドロジンなどのロジン樹脂、グリセリンやペンタエリスリトールで変性したエステル化ロジン樹脂などが例示される。

脂環族飽和炭化水素樹脂及びその変性体は、ポリエチレン系樹脂に混合した場合に比較的良好な相溶性を示すが、色調や熱安定性といった面から石油樹脂がより好ましく、水添石油樹脂を用いることが更に好ましい。

当該水添石油樹脂とは、石油樹脂を慣用の方法によって水素化することにより得られるものである。例えば、水素化脂肪族系石油樹脂、水素化芳香族系石油樹脂、水素化共重合系石油樹脂及び水素化脂環族系石油樹脂、並びに水素化テルペン系樹脂が挙げられる。水添石油樹脂の中でも、水素化脂環族系石油樹脂で、シクロペンタジエン系化合物と芳香族ビニル系化合物とを共重合して水素添加したものが特に好ましい。市販されている水添石油樹脂としては、「アルコン」(荒川化学工業社製)などが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

上記において多孔化促進化合物として例示したエチレン系共重合体は、エチレンと、酢酸ビニル、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、またはカルボン酸エステル等の中から 1 種類以上とを共重合させることにより得られる化合物である。

該エチレン系共重合体は、エチレン単量体単位の含有率が好ましくは 5 0 質量%以上、より好ましくは 6 0 質量%以上、さらに好ましくは 6 5 質量%以上である。一方、上限については、エチレン単量体単位の含有率が好ましくは 9 5 質量%以下、より好ましくは 9 0 質量%以下、さらに好ましくは 8 5 質量%以下であることが望ましい。エチレン単量体単位の含有率が所定の範囲内であれば、より効率的に多孔構造を形成することができる。

【 0 0 6 3 】

前記エチレン系共重合体は、MFR (JIS K 7 2 1 0、温度: 1 9 0、荷重: 2 . 1 6 k g) が 0 . 1 g / 1 0 分以上 1 0 g / 1 0 分以下のものが好適に用いられる。MFR が 0 . 1 g / 1 0 分以上であれば、押出加工性を良好に維持することができ、一方、MFR が 1 0 g / 1 0 分以下であれば、フィルムの強度低下を起し難いため好ましい。

【 0 0 6 4 】

前記エチレン系共重合体としては、例えばエチレン - 酢酸ビニル共重合体として「EVALLEX」(三井・デュポン ポリケミカル社製)、「ノバテック EVA」(日本ポリエチレン社製)、エチレン - アクリル酸共重合体として「NUC コポリマー」(日本ユニカー社製)、エバフレックス - EAA (三井・デュポン ポリケミカル社製)、「REXPEARL EAA」(日本エチレン社製)、エチレン - (メタ)アクリル酸共重合体として「ELVALOY」(三井・デュポン ポリケミカル社製)、「REXPEARL EMA」(日本エチレン社製)、エチレン - アクリル酸エチル共重合体として「REXPEARL EEA」(日本エチレン社製)、エチレン - メチル(メタ)アクリル酸共重合体として「アクリフト」(住友化学社製)、エチレン - 酢酸ビニル - 無水マレイン酸三元共重合体として「ボンダイン」(住友化学社製)、エチレン - メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン - 酢酸ビニル - メタクリル酸グリシジル三元共重合体、エチレン - アクリル酸エチル - メタクリル酸グリシジル三元共重合体と

10

20

30

40

50

して「ボンドファースト」（住友化学社製）などが商業的に入手できる。

【0065】

上記において多孔化促進化合物として例示したワックスとは、以下の（ア）および（イ）の性質を満たす有機化合物のことである。

（ア）融点が40 ～ 200 である。

（イ）融点より10 高い温度での溶融粘度が50 Pa・s 以下である。

【0066】

ここでのワックスとは、極性または非極性ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス及びワックス改質剤を含む意味である。具体的には、極性ワックス、非極性ワックス、フィッシャー - トロプシュワックス、酸化フィッシャー - トロプシュワックス、ヒドロキシステアロマイドワックス、機能化ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ワックス改質剤、アモルファスワックス、カルナウバワックス、キャスター・オイルワックス、マイクロクリスタリンワックス、蜜ろう、カルナウバろう、キャスターワックス、植物ろう、カンデリラろう、日本ろう、ouricuryワックス、ダグラスファーバーク・ワックス、米ぬかワックス、ホホバワックス、ヤマモモワックス、モンタンワックス、オゾケライトワックス、セレシンワックス、石油ろう、パラフィンワックス、化学変性炭化水素ワックス、置換アミドワックス、及びこれらの組み合わせ及び誘導体が挙げられる。中でも多孔構造を効率的に形成できる点から、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックスが好ましく、SD特性の観点より孔径をより微小化できるマイクロクリスタリンワックスが更に好ましい。

