

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009 年 10 月 8 日(08.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/122961 A1

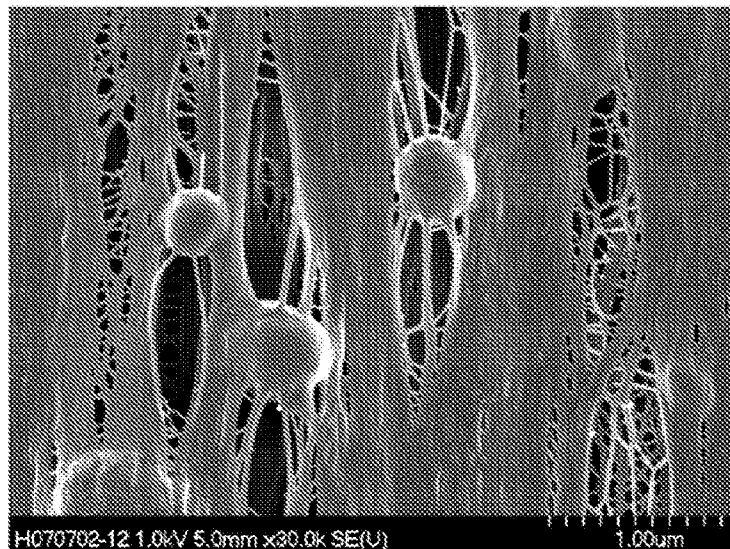
- (51) 国際特許分類:  
C08J 9/00 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/055787
- (22) 国際出願日: 2009 年 3 月 24 日(24.03.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-093265 2008 年 3 月 31 日(31.03.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成イーマテリアルズ株式会社(Asahi Kasei E-materials Corporation) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菊池 健太朗(KIKUCHI, Kentaro) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 Tokyo (JP). 井 俊一郎(I, Shunichiro) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木 6-10-1 六本木ヒルズ森タワー 23 階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: MICROPOROUS FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 微多孔性フィルム、及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a microporous film which is formed from a thermoplastic resin composition containing 5-90 parts by mass of (b) a polyphenylene ether resin per 100 parts by mass of (a) a polyolefin resin. The microporous film has a sea-island structure wherein the polyolefin resin serves as the sea portion and the polyphenylene ether resin serves as the island portion, while having an air permeability of from 10 sec/100 cc to 5000 sec/100 cc. The microporous film has good heat resistance, and is hardly broken even at high temperatures.

(57) 要約: (a) ポリオレフィン樹脂 100 質量部に対し、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂 5～90 質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物からなり、前記ポリオレフィン樹脂を海部、前記ポリフェニレンエーテル系樹脂を島部とする海島構造を有し、透気度が 10 秒/100 cc～5000 秒/100 cc である、高温においても破れにくく、耐熱性の良好な微多孔性フィルム。

WO 2009/122961 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,  
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

## 微多孔性フィルム、及びその製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、微多孔性フィルム、積層微多孔性フィルム、電池用セパレータ、及び微多孔性フィルムの製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 微多孔性フィルム、特にポリオレフィン系微多孔性フィルムは、精密濾過膜、電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、燃料電池用材料などに使用されており、特にリチウムイオン電池用セパレータとして使用されている。また近年、リチウムイオン電池は、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータなどの小型電子機器用途として使用されている一方で、ハイブリッド電気自動車などへの応用も図られている。

[0003] ここで、ハイブリッド電気自動車用途に用いられるリチウムイオン電池には、短時間に多くのエネルギーを取り出すための、より高い出力特性が要求される。また、ハイブリッド電気自動車用途に用いられるリチウムイオン電池は、一般に大型でかつ高エネルギー容量であるため、より高い安全性の確保が要求される。ここで述べられる安全性とは、特に電池使用時に起こる高温状態において、セパレータに用いられる樹脂の熔融に伴う電池短絡(ショート)に対する安全性である。ここで、電池内部でショートが起こる時の温度をセパレータの破膜温度とし、この破膜温度を高くすることが、電池の安全性向上に対する手段の1つである。

[0004] そして、このような事情に対応可能なセパレータとなる微多孔性フィルムを提供することを目的として、例えば、特許文献1には、従来のポリエチレン微多孔性フィルムにポリプロピレン微多孔性フィルムを積層した積層構造を有する複合微多孔性フィルム(電池用セパレータ)が提案されている。

ポリプロピレンが使用されるのは、ショート温度を高めるためである。即ち、セパレータには、高温状態においてもフィルム形状を維持し、電極間の絶縁を保持することが要求される。しかしながら、耐熱層として使用されるポリプロピレン樹脂では、近年実施されている電池オープン試験等の過酷な条件下に対しては耐熱性が不十分であ

った。

また、特許文献2では、ポリエチレン製の合成樹脂微多孔性フィルムに特定の樹脂多孔性粉末重合体を被覆しており、高温時における安定性が改良されているが、上記の電池オープン試験等の過酷な条件下に対してはやはり耐熱性が不十分であった。

[0005] 特許文献1:特開平05-251069号公報

特許文献2:特開平03-291848号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、このような事情に鑑みなされたものであり、高温においても破れにくい、耐熱性の良好な微多孔性フィルムを提供することを課題とする。さらに、破膜温度が高く、しかも気孔率、及び透気度のバランスが良好な微多孔性フィルムを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは前述の課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂を海部、ポリフェニレンエーテル系樹脂を島部とする海島構造を有する微多孔性フィルムは、海島構造を持たない微多孔性フィルムと比べて、耐熱性に優れ、高温においても破れにくいことを見出した。

また、このような海島構造を有する微多孔性フィルムを製造する際に、延伸を2段階以上に分けて行くと、耐熱性がより一層向上することが分かった。

さらに、このような海島構造を有する微多孔性フィルムは、高い破膜温度を有し、十分な気孔率及び透気度を有するので、リチウムイオン電池用セパレータとして利用するのに適していることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[1] (a) ポリオレフィン樹脂100質量部に対し、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂5～90質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物からなり、前記ポリオレフィン樹脂を海部、前記ポリフェニレンエーテル系樹脂を島部とする海島構造を有し、透気度が10秒／100cc～5000秒／100ccである微多孔性フィルム。

[2]前記(a)ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン樹脂又はポリエチレン樹脂である[1]に記載の微多孔性フィルム。

