

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5083479号
(P5083479)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日(2012.9.14)

(51) Int.Cl.

F I

CO8J 9/00 (2006.01)

CO8J 9/00 CESA

HO1M 2/16 (2006.01)

HO1M 2/16 P

請求項の数 12 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2012-508850 (P2012-508850)	(73) 特許権者	000003159
(86) (22) 出願日	平成24年2月2日(2012.2.2)		東レ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/052427		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02012/105660	(74) 代理人	100089118
(87) 国際公開日	平成24年8月9日(2012.8.9)		弁理士 酒井 宏明
審査請求日	平成24年7月9日(2012.7.9)	(74) 代理人	100113398
(31) 優先権主張番号	特願2011-21319 (P2011-21319)		弁理士 寺崎 直
(32) 優先日	平成23年2月3日(2011.2.3)	(72) 発明者	藤本 聡一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
(31) 優先権主張番号	特願2011-274129 (P2011-274129)		式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平成23年12月15日(2011.12.15)	(72) 発明者	久万 琢也
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
早期審査対象出願			式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性フィルム、蓄電デバイス用セパレータおよび蓄電デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

貫通孔を有する多孔性フィルムであって、
直径10mmの円領域に50gの荷重を10秒間加えたときの厚みを初期厚み t_0 とし、引き続き同領域に500gの荷重を10秒間加えたときの厚みを t とし、引き続き同領域に加える荷重を50gに変更し10秒間経過後の厚みを t_1 としたとき、式(1)で表される厚み変化率(%)が10～50%であり、式(2)で表される厚み(t_1)回復率(%)が80～99.9%であることを特徴とする多孔性フィルム。

$$\text{厚み変化率}(\%) = [(t_0 - t) / t_0] \times 100 \quad \cdots (1)$$

$$\text{厚み}(t_1)\text{回復率}(\%) = (t_1 / t_0) \times 100 \quad \cdots (2)$$

10

【請求項2】

直径10mmの円領域に50gの荷重を10秒間加えたときの厚みを初期厚み t_0 とし、引き続き同領域に500gの荷重と50gの荷重とを交互に各10秒間加える操作を100回繰り返した後の厚みを t_{100} としたとき、式(3)で表される厚み(t_{100})回復率の変化率が0.1～20%であることを特徴とする、請求項1に記載の多孔性フィルム。

$$\text{厚み}(t_{100})\text{回復率の変化率}(\%) = [(t_1 - t_{100}) / t_1] \times 100 \quad \cdots (3)$$

$$\text{ただし、厚み}(t_{100})\text{回復率}(\%) = (t_{100} / t_0) \times 100$$

【請求項3】

20

荷重を加えない状態における初期のガーレ透気度を G_0 とし、当該多孔性フィルムの所定の領域に 0.64 g/mm^2 の荷重と 6.4 g/mm^2 の荷重とを交互に各 10 秒間加える操作を 100 回繰り返した後のガーレ透気度を G_{100} としたとき、式 (4) で表されるガーレ透気度の変化率 (G_{100}) が 0 ~ 20 % であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の多孔性フィルム。

$$\text{ガーレ透気度の変化率} (G_{100}) = (|G_0 - G_{100}| / G_0) \times 100 \quad \cdot \cdot (4)$$

【請求項 4】

120 で 1 時間加熱した時の幅方向の熱収縮率が 0.1 ~ 3 % であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の多孔性フィルム。

10

【請求項 5】

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

【請求項 6】

前記ポリオレフィン系樹脂の β 晶形成能が 30 ~ 100 % であることを特徴とする、請求項 5 に記載の多孔性フィルム。

【請求項 7】

前記ポリオレフィン系樹脂はメルトフローレートが $4 \sim 30 \text{ g/10 分}$ のポリプロピレン樹脂であることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の多孔性フィルム。

【請求項 8】

前記メルトフローレートが $4 \sim 30 \text{ g/10 分}$ のポリプロピレン樹脂を 70 ~ 100 質量 %、メルトフローレートが $0.1 \sim 4 \text{ g/10 分}$ 未満のホモポリプロピレン樹脂またはプロピレン・エチレン共重合体を 1 ~ 30 質量 % の範囲で含むことを特徴とする、請求項 7 に記載の多孔性フィルム。

20

【請求項 9】

前記メルトフローレートが $4 \sim 30 \text{ g/10 分}$ のポリプロピレン樹脂 70 ~ 100 質量 %、少なくともプロピレンまたはブテンを構成単位として含むエラストマーを 1 ~ 20 質量 % の範囲で含むことを特徴とする、請求項 7 に記載の多孔性フィルム。

【請求項 10】

エチレン・ α -オレフィン共重合体をさらに含むことを特徴とする、請求項 8 または 9 に記載の多孔性フィルム。

30

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の多孔性フィルムを備えたことを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の蓄電デバイス用セパレータを備えたことを特徴とする蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、リチウムイオン電池用セパレータとして用いた場合、充放電時の電極の膨張収縮に対するセパレータの追従性に優れ、且つ充放電サイクル特性に優れた多孔性フィルムに関する。詳しくは、多孔性フィルムの加重時の厚み変化率を高くすることにより、高容量電池系の充放電時の電極変形にも追従することができ、なおかつ荷重を加えたり開放したりを繰り返しても高い回復率を維持できるためサイクル特性にも優れた、蓄電デバイスのセパレータ用途に好適に用いることができる多孔性フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

多孔性フィルムは、電池や電解コンデンサーなどの各種セパレータ、各種分離膜（フィルター）、おむつや生理用品に代表される吸収性物品、衣料や医療用の透湿防水部材、感

50

熱受容紙用部材、インク受容体部材などその用途は多岐に渡っており、ポリプロピレンやポリエチレンに代表されるポリオレフィン系多孔性フィルムが主として用いられている。多孔性ポリオレフィンフィルムは、高透過性、高空孔率などの特徴から、特に蓄電デバイス用セパレータとして用いられている。

【 0 0 0 3 】

蓄電デバイスは、いつでもどこでも必要なときに電気的エネルギーを取り出せるという特徴から、今日のユビキタス社会を支える極めて重要な電気デバイスの一つである。一方、ビデオカメラ、パーソナルコンピュータ、携帯電話、携帯音楽プレーヤー、携帯ゲーム機などの携帯機器の普及に伴い、蓄電デバイス（特に二次電池）に対する高容量、且つ小型軽量化のニーズは年々高まっている。中でも、リチウムイオン電池は、他の蓄電デバイスと比較して体積、および質量当たりのエネルギー密度が高く、且つ出力密度が高いことから、上記ニーズを満足する蓄電デバイスとして、大きく需要を伸ばしつつある。

10

【 0 0 0 4 】

さらには、近年地球温暖化や大気汚染、石油の枯渇、CO₂排出規制などが問題となり、自動車の環境負荷が大きな問題となりつつある。そこで、環境対策（クリーン化）、省エネルギー対策（燃費向上）、次世代燃料対策（新エネルギー開発）などの解決策のひとつとなりうる、電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV）、燃料電池自動車（FCV）などの開発・実用化が盛んに検討されている。これらのメイン電源、補助電源として、例えば、リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタなどが注目され、急速に適用の検討が進められている。