【0067】

市販されているポリエチレンワックスとしては「FT-115」（日本精蠟社製）、マイクロクリスタリンワックスとしては「Hi-Mic」（日本精蠟社製）などが挙げられる。

【0068】

前記多孔化促進化合物の配合量は、ポリエチレン系樹脂と前記多孔化促進化合物との界面を剥離させて微細孔を形成させる場合、一層に含まれるポリエチレン系樹脂100質量部に対し、1質量部以上であるのが好ましく、特に5質量部以上であるのがより一層好ましく、10質量部以上であるのが更に好ましい。一方、上限としては、50質量部以下であるのが好ましく、特に40質量部以下がより一層好ましく、30質量部以下が更に好ましい。前記多孔化促進化合物の配合量がポリエチレン系樹脂100質量部に対し、1質量部以上とすることで、目的とする良好な多孔構造が発現する効果が十分に得られる。また、前記多孔化促進化合物の配合量が50質量部以下とすることで、より安定した成形性を確保することができる。

【0069】

（他の成分）

必要に応じてポリエチレン系樹脂や多孔化促進化合物以外に、多孔フィルムの熱特性、具体的には多孔化を損なわない範囲で、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー等のゴム成分と呼ばれているものを添加してもよい。

【0070】

ポリエチレン系樹脂や多孔化促進化合物以外に、一般に樹脂組成物に配合される添加剤または他の成分を含んでいてもよい。

前記添加剤としては、耳などのトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂や、シリカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム等の無機粒子、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、難燃剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、溶融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤または着色剤など、成形加工性、生産性およびその他の諸物性を改良・調整する目的で添加される添加剤が挙げられる。

中でも、核剤は、ポリエチレン系樹脂の結晶構造を制御し、延伸開孔時の多孔構造を細かくするという効果があるため、好ましい。

【 0 0 7 1 】

< 本多孔フィルムの製造方法 >

次に、本多孔フィルムの製造方法について説明する。本発明は、かかる製造方法により製造されるポリプロピレン系樹脂多孔フィルムのみに限定されるものではない。

【 0 0 7 2 】

無孔膜状物の作製方法は特に限定されず公知の方法を用いてよい。例えば押出機を用いて熱可塑性樹脂組成物を熔融し、Ｔダイから押出し、キャストロールで冷却固化するという方法が挙げられる。また、チューブラー法により製造した膜状物を切り開いて平面状とする方法も適用できる。

無孔膜状物の延伸方法については、ロール延伸法、圧延法、テンター延伸法、同時二軸延伸法などの手法があり、これらを単独あるいは２つ以上組み合わせて一軸延伸あるいは二軸延伸を行えばよい。中でも、多孔構造制御の観点から、逐次二軸延伸を採用するのが好ましい。

10

【 0 0 7 3 】

また、本多孔フィルムを積層にする場合、製造方法は、多孔化と積層の順序によって次の４つに大別される。

(a) 各層を多孔化したのち、多孔化された各層をラミネートしたり接着剤等で接着したりして積層する方法。

(b) 各層を積層して積層無孔膜状物を作製し、ついで当該無孔膜状物を多孔化する方法。

20

(c) 各層のうちいずれか１層を多孔化したのち、もう１層の無孔膜状物と積層し、多孔化する方法。

(d) 多孔層を作製した後、無機・有機粒子などのコーティング塗布や、金属粒子の蒸着などを行うことにより積層する方法。

【 0 0 7 4 】

本多孔フィルムの製造においては、その工程の簡略さ、生産性の観点から(b)の方法を用いることが好ましく、なかでも２層の層間接着性を確保するために、共押出で積層無孔膜状物を作製した後、多孔化する方法が特に好ましい。

【 0 0 7 5 】

以下に、製造方法の詳細を説明する。

30

まず、ポリプロピレン系樹脂と、必要であれば熱可塑性樹脂、添加剤の混合樹脂組成物を作製する。例えば、ポリプロピレン系樹脂、β晶核剤、および所望によりその他添加剤等の原材料を、好ましくはヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、タンブラー型ミキサー等を用いて、または袋の中に全成分を入れてハンドブレンドにて混合した後、一軸あるいは二軸押出機、ニーダー等、好ましくは二軸押出機で熔融混練後、カッティングしてペレットを得る。

【 0 0 7 6 】

前記のペレットを押出機に投入し、Ｔダイ押出用口金から押出して膜状物を成形する。

Ｔダイの種類としては特に限定されない。例えば本多孔フィルムが２種３層の積層構造をとる場合、Ｔダイは２種３層用マルチマニホールドタイプでも構わないし、２種３層用フィードブロックタイプでも構わない。

