(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2016-160267
(P2016-160267A)
(43)公開日　平成28年9月5日(2016.9.5)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08J 9/00	(2006.01)	C08J	9/00	CESA	4F074
C08K 5/20	(2006.01)	C08K	5/20		4J002
C08L 1/02	(2006.01)	C08L	1/02		5H021
C08L 23/12	(2006.01)	C08L	23/12		
H01M 2/16	(2006.01)	H01M	2/16	P	

審査請求 未請求　請求項の数 12　ＯＬ　（全 14 頁）

(21)出願番号　特願2015-36911(P2015-36911)
(22)出願日　平成27年2月26日(2015.2.26)

（出願人による申告）独立行政法人科学技術振興機構 平成２６年度研究成果最適展開支援プログラムハイリスク挑戦タイプ「次世代リチウムイオン電池（Ｌ１Ｂ）用革新的セパレータの実用化研究」委託研究、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　000004215
株式会社日本製鋼所
東京都品川区大崎一丁目１１番１号
(71)出願人　504132272
国立大学法人京都大学
京都府京都市左京区吉田本町３６番地１
(74)代理人　100110423
弁理士　曾我　道治
(74)代理人　100111648
弁理士　梶並　順
(74)代理人　100147500
弁理士　田口　雅啓
(74)代理人　100166235
弁理士　大井　一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】微多孔性膜又は微多孔延伸フィルムの製造方法及び微多孔フィルム又は二軸微多孔延伸フィルム

(57)【要約】　（修正有）
【課題】高い空隙率と優れた通気性を有し、力学物性と耐熱性を高めた、化学修飾セルロースナノファイバー（化学修飾ＣｅＮＦ）補強系の微多孔性膜が得られる方法の提供。
【解決手段】ポリプロピレン（ＰＰ）を樹脂成分とし、該樹脂成分１００重量部に対し０．０１～１０重量部の化学修飾ＣｅＮＦ、及び該樹脂成分１００重量部に対し０．０１～３重量部のβ結晶型核剤からなる樹脂組成物を調製し、該樹脂組成物中のポリプロピレン成分の結晶相が実質的にβ結晶相である、好適にはβ晶形成能が７０％以上である膜状物に溶融成形し、次いで該膜状物を９０～１５５℃の温度で延伸する微多孔性膜又は微多孔延伸フィルムの製造方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリプロピレンからなる樹脂成分、前記樹脂成分１００重量部に対し０．０１～２０重量部の化学修飾セルロース、及び前記樹脂成分１００重量部に対し０．０１～３重量部のβ結晶型核剤からなる樹脂組成物を、前記樹脂組成物中のポリプロピレン成分の結晶相のβ晶形成能が６０％以上となる膜状物に溶融成形し、次いで前記膜状物を６０～１６０℃の温度で延伸することを特徴とする微多孔性膜の製造方法。
【請求項２】
ポリプロピレンからなる樹脂成分、該樹脂成分１００重量部に対し０．０１～２０重量部の化学修飾セルロースとその表面に該樹脂成分１００重量部に対し０．０１～３重量部のβ結晶型核剤を化学的に付加したセルロース組成物を、前記セルロース組成物中のポリプロピレン成分の結晶相のβ晶形成能が６０％以上となる膜状物に溶融成形し、次いで前記膜状物を６０～１６０℃の温度で延伸することを特徴とする微多孔性膜の製造方法。
【請求項３】
請求項１におけるポリプロピレンのうち、メルトフローレイト１～５０ｇ／１０分（２３０℃）の範囲で、かつペンタッド分率が８０以上９８％の範囲にあるアイソタクチックポリプロピレン樹脂であり、分子量１０万以上かつＭｗ／Ｍｎが２～１０であるポリプロピレン樹脂を用いることを特徴とする微多孔性膜の製造方法。
【請求項４】
請求項１における前記β結晶型核剤として、
（１）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及び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からなる群から選択される少なくとも１種、又は、
（２）Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキサンカルボニル－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及びＮ，Ｎ’－ジシクロヘキサンカルボニル－１，４－ジアミノシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも１種、又は、
（３）Ｎ－シクロヘキシル－４－（Ｎ－シクロヘキサンカルボニルアミノ）ベンズアミド及びＮ－フェニル－５－（Ｎ－ベンゾイルアミノ）ペンタンアミドからなる群から選択される少なくとも１種、又は、
（４）前記（１）～（３）のアミド系化合物の２種以上の混合物、を用いることを特徴とする微多孔性膜の製造方法。
【請求項５】
請求項１における前記化学修飾セルロースのセルロースナノファイバーとして、高圧ホモジナイザー処理や対向衝突処理等による解繊処理方法で繊維径を５ｎｍ～１μｍとしたセルロースナノファイバーを用いることを特徴とする微多孔性膜の製造方法。
【請求項６】
請求項１における前記化学修飾セルロースのセルロースナノファイバーとして、二塩基酸無水物を８０～１４０℃で２～１０重量％混練反応により付加し、引き続きアルキレンオキシドを耐圧容器により８０～１４０℃の加温化で１～２０重量％付加重合することにより調製されたセルロースナノファイバーを用いることを特徴とする微多孔性膜の製造方法。
【請求項７】
ポリオレフィン系樹脂及びβ晶核剤とセルロースナノファイバー、もしくはポリオレフィン系樹脂及びβ晶形成を誘起する化学修飾を施したセルロースナノファイバーを溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物を得る工程、該ポリオレフィン樹脂組成物をシート状に押出成形する工程、得られたシート状成形体を延伸しフィルム化する工程を用い、前記ポリオレフィン樹脂組成物の融点以下の温度による延伸と収縮性を抑制するための熱固定工程とを逐次もしくは同時に行うことを特徴とする二軸延伸微多孔フィルムの製造方法。
【請求項８】