[3]気孔率が20%～70%である、[1]または[2]に記載の微多孔性フィルム。

[0008] [4]前記熱可塑性樹脂組成物が、更に(c)混和剤を1～20質量%の割合で含む[1]～[3]に記載の微多孔性フィルム。

[5]前記(c)混和剤がビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物の1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合量の合計量が30～90%である共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を、水素添加してなる水添ブロック共重合体である[4]に記載の微多孔性フィルム。

[6]前記島部の粒径が $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ である請求項[1]～[5]のいずれか1項に記載の微多孔性フィルム。

[7][1]～[6]のいずれか1項に記載の微多孔性フィルムと、融点が $100^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ の熱可塑性樹脂にて形成される微多孔性フィルムとを備える積層微多孔性フィルム。

[8][1]～[6]のいずれか1項に記載の微多孔性フィルム、又は[7]に記載の積層微多孔性フィルムからなる電池用セパレータ。

[9][1]～[6]のいずれか1項に記載の微多孔性フィルムの製造方法であって、以下の(A)、(B)の各工程を含む微多孔性フィルムの製造方法：

(A) (a)ポリプロピレン樹脂100質量部に対し、(b)ポリフェニレンエーテル系樹脂5～90質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムを $-20^{\circ}\text{C}$ 以上 $100^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で延伸する冷延伸工程、

(B)前記冷延伸工程の後に、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上 $170^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で、前記冷延伸されたフィルムを延伸する熱延伸工程。

### 発明の効果

[0009] 本発明の微多孔性フィルムは、高温においても破れにくい、すなわち、破膜温度が高い。さらに、本発明の微多孔性フィルムは気孔率、及び透気度のバランスが良好である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、本実施の形態)について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

本実施の形態の微多孔性フィルムは、ポリオレフィン樹脂100質量部に対し、ポリフェニレンエーテル樹脂5～90質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物を用いて形成される。

[0011] 以下、詳細を説明する。

[ポリオレフィン樹脂]

本実施の形態に用いる(a)ポリオレフィン樹脂とは、プロピレン、エチレン等のオレフィン炭化水素を単量体成分として含む重合体をいう。ポリオレフィン樹脂はホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。コポリマーである場合、オレフィン炭化水素の共重合割合は50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であってもよいし、90質量%以上であってもよい。(a)ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合体等が挙げられ、とりわけポリプロピレン樹脂が好ましい。

本実施の形態に用いる(a)ポリプロピレン樹脂(以下、PPと略す場合がある。)は、ポリプロピレンを単量体成分として含む重合体であり、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。コポリマーである場合ランダムコポリマーであってもよいし、ブロックコポリマーであってもよい。また、コポリマーである場合、共重合成分に限定はなく、例えば、エチレン、ブテン、ヘキセン等が挙げられる。

ポリプロピレン樹脂がコポリマーである場合、プロピレンの共重合割合は50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であってもよいし、90質量%以上であってもよい。

ポリオレフィン樹脂は、1種類又は2種類以上を混合して使用することができる。また、重合触媒にも特に制限はなく、チーグラ-ナッタ系の触媒やメタロセン系の触媒などが挙げられる。また、立体規則性にも特に制限はなく、アイソタクチックやシンジオタクチックを使用することができる。

また、用いるポリオレフィン樹脂は、いかなる結晶性や融点を有するものであっても

本実施の形態においては単独で用いることができるが、得られる微多孔性フィルムの物性や用途に応じて、異なる性質を有する2種のポリオレフィン樹脂を特定範囲で配合したポリオレフィン樹脂組成物を用いても良い。

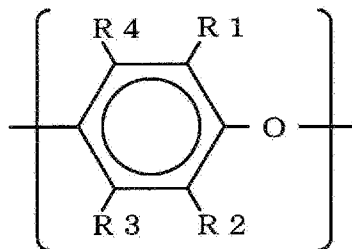
[0012] 本実施の形態で用いるポリプロピレン樹脂としては、メルトフローレート (ASTM D 1238に準拠し、230°C、2.16kgの荷重下で測定) が0.1~100g/10分、好ましくは0.1~80g/10分の範囲のものから選択するのが好ましい。

本実施の形態で用いるポリプロピレン樹脂は、上述のポリプロピレン樹脂の他に、特開昭44-15422号公報、特開昭52-30545号公報、特開平6-313078号公報、特開2006-83294号公報に示されるような公知の変性ポリプロピレン樹脂であってもよい。さらに上述のポリプロピレン樹脂と該変性ポリプロピレン樹脂との任意の割合の混合物であってもよい。

[0013] [ポリフェニレンエーテル系樹脂]

本実施の形態に用いる(b)ポリフェニレンエーテル系樹脂に限定はなく、例えば、下式の繰返し単位：

[化1]



(ここで、R1、R2、R3及びR4は各々同一でも異なってもよく、水素、ハロゲン、炭素数1~7の低級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基又は少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているハロ炭化水素オキシ基からなる群から選択される。)を有するポリフェニレンエーテル(以下、PPEと略す場合がある。)であることが好ましい。

[0014] PPEの具体的な例としては、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル

ー6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、さらに2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。特に、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)がより好ましい。

[0015] また、PPEの製造方法に関しては、特に限定されるものではなく、公知の製造方法で得られるPPEであれば、本実施の形態に用いることができる。

本実施の形態で用いるPPEとしては、上述のPPEとスチレン系モノマー及び／又は $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸若しくはその誘導体(例えば、エステル化合物、酸無水物化合物)をラジカル発生剤の存在下又は非存在下で熔融状態、溶液状態又はスラリー状態で80～350℃の温度で反応させることによって得られる公知の変性PPEを用いることも可能である。さらに上述のPPEと該変性PPEとの任意の割合の混合物であってもよい。本実施の形態で用いるPPEの還元粘度は、0.15～2.5が好ましく、0.30～2.00がより好ましい。

[0016] 前記PPEの配合量としては、前記(a)ポリオレフィン樹脂100質量部に対し、(b)ポリフェニレンエーテル系樹脂5～90質量部、好ましくは10～80質量部、より好ましくは20～65質量部である。PPEの配合量を上記範囲に設定することは、得られるフィルムの延伸性の観点から好適である。

本実施の形態で用いるポリフェニレンエーテル系樹脂は上述のPPE単体の他に、PPEに対してポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン及び／又はゴム補強したシンジオタクチックポリスチレン等のPPEと相溶化する他のポリマーを加えたものも好適に用いることができ、その場合のポリフェニレンエーテル系樹脂中のPPE含有量は50質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上である。