40

【 0 0 7 7 】

使用するＴダイのギャップは、最終的に必要なフィルムの厚み、延伸条件、ドラフト率、各種条件等から決定されるが、一般的には０．１～３．０ｍｍ程度、好ましくは０．５～１．０ｍｍである。０．１ｍｍ未満では生産速度という観点から好ましくなく、また３．０ｍｍより大きければ、ドラフト率が大きくなるので生産安定性の観点から好ましくない。

【 0 0 7 8 】

押出成形において、押出加工温度は樹脂組成物の流動特性や成形性等によって適宜調整される。概ね１８０～３５０ が好ましく、２００～３３０ がより好ましく、２２０～

50

300 が更に好ましい。180 以上の場合、熔融樹脂の粘度が十分に低く成形性に優れ生産性が向上することから好ましい。一方、350 以下にすることにより、樹脂組成物の劣化、ひいては得られるポリプロピレン系樹脂多孔フィルムの機械的強度の低下を抑制できる。

【0079】

キャストロールの冷却固化温度は、好ましくは80～150、より好ましくは90～145、更に好ましくは100～140である。規定した温度範囲にすることによって、押出された熔融樹脂がキャストロールへ粘着し巻き付いてしまうなどのトラブルが起こりにくく、効率よく膜状物化することが可能であるので好ましい。また、β活性を有する膜状物において、β晶の比率を十分に増加させることができ、十分な空孔率を得ることができるために好ましい。

10

【0080】

前記温度範囲にキャストロールを設定することで、延伸前の膜状物のポリプロピレン系樹脂のβ晶比率は30～100%に調整することが好ましい。40～100%がより好ましく、50～100%が更に好ましく、60～100%が最も好ましい。延伸前の膜状物中のβ晶比率を30%以上とすることで、その後の延伸操作により多孔化が行われやすく、透気特性の良いポリプロピレン系樹脂多孔フィルムを得ることができる。

【0081】

延伸前の膜状物中のβ晶比率は、示差走査型熱量計を用いて、該膜状物を25 から240 まで加熱速度10 /分で昇温させた際に、検出されるポリプロピレン系樹脂(A)のα晶由来の結晶融解熱量(ΔHmα)とβ晶由来の結晶融解熱量(ΔHmβ)を用いて下記式で計算される。

20

$$\beta \text{ 晶比率 } (\%) = [\Delta H m \beta / (\Delta H m \beta + \Delta H m \alpha)] \times 100$$

【0082】

延伸工程においては、縦方向又は横方向に一軸延伸してもよいし、二軸延伸であってもよい。また、二軸延伸を行う場合は同時二軸延伸であってもよいし、逐次二軸延伸であってもよい。本多孔フィルムを作製する場合には、各延伸工程で延伸条件を選択でき、かつ多孔構造を制御し易い逐次二軸延伸がより好ましい。

【0083】

次に、得られた無孔膜状物を少なくとも二軸延伸することがより好ましい。二軸延伸は同時二軸延伸であってもよいし、逐次二軸延伸であってもよいが、各延伸工程で延伸条件(倍率、温度)を簡便に選択でき、多孔構造を制御し易い逐次二軸延伸がより好ましい。

30

なお、膜状物及びフィルムの長手方向を「縦方向」、長手方向に対して垂直方向を「横方向」と称する。また、長手方向への延伸を「縦延伸」、長手方向に対して垂直方向への延伸を「横延伸」と称する。

【0084】

逐次二軸延伸を用いる場合、延伸温度は用いる樹脂組成物の組成、結晶化状態によって、適時選択する必要があるが、下記条件の範囲内で選択することが好ましい。

【0085】

逐次二軸延伸を用いる場合、延伸温度は用いる樹脂組成物の組成、結晶融解ピーク温度、結晶化度等によって適時変える必要があるが、縦延伸での延伸温度は概ね0～160 が好ましく、10～155 がより好ましく、20～150 が更に好ましい。縦延伸倍率について、下限は2倍以上が好ましく、3倍以上がより好ましく、4倍以上が更に好ましい。一方、上限は10倍以下が好ましく、8倍以下がより好ましく、7倍以下が更に好ましい。前記範囲内で縦延伸を行うことで、延伸時の破断を抑制しつつ、適度な空孔起点を発現させることができる。

40

【0086】

横延伸での延伸温度は、概ね80～160 が好ましく、85～155 がより好ましく、90～150 が更に好ましい。横延伸倍率について、下限は1.2倍以上が好ましく、1.5倍以上がより好ましく、1.8倍以上が更に好ましい。一方、上限は10倍以

50

下が好ましく、8倍以下がより好ましく、7倍以下が更に好ましい。前記範囲内で横延伸することで、縦延伸により形成された空孔起点を適度に拡大させ、微細な多孔構造を発現させることができる。