請求項７に記載の二軸延伸微多孔フィルムの製造方法によって製造されたことを特徴とする二軸延伸微多孔フィルム。
【請求項９】
請求項１に記載の原料として、請求項１から５に記載の原料を、単体もしくは複合化した状態で、請求項７に示す方法を用いて連続的に製造する微多孔延伸フィルムの製造方法。
【請求項１０】
請求項９に記載の微多孔延伸フィルムの製造方法によって製造されたことを特徴とする微多孔延伸フィルム。
【請求項１１】
請求項１に記載のβ結晶型核剤及びセルロースが、微多孔フィルム全重量に対して、０．０１～３０重量パーセントであることを特徴とする微多孔フィルム。
【請求項１２】
請求項７に記載の微多孔延伸フィルムとして、ガーレ値が１０～２０００ｓｅｃ／１００ｃｃであり、空孔率が２５％～８０％であることを特徴とする二軸延伸微多孔フィルム。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、セルロースナノファイバー（以下、ＣｅＮＦと云う）を含有するポリオレフィン系の微多孔性膜及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、気体や液体の精密な濾過、電池のセパレータ等の分離を必要とする用途に、通気性を有する微多孔性膜が多く使用されている。こうした微多孔性膜の簡便な製造方法として、ポリプロピレン（以下、ＰＰと云う）に、炭酸カルシウム、酸化珪素、硫酸バリウム等の無機充填剤粒子を混練し製膜した後、延伸し微多孔化する方法が当初、知られた。しかしながら、かかる方法により得られる微多孔性膜は、廃棄時に燃焼すると灰分が残存し、また、無機充填剤粒子のポリオレフィンとの相溶性の低さから、製造中や使用中に該無機充填剤粒子が塵埃となって脱落するという問題があった。
【０００３】
また、上記の微多孔性膜の用途の中で、リチウムイオン電池用セパレータの場合、温度上昇時のシャットダウン後、さらなる電池温度の上昇があっても、セパレータが高温まで破膜（ショート）せず、絶縁を維持し、安全に電池を終息させることが求められている。これらの要求を満たすため、耐熱層のコートや複層構造のセパレータ化など、様々な方法が試みられている。しかし、製造方法が複雑であり、また薄膜化が困難である。力学物性と耐熱性のさらなる向上といった課題はいまだ解決されていなかった。
【０００４】
これらのフィルムを製造する方法には、ポリオレフィン系樹脂が用いられている。この樹脂を用いた微多孔フィルムの製造方法は、湿式法（相分離法）と乾式法（延伸法）の二つが広く知られている。
【０００５】
湿式法は、ポリオレフィン系樹脂およびパラフィンなどの可塑剤を、押出機や卓上混練機などの混練能力を有する装置内で溶融・混練したあと、Ｔダイなどを用いて、シート状に押し出す。シート状に押し出された樹脂をロール上で冷却する際に、可塑剤と樹脂を相分離させた後、縦および横に逐次もしくは同時に２軸延伸を行い、薄膜フィルム化する。そして、このフィルム中の可塑剤を有機溶剤などを用いて抽出除去することにより、微多孔フィルムを得る。しかし、本方法では、可塑剤の抽出工程が必要となるため、製造工程が複雑化し、製造ラインが長くなるといった問題がある。また、可塑剤を抽出する際に用いた有機溶剤の処理や、人体への悪影響などが問題となる（特許文献１、特許文献２）。

【０００６】
一方、乾式法では、ポリオレフィン系樹脂を押出機や卓上混練機などの混練能力を有する装置中で溶融・混練した後、Ｔダイなどを用いてシート状に成型し、高ドラフト比でフィルム化した後、熱処理を施して規制性の高い結晶をシート中に形成する。その後、低温および高温で延伸を行い、結晶界面を剥離させて、ラメラ間に間隙部分を形成し、多孔構造を形成する方法がある。本方法では、前述の湿式法とは異なり、抽出工程を必要としないため、製造工程が簡略化できるが、一軸延伸であるため、延伸倍率が低く得られるシートの収率が低いため、コスト高となる。また、幅方向の強度が低く、鋭い突起などで突刺された場合、縦裂けしやすいといった問題がある（特許文献３、特許文献４）。
【０００７】
これに対応するために、無機物充填粒子の代りにＰＰ基材とβ結晶型核剤からなるＰＰ組成物を混練し、成形して得た膜状物を１２０～１５０℃といった温度で延伸することにより、良好な通気性を有するβ晶法が開発された（特許文献５）。しかし、本方法でもＰＰの融点が分子量と延伸条件で変わるとしても一般的には１６０℃～１７０℃程度までしか耐熱性維持できなかった。
【０００８】
また、特許文献６では湿式法でポリエチレン基材にＣｅＮＦを複合化した場合に、セパレータ特性が従来のものより大幅に向上した結果が示されている。これから、ＣｅＮＦをセパレータに複合化する効果が明らかであるが、ポリエチレンが基材で、分子量や延伸条件によって変わるものの、その融点は１３０～１４０℃程度でポリプロピレン基材を用いる乾式法より耐熱性が低い。また、湿式法では脱脂溶剤を使うため製造プロセスが複雑なため高コストで、かつ環境性に問題があった。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００９】
【特許文献１】特開２０１０－５４０６９２号
【特許文献２】特開２０１４－１８１２５０号公報
【特許文献３】特許第２８８３７２６号公報
【特許文献４】特開２０１２－１７９７９８号公報
【特許文献５】特開２０１１－１６２７７３号公報
【特許文献６】特許第５４６２２２７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
本発明は、前述の各特許文献１～６に対する課題を解決するためになされたもので、特に、簡便に製造でき、なおかつ強度物性・耐熱性に優れ、生産性が高い微多孔性膜又は微多孔延伸フィルムの製造方法及び微多孔フィルム又は二軸微多孔延伸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】
【００１１】
本発明による微多孔性膜の製造方法は、ポリプロピレンからなる樹脂成分、前記樹脂成分１００重量部に対し０．０１～２０重量部の化学修飾セルロース、及び前記樹脂成分１００重量部に対し０．０１～３重量部のβ結晶型核剤からなる樹脂組成物を、前記樹脂組成物中のポリプロピレン成分の結晶相のβ晶形成能が６０％以上となる膜状物に溶融成形し、次いで前記膜状物を６０～１３５℃の温度で延伸する方法であり、また、ポリプロピレンからなる樹脂成分、該樹脂成分１００重量部に対し０．０１～２０重量部の化学修飾セルロースとその表面に該樹脂成分１００重量部に対し０．０１～３重量部のβ結晶型核剤を化学的に付加したセルロース組成物を、前記セルロース組成物中のポリプロピレン成分の結晶相のβ晶形成能が６０％以上となる膜状物に溶融成形し、次いで前記膜状物を６０～１３５℃の温度で延伸する方法であり、また、請求項１におけるポリプロピレンのう