[0017] [混和剤]

本実施の形態の微多孔性フィルムは、図1の透過型電子顕微鏡写真に示すように

、ポリオレフィン樹脂の海部と、ポリフェニレンエーテル系樹脂の島部からなる海島構造を有するものであり、また、好ましくは、該島部の粒径が $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にある微多孔性フィルムである。

海島構造における島部の大きさ(粒径)を制御するために、本実施の形態の微多孔性フィルムは、(a)ポリオレフィン樹脂、(b)ポリフェニレンエーテル系樹脂に加えて、(c)混和剤を含む熱可塑性樹脂組成物を用いて製造することが特に好ましい。

本実施の形態に用いる(c)混和剤とは、上述のポリオレフィン樹脂のマトリックス中にポリフェニレンエーテル系樹脂を分散粒子化させるための分散剤として作用するものをいい、本発明の微多孔性フィルムとする際に良好な気孔率および良好な透気度をもたらす効果を奏する。

本実施の形態に用いる(c)混和剤としては、ポリフェニレンエーテル系樹脂の分散性の観点から、水添ブロック共重合体が好ましい。この水添ブロック共重合体とは、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加反応して得られるブロック共重合体である。

[0018] このブロック共重合体の重合体ブロックBを構成する共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン等が挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる中でもブタジエン、イソプレン及びこれらの組み合わせが好ましい。そして共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとは、共役ジエン化合物を少なくとも70質量%以上含有した重合体であり、共役ジエン化合物のホモ重合体または共役ジエン化合物と共重合可能なモノマーとの共重合体を意味する。そして重合体ブロックBにおけるマイクロ構造(共役ジエン化合物の結合形態)は、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合量の合計量(以下ビニル結合量と略す)が30~90%であることが好ましく、より好ましくは45~85%である。これらの共役ジエン化合物の結合形態は通常、赤外分光スペクトルやNMRスペクトル等で知ることができ、上記ビニル結合量はこのようにして求めた上記ビニル結合の数から求めることができる。かかるビニル結合量が30%以上であれば、本発明の微多孔性フィルム特性である気孔率と透過度のバランスが優れる。

[0019] つぎに重合体ブロックAを構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、ジフェニルエチレン等が挙げられ、1種または2種以上を用いることができる中でもスチレンが好ましい。そしてビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAとは、ビニル芳香族化合物を少なくとも70質量%以上を含有した重合体であり、ビニル芳香族化合物のホモ重合体またはビニル芳香族化合物と共重合可能なモノマーとの共重合体を意味する。

上記の構造を有するブロック共重合体の数平均分子量は5,000~1,000,000の範囲であることが好ましく、分子量分布[ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比]は10以下であることが好ましい。さらに、このブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状又はこれらの任意の組み合わせのいずれであってもよい。

[0020] このような構造を持つブロック共重合体は、それに含まれる重合体ブロックBの脂肪族系二重結合を水素添加することにより、水添ブロック共重合体、すなわちビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物とすることができ、本発明の(c)成分として用いられる。かかる脂肪族系二重結合の水素添加率は80%以上であることが好ましい。そして、この水素添加率は通常、赤外分光スペクトルやNMRスペクトル等によって知ることができる。

なお、前記(c)混和剤が、前記熱可塑性樹脂組成物中に占める割合としては、好ましくは1~20質量%、より好ましくは1~15質量%である。このような割合とすることは、ポリフェニレンエーテル系樹脂の分散性およびこの分散に起因した本発明の微多孔性フィルムの気孔率および透気度の観点から好適である。

[0021] また、本発明では、上記の成分の他に本発明の特徴及び効果を損なわない範囲で必要に応じて他の付加的成分、例えば、オレフィン系エラストマー、酸化防止剤、金属不活性化剤、熱安定剤、難燃剤(有機リン酸エステル系化合物、ポリリン酸アンモニウム系化合物、芳香族ハロゲン系難燃剤、シリコーン系難燃剤など)、フッ素系ポリマー、可塑剤(低分子量ポリエチレン、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等)、三酸化アンチモン等の難燃助剤、耐候(光)性改良剤、ポリ

オレフィン用造核剤、スリップ剤、無機または有機の充填材や強化材（ポリアクリロニトリル繊維、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム、導電性金属繊維、導電性カーボンブラック等）、各種着色剤、離型剤等を微多孔性フィルムを構成する熱可塑性樹脂組成物に添加してもかまわない。

[0022] [微多孔性フィルムの製造]

本実施の形態の微多孔性フィルムの製造方法に限定はないが、例えば、以下の(A)、(B)の各工程を含む方法により製造することができる、この方法によれば、透過性の良好で海島構造を有する微多孔性フィルムを製造することができる。

(A) (a) ポリオレフィン樹脂100質量部に対し、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂5～90質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物を $-20^{\circ}\text{C}$ 以上 $100^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で延伸する冷延伸工程。

(B) 前記冷延伸工程の後に、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上 $170^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で前記熱可塑性樹脂組成物を延伸する熱延伸工程。

[0023] 本実施の形態の微多孔性フィルムの製造方法はシート成形工程と延伸工程を含むことが好ましく、当該延伸工程として前記(A)、(B)の各工程を用いることが好ましい。

シート成形工程においては、Tダイ押出し成形、インフレーション成形、カレンダー成形、スカイフ法等のシート成形方法を採用し得る。中でも、本実施の形態で得られる微多孔性フィルムに要求される物性や用途の観点から、Tダイ押出し成形が好ましい。

一方、延伸工程においては、ロール、テンター、オートグラフ等により1軸方向及び／又は2軸方向に延伸する方法を採用し得る。中でも、本実施の形態で得られる微多孔性フィルムに要求される物性や用途の観点から、ロールによる2段階以上の1軸延伸が好ましい。また、(A)工程、(B)工程において1軸延伸をする場合、その延伸方向に限定はないが、同じ方向であることが好ましく、その方向は押出し方向（以下、MD方向と記す）であることが好ましい。