【0087】

また、縦延伸倍率と横延伸倍率との比 MD/TD について、上限としては3.0以下が好ましく、2.8以下がより好ましく、2.6以下が更に好ましい。一方、下限としては1.2以上が好ましく、2.0以上がより好ましく、2.2以上が更に好ましい。前記範囲内で二軸延伸をすることで、電池用セパレータとして使用時に、電池要素を引き抜く電池組立工程において、巻きズレを起こすことなく捲回ピンから引き抜くことができる。

【0088】

前記延伸工程の延伸速度としては、500～12000%/分が好ましく、1500～10000%/分がさらに好ましく、2500～8000%/分であることが更に好ましい。

【0089】

このようにして得られたポリプロピレン系樹脂多孔フィルムは、寸法安定性の改良を目的として熱処理を施すことが好ましい。

この際、熱処理温度は、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上、更に好ましくは120℃以上とすることで、寸法安定性の効果が期待できる。一方、熱処理温度は、好ましくは170℃以下、より好ましくは165℃以下、更に好ましくは160℃以下である。熱処理温度が170℃以下であれば、熱処理によってポリプロピレン系樹脂の融解が起こりにくく、多孔構造を維持できるため好ましい。

また、熱処理工程中には、必要に応じて1～25%の弛緩処理を施してもよい。なお、熱処理後、均一に冷却して巻き取ることにより、本多孔フィルムが得られる。

【0090】

<本多孔フィルムの用途>

次に、本多孔フィルムの用途の一例として、本多孔フィルムを電池用セパレータとして使用し電池を構成する例について説明する。

【0091】

(電池)

本多孔フィルムを電池用セパレータとして収容している非水電解液電池について、図1に参照して説明する。

【0092】

正極板21、負極板22の両極は電池用セパレータ10を介して互いに重なるようにして渦巻き状に捲回し、巻き止めテープで外側を止めて捲回体とする。

前記捲回工程について詳しく説明する。電池用セパレータの片端をピン(図2)のスリット部1の間に通し、ピンを少しだけ回転させて電池用セパレータの一端をピンに巻きつけておく。この時、ピンの表面と電池用セパレータの耐熱層とが接触している。その後、電池用セパレータを間に挟むようにして正極と負極を配置し、捲回機によってピンを回転させて、正負極と電池用セパレータを捲回する。捲回後、ピンは捲回物から引き抜かれる。

【0093】

前記正極板21、電池用セパレータ10および負極板22を一体的に巻き付けた捲回体を、有底円筒状の電池ケース内に収容し、正極および負極のリード体24、25と溶接する。次いで、前記電解質を電池缶内に注入し、電池用セパレータ10などに十分に電解質が浸透した後、電池缶の開口周縁にガスケット26を介して正極蓋27を封口し、予備充電、エージングを行い、筒型の非水電解液電池を作製することができる。

【0094】

電解液としては、リチウム塩を電解液とし、これを有機溶媒に溶解した電解液を用いることができる。

有機溶媒としては、特に限定されるものではない。例えばプロピレンカーボネート、エ

10

20

30

40

50

チレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、ジメチルカーボネート、プロピオン酸メチルもしくは酢酸ブチルなどのエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキシメタン、ジメトキシプロパン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランもしくは4-メチル-1,3-ジオキソランなどのエーテル類、またはスルホランなどが挙げられ、これらを単独でまたは二種類以上を混合して用いることができる。

中でも、エチレンカーボネート1質量部に対してメチルエチルカーボネートを2質量部混合した溶媒中に六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を1.0mol/Lの割合で溶解した電解質が好ましい。

【0095】

負極としては、アルカリ金属またはアルカリ金属を含む化合物をステンレス鋼製網などの集電材料と一体化させたものを用いることができる。

前記アルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウムなどが挙げられる。

前記アルカリ金属を含む化合物としては、例えばアルカリ金属とアルミニウム、鉛、インジウム、カリウム、カドミウム、スズもしくはマグネシウムなどとの合金、さらにはアルカリ金属と炭素材料との化合物、低電位のアルカリ金属と金属酸化物もしくは硫化物との化合物などが挙げられる。

【0096】

負極に炭素材料を用いる場合、炭素材料としてはリチウムイオンをドーブ、脱ドーブできるものであればよい。例えば黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などを用いることができる。

【0097】

本実施形態では、負極として、フッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液に平均粒径10 μm の炭素材料を混合してスラリーとし、この負極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きな粒子を取り除いた後、厚み18 μm の帯状の銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、その後、ロールプレス機により圧縮成形した後、切断し、帯状の負極板としたものを用いることができる。

【0098】

正極としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、二酸化マンガン、五酸化バナジウムもしくはクロム酸化物などの金属酸化物、二硫化モリブデンなどの金属硫化物などが活物質として用いることができる。そして、これらの正極活物質に導電助剤やポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤などを適宜添加した合剤を、ステンレス鋼製網などの集電材料を芯材として成形体に仕上げたものを用いることができる。