ち、メルトフローレイト１～５０ｇ／１０分（２３０℃）の範囲で、かつペンタッド分率が８０以上９８％の範囲にあるアイソタクチックポリプロピレン樹脂であり、分子量１０万以上かつＭｗ／Ｍｎが２～１０であるポリプロピレン樹脂を用いる方法であり、また、

請求項１における前記β結晶型核剤として、

（１）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及び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からなる群から選択される少なくとも１種、又は、

（２）Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキサンカルボニル－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及びＮ，Ｎ’－ジシクロヘキサンカルボニル－１，４－ジアミノシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも１種、又は、

（３）Ｎ－シクロヘキシル－４－（Ｎ－シクロヘキサンカルボニルアミノ）ベンズアミド及びＮ－フエニル－５－（Ｎ－ベンゾイルアミノ）ペンタンアミドからなる群から選択される少なくとも１種、又は、

（４）前記（１）～（３）のアミド系化合物の２種以上の混合物、を用いる方法であり、また、請求項１における前記化学修飾セルロースのＣｅＮＦ（化学修飾ＣｅＮＦ）として、高圧ホモジナイザー処理や対向衝突処理等による解繊処理方法で繊維径を５ｎｍ～１μｍとしたＣｅＮＦを用いる方法であり、また、請求項１における前記化学修飾ＣｅＮＦとして、二塩基酸無水物を８０～１４０℃で２～１０重量％混練反応により付加し、引き続きアルキレンオキシドを耐圧容器により８０～１４０℃の加温化で１～２０重量％付加重合することにより調製されたＣｅＮＦを用いる方法であり、また、本発明による二軸延伸微多孔フィルムの製造方法は、ポリオレフィン系樹脂及びβ晶核剤とＣｅＮＦ、もしくはポリオレフィン系樹脂及びβ晶形成を誘起する化学修飾を施した化学修飾ＣｅＮＦを溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物を得る工程、該ポリオレフィン樹脂組成物をシート状に押出成形する工程、得られたシート状成形体を延伸しフィルム化する工程を用い、前記ポリオレフィン樹脂組成物の融点以下の温度による延伸と収縮性を抑制するための熱固定工程とを逐次もしくは同時に行う方法であり、また、本発明による二軸延伸微多孔フィルムは、請求項７に記載の二軸延伸微多孔フィルムの製造方法によって製造された構成であり、また、本発明による微多孔延伸フィルムの製造方法は、請求項１に記載の原料として、請求項１から５に記載の原料を、単体もしくは複合化した状態で、請求項７に示す方法を用いて連続的に製造する方法であり、また、本発明による微多孔延伸フィルムは、請求項９に記載の微多孔延伸フィルムの製造方法によって製造された構成であり、また、請求項１に記載のβ結晶型核剤及びセルロースが、微多孔フィルム全重量に対して、０．０１～３０重量パーセントである構成であり、また、本発明による二軸延伸微多孔フィルムは、請求項７に記載の微多孔延伸フィルムとして、ガーレ値が１０～２０００ｓｅｃ／１００ｃｃであり、空孔率が２５％～８０％である構成である。

【発明の効果】

【００１２】

本発明による微多孔性膜又は微多孔延伸フィルムの製造方法及び微多孔フィルム又は二軸微多孔延伸フィルムは、以上のように構成されているため、簡便な手段で無機物を含有せず、より汎用性の高い樹脂であるＰＰを用いて、高い空隙率と優れた通気性を有する微多孔性膜が得られる。

従って、本発明で得られる微多孔性膜は、気体や液体の精密な濾過、電池のセパレータ等の分離を必要とする用途に最適である。また、除湿剤、脱酸素剤、ケミカルカイロ等の各種包材、簡易雨具、簡易作業服、手袋等の衣料、防水シート、防風シート等の建築用、農業用マルチシート等に良好に使用される。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】本発明のポリオレフィン系樹脂及びβ晶核剤とＣｅＮＦを含有した微多孔フィルムの製造に用いた小型ニーダーの概観図である。