以下に本実施の形態の微多孔性フィルムの製造方法について一例を挙げて説明するが、本実施の形態がこの例に限定されるものではない。

## [0024] [シート成形工程]

(a)ポリプロピレン樹脂、(b)ポリフェニレンエーテル系樹脂及び(c)混和剤のそれぞれ特定範囲の混合物からなる樹脂組成物を押出機に供給し、200℃～350℃、好ましくは260℃～320℃の温度で熔融混練することで、ポリプロピレン樹脂中にポリフェニレンエーテル系樹脂が分散した熱可塑性樹脂組成物のペレットを得る。次いで、得られた熱可塑性樹脂組成物のペレットを押出機に供給し、200℃～350℃、好ましくは260℃～320℃の温度でT型ダイよりフィルム状に押出し、該フィルムを20～150℃、好ましくは50℃～120℃のロールにキャストして冷却固化する。

なお、シート成形は(a)ポリプロピレン樹脂、(b)ポリフェニレンエーテル系樹脂及び(c)混和剤のそれぞれ特定範囲の混合物からなる樹脂組成物を押出機に供給し、200℃～350℃、好ましくは260℃～320℃の温度で熔融混練することで、ポリプロピレン樹脂中にポリフェニレンエーテル系樹脂を分散し、この混練物を一旦ペレットに成形することなく直接T型ダイよりフィルム状に押出し、該フィルムを20～150℃、好ましくは50℃～120℃のロールにキャストして冷却固化しても良い。

## [0025] [延伸工程((A)工程)]

次いで、上記シート成形工程で得られたフィルムを-20℃から100℃未満、好ましくは0℃から50℃未満の温度でMD方向に1.1倍から2.0倍未満、幅方向(以下、TD方向と記す)に1.0倍から2.0倍にそれぞれ延伸する。より好ましくは、0℃から50℃未満の温度でMD方向に1.1倍から2.0倍一軸延伸する。-20℃以下で延伸した場合はフィルムが破断する傾向があり、また、100℃以上で延伸した場合は、得られる延伸フィルムの気孔率が低く、透気度が高くなる傾向がある。

また、本実施の形態で得られる微多孔性フィルムの透過性が向上することから、上記延伸工程((A)工程)を実施する前に、シート成形工程で得られたフィルムを50℃～160℃未満の温度範囲で一定時間熱処理しても良い。

## [0026] [延伸工程((B)工程)]

次いで該延伸フィルムを100℃から170℃未満、好ましくは130℃から160℃未満の温度でMD方向に1.1倍から5.0倍未満、TD方向に1.0倍から5.0倍にそれぞれ延伸し、本実施の形態の微多孔性フィルムを得る。より好ましくは、130℃から160

℃未満の温度でMD方向に2.0倍から5.0倍一軸延伸し、本実施の形態の微多孔性フィルムを得る。100℃以下で延伸した場合はフィルムが破断する傾向があり、また、170℃以上で延伸した場合は、得られる延伸フィルムの気孔率が低く、透気度が高くなる傾向がある。

また、本実施の形態の微多孔性フィルムに要求される物性や用途の観点から、上記したような条件で2段階以上延伸することが好ましい。延伸工程を1段階とすると、得られる延伸フィルムが、要求された物性を満たさない場合がある。

[0027] また、驚くべきことに、上記したような条件で2段階以上延伸することで、本実施の形態で得られる微多孔性フィルムに透過性を付与できることが分かった。特開平8-34872号公報で示されるような1段階で熱延伸された熱可塑性樹脂組成物フィルムにおいては、フィルム中に空孔は形成されるものの、膜厚方向への透過性は得ることができない。これに対し、詳細は詳らかではないが、上記したような条件で2段階以上延伸すると、空孔の生成と、連通孔の形成(空孔が3次的に連結して、膜厚方向に貫通孔となること)がなされることが分かった。また、2段階以上延伸すると、1段階延伸の場合に比べて、耐熱性もより一層向上する。

さらに、例えば寸法安定性を向上させることを目的として、得られた微多孔性フィルムを120～170℃の温度で熱固定しても良い。

[0028] [積層微多孔性フィルム]

必要により、本実施の形態の微多孔性フィルムは、他の樹脂層と積層して用いても良い。該他の樹脂層としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂からなる微多孔性フィルム、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等の飽和ポリエステル樹脂からなる微多孔性フィルム等が挙げられる。好ましくは、得られる微多孔性フィルムが要求される物性や用途の観点から、JIS K-7121準拠の方法で測定した融点が、100℃から150℃以下の樹脂で構成される微多孔性フィルムと、本実施の形態の微多孔性フィルムを積層体とすることが望まれる。上記したように融点が100℃から150℃以下の樹脂で構成される微多孔性フィルムと、本実施の形態の微多孔性フィルムを積層体とすることで、電池用セパレータとして用いた際、電池の安全性が飛躍的に向上する。融点が100℃から1

50℃以下の樹脂としては、例えばポリエチレン樹脂が挙げられ、用いるポリエチレン樹脂としては、例えば、いわゆる高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン等が挙げられる。

[0029] また、該他の樹脂層には、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、タルク等の充填剤を含んでも良い。さらに、積層体の構造は2層以上であれば良く、本実施の形態の微多孔性フィルムと該他の樹脂層のどちらでも積層体表面層として存在することが出来る。

積層体の製造方法としては、例えば、Tダイやサーキュラーダイを用いた共押出法や各層を別々に押出成形した後に貼合するラミネート法、別々に多孔化したフィルムを貼合するラミネート法等が挙げられる。

[0030] [海島構造]

本実施の形態の微多孔性フィルムは、前記ポリオレフィン樹脂を海部、前記ポリフェニレンエーテル系樹脂を島部とする海島構造を有する。

本実施の形態において「海島構造」とは、図1の透過型電子顕微鏡写真に示すような、ポリフェニレンエーテル系樹脂粒子からなる島成分間に、海部であるポリオレフィン樹脂骨格が形成した構造のことである。すなわち、ポリオレフィン樹脂からなる母体(マトリックス)中にポリオレフィンエーテル系樹脂が複数の島状に分散している構造をいう。

なお、上記のような海島構造(分散状態)は、透過型電子顕微鏡などを用いて容易に測定、観察することが可能である。電子顕微鏡観察の例を挙げると、測定対象となる微多孔性フィルムを試料台に積載後、約3nmのオスミウムコーティングを施し、走査型電子顕微鏡(HITACHI S-4700)を用いて、加速電圧1kVとして観察することができる。