20

【 0 0 0 5 】

多孔性フィルムを電解デバイス、特にリチウムイオン電池用セパレータとして用いようとした場合、要求特性の一つとして荷重を加え開放した際の厚み回復率が高いことが挙げられる。リチウムイオン電池の負極は、充放電時にリチウムを吸蔵放出するたびに厚み方向に膨張と収縮が起きている。セパレータは負極の膨張収縮に追従して厚み変化する必要があり、充電の際に潰れたセパレータが放電時に元の厚みに戻らない場合、抵抗が上昇したり、脱落粒子などによる短絡が起きやすくなる場合があった。また、セパレータは負極の膨張収縮に追従するために、厚み変化率が大きいことが要求される場合がある。例えば、高エネルギー密度が期待できる合金系負極を用いた場合、負極の膨張収縮は特に大きく、セパレータの厚み変化率が小さいと負極膨張の余地がなくなり電池性能を低下させるという問題があった。さらに、大きく膨張収縮する負極に追従するセパレータには、充放電を何回繰り返しても厚み回復率を高く維持する必要がある。充放電を繰り返すたびにセパレータの厚み回復率が低下すると、抵抗が初期に対して徐々に上昇する、すなわちサイクル特性が悪化するという問題が生じる可能性があった。

30

【 0 0 0 6 】

一方、多孔性フィルムに使用するポリオレフィン系フィルムを多孔化する手法としては、様々な提案がなされている。多孔化の方法を大別すると湿式法と乾式法に分類することができる。湿式法としては、ポリオレフィンをマトリックス樹脂とし、シート化後に抽出する被抽出物を添加、混合し、被抽出物の良溶媒を用いて添加剤のみを抽出することで、マトリックス樹脂中に空隙を生成せしめる方法が提案されている（たとえば、特許文献1～2参照）。しかしながら、該方法で得られる多孔性フィルムは、3次元的に均一なマトリックス構造を有しているため厚み方向の強度が強く厚み変化率が低い、すなわち充放電時の負極の膨張を妨げ電池性能を低下させる可能性があった。

40

【 0 0 0 7 】

一方、乾式法としては、たとえば、溶融押出時に低温押出、高ドラフト比を採用することにより、シート化した延伸前のフィルム中のラメラ構造を制御し、これを一軸延伸することでラメラ界面での開裂を発生させ、空隙を形成する方法（所謂、ラメラ延伸法）が提案されている（たとえば、特許文献3～4参照）。しかしながら、該方法で得られる多孔性フィルムは、厚み方向に垂直に樹脂が存在している構造のため厚み変化率が低く、充放電時の負極の膨張を妨げ電池性能を低下させる可能性があった。

50

【 0 0 0 8 】

また、乾式法として、ポリプロピレンの結晶多形である α 型結晶（ α 晶）と β 型結晶（ β 晶）の結晶密度の差と結晶転移を利用してフィルム中に空隙を形成させる、所謂 β 晶法と呼ばれる方法の提案も数多くなされている（たとえば、特許文献5～8参照）。しかしながら、該方法で得られた多孔性フィルムは、厚み方向には変形しやすいものの、厚み回復率が小さく、荷重開放を何回か繰り返した際の厚み回復率の変化率が大きいことから、セパレータとして用いた場合、サイクル特性などが悪化する場合があった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

10

【 特許文献 1 】 特開昭 5 5 - 1 3 1 0 2 8 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 3 - 2 3 1 7 7 2 号 公 報

【 特許文献 3 】 特公昭 5 5 - 3 2 5 3 1 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 5 - 5 6 8 5 1 号 公 報

【 特許文献 5 】 特開昭 6 3 - 1 9 9 7 4 2 号 公 報

【 特許文献 6 】 特開平 6 - 1 0 0 7 2 0 号 公 報

【 特許文献 7 】 特開平 9 - 2 5 5 8 0 4 号 公 報

【 特許文献 8 】 特開 2 0 0 8 - 1 2 0 9 3 1 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

20

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、多孔性フィルムに荷重を加えた際の厚み変化率および荷重を加え開放する操作を行った際の厚み回復率が高い多孔性フィルム、ならびに良好なサイクル特性に加えて、高エネルギー密度系電池組成においても負極の膨張収縮に追従可能な蓄電デバイス用セパレータおよび蓄電デバイスを提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明の多孔性フィルムは、貫通孔を有する多孔性フィルムであって、直径 1 0 m m の円領域に 5 0 g の荷重を 1 0 秒間加えたときの厚みを初期厚み t_0 とし、引き続き同領域に 5 0 0 g の荷重を 1 0 秒間加えたときの厚みを t とし、引き続き同領域に加える荷重を 5 0 g に変更し 1 0 秒間経過後の厚みを t_1 としたとき、式（ 1 ）で表される厚み変化率（ % ）が 1 0 ～ 5 0 % であり、式（ 2 ）で表される厚み（ t_1 ）回復率（ % ）が 8 0 ～ 9 9 . 9 % であることを特徴とする。

30

$$\text{厚み変化率（ \% ）} = [(t_0 - t) / t_0] \times 1 0 0 \quad \cdots (1)$$

$$\text{厚み（ } t_1 \text{ ）回復率（ \% ）} = (t_1 / t_0) \times 1 0 0 \quad \cdots (2)$$

【 発明の効果 】

【 0 0 1 2 】

本発明の多孔性フィルムは、リチウムイオン二次電池用セパレータとして用いた場合、充放電時の負極の膨張収縮への追従性と、サイクル特性に優れており、蓄電デバイス用セパレータおよび蓄電デバイスとして好適に使用することができる。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 3 】

以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の多孔性フィルムを構成する樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド樹脂、フッ素系樹脂などいずれでもかまわないが、耐熱性、成形性、生産コストの低減、耐薬品性、対酸化性および対還元性などの観点からポリオレフィン系樹脂が好ましい。前記ポリオレフィン系樹脂を構成する単量体成分としては、例えば、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、5

50

- エチル - 1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - ヘプタデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、アリルベンゼン、シクロペンテン、ノルボネン、5 - メチル - 2 - ノルボルネンなどが挙げられる。本発明にかかる多孔性フィルムを構成する樹脂として、上記単量体の単独重合体や、上記単量体から選択される2種以上の単量体の共重合体が好適に使用されるが、これらに限定されるわけではない。上記の単量体成分以外にも、例えば、ビニルアルコール、無水マレイン酸を共重合、グラフト重合しても構わないが、これらに限定されるわけではない。上記の中で、耐熱性、透気性、空孔率などの観点からポリプロピレン樹脂が好ましい。

【0014】

本発明の多孔性フィルムは、フィルムの両表面を貫通し、透気性を有する貫通孔を複数有している。本発明の多孔性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好ましく、ポリプロピレン樹脂を使用する場合、荷重を加えた際の多孔性フィルムの厚み変化率が大きくなることから特にβ晶法が好ましい。