【0099】

本実施形態では、正極としては、下記のようにして作製される帯状の正極板を用いることができる。すなわち、リチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)に導電助剤としてリン状黒鉛を(リチウムコバルト酸化物:リン状黒鉛)の質量比90:5で加えて混合し、この混合物と、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液とを混合してスラリーにする。この正極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きな粒子を取り除いた後、厚み20 μm のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥し、その後、ロールプレス機により圧縮成形した後、切断し、帯状の正極板とすることができる。

【0100】

<用語の説明>

本発明において、「主成分」と表現した場合には、特に記載しない限り、当該主成分の機能を妨げない範囲で他の成分を含有することを許容する意を包含し、特に当該主成分の含有割合を特定するものではないが、主成分は組成物中の50質量%以上、好ましくは7

10

20

30

40

50

0 質量%以上、特に好ましくは90 質量%以上(100%含む)を占める意を包含するものである。

【0101】

「X~Y」(X,Yは任意の数字)と記載した場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」及び「好ましくはYより小さい」の意を包含するものである。

また、「X以上」或いは「Y以下」(X,Yは任意の数字)と記載した場合も、特にことわらない限り「好ましくはXより大きい」及び「好ましくはYより小さい」の意を包含するものである。

【実施例】

10

【0102】

以下に実施例および比較例を示し、本発明の多孔フィルムについて更に詳細に説明する。本発明はこれらに限定されるものではない。なお、多孔フィルムの長手方向を「縦方向」、長手方向に対する垂直方向を「横方向」と称する。

【0103】

(1) 膜厚

1/1000 mmのダイヤルゲージにて、フィルム面内において任意に500箇所の厚さを測定し、その平均値を膜厚とした。

【0104】

(2) 対SUS静摩擦係数

20

JIS K7125に準拠して、SUS面と多孔フィルム表面との測定から、対SUS静摩擦係数を測定した。SUS板として、表面の算術平均粗さが0.019 μm、厚み1.8 mmのSUS304を使用した。擦る方向は、多孔フィルムの横方向に向かって滑らせた。

【0105】

(3) 対フィルム静摩擦係数

JIS K7125にて準拠して、多孔フィルム表面同士の測定から、対フィルム静摩擦係数を測定した。2枚の多孔フィルムを縦横同じ方向に揃えて重ね、多孔フィルムの横方向に向かって滑らせた。

測定は、それぞれ多孔フィルムの表-表、表-裏、裏-裏の組合せで行い、最も大きい数値を対フィルム静摩擦係数とした。

30

【0106】

(4) 空孔率

多孔フィルムの実質量W1を測定し、樹脂組成物の密度と厚みから空孔率0%の場合の質量W0を計算し、それらの値から下記式に基づき算出した。

$$\text{空孔率}(\%) = \{(W0 - W1) / W0\} \times 100$$

【0107】

(5) 透気度

JIS P8117に準拠して、多孔フィルムの透気度(秒/100 ml)を測定した。

40

【0108】

(6) 引張弾性率

引張弾性率の測定には、引張圧縮試験機(インテスコ社製、200X型)を用いた。試験片としては、多孔フィルムのを縦方向に長さ200 mm、横方向に幅5 mmで切り出したものを使用した。試験片のチャック間距離150 mm、クロスヘッドスピード5 mm/minの条件で引張した。チャック間が3%伸張したときロードセルにかかる負荷より、次の式から引張弾性率を求めた。多孔フィルムの厚みは3ヶ所測定した平均値から求めた。

$$\text{引張弾性率}(\text{MPa}) = \{\text{負荷}(\text{kg}) \times 9.8(\text{m/s}^2) / \text{伸張距離}(\text{mm})\} / \text{断面積}(\text{mm}^2) \times \text{チャック間距離}(\text{mm})$$

50

5点測定した引張弾性率の平均値を引張弾性率とした。

【0109】

(7) ピン抜け性

図3のように、長さ500mm、幅60mmの多孔フィルムのを2枚重ね、片端を超硬合金製の巻き軸(φ4mm、スリット間0.8mm)のスリットに挟み、反対端に、幅方向に均等に荷重がかかるように500gfの荷重をぶら下げて固定し、速度20rpmで捲回した。捲回した多孔フィルムの端を緩まないようにテープ(製品名:ダイヤハロテープ15mm幅)で止めた。続いて、高さ10mmのステンレス製の円柱に太さφ41.0mmの穴を開けたドーナツ状の鏝で多孔フィルムを押さえ、速度200mm/minで巻き軸を抜いた。これを4回繰り返し、以下の判断基準に基づいてピン抜け性を評価して、**「A」**以上となる多孔フィルムを合格とした。

10

【0110】

- : 巻きズレを起こすことなく引き抜けた回数が3回以上
- : 巻きズレを起こすことなく引き抜けた回数が2回以上
- ×: 巻きズレを起こすことなく引き抜けた回数が1回以下