[0031] 前記島部の粒径としては、好ましくは0.01  $\mu\text{m}$ ～10  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ ～5  $\mu\text{m}$ である。このような粒径とすることは、微多孔性フィルムの孔構造(気孔)をフィルム厚み方向、フィルム面方向に対して均一に調節することに寄与し得る。気孔部が均一な微多孔性フィルムは電池用セパレータとして好適である。

なお、本実施の形態において上記粒径は、以下のようにして測定される。

まず、測定対象となる微多孔性フィルムについて海島構造の観察時の測定方法と同様にして透過型電子顕微鏡写真(倍率:5,000倍)を得る。次に、マトリックスであるポリオレフィン樹脂中に分散したポリフェニレンエーテル系樹脂粒子100個を任意に選定し、各粒子の最大長を長軸径、最小長を短軸径として測定する。上記粒径は、当該長軸径として定義されるものである。

[0032] 前記長軸径／短軸径の比としては、好ましくは1～5であり、より好ましくは1～3である。長軸径／短軸径の比をこのような範囲に設定することは、開孔性の観点から好適である。

なお、用いるポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、及び混和剤を適宜選択することで、この様な粒径、長軸径／短軸径の比を有するポリフェニレンエーテル系樹脂粒子をマトリックスであるポリプロピレン樹脂中に分散させることができる。

[0033] [微多孔性フィルムの基礎物性(表1)]

本実施の形態の微多孔性フィルムの気孔率は、20%～70%であることが好ましく、より好ましくは35%～65%、さらに好ましくは45%～60%である。気孔率を20%以上に設定すると、電池用途に用いた場合に十分なイオン透過性を確保し得る。一方、70%以下に設定すると、十分な機械強度を確保し得る。また、微多孔性フィルムの気孔率がこのような範囲にあると、海島構造による耐熱性向上効果がより顕著に奏される。本実施の形態の微多孔性フィルムの膜厚は、5～40  $\mu\text{m}$ が好ましく、10～30  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

なお、本実施の形態における気孔率は、樹脂組成物の組成比、延伸温度、延伸倍率等を適宜設定することにより調節することができる。

また、気孔率は、10cm角のサンプルを用意し、その体積と質量から次式を用いて計算して測定することができる。ここで、体積とは、見かけ体積(フィルム内の気孔の体積を含む)であり、例えば、10cm角のサンプルの体積は10cm×10cm×フィルムの厚さ(cm)である。

気孔率(%) = (体積( $\text{cm}^3$ ) - 質量(g) / フィルムを構成する樹脂組成物の密度) / 体積( $\text{cm}^3$ ) × 100

[0034] 本実施の形態の微多孔性フィルムの透気度は、10秒／100ccから5000秒／100

ccであることが好ましく、より好ましくは50秒／100ccから1000秒／100cc、さらに好ましくは100秒／100ccから500秒／100ccである。透気度を5000秒以下とすることは、十分なイオン透過性を確保することに寄与し得る。一方、10秒以上とすることは、欠陥の無い均質な微多孔性フィルムを得る観点から好適である。また、微多孔性フィルムの透気度がこのような範囲にあると、海島構造による耐熱性向上効果がより顕著に奏される。

なお、本実施の形態における透気度は、樹脂組成物の組成比、延伸温度、延伸倍率等を適宜設定することにより調節することができる。

また、透気度は、JIS P-8117に準拠し、ガーレー式透気度計を用いて測定し得る。

[0035] 本実施の形態の微多孔性フィルムは、リチウムイオン電池用セパレータとしても利用できる、優れた気孔率と透気度を有する微多孔性フィルムであり、且つ、耐熱性を備えた微多孔性フィルムである。すなわち、例えば、ポリオレフィン樹脂としてポリプロピレン樹脂を用いた場合には、ポリプロピレン樹脂を母材(マトリックス)とする熱可塑性樹脂組成物フィルムでありながら、200℃というポリプロピレン樹脂の融点付近、あるいはこれを超える温度においてもフィルムとしての形態を維持できる。この耐熱性の向上は従来技術からは全く予想も出来なかった、驚くべくことである。

耐熱性の向上は、本実施の形態の微多孔性フィルムを電池用セパレータに応用した場合には、近年実施されている電池オープン試験等で示される破膜温度の上昇をもたらす、本実施の形態の微多孔性フィルムは、上記したように200℃以上の破膜温度を実現し得る。本実施の形態で得られる200℃以上の破膜温度を有することを特徴とする微多孔性フィルムは、電池用セパレータとしての耐熱性を飛躍的に向上させ得る。

本実施の形態の微多孔性フィルムにおいてこのように高い破膜温度が実現される機構について詳細は明らかではないが、PP等のポリオレフィンを海部、PPEを島部とするモルフォロジーが膜の耐熱性(破膜温度)の向上に寄与しているものと考えられる。

実施例

[0036] 次に、実施例及び比較例を挙げて本実施の形態をより具体的に説明するが、本実施の形態はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。尚、使用した原材料および各種特性の評価方法については以下の通りである。

1. (a)成分のポリプロピレン

(a-1) プロピレンホモポリマー、MFR=0.4

(a-2) プロピレンホモポリマー、MFR=75

(a-3) プロピレンホモポリマー、MFR=3.0

(a-4) プロピレンホモポリマー、MFR=2.5

2. (b)成分のPPE

2,6-キシレノールを酸化重合して得た還元粘度0.54のPPE

[0037] 3. (c)成分の混和剤

(c-1) ポリスチレン(1)－水素添加されたポリイソプレン－ポリスチレン(2)の構造を有し、結合スチレン量48%、数平均分子量88,000、水素添加前のポリイソプレンの1,2-ビニル結合量と3,4-ビニル結合量の合計量55%、ポリスチレン(1)の数平均分子量21000、ポリスチレン(2)の数平均分子量21000、ポリイソプレン部水素添加率90%のスチレン－イソプレنبロック共重合体の水素添加物

(c-2) ポリスチレン(1)－水素添加されたポリブタジエン－ポリスチレン(2)の構造を有し、結合スチレン量43%、数平均分子量95,000、水素添加前のポリブタジエンの1,2-ビニル結合量と3,4-ビニル結合量の合計量80%、ポリスチレン(1)の数平均分子量30,000、ポリスチレン(2)の数平均分子量10,000、ポリブタジエン部水素添加率99.9%のスチレン－ブタジエンブロック共重合体の水素添加物