【図２】本発明におけるシート成形に用いたシート成形装置であるホットプレスを示す概観図である。
【図３】本発明におけるフィルム延伸に用いた延伸装置を示す概観図である。
【図４】ＸＲＤの分析結果である。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
本発明による微多孔性膜又は微多孔延伸フィルムの製造方法及び微多孔フィルム又は二軸微多孔延伸フィルムは、高い空隙率と優れた通気性を有し、力学物性と耐熱性を高めた、化学修飾ＣｅＮＦ補強系の微多孔性膜が得られる方法を開発することである。
【実施例】
【００１５】
以下、図面と共に本発明による微多孔性膜又は微多孔延伸フィルムの製造方法及び微多孔フィルム又は二軸微多孔延伸フィルムの好適な実施の形態について説明する。
尚、実施については、図１のニーダー１、図２の制御部、及び図３の延伸機３を用いた。
まず、本発明者らは、前述の課題に鑑み、鋭意研究を続けてきた。
その結果、セルロースの多塩基酸無水物・アルキレンオキシド逐次付加物という化学修飾セルロース及びβ結晶型核剤とをＰＰと混練し、成形して得た膜状物を特定の延伸温度で延伸する方法により、上記の課題が解決できることを見いだし、本発明を完成するに至った。
すなわち、該変性ＣｅＮＦを含有させても、β結晶型核剤との共混練によりＰＰ成分の結晶相が７０％以上のβ晶を形成させ得る条件が見出され、それにより得られるＰＰ微多孔膜が、単層で薄膜化し、なおかつ力学物性及び耐熱性に優れるものとなることを見出した。
【００１６】
すなわち、本発明は、ＰＰからなる樹脂成分、該樹脂成分１００重量部に対し０．０１～１０重量部の化学修飾セルロース、及び該樹脂成分１００重量部に対し０．０１～３重量部のβ結晶型核剤からなる樹脂組成物を、該樹脂組成物中のＰＰ成分の結晶相がβ晶形成能が７０％以上となる膜状物に溶融成形し、次いで該膜状物を６０～１５５℃の温度で延伸することを特徴とする微多孔性膜、その製造方法に関するものである。
【００１７】
本発明においてＰＰは、プロピレンの単独重合体、あるいはエチレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン等の炭素数２～１０のα－オレフィンの共重合体等が挙げられる。ここで、上記プロピレン・α－オレフィン共重合体において、α－オレフィンの共重合量は、特に制限されるものではないが、１０重量％以下であるのが好ましい。これらの樹脂のメルトフローインデックス（２３０℃）として０．１～５０ｇ／１０分が好ましい。
【００１８】
本発明では、上記樹脂成分と共に化学修飾セルロースを特に予めナノ解繊することなしに使用する。本発明での、化学修飾セルロースとしては微結晶セルロース（旭化成ケミカルズ（株）製微結晶セルロース製品：セオラス）などセルロース粉末を原料とし、二塩基酸無水物を加圧ニーダーなどを用い、モノエステル化の条件温度である８０～１４０℃の加温下、無触媒の条件で、２～１０重量％量、混練反応により付加し、引き続きアルキレンオキシドを耐圧容器を用い、無触媒下、８０～１４０℃の加温で１～２０重量％付加重合することにより調製されるものである。このセルロース化学修飾法の特徴は溶剤洗浄を全く要しないことで、大いに低コスト、グリーン化学的である点にある。化学修飾法としては、他の考え方によるやり方もあるが、本特許ではこのやり方に固定した。
【００１９】
本発明では、また、上記樹脂成分と共にβ結晶型核剤を使用する。このβ結晶型核剤は、公知のものが特に制限なく使用できるが、好適にはキナクリドン、キナクリドンキノン、イソインドキノン、フタロシアニン、インジゴドルブラウンＩＲＲＤ、インジゴゾルレ

ッドバイオレットＩＲＨ、チバチンオレンジＨＲ、インジゴゾルピンクＩＲ、チバチンブルー２Ｂ、インジゴゾルゴールデンイエローＩＧＫ、インジゴゾルグレイＩＢＬ等の顔料、安息香酸ナトリウム、コハク酸マグネシウム、フタル酸マグネシウム、テレフタル酸マグネシウム、イソフタル酸マグネシウム、１，２－ヒドロキシステアリン酸ナトリウム等のカルボン酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩、ベンゼンスルフォン酸ナトリウム、ナフタリンスルフォン酸ナトリウム等の芳香族スルフォン酸系化合物、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’－ジシクロヘキシル－２，６－ナフタレンジ７カルボキシルアミド、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキサンカルボニル－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’－ジシクロヘキサンカルボニル－1，4－ジアミノシクロヘキサン、Ｎ－シクロヘキシル－4－（Ｎ－シクロヘキサンカルボニルアミノ）ベンズアミド、Ｎ－フェニル－5－（Ｎ－ベンゾイルアミノ）ペンタンアミド等の芳香族アミド化合物等が挙げられる。

【００２０】

本発明において、上記β結晶型核剤の配合割合は、ＰＰ樹脂成分１００重量部に対して０．０１～３重量部、好適には０．０５～２重量部である。ここで、β結晶型核剤樹脂の配合割合が０．０１重量部より小さい時、β結晶が成長し難くなる。一方、この配合割合が３重量部より大きい場合β結晶型核剤の樹脂中での分散が不良になる。

なお、以上の樹脂組成物には、必要に応じて、フェノール系、イオウ系酸化防止剤、脱塩酸剤、滑剤、着色剤、界面活性剤、帯電防止剤、難燃防止剤等の添加剤を配合することが好ましい。その配合量は、樹脂組成物１００重量部に対して０．０１～２重量部が好適である。

【００２１】

本発明では、以上の樹脂組成物を用いてＰＰ成分の結晶相が実質的にβ結晶相である膜状物に溶融成形することが大切である。溶融成形法としては、如何なる方法で行っても良い。まず、各成分の配合は、ヘンシェルミキサー、タンブラー式ブレンダー、Ｖブレンダー、リボンミキサー等で行うのが好ましい。なお、混合温度としては、通常、室温～１００℃、装置の回転速度としては、通常、５００～２０００ｒｐｍ、混合時間としては、通常、１～２０分間から採択される。こうして得られた樹脂組成物は、押出機で造粒され、Ｔダイ或いはインフレションフィルム成形機付きの押出成形機等で成膜される。ここで、上記造粒時や成膜時における樹脂温度は、通常、１８０～２６０℃から採択される。なお、膜状物の厚みは、通常１０～５０μｍが採択される。