【0015】

本発明にかかる多孔性フィルムを構成する樹脂としてポリプロピレン樹脂を使用し、β晶法により多孔化する場合、ポリプロピレン樹脂のβ晶形成能が、30～100%であることが好ましい。β晶形成能が30%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。β晶形成能を30～100%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を使用したり、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、35～100%であればより好ましく、40～100%だと特に好ましい。

【0016】

β晶形成能を上記した好ましい範囲とするためには、ポリプロピレン樹脂中にβ晶を多量に形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、ポリオレフィン系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。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。アミド系化合物としては、例えば、N, N' - ジシクロヘキシル - 2, 6 - ナフタレンジカルボキサミド、N, N' - ジシクロペンチル - 2, 6 - ナフタレンジカルボキサミド、N, N' - ジシクロオクチル - 2, 6 - ナフタレンジカルボキサミド、N, N' - ジシクロドデシル - 2, 6 - ナフタレンジカルボキサミド、N, N' - ジシクロヘキシル - 2, 7 - ナフタレンジカルボキサミド、N, N' - ジシクロヘキシル - 4, 4' - ビフェニルジカルボキサミド、N, N' - ジシクロペンチル - 4, 4' - ビフェニルジカルボキサミド、N, N' - ジシクロオクチル - 4, 4' - ビフェニルジカルボキサミド、N, N' - ジシクロドデシル - 4, 4' - ビフェニルジカルボキサミド、N, N' - ジシクロヘキシル - 2, 2' - ビフェニルジカルボキサミド、N, N' - ジフェニルヘキサンジアミド、N, N' - ジシクロヘキシルテレフタルアミド、N, N' - ジシクロヘキサニカルボニル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジベンゾイル - 1, 5 - ジアミノナフタレン、N, N' - ジベンゾイル - 1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、N, N' - ジシクロヘキサニカルボニル - 1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、N - シクロヘキシル - 4 - (N - シクロヘキサニカルボニルアミノ) ベンズアミド、N - フェニル - 5 - (N - ベンゾイルアミノ) ペンタンアミド、3, 9 - ビス[4 - (N - シクロヘキシルカルバモイル) フェニル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンなどのテトラオキサスピロ化合物などが好適に使用することができる。β晶核剤は、2種以上を混合して使用してもよい。β晶核剤の含有量としては、ポリオレフィン系樹脂(混合物を使用する場合は混合物全体)100質量部に対し、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。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

本発明の多孔性フィルムを構成するポリオレフィン系樹脂は、メルトフローレート（以下、MFRと表記する）が4～30g/10分の範囲のアイソタクチックポリプロピレン（PP-1）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二軸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4g～20g/10分である。

【 0 0 1 8 】

また、多孔性フィルムに含まれるポリプロピレン樹脂はアイソタクチックポリプロピレンが好ましく、そのアイソタクチックインデックスは、90～99.9%であることが好ましい。アイソタクチックインデックスが90%未満であると、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は、市販されている樹脂を用いることができる。

10

【 0 0 1 9 】

本発明の多孔性フィルムを構成する樹脂としてポリオレフィン系樹脂を使用する場合、後述する厚み（ t_1 ）回復率を特定の範囲内とするために、MFRが4～30g/10分の範囲のポリプロピレン樹脂（PP-1）と、MFRが0.1～4g/10分未満のホモポリプロピレン樹脂またはプロピレン・エチレン共重合体（HM-PP）と、を特定の範囲内で含むポリプロピレン樹脂組成物（PP-2）、または、MFRが4～30g/10分の範囲のポリプロピレン樹脂（PP-1）と、少なくともプロピレンまたはブテンを構成単位として含むエラストマー（EL）と、を特定の範囲内で含むポリプロピレン樹脂組成物（PP-3）を使用することが好ましい。あるいは、MFRが4～30g/10分の範囲のポリプロピレン樹脂（PP-1）と、MFRが0.1～4g/10分未満のホモポリプロピレン樹脂またはプロピレン・エチレン共重合体（HM-PP）と、少なくともプロピレンまたはブテンを構成単位として含むエラストマー（EL）と、を特定の範囲内で含むポリプロピレン樹脂組成物（PP-4）を使用することもできる。

20

【 0 0 2 0 】

また、前記ポリプロピレン樹脂組成物（PP-2）にエチレン・ α -オレフィン共重合体（EO）を配合したポリプロピレン樹脂組成物（PP-5）や、前記ポリプロピレン樹脂組成物（PP-3）に、エチレン・ α -オレフィン共重合体（EO）を配合したポリプロピレン組成物（PP-6）も好適に使用することができる。さらに、MFRが4～30g/10分の範囲のポリプロピレン樹脂（PP-1）と、MFRが0.1～4g/10分未満のホモポリプロピレン樹脂またはプロピレン・エチレン共重合体（HM-PP）と、少なくともプロピレンまたはブテンを構成単位として含むエラストマー（EL）と、エチレン・ α -オレフィン共重合体（EO）と、を特定の割合で配合したポリプロピレン組成物（PP-7）も、本発明の多孔性フィルムを構成する樹脂として好適に使用することができる。

30

【 0 0 2 1 】

本発明の多孔性フィルムの製膜条件として、幅方向の延伸後の熱固定温度として155～165の範囲を採用することが好ましく、熱固定時にフィルムの幅方向に13～35%の範囲で弛緩させることが好ましい。従来、 β 晶法により製膜された多孔性フィルムは荷重を加えた際に厚み方向に潰れ易いものの、その荷重を開放した際の回復率が不十分な場合があった。一方、湿式法やラメラ延伸法により製膜された多孔性フィルムは厚み方向に潰れ難い構造であり高い厚み回復率を達成できるものの厚み変化率を大きくすることが不十分な場合があった。それぞれの多孔化する方法は一長一短であり、厚み変化率、厚み回復率を両立して好ましい範囲内にすることは不可能であった。そこで、鋭意検討した結果、厚み変化率、厚み回復率を両立して、好ましい範囲内に制御する手法（条件）を確立し、多孔性フィルムをリチウムイオン二次電池用セパレータとして用いた場合、充放電時の負極の膨張収縮への追従性と、サイクル特性を両立させることを可能とした。

40

【 0 0 2 2 】

本発明の多孔性フィルムは、該多孔性フィルム上の直径10mmの円領域に50gの荷

50

重を 10 秒間加えたときの厚みを初期厚み t_0 とし、引き続き同領域に 500 g の荷重を 10 秒間加えたときの厚みを t としたとき、式 (1) で表される厚み変化率 (%) が 10 ~ 50 % である。

$$\text{厚み変化率 (\%)} = [(t_0 - t) / t_0] \times 100 \quad \cdots (1)$$

【0023】

本発明の多孔性フィルムの厚み変化率 (%) は、20 ~ 40 % であることがより好ましい。厚み変化率が 10 % 未満であると、本発明の多孔性フィルムをリチウムイオン電池のセパレータとして使用する際、リチウムイオン電池の充放電時の負極の膨張を妨げ電池性能を低下させる場合がある。また、50 % を超えると負極の膨張時にセパレータ抵抗が上昇し、良好な電池特性が得られない場合がある。