[0038] (c-3) ポリスチレン(1)－水素添加されたポリブタジエン－ポリスチレン(2)の構造を有し、結合スチレン量45%、数平均分子量90,000、水素添加前のポリブタジエンの1,2-ビニル結合量と3,4-ビニル結合量の合計量43%、ポリスチレン(1)の数平均分子量30,000、ポリスチレン(2)の数平均分子量10,000、ポリブタジエン部水素添加率99.9%のスチレン－ブタジエンブロック共重合体の水素添加物

(c-4) ポリスチレン(1)－水素添加されたポリブタジエン－ポリスチレン(2)の構造を有し、結合スチレン量41%、数平均分子量92,000、水素添加前のポリブタジエ

ンの1, 2-ビニル結合量と3, 4-ビニル結合量の合計量35%、ポリスチレン(1)の数平均分子量28, 000、ポリスチレン(2)の数平均分子量10, 000、ポリブタジエン部水素添加率99. 9%のスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物

#### 4. (d)成分の無機微粒子

平均粒径が0. 3  $\mu$  mの酸化アルミニウム

#### [0039] (1)PPE分散粒子径( $\mu$ m)

微多孔性フィルム中に分散しているPPEの粒径を明細書本文中の記載に準じて測定し、測定した粒径の範囲(最大粒径～最小粒径)を示した。なお、PPE分散粒径が測定できているということは、海島構造が形成されていることを意味する。

#### (2)延伸性

○:延伸工程でフィルムが破断しなかった。

×:延伸工程でフィルムが破断した。

#### (3)膜厚( $\mu$ m)

ダイヤルゲージ(尾崎製作所:「PEACOCK No. 25」(商標))にて測定した。

#### (4)気孔率(%)

10cm角のサンプルをとり、その体積と質量から次式を用いて計算した。

気孔率(%) = (体積( $\text{cm}^3$ ) - 質量(g) / フィルムを構成する熱可塑性樹脂組成物の密度) / 体積( $\text{cm}^3$ )  $\times 100$

#### (5)透気度(sec / 100cc)

JIS P-8117準拠のガーレー式透気度計にて測定した。なお、膜厚を20  $\mu$  mに換算した値を示した。

#### [0040] (6)破膜温度

図2に破膜温度の測定装置の概略図を示す。1は微多孔性フィルムであり、2A及び2Bは厚さ10  $\mu$  mのニッケル箔、3A及び3Bはガラス板である。4は電気抵抗測定装置(安藤電気製LCRメーター「AG-4311」(商標))でありニッケル箔2A、2Bと接続されている。5は熱電対であり温度計6と接続されている。7はデーターコレクターであり、電気抵抗測定装置4及び温度計6と接続されている。8はオーブンであり、微多孔性フィルムを加熱する。

さらに詳細に説明すると、図3に示すようにニッケル箔2A上に微多孔性フィルム1を重ねて、縦方向(図中の矢印の方向)に「テフロン」(商標)テープ(図の斜線部)でニッケル箔2Aに固定する。微多孔性フィルム1には電解液として1mol/リットルのホウフッ化リチウム溶液(溶媒:プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ $\gamma$ -ブチラクトン=1/1/2)が含浸されている。ニッケル箔2B上には図4に示すように「テフロン」(商標)テープ(図の斜線部)を貼り合わせ、箔2Bの中央部分に15mm×10mmの窓9の部分を残してマスキングしてある。

[0041] ニッケル箔2Aとニッケル箔2Bを微多孔性フィルム1をはさむような形で重ね合わせ、さらにその両側からガラス板3A、3Bによって2枚のニッケル箔をはさみこむ。このとき、箔2Bの窓の部分と、微多孔性フィルム1が相対する位置に来るようになっている。

2枚のガラス板は市販のダブルクリップではさむことにより固定する。熱電対5は「テフロン」(商標)テープでガラス板に固定する。

このような装置で連続的に温度と電気抵抗を測定する。なお、温度は25℃から200℃まで2℃/minの速度にて昇温させ、電気抵抗値は1kHzの交流にて測定する。

微多孔性フィルムの電気抵

抗値が一旦 $10^3 \Omega$ に達し、その後、電気抵抗値が再び $10^3 \Omega$ を下回るときの温度を破膜(ショート)温度とした。ただし、抵抗値が当初から $10^3 \Omega$ を超えている場合は、 $10^3 \Omega$ を下回る時の温度を破膜(ショート)温度とした。

以下の基準で評価した。

○:ショートしなかった。

×:ショートした。

[0042] [実施例1]

(a-1)成分85質量部、(a-2)成分15質量部、(b)ポリフェニレンエーテル樹脂67質量部、(c-1)混和剤17質量部を、温度260～320℃、スクリー回転数300rpmに設定した、第一原料供給口及び第二原料供給口(押出機のほぼ中央に位置する)を有する二軸押出機を用い、押出機の第一原料供給口から(b)成分、もしくは(b)成分と(a-1)、(a-2)成分の一部を、また第二原料供給口から(a-1)、(a-2)成分と(c-1)成分、もしくは残りの(a-1)、(a-2)成分と(c-1)成分を押出機に供

給して溶融混練し、熱可塑性樹脂組成物をペレットとして得た。

上記のようにして得た熱可塑性樹脂組成物のペレットを、口径20mm、 $L/D=30$ 、 $260^{\circ}\text{C}$ に設定した単軸押出機にフィーダーを介して投入し、押出機先端に設置したリップ厚0.5mmのTダイから押出した後、ただちに溶融した樹脂に $25^{\circ}\text{C}$ の冷風をあて $95^{\circ}\text{C}$ に冷却したキャストロールで引き取り、前駆体フィルムを成形した。

この前駆体フィルムを $25^{\circ}\text{C}$ の温度で1.5倍に一軸延伸(MD方向、以下同じ)した後、この延伸フィルムをさらに、 $150^{\circ}\text{C}$ の温度で2.0倍に一軸延伸(MD方向、以下同じ)して、さらに $170^{\circ}\text{C}$ で熱固定を行い、微多孔性フィルムを得た。得られた微多孔性フィルムに対して、膜厚、気孔率、透気度、破膜温度を測定し、その結果を表1に示す。

[0043] [実施例2]