【0111】

(8) 示差走査型熱量測定(DSC)

実施例・比較例で得られた多孔フィルムについて、パーキンエルマー社製の示差走査型熱量計(DSC-7)を用いて、25 から240 まで走査速度10 /分で昇温後1分間保持し、次に240 ~25 まで走査速度10 /分で降温後1分間保持し、次に25 から240 まで走査速度10 /分で再昇温させた。

20

この再昇温時に、ポリプロピレン系樹脂のβ晶に由来する結晶融解ピーク温度($T_m\beta$)である145~160 に、ピークが検出されるか否かにより、β活性の有無を以下の基準にて評価した。

- : $T_m\beta$ が145 ~160 の範囲内に検出された場合(β活性あり)
 - ×: $T_m\beta$ が145 ~160 の範囲内に検出されなかった場合(β活性なし)
- なお、β活性の測定は、試料量10mgで、窒素雰囲気下にて行った。

【0112】

(9) 広角X線回折測定(XRD)

多孔フィルムを縦60mm、横60mm角に切り出し、図4(A)に示すように中央部が40mmφの円状に穴の空いたアルミ板(材質:JIS A5052、サイズ:縦60mm、横60mm、厚さ1mm)2枚の間にはさみ、図4(B)に示すように周囲をクリップで固定した。

30

【0113】

多孔フィルムを、アルミ板2枚に拘束した状態で、設定温度180、表示温度180である送風定温恒温器(ヤマト科学株式会社製、型式:DKN602)に入れ3分間保持した後、設定温度を100に変更し、10分以上の時間をかけて100まで徐冷を行った。表示温度が100になった時点で多孔フィルムを取り出し、アルミ板2枚に拘束した状態のまま25の雰囲気下で5分間冷却して得られた多孔フィルムについて、以下の測定条件で、中央部の40mmφの円状の部分について広角X線回折測定を行った。

40

【0114】

- ・広角X線回折測定装置:マックサイエンス社製、型番:XMP18A
- ・X線源:CuKα線、出力:40kV、200mA
- ・走査方法:2θ/θスキャン、2θ範囲:5°~25°、走査間隔:0.05°、走査速度:5°/min

【0115】

得られた回折プロファイルについて、ポリプロピレン系樹脂のβ晶の(300)面に由来するピークより、β活性の有無を以下のように評価した。

- : ピークが2θ=16.0~16.5°の範囲に検出された場合(β活性あり)
- ×: ピークが2θ=16.0~16.5°の範囲に検出されなかった場合(β活性なし)

50

)

なお、多孔フィルム片が縦 60 mm、横 60 mm 角に切り出せない場合は、中央部に 40 mm φ の円状の穴に多孔フィルムが設置されるように調整しても構わない。

【0116】

[実施例 1]

ポリプロピレン系樹脂（プライムポリマー社製、プライムポリプロ
F300SV、MFR：3 g / 10 分）100 質量部に対し、酸化防止剤（チバ スペシ
ヤルティケミカルズ社製、イルガノックス B225）0.2 重量部、及び β 晶核剤として
、N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボン酸アミド 0.2 質量部を
加え、東芝機械株式会社製の同方向二軸押出機（口径 40 mm φ、L / D = 32）を用い
て 270 にて熔融混練してペレット状に加工した樹脂組成物 A1 を得た。

10

樹脂組成物 A1 を 200 で押出して、130 のキャストロールで冷却固化させて、
厚さ 80 μm の無孔膜状物を作製した。前記無孔膜状物を 105 で縦方向に 4 倍、次い
で 145 で横方向に 2 倍に逐次二軸延伸した後、145 で幅方向に 6 % 弛緩してポリ
プロピレン系樹脂多孔フィルムを得た。

得られたポリプロピレン系樹脂多孔フィルムの諸特性の測定および評価を行い、その結
果を表 1 にまとめた。

【0117】

[実施例 2]

前記樹脂組成物 A1 とは別に、ポリエチレン系樹脂として、高密度ポリエチレン（プラ
イムポリマー社製、Hi-ZEX3300F、密度：0.950 g / cm³、MFR：1
.1 g / 10 分）90 質量部に、マイクロクリスタリンワックス（日本精蠟社製、Hi-
Mic1090）10 質量部、及び核剤を含有したポリエチレン系マスターバッチ（理研
ビタミン株式会社製、リケマスター CN-002）2.5 重量部加え、同型の同方向二軸
押出機を用いて 230 にて熔融混練してペレット状に加工した樹脂組成物 B1 を得た。

20

樹脂組成物 A1 および B1 を別々の押出機にて 200 で押出し、2 種 3 層のフィード
ブロックを通じて多層成型用の T ダイを用いて共押し、延伸後の膜厚比率が A1 / B1
/ A1 = 3.5 / 1 / 3.5 となるように積層させた後、125 のキャストロールで冷
却固化させて、厚さ 80 μm の積層無孔膜状物を作製した。