10

【0024】

厚み変化率を上記の範囲内とするためには、前述したように β 晶法で貫通孔を形成する方法を用いることが好ましい。詳細は後述する。

【0025】

また、本発明の多孔性フィルムは、該多孔性フィルム上の直径 10 mm の円領域に 50 g の荷重を 10 秒間加えたときの厚み (初期厚み t_0) を測定し、引き続き同領域に 500 g の荷重を 10 秒間加えたときの厚み t を測定し、引き続き同領域に加える荷重を 50 g に変更し 10 秒間経過後の厚み t_1 を測定したとき、式 (2) で表される厚み (t_1) 回復率 (%) が 80 ~ 99.9 % である。

$$\text{厚み} (t_1) \text{ 回復率 (\%)} = (t_1 / t_0) \times 100 \quad \cdots (2)$$

20

【0026】

厚み (t_1) 回復率 (%) が 80 % 未満であると、充放電時の負極の膨張収縮によってセパレータ自体の厚みが薄くなり、脱落粒子などによる短絡が起きたり、セパレータ抵抗が上昇する場合がある。厚み (t_1) 回復率 (%) は高ければ高いほど好ましいが、実質的に 99.9 % が上限である。本発明の多孔性フィルムの厚み (t_1) 回復率 (%) は、88 ~ 99.9 % であることがより好ましく、90 ~ 99.9 % であることがさらに好ましい。

【0027】

本発明の多孔性フィルムの厚み (t_1) 回復率 (%) を上記の範囲内とするためには、樹脂組成物として、MFR が 4 ~ 30 g / 10 分の範囲のポリプロピレン樹脂 (PP - 1) 70 ~ 99 質量% と、MFR が 0.1 ~ 4 g / 10 分未満のホモポリプロピレン樹脂またはプロピレン・エチレン共重合体 (HM - PP) 1 ~ 30 質量% とを、前記割合で配合したポリプロピレン樹脂組成物 (PP - 2) を使用することが好ましい。ポリプロピレン樹脂 (PP - 1)、およびホモポリプロピレン樹脂またはプロピレン・エチレン共重合体 (HM - PP) を所定の割合で配合したポリプロピレン樹脂組成物 (PP - 2) を使用した場合、多孔性フィルムに対し、荷重を加え開放する荷重付加操作 (1 回) 後の厚み回復率のみならず、複数回 (100 回) の荷重付加操作後の厚み回復率についても、高い回復率を維持することができる。低 MFR のホモポリプロピレン樹脂またはプロピレン・エチレン共重合体 (HM - PP) の配合量が 1 質量% 未満であると、厚みの回復が不十分な場合がある。一方、配合量が 30 質量% を超えると、多孔性フィルムの孔の開孔を妨げ透気度が悪化する場合がある。低 MFR のホモポリプロピレン樹脂またはプロピレン・エチレン共重合体 (HM - PP) の配合量は、3 ~ 20 質量% であればより好ましい。上記ホモポリプロピレン樹脂またはプロピレン・エチレン共重合体 (HM - PP) としては、例えば、サンアロマー社製ポリプロピレン樹脂 PB222A、住友化学社製ポリプロピレン樹脂 D101、プライムポリマー社製ポリプロピレン樹脂 E111G、B241、E105GM などを用いることができる。

30

40

【0028】

また、本発明の多孔性フィルムの厚み (t_1) 回復率を上記の範囲内とするために、MFR が 4 ~ 30 g / 10 分の範囲のポリプロピレン樹脂 (PP - 1) を 60 ~ 98 質量%、MFR が 0.1 ~ 4 g / 10 分未満のホモポリプロピレン樹脂またはプロピレン・エチ

50

レン共重合体 (HM-PP) を 1 ~ 30 質量%、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (EO) を 1 ~ 10 質量% の範囲内で配合したポリプロピレン樹脂組成物 (PP-5) を使用することがさらに好ましい。エチレン・ α -オレフィン共重合体を配合することにより、透気性を高く保持しながら、荷重付加操作 (1 回) 後の厚み回復率 (%) および複数回 (100 回) の荷重付加操作後の厚み回復率についても、高い数値を維持するのに特に効果的であり、セパレータとしての特性との両立が容易に可能となる。上記の 2 種の樹脂を含むポリプロピレン樹脂組成物 (PP-5) では、高度に開裂したフィブリル間を高強度の樹脂が支持することにより、上記した効果が発現するものと考えられる。ここで、エチレン・ α -オレフィン共重合体としては、密度が 0.89 以下である超低密度ポリエチレンが好ましく、中でも、1-オクテンを共重合したエチレン・1-オクテン共重合体を特に好ましく用いることができる。この共重合ポリエチレン樹脂は、市販されている樹脂、例えばダウ・ケミカル社製 “Engage (エンゲージ) (登録商標)” (タイプ名: 8411、8452、8100 など) を挙げることができる。

【0029】

さらに、厚み (t_1) 回復率を上記の範囲内とするために、MFR が 4 ~ 30 g / 10 分の範囲のポリプロピレン樹脂 (PP-1) を 80 ~ 99 質量%、少なくともプロピレンまたはブテンを構成単位として有するエラストマー (EL) を 1 ~ 20 質量部の範囲内で配合したポリプロピレン樹脂組成物 (PP-3) を使用することがゴム弾性付与の観点で好ましい。ポリプロピレン樹脂組成物 (PP-3) を使用することにより、多孔性フィルムの荷重付加操作 (1 回) 後の厚み回復率 (%) のみならず、複数回 (100 回) の荷重付加操作後の厚み回復率についても、高い回復率を維持することができる。前記エラストマー (EL) の配合量が 1 質量% 未満であると、厚みの回復が不十分な場合がある。また、配合量が 30 質量% を超えると、多孔性フィルムの孔の開孔を妨げ透気度が悪化する場合がある。少なくともプロピレンまたはブテンを構成単位として有するエラストマー (EL) の配合量は、2 ~ 10 質量% であることがより好ましい。前記エラストマー (EL) としては、例えば、ポリプロピレンへの相溶性の観点でプロピレンを主成分とするプロピレン・ブテン共重合体やブテンを主成分とするブテン・プロピレン共重合体などを挙げることができ、中でも、例えば三井化学社製 “ノティオ” や三井化学社製 “タフマー” を好ましく用いることができる。

【0030】

また、厚み (t_1) 回復率を上記の範囲内とするために、MFR が 4 ~ 30 g / 10 分の範囲のポリプロピレン樹脂 (PP-1) 70 ~ 98 質量%、少なくともプロピレンまたはブテンを構成単位として有するエラストマー (EL) を 1 ~ 20 質量%、エチレン・ α -オレフィン共重合体を 1 ~ 10 質量% の範囲内で配合したポリプロピレン樹脂組成物 (PP-6) を使用することがさらに好ましい。前記エラストマーを含むと同時に、エチレン・ α -オレフィン共重合体を配合することにより、荷重付加操作 (1 回) 後の厚み回復率 (%) および複数回 (100 回) の荷重付加操作後の厚み回復率についても、高い数値を維持するのに特に効果的であり、セパレータとしての特性との両立が容易に可能となる。上記の 2 種の原料を同時に配合するポリプロピレン樹脂組成物 (PP-6) では、過剰に開裂したフィブリル間に弾性が付与されることにより効果が発現するものと考えられる。ポリプロピレン樹脂組成物 (PP-6) に配合するエチレン・ α -オレフィン共重合体は、ポリプロピレン樹脂組成物 (PP-5) で使用するエチレン・ α -オレフィン共重合体と同じものを使用することができる。