(a-1)ポリプロピレン樹脂100質量部、(b)ポリフェニレンエーテル樹脂11質量部、(c-2)混和剤3質量部を、温度 $260\sim 320^{\circ}\text{C}$ 、スクリー回転数300rpmに設定した、第一原料供給口及び第二原料供給口(押出機のほぼ中央に位置する)を有する二軸押出機を用い、押出機的第一原料供給口から(b)成分と(c-2)成分、もしくは(b)成分、(c-2)成分と(a-1)成分の一部を、また第二原料供給口から(a-1)成分、もしくは残りの(a-1)成分を押出機に供給して溶融混練し、熱可塑性樹脂組成物をペレットとして得た。

上記のようにして得た熱可塑性樹脂組成物のペレットを用いた以外は、実施例1と同様の方法で微多孔性フィルムを作製し、実施例1と同様の方法で評価を行った。その結果を表1に示す。

[0044] [実施例3]

実施例1と同様の方法で前駆体フィルムを作製し、この前駆体フィルムを $90^{\circ}\text{C}$ の温度で1.5倍に一軸延伸した後、この延伸フィルムをさらに、 $150^{\circ}\text{C}$ の温度で2.0倍に一軸延伸して、さらに $170^{\circ}\text{C}$ で熱固定を行い、微多孔性フィルムを得た。得られた微多孔性フィルムに対して、実施例1と同様の方法で評価を行い、その結果を表1に示す。

[0045] [実施例4]

実施例1と同様の方法で前駆体フィルムを作製し、この前駆体フィルムを25℃の温度で1.5倍に一軸延伸した後、この延伸フィルムをさらに、110℃の温度で2.0倍に一軸延伸して、さらに170℃で熱固定を行い、微多孔性フィルムを得た。得られた微多孔性フィルムに対して、実施例1と同様の方法で評価を行い、その結果を表1に示す。

[0046] [実施例5]

ポリエチレン樹脂として旭化成ケミカルズ(株)製サンテックS160Sのペレットを、口径20mm、L/D=30、180℃に設定した単軸押出機にフィーダーを介して投入し、押出機先端に設置したリップ厚3.0mmのTダイから押出した後、ただちに溶融した樹脂に25℃の冷風をあて95℃に冷却したキャストロールで引き取り、前駆体フィルムを成形した。

この前駆体フィルムを110℃で1時間熱処理し、25℃の温度で1.5倍に一軸延伸した後、この延伸フィルムをさらに、110℃の温度で2.0倍に一軸延伸して、さらに130℃で熱固定を行い、ポリエチレン製微多孔性フィルムAを得た。

上記のようにして得られたポリエチレン製微多孔性フィルムA(融点135℃、膜厚10 $\mu$ m、気孔率40%、透気度250秒/100cc)と実施例1と同様の手法で、膜厚のみ変更した微多孔性フィルムB(膜厚10 $\mu$ m、気孔率55%、透気度350秒/100cc)と、を、B/A/Bとなるような層構成でラミネーターを使用して張り合わせ、3層微多孔性フィルムを得た。得られた3層微多孔性フィルムに対して、実施例1と同様の方法で評価を行い、その結果を表1に示す。

[0047] [実施例6]

(a-1)ポリプロピレン樹脂100質量部、(b)ポリフェニレンエーテル樹脂67質量部、(c-3)混和剤17質量部を、温度260～320℃、スクリー回転数300rpmに設定した、第一原料供給口及び第二原料供給口(押出機のほぼ中央に位置する)を有する二軸押出機を用い、押出機的第一原料供給口から(b)成分と(c-3)成分、もしくは(b)成分、(c-3)成分と(a-1)成分の一部を、また第二原料供給口から(a-1)成分、もしくは残りの(a-1)成分を押出機に供給して溶融混練し、熱可塑性樹脂組成物をペレットとして得た。

上記のようにして得た熱可塑性樹脂組成物のペレットを用いた以外は、実施例1と同様の方法で微多孔性フィルムを作製し、実施例1と同様の方法で評価を行った。その結果を表1に示す。

[0048] [比較例1]

(a-3)成分を口径20mm、 $L/D=30$ 、 $220^{\circ}\text{C}$ に設定した単軸押出機にフィーダーを介して投入し、押出機先端に設置したリップ厚3.0mmのTダイから押出した後、ただちに溶融した樹脂に $25^{\circ}\text{C}$ の冷風をあて $95^{\circ}\text{C}$ に冷却したキャストロールで引き取り、前駆体フィルムを成形した。

この前駆体フィルムを $130^{\circ}\text{C}$ で1時間熱処理し、 $25^{\circ}\text{C}$ の温度で1.5倍に一軸延伸した後、この延伸フィルムをさらに、 $110^{\circ}\text{C}$ の温度で2.0倍に一軸延伸して、さらに $150^{\circ}\text{C}$ で熱固定を行い、微多孔性フィルムを得た。得られた微多孔性フィルムに対して、膜厚、気孔率、透気度、破膜温度を測定し、その結果を表1に示す。

[0049] [比較例2]

(a-3)成分100質量部、(d)酸化アルミニウム67質量部を温度 $220^{\circ}\text{C}$ 、スクリー回転数100rpmに設定した二軸押出機を用いて溶融混練し、熱可塑性樹脂／無機微粒子組成物をペレットとして得た。

上記のようにして得た熱可塑性樹脂／無機微粒子組成物のペレットを、口径20mm、 $L/D=30$ 、 $220^{\circ}\text{C}$ に設定した単軸押出機にフィーダーを介して投入し、押出機先端に設置したリップ厚3.0mmのTダイから押出した後、ただちに溶融した樹脂に $25^{\circ}\text{C}$ の冷風をあて $95^{\circ}\text{C}$ に冷却したキャストロールで引き取り、前駆体フィルムを成形した。

上記のようにして得た熱可塑性樹脂／無機微粒子組成物のペレットを用いた以外は、比較例1と同様の方法で微多孔性フィルムを作製し、実施例1と同様の方法で評価を行った。その結果を表1に示す。

[0050] [比較例3]

(a-4)ポリプロピレン樹脂100質量部、(b)ポリフェニレンエーテル樹脂233質量部、(c-2)混和剤33質量部を、温度 $260\sim 320^{\circ}\text{C}$ 、スクリー回転数300rpmに設定した、第一原料供給口及び第二原料供給口(押出機のほぼ中央に位置する)を有