前記積層無孔膜状物を 120 で縦方向に 4 倍、次いで 100 で横方向に 2 倍に逐次
二軸延伸した後、115 で幅方向に 5 % 弛緩して積層多孔フィルムを得た。

30

得られた積層多孔フィルムの諸特性の測定および評価を行い、その結果を表 1 にまとめ
た。

【0118】

[実施例 3]

前記樹脂組成物 A1 および B1 を別々の押出機にて 200 で押出し、2 種 3 層のフィ
ードブロックを通じて多層成型用の T ダイを用いて共押し、延伸後の膜厚比率が A1 /
B1 / A1 = 3.5 / 1 / 3.5 となるように積層させた後、127 のキャストロール
で冷却固化させて、厚さ 80 μm の積層無孔膜状物を作製した。

前記積層無孔膜状物を 120 で縦方向に 4.6 倍、次いで 98 で横方向に 2 倍に逐
次二軸延伸した後、115 で幅方向に 6 % 弛緩して積層多孔フィルムを得た。

40

得られた積層多孔フィルムの諸特性の測定および評価を行い、その結果を表 1 にまとめ
た。

【0119】

[実施例 4]

前記樹脂組成物 A1 および B1 を別々の押出機にて 200 で押出し、2 種 3 層のフィ
ードブロックを通じて多層成型用の T ダイを用いて共押し、延伸後の膜厚比率が A1 /
B1 / A1 = 3.5 / 1 / 3.5 となるように積層させた後、126 のキャストロール
で冷却固化させて、厚さ 80 μm の積層無孔膜状物を作製した。

前記積層無孔膜状物を 110 で縦方向に 4 倍、次いで 110 で横方向に 3 倍に逐次

50

二軸延伸した後、125 で幅方向に22%弛緩してポリプロピレン系樹脂多孔フィルムを得た。

得られたポリプロピレン系樹脂多孔フィルムの諸特性の測定および評価を行い、その結果を表1にまとめた。

【0120】

[比較例1]

前記樹脂組成物A1およびB1を別々の押出機にて200 で押し出し、2種3層のフィードブロックを通じて多層成型用のTダイを用いて共押し出し、延伸後の膜厚比率がA1/B1/A1=1/3/1となるように積層させた後、126 のキャストロールで冷却固化させて、厚さ80μmの積層無孔膜状物を作製した。

前記積層無孔膜状物を115 で縦方向に6倍、次いで110 で横方向に2倍に逐次二軸延伸した後、125 で幅方向に6%弛緩してポリプロピレン系樹脂多孔フィルムを得た。

得られたポリプロピレン系樹脂多孔フィルムの諸特性の測定および評価を行い、その結果を表1にまとめた。

【0121】

[比較例2]

高密度ポリエチレン(三井化学社製、Hi-ZEX7000F、密度:0.956g/cm³、MFR:0.04g/10分)100質量部と、充填剤として硫酸バリウム(堺化学社製、B-55、平均粒径:0.66μm)110質量部、可塑剤として硬化ひまし油(豊国製油社製、HCOP)8質量部を熔融混練してペレット状に加工した樹脂組成物B2を得た。

前記樹脂組成物B2を200 で押し出して、105 のキャストロールで冷却固化させて、120μmの無孔膜状物を得た。前記無孔膜状物を100 で縦方向に4.5倍、次いで105 で横方向に4倍の延伸倍率で延伸して、ポリエチレン系樹脂多孔フィルムを得た。

得られたポリエチレン系樹脂多孔フィルムの諸特性の測定および評価を行い、その結果を表1にまとめた。

【0122】

【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
製造条件	キャスト温度	℃	130	125	127	126	126	105
	縦延伸倍率	倍	4	4	4.6	4	6	4.5
	横延伸倍率	倍	2	2	2	3	2	4
物性	膜厚	μm	20	20	16	20	20	25
	静摩擦係数	対フィルム	0.6	0.6	0.7	0.6	0.9	0.3
		対SUS	0.5	0.5	0.5	0.4	0.9	0.2
	空孔率	%	58	45	49	66	65	55
	透気度	秒/100ml	300	600	420	520	500	230
	引張弾性率	MPa	550	650	520	370	680	300
	β活性	DSC	—	○	○	○	○	×
		XRD	—	○	○	○	○	×
	ピン抜け	—	○	○	○	△	×	×

【0123】

表1に、各実施例及び比較例において得られた物性値を示す。

本発明で規定する範囲内で構成された実施例のポリプロピレン系樹脂多孔フィルムは、本発明で規定する以外の範囲で構成された比較例のフィルムに比べ、優れた滑り性、加工性を有することが分かった。