【0031】

本発明の多孔性フィルムにおいて、上記したポリプロピレン樹脂組成物を所定条件で長手方向および幅方向に延伸した後、幅方向の延伸後の熱固定温度として 155 ~ 165 の範囲を採用することが好ましく、熱固定時にフィルムの幅方向に 13 ~ 35 % の範囲で弛緩させることにより、厚み (t_1) 回復率を上記の範囲内とすることができる。上記した熱固定温度の範囲とすることで、多孔性フィルムのフィブリルの結晶化度が増加し、弾性率が向上すると考えられる。さらに、上記した弛緩率の範囲とすることで幅方向に扁平

10

20

30

40

50

に広がった孔の扁平度が減少し、かつ平面内の配向が緩むことにより座屈しにくい構造となると考えられる。幅方向の延伸後の熱固定温度としては159～165 であるとより好ましく、161～165 であると更に好ましい。熱固定時のフィルムの幅方向の弛緩率としては、15～25%であるとより好ましく、20～25%であると更に好ましい。上記したポリプロピレン樹脂組成物を所定の熱固定温度、弛緩率で製膜することで、トレードオフの関係にある多孔性フィルムの厚み変化率と厚み(t_1)回復率を両立できるという思いがけない効果を得ることができる。これは、それぞれ前述したとおり、所定の原料処方により高い透気性と、ゴム弾性付与、高強度化を達成し、更に所定の熱固定条件を取ることでフィブリルの弾性率向上、および座屈しにくい孔構造となったことによる効果と考えられる。

10

【0032】

本発明の多孔性フィルムは、該多孔性フィルム上の直径10mmの円領域に50gの荷重を10秒間加えたときの厚み(初期厚み t_0)を測定し、引き続き同領域に500gの荷重と50gの荷重とを交互に各10秒間加える操作を100回繰り返したときの厚み(t_{100})を測定したとき、式(3)で表される厚み(t_{100})回復率の変化率(%)が0.1～20%であることが好ましい。

$$\text{厚み} (t_{100}) \text{ 回復率の変化率} (\%) = [(t_1 - t_{100}) / t_1] \times 100 \quad \cdots (3)$$

$$\text{ただし、厚み} (t_{100}) \text{ 回復率} (\%) = (t_{100} / t_0) \times 100$$

【0033】

20

厚み(t_{100})回復率の変化率が20%を超えると、セパレータ抵抗が初期に対して徐々に上昇しサイクル特性が悪化する場合がある。厚み(t_{100})回復率の変化率は低ければ低いほど好ましいが、実質的に0.1%が下限である。本発明の多孔性フィルムの厚み(t_{100})回復率の変化率は、0.1～10%の範囲であることがより好ましい。

【0034】

厚み(t_{100})回復率の変化率を上記の範囲内とするためには、前述したようにMFRが4～30g/10分のポリプロピレン樹脂(PP-1)と、MFRが0.1～4g/10分未満のホモポリプロピレン樹脂もしくはプロピレン・エチレン共重合体(HM-PP)、を特定の範囲内で含むポリプロピレン樹脂組成物(PP-2)、または、MFRが4～30g/10分の範囲のポリプロピレン樹脂(PP-1)と、少なくともプロピレンまたはブテンを構成単位として含むエラストマー(EL)と、を特定の範囲内で含むポリプロピレン樹脂組成物(PP-3)を使用することが好ましく、ポリプロピレン樹脂組成物(PP-2)にエチレン・ α -オレフィン共重合体(EО)を配合したポリプロピレン樹脂組成物(PP-5)や、ポリプロピレン樹脂組成物(PP-3)に、エチレン・ α -オレフィン共重合体(EО)を配合したポリプロピレン組成物(PP-6)が、より好ましい。

30

【0035】

本発明の多孔性フィルムの厚み(t_{100})回復率の変化率を上記の範囲内とするためには、MFRが4～30g/10分の範囲のポリプロピレン樹脂(PP-1)と、MFRが0.1～4g/10分未満のホモポリプロピレン樹脂またはプロピレン・エチレン共重合体(HM-PP)と、少なくともプロピレンまたはブテンを構成単位として含むエラストマー(EL)と、エチレン・ α -オレフィン共重合体(EО)と、を特定の割合で配合したポリプロピレン樹脂組成物(PP-7)を使用することが特に好ましい。

40

【0036】

また、厚み(t_{100})回復率の変化率を上記の範囲内とするためには、上記のポリプロピレン樹脂組成物の製膜条件として、幅方向の延伸後の熱固定温度として155～165 の範囲を採用することが好ましく、熱固定時にフィルムの幅方向に13～35%の範囲で弛緩させることが好ましい。幅方向の延伸後の熱固定温度としては159～165 であるとより好ましく、161～165 であると更に好ましい。熱固定時のフィルムの幅方向の弛緩率としては、15～25%であるとより好ましく、20～25%であると更

50

に好ましい。

【0037】

本発明の多孔性フィルムは、電池のセパレータなどに用いるため、高い透気性を有していることが好ましく、充放電を繰り返した後もその高い透気性を維持していることが好ましい。このため、荷重を加えない状態における初期のガーレ透気度 (G_0) は $10 \sim 600$ 秒 / 100 ml の範囲内であることが、電池の低内部抵抗という観点から好ましく、 $50 \sim 300$ 秒 / 100 ml の範囲内であればより好ましい。初期のガーレ透気度 (G_0) が 10 秒 / 100 ml 未満であると、フィルムの強度が低下し、リチウムイオン二次電池内で負極に析出した金属リチウムが多孔性フィルムを突き抜け短絡してしまい、問題となる場合がある。また、 600 秒 / 100 ml を超えると、透気性が悪いために電池の内部抵抗が高く、高い出力密度が得られない場合がある。

10

【0038】

また、荷重を加えない状態における初期のガーレ透気度を G_0 とし、 0.64 g/mm^2 の荷重と 6.4 g/mm^2 の荷重とを交互に各 10 秒間加える操作を 100 回繰り返した後のガーレ透気度を G_{100} としたとき、式 (4) で表されるガーレ透気度の変化率 (%) が $0 \sim 20\%$ であることが電池の出力密度を維持するという観点から好ましい。

$$\text{ガーレ透気度の変化率 (\%)} = (|G_0 - G_{100}| / G_0) \times 100 \quad \dots \quad (4)$$