【００２２】

通常、上記の方法で得られた膜状物は、ＰＰ成分の結晶構造において十分にβ結晶が成長していないため、本発明では、上記膜状物にβ結晶を成長させる処理を施すのが一般的である。この処理は、如何なる方法で実施しても良いが、膜の製造工程上から押出機より溶融状態で吐出してくる膜状物を、β結晶の融点以下の特定温度のロールに接触させて結晶を成長させることが好ましい。その温度として室温～１６０℃、特に６０～１５５℃が好適である。

【００２３】

本発明では、この膜状物におけるＰＰ成分の結晶相が上記の如く実質的にβ結晶相で構成されていることが重要である。それにより、該膜状物は延伸した際に良好に微多孔化し、高い空隙率と良好な通気性を有する優れた微多孔性膜を製造することが可能になる。ここで、本発明の微多孔性膜を製造するには、ＰＰ成分の結晶相がβ結晶で主に占められていれば、多少のα結晶が含まれていても良い。好適には、下記の示差走査熱量計（ＤＳＣ）で測定されるβ晶形成能

β晶形成能＝△Ｈｂ／[（△Ｈａ＋△Ｈｂ）]×１００

｛△Ｈｂは１４５℃～１５７℃に現れるβ晶の溶解であり、△Ｈａ１５８℃以上はα晶の溶解ピーク｝が６０以上、さらに好ましくは８０～９８であるのが望ましい。

β晶形成はＸ線回折（Ｘ－ray diffraction、ＸＲＤ）によっても追跡される。ＰＰは

通常α型と呼ばれる結晶（α晶）からなる球晶構造（α型球晶）を形成しているが、既述のように、ここでのキャパシタ向けポリプロピレンの原反シートでは、核剤を用い、α型とは異なるβ型と呼ばれる結晶（β晶）からなる球晶構造（β型球晶）を形成させている。αとβ晶で結晶の単位格子が異なっており、β晶に特有な回折ピーク（（３００）面）が観測されることから、Ｘ線回折パターンより、β晶の存在割合などを評価することができる。なお、β晶の形成メカニズムについては学術的に未解決な部分が未だに残されてはいるが、原反シートの成形条件やβ晶核剤の添加などによって、β型球晶の大きさ、存在割合や分布が変化することが知られている。

【００２４】

次いで、本発明では、上記の膜状物を、ロール延伸機、テンター延伸機等により一軸あるいは二軸に逐次、または同時に延伸して実施することが好ましい。

逐次延伸方式で微多孔を形成する場合、縦延伸温度は、製膜の安定及び、厚みムラの抑制、目的とする孔径サイズや透過性などを考慮して、最適な温度条件を選択すればよい。縦延伸温度としては、８０～１４０℃であることが好ましい。縦方向の実効延伸倍率は、４～１０倍であることが好ましい。縦方向の実効延伸倍率が、４倍未満であると、得られる微多孔フィルムの透過性が劣る場合がある。また倍率が低いために、同じキャスト速度でも製膜速度が遅く、生産性に劣る場合がある。縦方向の実効延伸倍率が１０倍以上であると、縦延伸あるいは横延伸工程において、フィルムの破れが発生し、製膜性が悪化する場合がある。

【００２５】

また、縦延伸後の冷却過程において、フィルムの形状や寸法、孔径サイズや透過性などに影響しない程度に、弛緩工程を設けても良い。これは、縦延伸方向の寸法安定性の観点から好ましい。また、縦延伸におけるひずみ速度は、生産性及び製膜の安定性の観点から、５～５００００ｓｅｃ$^{-1}$であることが好ましい。

【００２６】

縦延伸後のフィルムは、予熱工程を経て、幅方向に横延伸する。予熱工程の温度は、フィルム原料により適宜選択すればよいが、横延伸温度（M_{TD}）に対して、１～２０℃低い温度であることが好ましい。また、横延伸温度は、製膜の安定及び、厚みムラの抑制、目的とする孔径サイズや透過性などを考慮して、最適な温度条件を選択すればよい。横延伸温度としては、１００～１５０℃であることが好ましい。また、横延伸速度は、生産性や寸法安定性の観点から、５～５００００ｓｅｃ$^{-1}$であることが好ましい。

【００２７】

横延伸フィルムの実効延伸倍率は、１０倍以下であることが好ましい。横延伸倍率が１０倍以上であると、フィルムの破断が生じ、生産性や製膜性に影響する。横延伸倍率は、３～１０倍であることが好ましい。

縦延伸および横延伸倍率は、原反シートと比較した面積倍率で１．１～１００倍が可能であるが、過度に延伸すると膜が破断する恐れがあるため、１．１～６０倍が好適である。

同時二軸延伸により、微多孔膜を形成する場合、延伸倍率を縦方向に４～１０倍、横方向に３～１０倍であることが好ましく、面積倍率で、１．１～６０倍が最適である。

同時二軸延伸における延伸温度は、１００℃から１５８℃であることが好ましい。１００℃以下であると、効率的に延伸を行うことが困難となり、１５８℃以上であると、フィルム原料の融点となり、溶融してしまうためである。

同時二軸延伸における延伸速度としては、５～５００００ｓｅｃ$^{-1}$であることが好ましい。該延伸速度を外れると、製膜安定性や寸法安定性が悪化し、フィルムの透過性に影響するためである。

【００２８】

また、逐次延伸における延伸温度は、延伸温度は、１００～１５８℃、好適には１２０～１５５℃とすることが必要である。延伸温度が、良好な温度を超えてしまった場合、延伸時に熱によりβ結晶がα結晶にすぐに変化して膜が良好に微多孔化しなくなる。また、

延伸温度が１００℃より低いと、効率的に延伸を行えなくなる。それにより、得られる微多孔性膜は、最も良好に微多孔化したものとなる。なお、こうした延伸を施すことにより膜中のＰＰ成分の結晶構造は、通常、前記β結晶相からα結晶相に結晶転移する。