一方、比較例1から対SUS静摩擦係数の値が大きい場合には、優れたピン抜け性を発

現しないことが分かった。また、比較例 2 から、対 S U S 摩擦係数が小さくても引張弾性率が小さいために強度が不十分となり、ピン抜け性において問題が生じることが分かった。

なお、実施例の中でも、空孔率の観点から、実施例 1 がより好ましい態様であることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0124】

本発明の多孔フィルムは、透気特性が要求される種々の用途に応用することができる。リチウム電池用セパレータ；使い捨て紙オムツ、生理用品等の体液吸収用パットもしくはベッドシート等の衛生材料；手術衣もしくは温湿布用基材等の医療用材料；ジャンパー、スポーツウエアもしくは雨着等の衣料用材料；壁紙、屋根防水材、断熱材、吸音材等の建築用材料；乾燥剤；防湿剤；脱酸素剤；使い捨てカイロ；鮮度保持包装もしくは食品包装等の包装材料等の資材として極めて好適に使用できる。

10

【符号の説明】

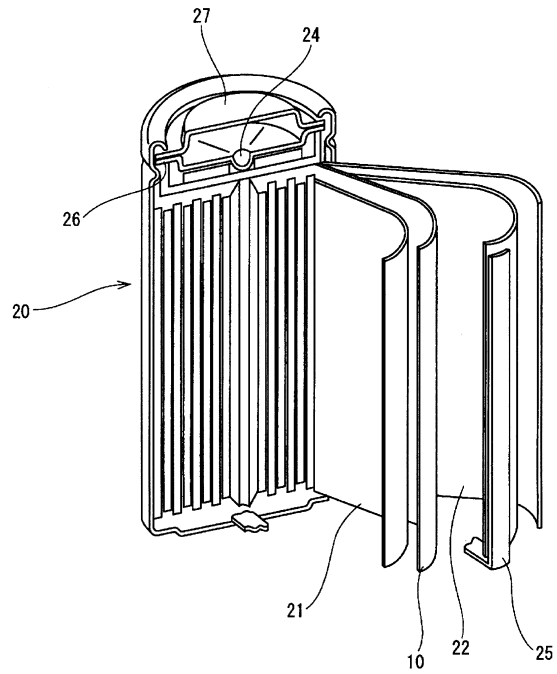
【0125】

- 1 スリット部
- 2 ピン
- 3 鍔
- 5 回転ロール部
- 6 多孔フィルム
- 7 重り
- 10 電池用セパレータ
- 20 二次電池
- 21 正極板
- 22 負極板
- 24 正極リード体
- 25 負極リード体
- 26 ガスケット
- 27 正極蓋
- 31 アルミ板
- 32 フィルム
- 33 クリップ
- 34 フィルム縦方向
- 35 フィルム横方向

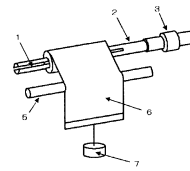
20

30

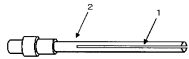
【図 1】



【図 3】

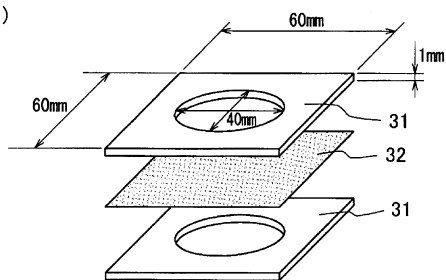


【図 2】

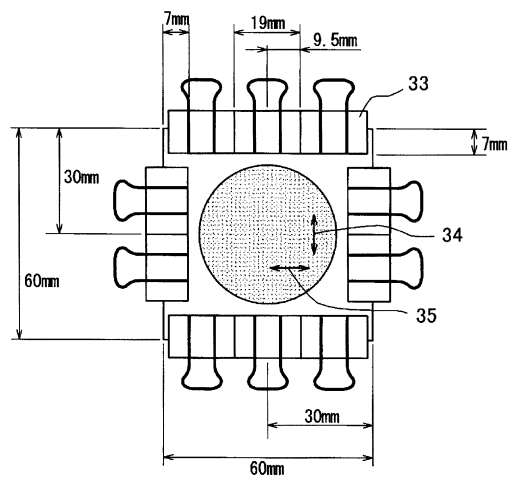


【図 4】

(A)



(B)



フロントページの続き

審査官 横島 隆裕

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 1 6 0 6 9 3 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 0 2 6 7 3 3 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 3 3 8 9 5 (J P , A)
国際公開第 0 2 / 0 6 6 2 3 3 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 0 / 0 0 8 0 0 3 (W O , A 1)
特開 2 0 0 9 - 2 2 7 8 1 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 J	9 / 0 0 - 9 / 4 2
B 3 2 B	1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
H 0 1 M	2 / 1 6、1 0 / 0 5 6 6