【0039】

ガーレ透気度の変化率が 20% を超えると、出力密度を維持することができず優れたサイクル特性が得られない場合がある。本発明の多孔性フィルムのガーレ透過率の変化率は、 $0 \sim 10\%$ の範囲内であればより好ましい。

20

【0040】

初期のガーレ透気度 (G_0) を上記の範囲内とするためには、延伸時の開孔を促すという観点から、ポリプロピレン樹脂組成物中に、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (EO) を $1 \sim 10$ 質量% 添加することが好ましい。ポリプロピレン樹脂組成物に添加するエチレン・ α -オレフィン共重合体は、ポリプロピレン樹脂組成物 (PP-5) で使用するエチレン・ α -オレフィン共重合体と同じものを使用することができる。

【0041】

さらに、ガーレ透気度の変化率を上記の範囲内とするためには、ポリプロピレン樹脂組成物にエチレン・ α -オレフィン共重合体 (EO) を所定量添加するのに加えて、厚み (t_{100}) 回復率の変化率を $0.1 \sim 20\%$ 、より好ましくは $0.1 \sim 10\%$ の範囲内とし、さらに製膜条件として、延伸したポリプロピレン樹脂組成物を、 $155 \sim 165$ の範囲で熱固定することで達成することができる。

30

【0042】

本発明の多孔性フィルムは、多孔性フィルムの幅方向の熱収縮率 (120 、 1 時間) が $0.1 \sim 3\%$ であることがサイクル特性の観点から好ましい。多孔性フィルムの幅方向の 120 、 1 時間の熱収縮率が 0.1% 未満であると、配向の異方性が低下し幅方向への強度が低下したり多孔性フィルムが裂け易くなったりする場合がある。 3% を超えると、電池内の温度が上昇した際に電極間で短絡が生じサイクル特性が低下する場合がある。多孔性フィルムの幅方向の 120 、 1 時間の熱収縮率は、 0.2% 以上であればより好ましく、 0.3% 以上であれば更に好ましく、 0.4% 以上であれば特に好ましい。多孔性フィルムの幅方向の 120 、 1 時間の熱収縮率は、 2.5% 以下であればより好ましく、 2% 以下であれば更に好ましく、 1.5% 以下であれば特に好ましい。

40

【0043】

多孔性フィルムの幅方向の 120 、 1 時間の熱収縮率を上記の範囲内とするためには、幅方向の延伸後の熱固定温度として $156 \sim 165$ の範囲を採用することが好ましく、熱固定時にフィルムの幅方向に $13 \sim 35\%$ 、より好ましくは $15 \sim 25\%$ の範囲で弛緩させることが好ましい。

【0044】

50

上記のポリプロピレン樹脂組成物中には、製膜性向上の観点から、0.5～5質量%の範囲で高溶融張力ポリプロピレンを配合してもよい。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。

【0045】

10

また、本発明の多孔性フィルムには、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、ポリプロピレンの熱履歴による酸化劣化を抑制する目的で、ポリプロピレン樹脂組成物100質量部に対して、酸化防止剤を0.01～0.5質量部含有せしめることは好ましいことである。

【0046】

本発明の多孔性フィルムは、様々な効果を付与する目的で、少なくとも片面に貫通孔を有する層を積層させてもよい。積層構成としては、2層積層でも3層積層でも、また、それ以上の積層数でもいずれでも構わない。積層の方法としては、例えば、共押出によるフ

20

【0047】

以下に本発明の多孔性フィルムの製造方法を具体的に説明する。なお、本発明の多孔性フィルムの製造方法は、これに限定されるものではない。

【0048】

ポリプロピレン樹脂として、MFR4～30g/10分の市販のポリプロピレン樹脂(PP-1)99.5質量部、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キシアミド0.3質量部、酸化防止剤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原料(A)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。

30

【0049】

また同様に、上記のポリプロピレン樹脂(PP-1)69.8～90質量部、同じく市販のMFR18g/10分の超低密度ポリエチレン樹脂(エチレン・オクテン-1共重合体、EO)9.8～30質量部、酸化防止剤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原料(B)を準備する。

【0050】

さらに、上記のポリプロピレン樹脂(PP-1)69.8～90質量部、同じく市販のMFR0.1～4g/10分未満のランダムポリプロピレン樹脂(HM-PP)9.8～30質量部、酸化防止剤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原料(C)を準備する。

40

【0051】

さらに、上記のポリプロピレン樹脂(PP-1)69.8～90質量部、同じく市販のMFR7g/10分のプロピレン系エラストマー(プロピレン・ブテン共重合体、EL)9.8～30質量部、酸化防止剤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原料(D)を準備する。

【0052】

次に、原料(A)73質量部、原料(B)10質量部、原料(C)10質量部、原料(

50

D) 6.7 質量部、酸化防止剤 0.3 質量部をドライブレンドにて混合して単軸の熔融押出機に供給し、200～230 にて熔融押出を行う。次に、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。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。また、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てもよい。

【0053】

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。

【0054】

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、熱風オープ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、90～140 、さらに好ましくは110～130 、特に好ましくは121～130 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3～5.8 倍である。延伸倍率を高くするほど高空孔率化するが、6 倍を超えて延伸すると、次の横延伸工程でフィルム破れが起きやすくなってしまう場合がある。フィルムの長手方向への延伸の際には、フィルム幅が減少する所謂ネックダウンと呼ばれる現象が見られるが、高透気性を実現するためには、ネックダウン率(延伸後のフィルム幅/延伸前のフィルム幅×100)が40～90%であれば好ましい。幅方向への延伸を考えると、50～80%であればより好ましい。

【0055】

次に、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130～155 、より好ましくは145～153 に加熱して幅方向に4～12 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。ついで、そのままテンター内で熱固定を行うが、その温度は155～165 であることが好ましく、159～165 であるとより好ましく、161～165 であると更に好ましい。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13～35%、より好ましくは15～25%、更に好ましくは20～25%とすることが、厚み回復率、厚み回復率の変化率、熱寸法安定性の観点から好ましい。

【0056】

本発明の多孔性フィルムは、荷重を加えた際の厚み変化率が高いだけでなく、荷重を加え開放する荷重付加操作を行った際の厚み回復率を高くし、且つ、複数回の荷重付加操作後にも高い厚み回復率を維持することから、包装用品、衛生用品、農業用品、建築用品、医療用品、分離膜、光拡散板、反射シート用途で用いることができるが、特に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。

【0057】

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。本発明により得られる多孔性フィルムをセパレータとして使用した場合、出力

10

20

30

40

50

密度を向上できるだけでなく、電池の生産性も高めることが可能となる。また、コート用基材としても好適に使用することができる。

【実施例】

【0058】

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。

【0059】

(1) 厚み変化率

ダイヤルゲージ（尾崎製作所製アプライトダイヤルゲージ R 1 - A）に 10 mm φ 平型の標準測定子を取り付け、50 g 荷重（約 0.64 g/mm²）を 10 秒間加えたときの初期厚み t_0 （μm）と 500 g 荷重（約 6.4 g/mm²）を 10 秒間加えたときの厚み t （μm）を測定し下記式により求めた。

$$\text{厚み変化率}(\%) = [(t_0 - t) / t_0] \times 100$$

なお、厚み測定は荷重を加え 10 秒経過した時点（荷重を加えた状態）で測定を行った。また、荷重は 50 g と 450 g の分銅を用い、450 g の分銅を追加することにより 500 g の荷重を加えた。ただし、厚みの読み取りは、荷重を加え 10 秒経過した時点で行い、厚みを読み取った直後に荷重変更を行うこととした。この測定は測定位置を変えて、10 点測定しその平均値を厚み変化率とした。