【００２９】

なお、本発明において、微多孔性膜は、単層だけでなく、本発明の樹脂組成物において組成の異なるものや、他の微多孔性膜が積層された複層構造、表面に基材よりも耐熱性を有する樹脂や金属、セラミックスなどをコーティングしたものであっても良い。

【００３０】

（実施例）

以下、本発明を更に具体的に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例に示す微多孔性膜の物性は下記の方法により測定した。

【００３１】

（１）β晶形成能の測定は示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定した。装置はRINT-TTR III型（パーキンエルマー社製）によった。

（２）β晶形成のもう一つの確認はＸ線回折（Ｘ－ray diffraction、ＸＲＤ）によった。装置はPANalytical （スペクトリオス（株）製）によった。

（３）力学性はオートグラフ（（株）島津製作所製）を用いて測定した。

（４）突刺強度は、自動突刺強度計（カトーテック社製：ＫＥＳ－ＦＢ3－ＡＵＴＯ）を用いて、針が貫通したときの最大の荷重を測定した。なお、同一シートで１０点測定を行い、平均値を算出した。

（５）ガーレ値は、作製したシートを５０ｍｍ×５０ｍｍ角に切出し、ガーレ式自動計測機（TESTING MACHINES INC 社製）を用いて、測定を行った。本測定ではJISP８１７７で規定されている１００ｃｃの空気がシートを通過するまでの時間をガーレ値とした。

（６）空孔率と膜厚はサンプルを５０×５０ｍｍ角に切出し、マイクロメータを用いてシートの各部１０点を計測し、平均値を膜厚とした。空孔率は、シートの実測重量と、密度と体積より算出した理論重量より、算出した。

【００３２】

本発明で用いたＰＰ及び核剤は以下の通りである。

１）ＰＰ

・０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}の密度を有し、ＭＦ１が８．０ｇ／１０分であるホモポリマー、ノープレン（住友化学（株）社製）

【００３３】

２）核剤β結晶型

・（Ａ）ＭＰＭ１１３(Mayzo,Inc)(ＰＰ樹脂用マスターバッチ)
・（Ｂ）アミド類系β晶核剤
・（Ｃ）キナクリドン（PV-１９γ型 大日精化社）
・（Ｄ）ピメリン酸カルシウム

【００３４】

３）化学修飾セルロース

・化学修飾セルロースはアビセル（旭化成ケミカルズ（株）製微結晶セルロース製品：セオラス）などセルロース粉末を原料とし、二塩基酸無水物を加圧ニーダーなどを用い、モノエステル化の条件温度である８０～１４０℃の加温下、無触媒の条件で２～１０重量％量、混練反応により付加して調製後、引き続きアルキレンオキシドを耐圧容器を用い、無触媒下、８０～１４０℃の加温で１～２０重量％付加重合することにより調製した。

【００３５】

実施例１

ＰＰ樹脂成分の該樹脂成分１００重量部に対し、１重量部の化学修飾セルロース、及び該樹脂成分１００重量部に対し０．３重量部のβ結晶型核剤（Ａ）からなる樹脂組成物を、図１に示すニーダー１である卓上型混練機（（株）日本製鋼所製）を用いて２００℃、

８０ｒｐｍで１０分間混練後、図２に示すホットプレス２を用いて、２００℃、５分の熱圧成形を行い、厚さ１ｍｍのシートを得た。このシートを図３に示す延伸機３を用いて逐次延伸を行った。

【００３６】

実施例２

実施例１の方法で、原料にＰＰ樹脂及びβ結晶型核剤（Ｂ）を用いた。それ以外については実施例１と同様である。

実施例３

実施例１の方法で、原料にＰＰ樹脂及びβ結晶型核剤（Ｃ）を用いた。それ以外については、実施例１と同様である。

実施例４

実施例１の方法で、原料にＰＰ樹脂及びβ結晶型核剤（Ｄ）を用いた。それ以外については、実施例１と同様である。

実施例５

化学修飾セルロースの配合量をゼロとし、β結晶型核剤（Ａ）を用いた。それ以外については、実施例１と同様である。

【００３７】

比較例１

特開２０１４－２２４２４０に記載されている実施例１の特性値。

比較例２

Selion Ｐ１６１０（CS TECH CO.LTD製乾式ＰＰセパレータ：ラメラ開孔法）。

比較例３

湿式法にて製作したＣｅＮＦ複合化セパレータ（特許５４６２２２７号）。

【００３８】

結果比較

表１に実施例１～５の条件で作製したシートのβ晶形成能を示す。実施例１～５のうち、実施例１,２のβ晶形成能は、いずれも８０％以上であった。一方、セルロースを添加していない、実施例５の場合もβ晶形成能は８０％であり、セルロースの添加がβ晶形成に寄与しないと判断される。

【００３９】

【表１】

表１　実施例および比較例のβ晶形成能と物性測定結果

＊厚み25μm換算

＊＊MDが5%以上収縮する温度

	製造方式	β核剤種	CeNF	延伸状態	β晶生成能 [%]	突刺強度＊ [gf]	引張強度 (MD) [MPa]	引張強度 (TD) [MPa]	耐熱性＊＊ [℃]
実施例１	β晶法	A	あり	○	82	500≦	200≦	200≦	160≦
実施例２	β晶法	B	あり	○	84	500≦	200≦	200≦	160≦
実施例３	β晶法	C	あり	×	0	—	—	—	—
実施例４	β晶法	D	あり	×	0	—	—	—	—
実施例５	β晶法	A	無し	○	80	450≦	150≦	150≦	140≦
比較例１	β晶法	—	無し	○	86	450≦	120≦	120≦	135≦
比較例２	ﾗﾒﾗ開孔法	—	無し	○	—	450≦	100≦	50≦	130≦
比較例３	湿式法	—	無し	○	—	450≦	120≦	120≦	120≦
比較例４	湿式法	—	あり	○	—	500≦	200≦	200≦	140≦