【0060】

(2) 厚み（ t_1 ）回復率

ダイヤルゲージ（尾崎製作所製アプライトダイヤルゲージ R 1 - A）に 10 mm φ 平型の標準測定子を取り付け、50 g 荷重（約 0.64 g/mm²）を 10 秒間加えたときの初期厚み t_0 （μm）と、500 g 荷重（約 6.4 g/mm²）を 10 秒間加えた後、50 g 荷重に再び戻し 10 秒間静置させたときの厚み t_1 （μm）とを測定し、下記式により求めた。測定のタイミング、荷重変更のタイミング、用いた分銅は上記（1）と同様である。

$$\text{厚み} (t_1) \text{ 回復率}(\%) = (t_1 / t_0) \times 100$$

なお、この測定は測定位置を変えて、10 点測定しその平均値を厚み（ t_1 ）回復率とした。

【0061】

(3) 厚み（ t_{100} ）回復率の変化率

上記（2）において、500 g の荷重と 50 g の荷重とを交互に各 10 秒間加える荷重付加操作を 100 回繰り返したときの厚み t_{100} を測定し、（1）および（2）で測定した t_0 および t_1 を使用して、下記式により求めた。測定のタイミング、荷重変更のタイミング、用いた分銅は上記（1）と同様である。

$$\text{厚み} (t_{100}) \text{ 回復率の変化率}(\%) = \{(t_1 - t_{100}) / t_1\} \times 100$$

なお、厚み（ t_{100} ）回復率（%）=（ t_{100} / t_0 ）× 100 である。

【0062】

(4) 初期のガーレ透気度（ G_0 ）

フィルムから 1 辺の長さ 100 mm の正方形を切り取り試料とした。JIS P 8117（1998）の B 形のガーレ試験機を用いて、23℃、相対湿度 65% にて、100 ml 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そのフィルムの初期のガーレ透気度（ G_0 ）とした。

【0063】

(5) ガーレ透気度の変化率

フィルムから 1 辺の長さ 100 mm の正方形を切り取り、荷重が 0.64 g/mm² になるように平らなガラス板に挟んだ後、荷重が 6.4 g/mm² になるようにおもりを加え 10 秒静置させる。引き続き荷重が 0.64 g/mm² になるようにおもりを外し 10 秒間静置させる。この操作を 100 回繰り返したフィルムを試料とした。JIS P 8117（1998）の B 形のガーレ試験機を用いて、23℃、相対湿度 65% にて、100

10

20

30

40

50

m l 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そのフィルムのガーレ透気度 (G_{100}) とした。上記により測定したガーレ透気度を用いて下記式により求めた。

$$\text{ガーレ透気度の変化率 (\%)} = (|G_0 - G_{100}| / G_0) \times 100$$

【0064】

(6) 熱収縮率

多孔性フィルムを幅方向に長さ 200 mm × 幅 10 mm の矩形に切り出しサンプルとした。サンプルに 150 mm の間隔で標線を描き、3 g の錘を吊るして 120 に加熱した熱風オープン内に 1 時間設置し加熱処理を行った。熱処理後、放冷し、標線間距離を測定し、加熱前後の標線間距離の変化から熱収縮率を算出した。測定は 5 個のサンプルについて行い、平均値をその多孔性フィルムの熱収縮率とした。

10

【0065】

(7) メルトフローレート

ポリプロピレン樹脂、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン系エラストマーのメルトフローレートは、JIS K 7210 (1995) の条件 M (230、2.16 kg) に準拠して測定した。エチレン・オクテン - 1 共重合体は、JIS K 7210 (1995) の条件 D (190、2.16 kg) に準拠して測定した。

【0066】

(8) β 晶形成能

多孔性フィルム 5 mg 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 RDC 220) を用いて測定した。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、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 ΔH_α 、β 晶の融解熱量を ΔH_β 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。

20

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

30

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。

【0067】

(実施例 1)

多孔性のポリオレフィンフィルムの原料樹脂として、住友化学 (株) 製ホモポリプロピレン FLX 80E4 (MFR 7.5 g / 10 分 (条件 M)、PP-1) を 99.5 質量部、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キサミド (新日本理化 (株) 製、Nu-100) を 0.3 質量部、酸化防止剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製 Irganox 1010、Irgafos 168 をそれぞれ 0.1 質量部ずつ計 0.2 質量部の比率で混合されるように、計量ホッパーから二軸押出機に原料供給し、300 で熔融混練を行い、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チップ原料 (A) とした。

40

【0068】

また、PP-1 を 69.8 質量部、エチレン・オクテン - 1 共重合体 (EO) であるダウ・ケミカル製 Engage 8411 (MFR 18 g / 10 分 (条件 D)) を 30 質量部、酸化防止剤 (Irganox 1010 / Irgafos 168 = 1 / 1) を 0.2 質量部の比率で混合されるように、計量ホッパーから二軸押出機に原料供給し、220 で熔融混練を行い、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チップ原料 (B) とした。

【0069】

50

さらに、PP-1を69.8質量部、サンアロマー製ランダムポリプロピレンPB222A(MFR0.8g/10分(条件M)、HM-PP)を30質量部、酸化防止剤(Irganox 1010/Irgafos 168=1/1)を0.2質量部の比率で混合されるように、計量ホッパーから二軸押出機に原料供給し、220で熔融混練を行い、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チップ原料(C)とした。

【0070】

さらに、PP-1を69.8質量部、三井化学製プロピレン系エラストマーXM-7070(メルトフローレート7g/10分(条件M)、EL)を30質量部、酸化防止剤(Irganox 1010/Irgafos 168=1/1)を0.2質量部の比率で混合されるように、計量ホッパーから二軸押出機に原料供給し、220で熔融混練を行い、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チップ原料(D)とした。

【0071】

次に、原料(A)66.3質量部、原料(B)10質量部、原料(C)16.7質量部、原料(D)6.7質量部、酸化防止剤(Irganox 1010/Irgafos 168=1/2)0.3質量部をドライブレンドにて混合して単軸の熔融押出機に供給し、220にて熔融押出を行った。30 μ mカットの焼結フィルターで異物を除去後、Tダイから120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、122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。その後、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6.5倍に、延伸速度1,500%/分で幅方向に延伸した。そのまま、159で幅方向に20%のリラックスを掛けた後、159で7秒間の熱処理を行い、厚み(t_0)20 μ mの多孔性フィルムを得た。上記のようにして作製した実施例1の多孔性ポリプロピレンフィルムについて、上記の(1)~(8)に記載の方法で測定を行った。結果を表1および2に示す。