【００４０】

次に、実施例３及び４の核剤を用いた場合、β晶形成能は０％であった。これらのβ晶

核剤については、他特許（特開平４－０８７７５９等）に記載されていることから、成形条件を満たした場合にのみβ晶形成能が発現されるものと推察される。

実施例および比較例に示した各シートについて、逐次延伸を行いフィルム化した。このフィルムの各物性値を表１に併記する。実施例１～２はいずれも延伸状態は良好であった。一方、β晶形成能が確認されなかった実施例３及び４のシートについては延伸することができなかった。セルロースを添加した実施例１及び２の突刺強度は５００ｇｆ／ｃｍ^{2}以上となった。これはセルロースを添加しない実施例５および比較例１と比較して、少なくとも１０％以上高くなった。突刺強度は、経時劣化により生じるリチウムイオンデンドライトや電池製造時の異物混入などにより、破膜する際の強度を示す。実施例１および２における突刺強度の向上は、添加したセルロースナノファイバーがシート中で高度に分散し、樹脂と複合化したことによる効果であると推察される。引張強度は、実施例１および実施例２において、セルロースを添加した場合に強度向上が確認された。これは、セルロースと樹脂が複合化されたことによる効果であると推察される。

【００４１】

実施例３は、β型結晶核剤(Ｃ)を用いたシートであり、延伸することができなかった。

実施例４は、β型結晶核剤(Ｄ)を用いたシートであり、延伸することができなかった。

比較例１は、特開２０１１－１６２７７３に記載された実施例１のセパレータである。

比較例２は、市販のラメラ開孔法（乾式法）セパレータフィルムの物性値である。

比較例３は、ポリエチレン基材を用いて湿式法により製造したセパレータの物性値である。

比較例４は、特許５４６２２２７号で示された方法で製造したセルロースナノファイバー複合セパレータの物性値である。比較例３と比べて複合化により突刺強度が大幅に向上し、かつ耐熱性が２０℃程度向上していることがわかる。しかし、基材がポリエチレンであるため、この製造条件では１４０℃程度で収縮性が高くなった。それでも市販のラメラ開孔法で製造した比較例２に比べると耐熱性は高くなっている。

【００４２】

図４に実施例１と実施例３のシートを用いたＸＲＤの分析結果を示す。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、２θ＝１６．０°～１６．５°の範囲に検出された場合、β晶活性があると判断できる。β晶形成能を有していない実施例３では、β晶のピークは見られない。一方、β晶形成能を有している実施例１ではβ晶のピークがこの範囲で検出されたため、本願特許におけるシートでは、微細孔の形成に必要なβ晶が形成されていることが示された。

【００４３】

前述の本発明による微多孔性膜又は微多孔延伸フィルムの製造方法及び微多孔フィルム又は二軸微多孔延伸フィルムの要旨とするところは、次の通りである。

すなわち、ポリプロピレンからなる樹脂成分、前記樹脂成分１００重量部に対し０．０１～２０重量部の化学修飾セルロース、及び前記樹脂成分１００重量部に対し０．０１～３重量部のβ結晶型核剤からなる樹脂組成物を、前記樹脂組成物中のポリプロピレン成分の結晶相のβ晶形成能が６０％以上となる膜状物に溶融成形し、次いで前記膜状物を６０～１６０℃の温度で延伸することを特徴とする微多孔性膜の製造方法であり、また、ポリプロピレンからなる樹脂成分、該樹脂成分１００重量部に対し０．０１～２０重量部の化学修飾セルロースとその表面に該樹脂成分１００重量部に対し０．０１～３重量部のβ結晶型核剤を化学的に付加したセルロース組成物を、前記セルロース組成物中のポリプロピレン成分の結晶相のβ晶形成能が６０％以上となる膜状物に溶融成形し、次いで前記膜状物を６０～１６０℃の温度で延伸することを特徴とする微多孔性膜の製造方法であり、また、請求項１におけるポリプロピレンのうち、メルトフローレイト１～５０ｇ／１０分（２３０℃）の範囲で、かつペンタッド分率が８０以上９８％の範囲にあるアイソタクチックポリプロピレン樹脂であり、分子量１０万以上かつＭｗ／Ｍｎが２～１０であるポリプロピレン樹脂を用いることを特徴とする微多孔性膜の製造方法であり、また、請求項１における前記β結晶型核剤として、