【0072】

(実施例2)

原料組成を原料(A)79.7質量部、原料(B)10質量部、原料(D)10質量部、酸化防止剤(Irganox 1010/Irgafos 168=1/2)0.3質量部とし、幅方向のリラックスを13%、その時の温度を162とした以外は実施例1と同様に多孔性フィルムを得た。上記のようにして作製した実施例2の多孔性ポリプロピレンフィルムについて、上記の(1)~(8)に記載の方法で測定を行った。結果を表1および2に示す。

【0073】

(実施例3)

原料組成を原料(A)79.7質量部、原料(B)10質量部、原料(C)6.7質量部、(D)3.3質量部、酸化防止剤(Irganox 1010/Irgafos 168=1/2)0.3質量部とし、幅方向のリラックスを13%、その時の温度を155とした以外は実施例1と同様に多孔性フィルムを得た。上記のようにして作製した実施例3の多孔性ポリプロピレンフィルムについて、上記の(1)~(8)に記載の方法で測定を行った。結果を表1および2に示す。

【0074】

(実施例4)

幅方向のリラックスを13%、その時の温度を155とした以外は実施例1と同様に多孔性フィルムを得た。上記のようにして作製した実施例4の多孔性ポリプロピレンフィルムについて、上記の(1)~(8)に記載の方法で測定を行った。結果を表1および2に示す。

【0075】

(実施例5)

10

20

30

40

50

幅方向のリラックス時の温度を165とした以外は実施例1と同様に多孔性フィルムを得た。上記のようにして作製した実施例5の多孔性ポリプロピレンフィルムについて、上記の(1)~(8)に記載の方法で測定を行った。結果を表1および2に示す。

【0076】

(実施例6)

原料組成を原料(A)39.7質量部、原料(B)10質量部、原料(C)50質量部、酸化防止剤(Irganox 1010/Irgafos 168=1/2)0.3質量部とした以外は実施例1と同様に多孔性フィルムを得た。上記のようにして作製した実施例6の多孔性ポリプロピレンフィルムについて、上記の(1)~(8)に記載の方法で測定を行った。結果を表1および2に示す。

10

【0077】

(比較例1)

原料組成を原料(A)86.4質量部、原料(B)10質量部、原料(C)3.3質量部、酸化防止剤(Irganox 1010/Irgafos 168=1/2)0.3質量部とし、幅方向へのリラックス時の温度を166とした以外は実施例1と同様に多孔性フィルムを得た。上記のようにして作製した比較例1の多孔性ポリプロピレンフィルムについて、上記の(1)~(8)に記載の方法で測定を行った。結果を表1および2に示す。

【0078】

(比較例2)

幅方向のリラックスを5%、その時の温度を155とした以外は実施例1と同様に多孔性フィルムを得た。上記のようにして作製した比較例2の多孔性ポリプロピレンフィルムについて、上記の(1)~(8)に記載の方法で測定を行った。結果を表1および2に示す。

20

【0079】

(比較例3)

幅方向のリラックスを38%とした以外は実施例1と同様に多孔性フィルムを得た。上記のようにして作製した比較例3の多孔性ポリプロピレンフィルムについて、上記の(1)~(8)に記載の方法で測定を行った。結果を表1および2に示す。

【0080】

(比較例4)

幅方向のリラックスを5%とした以外は実施例1と同様に多孔性フィルムを得た。上記のようにして作製した比較例4の多孔性ポリプロピレンフィルムについて、上記の(1)~(8)に記載の方法で測定を行った。結果を表1および2に示す。

30

【0081】

(比較例5)

幅方向のリラックスを25%、その時の温度を150とした以外は実施例1と同様に多孔性フィルムを得た。上記のようにして作製した比較例5の多孔性ポリプロピレンフィルムについて、上記の(1)~(8)に記載の方法で測定を行った。結果を表1および2に示す。

40

【0082】

(比較例6)

原料組成を原料(A)89.7質量部、原料(B)10質量部、酸化防止剤(Irganox 1010/Irgafos 168=1/2)0.3質量部とした以外は実施例1と同様に多孔性フィルムを得た。上記のようにして作製した比較例6の多孔性ポリプロピレンフィルムについて、上記の(1)~(8)に記載の方法で測定を行った。結果を表1および2に示す。

【0083】

(比較例7)

原料組成を原料(A)89.7質量部、原料(B)10質量部、酸化防止剤(Irga

50

nox1010/Irgafos168=1/2)0.3質量部とし、幅方向のリラックスを5%、その時の温度を155とした以外は実施例1と同様に多孔性フィルムを得た。上記のようにして作製した比較例7の多孔性ポリプロピレンフィルムについて、上記の(1)~(8)に記載の方法で測定を行った。結果を表1および2に示す。

【0084】

【表1】

(表1)	厚み変化率 (%)	厚み(t ₁) 回復率 (%)	厚み(t ₁₀₀) 回復率の 変化率 (%)	初期のガーシ 透気度(G ₀) (秒/100ml)	ガーシ透気度 (G ₁₀₀)の変化率 (%)	幅方向の 熱収縮率 (%)	β 晶形成能 (%)
実施例1	20	95	8	210	4	2.0	90
実施例2	25	88	9	350	8	2.2	90
実施例3	30	85	20	120	18	4.2	91
実施例4	20	92	13	150	15	3.8	90
実施例5	21	96	6	500	4	0.6	90
実施例6	16	97	6	480	2	1.8	90
比較例1	8	99	22	1000	1	0.5	91
比較例2	28	75	35	150	22	6.2	90
比較例3	6	91	10	800	3	0.3	90
比較例4	26	78	31	180	20	5.0	90
比較例5	18	75	28	200	19	3.2	90
比較例6	34	73	25	170	18	2.3	91
比較例7	42	70	38	100	36	6.8	91

【0085】

【表 2】

(表2)

	MFRが 0.1～4g/10分の ホモプロピレン樹脂 またはプロピレン・ エチレン 共重合体量 (質量%)	少なくとも プロピレンまたはブ テンを構成単位と して含む エラストマー量 (質量%)	エチレン・ α -オレフィン 共重合体量 (質量%)	熱固定 温度 (°C)	幅方向 弛緩率 (%)
実施例1	5	2	3	159	20
実施例2	0	3	3	162	13
実施例3	2	1	3	155	13
実施例4	5	2	3	155	13
実施例5	5	2	3	165	20
実施例6	15	0	3	159	20
比較例1	1	0	3	166	20
比較例2	5	2	3	155	5
比較例3	5	2	3	159	38
比較例4	5	2	3	159	5
比較例5	5	2	3	150	25
比較例6	0	0	3	159	20
比較例7	0	0	3	155	5

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明の多孔性フィルムは、リチウムイオン電池用セパレータとして用いた場合、充放電時の電極の膨張収縮に対するセパレータの追従性に優れ、且つ充放電サイクル特性に優れる多孔性フィルムとして提供することができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(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

審査官 小森 勇

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 0 / 1 0 7 0 2 3 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 9/00

H01M 2/16