（１）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及び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からなる群から選択される少なくとも１種、又は、
（２）Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキサンカルボニル－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及びＮ，Ｎ’－ジシクロヘキサンカルボニル－１，４－ジアミノシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも１種、又は、
（３）Ｎ－シクロヘキシル－４－（Ｎ－シクロヘキサンカルボニルアミノ）ベンズアミド及びＮ－フェニル－５－（Ｎ－ベンゾイルアミノ）ペンタンアミドからなる群から選択される少なくとも１種、又は、
（４）前記（１）～（３）のアミド系化合物の２種以上の混合物、を用いることを特徴とする微多孔性膜の製造方法であり、また、請求項１における前記化学修飾セルロースのセルロースナノファイバーとして、高圧ホモジナイザー処理や対向衝突処理等による解繊処理方法で繊維径を５ｎｍ～１μｍとしたセルロースナノファイバーを用いることを特徴とする微多孔性膜の製造方法であり、また、請求項１における前記化学修飾セルロースのセルロースナノファイバーとして、二塩基酸無水物を８０～１４０℃で２～１０重量％混練反応により付加し、引き続きアルキレンオキシドを耐圧容器により８０～１４０℃の加温化で１～２０重量％付加重合することにより調製されたセルロースナノファイバーを用いることを特徴とする微多孔性膜の製造方法であり、また、ポリオレフィン系樹脂及びβ晶核剤とセルロースナノファイバー、もしくはポリオレフィン系樹脂及びβ晶形成を誘起する化学修飾を施したセルロースナノファイバーを溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物を得る工程、該ポリオレフィン樹脂組成物をシート状に押出成形する工程、得られたシート状成形体を延伸しフィルム化する工程を用い、前記ポリオレフィン樹脂組成物の融点以下の温度による延伸と収縮性を抑制するための熱固定工程とを逐次もしくは同時に行うことを特徴とする二軸延伸微多孔フィルムの製造方法であり、また、請求項７に記載の二軸延伸微多孔フィルムの製造方法によって製造されたことを特徴とする二軸延伸微多孔フィルムであり、また、請求項１に記載の原料として、請求項１から５に記載の原料を、単体もしくは複合化した状態で、請求項７に示す方法を用いて連続的に製造する微多孔延伸フィルムの製造方法であり、また、請求項９に記載の微多孔延伸フィルムの製造方法によって製造されたことを特徴とする微多孔延伸フィルムであり、また、請求項１に記載のβ結晶型核剤及びセルロースが、微多孔フィルム全重量に対して、０．０１～３０重量パーセントであることを特徴とする微多孔フィルムであり、また、請求項７に記載の微多孔延伸フィルムとして、ガーレ値が１０～２０００ｓｅｃ／１００ｃｃであり、空孔率が２５％～８０％であることを特徴とする二軸延伸微多孔フィルムである。

【産業上の利用可能性】

【００４４】

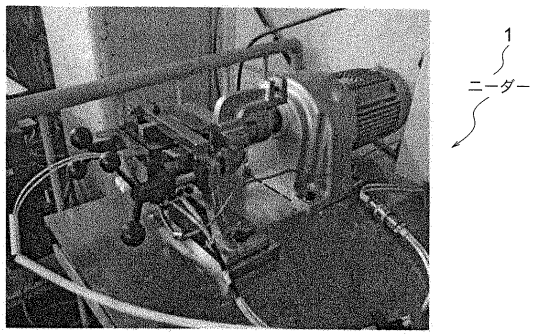
本発明によるポリオレフィン系樹脂及びβ晶核剤とセルロースナノファイバーを含有した微多孔フィルムとその製造方法において得られるセパレータは、二塩基酸無水物を８０～１４０℃で２～１０重量％混練反応により付加し、引き続きアルキレンオキシドを耐圧容器中で、８０～１４０℃の加温化で１～２０重量％付加重合して調製したセルロースとβ晶核剤およびポリオレフィンの複合化により、リチウムイオン電池（非水二次電池）用セパレータとして要求される機械及び熱的特性のうち、特に、突刺強度と耐熱性を改善したセルロースナノファイバー複合化セパレータを高品質で安価に提供することができる。

【符号の説明】

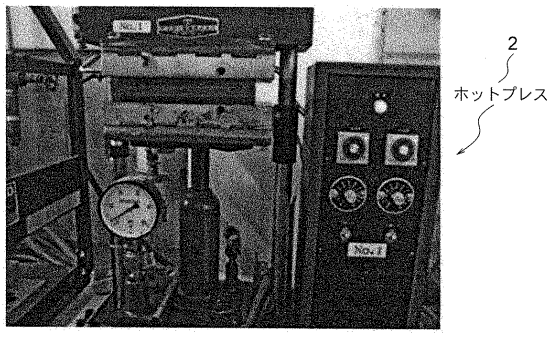
【００４５】

１　ニーダー
２　ホットプレス
３　延伸機

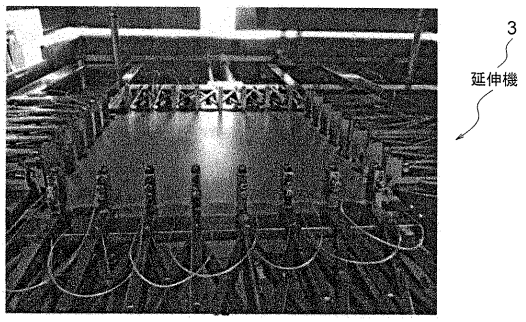
【図１】



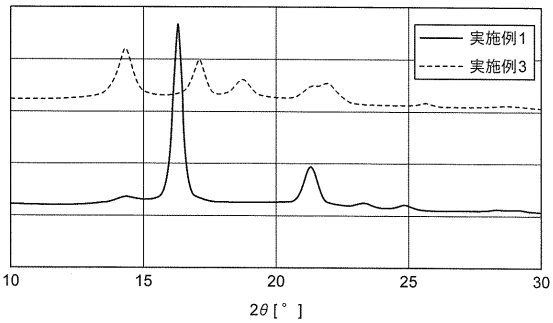
【図２】



【図３】



【図４】



（実施例1及び実施例3のXRD分析結果）

フロントページの続き

(74)代理人 100179914
弁理士 光永 和宏
(74)代理人 100179936
弁理士 金山 明日香
(72)発明者 石黒 亮
広島県広島市安芸区船越南１丁目６番１号 株式会社日本製鋼所内
(72)発明者 中村 諭
広島県広島市安芸区船越南１丁目６番１号 株式会社日本製鋼所内
(72)発明者 吉岡 まり子
京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内

Ｆターム(参考) 4F074 AA02 AA24 AB01 AB05 AD13 AG20 CA03 CA04 CA07 CC02Y
CC07Y CC22X CC32Y CC32Z CC46Y DA08 DA24 DA49
4J002 AB012 BB121 EP016 EP026 FA032 FD206 GD05 GQ00 GQ01
5H021 BB01 BB02 BB04 BB05 BB07 BB09 CC02 EE04 EE11 EE31
HH00 HH01 HH02 HH03 HH06 HH07