する二軸押出機を用い、押出機の第一原料供給口から(b)成分と(c-2)成分、もしくは(b)成分、(c-2)成分と(a-4)成分の一部を、また第二原料供給口から(a-4)成分、もしくは残りの(a-4)成分を押出機に供給して熔融混練し、熱可塑性樹脂組成物をペレットとして得た。

上記のようにして得た熱可塑性樹脂組成物のペレットを、口径20mm、 $L/D=30$ 、280℃に設定した単軸押出機にフィーダーを介して投入し、押出機先端に設置したリップ厚0.5mmのTダイから押出した後、ただちに熔融した樹脂に25℃の冷風をあて95℃に冷却したキャストロールで引き取り、前駆体フィルムを成形した。

この前駆体フィルムを25℃の温度で1.5倍に一軸延伸した後、この延伸フィルムをさらに、150℃の温度で一軸延伸したが、延伸中に膜が破断したため、以降の評価は行なっていない。

[0051] [比較例4]

(a-1)成分85質量部、(a-2)成分15質量部、(b)ポリフェニレンエーテル樹脂67質量部を、温度260～320℃、スクリー回転数300rpmに設定した、第一原料供給口及び第二原料供給口(押出機のほぼ中央に位置する)を有する二軸押出機を用い、押出機の第一原料供給口から(b)成分、もしくは(b)成分と(a-1)、(a-2)成分の一部を、また第二原料供給口から(a-1)、(a-2)成分、もしくは残りの(a-1)、(a-2)成分を押出機に供給して熔融混練し、熱可塑性樹脂組成物をペレットとして得た。

上記のようにして得た熱可塑性樹脂組成物のペレットを、口径20mm、 $L/D=30$ 、260℃に設定した単軸押出機にフィーダーを介して投入し、押出機先端に設置したリップ厚0.5mmのTダイから押出した後、ただちに熔融した樹脂に25℃の冷風をあて95℃に冷却したキャストロールで引き取り、前駆体フィルムを成形した。

この前駆体フィルムを25℃の温度で1.5倍に一軸延伸した後、この延伸フィルムをさらに、150℃の温度で一軸延伸したが、延伸中に膜が破断したため、以降の評価は行なっていない。

[0052] [比較例5]

(a-1)成分85質量部、(a-2)成分15質量部、(b)ポリフェニレンエーテル樹脂6

7質量部、(c-1)混和剤72質量部を、温度260～320℃、スクリー回転数300rpmに設定した、第一原料供給口及び第二原料供給口(押出機のほぼ中央に位置する)を有する二軸押出機を用い、押出機の第一原料供給口から(b)成分、もしくは(b)成分と(a-1)、(a-2)成分の一部を、また第二原料供給口から(a-1)、(a-2)成分と(c-1)成分、もしくは残りの(a-1)、(a-2)成分と(c-1)成分を押出機に供給して熔融混練し、熱可塑性樹脂組成物をペレットとして得た。

上記のようにして得た熱可塑性樹脂組成物のペレットを用いた以外は、実施例1と同様の方法で微多孔性フィルムを作製し、実施例1と同様の方法で評価を行った。その結果を表1に示す。

[0053] [比較例6]

実施例1と同様の方法で前駆体フィルムを作製し、この前駆体フィルムを150℃の温度で3.0倍に一軸延伸して、さらに170℃で熱固定を行い、延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムに対して、膜厚、気孔率、透気度を測定し、その結果を表1に示す。

[0054] [比較例7]

(a-1)成分100質量部、(b)ポリフェニレンエーテル樹脂67質量部、(c-4)混和剤17質量部を、温度260～320℃、スクリー回転数300rpmに設定した、第一原料供給口及び第二原料供給口(押出機のほぼ中央に位置する)を有する二軸押出機を用い、押出機の第一原料供給口から(b)成分と(c-4)成分、もしくは(b)成分、(c-4)成分と(a-1)成分の一部を、また第二原料供給口から(a-1)成分、もしくは残りの(a-1)成分を押出機に供給して熔融混練し、熱可塑性樹脂組成物をペレットとして得た。

上記のようにして得た熱可塑性樹脂組成物のペレットを用いた以外は、実施例1と同様の方法で微多孔性フィルムを作製し、実施例1と同様の方法で評価を行った。その結果を表1に示す。

[比較例8]

実施例1と同様の方法で前駆体フィルムを作製し、この前駆体フィルムを-30℃の温度で1.5倍に一軸延伸したが、延伸中に膜が破断したため、以降の評価は行なつ

ていない。

[比較例9]

実施例1と同様の方法で前駆体フィルムを作製し、この前駆体フィルムを25℃の温度で1.5倍に一軸延伸した後、この延伸フィルムをさらに、175℃の温度で2.0倍に一軸延伸したが、延伸中に膜が破断したため、以降の評価は行なっていない。

[0055] [表1]

|                    |                | 実施例1  | 実施例2    | 実施例3  | 実施例4  | 実施例5  | 実施例6    | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3  | 比較例4 | 比較例5   | 比較例6   | 比較例7  | 比較例8 | 比較例9 |
|--------------------|----------------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|------|------|-------|------|--------|--------|-------|------|------|
| 原料組成               | (a-1)成分        | 85    | 100     | 85    | 85    | 85    | 100     |      |      |       | 85   | 85     | 85     | 100   | 85   | 85   |
|                    | (a-2)成分        | 15    |         | 15    | 15    | 15    |         |      |      |       | 15   | 15     | 15     |       | 15   | 15   |
|                    | (a-3)成分        |       |         |       |       |       |         | 100  | 100  |       |      |        |        |       |      |      |
|                    | (a-4)成分        |       |         |       |       |       |         |      |      | 100   |      |        |        |       |      |      |
|                    | (b)成分          | 67    | 11      | 67    | 67    | 67    | 67      |      |      |       | 67   | 67     | 67     |       | 67   | 67   |
|                    | (c-1)成分        | 17    |         | 17    | 17    | 17    |         |      |      | 233   |      | 72     | 17     |       | 17   | 17   |
|                    | (c-2)成分        |       | 3       |       |       |       |         |      |      | 33    |      |        |        |       |      |      |
|                    | (c-3)成分        |       |         |       |       |       | 17      |      |      |       |      |        |        |       |      |      |
| ポリエチレン微多孔性フィルムとの積層 | (c-4)成分        |       |         |       |       |       |         |      |      |       |      |        |        | 17    |      |      |
|                    | (d)成分          |       |         |       |       |       |         |      | 67   |       |      |        |        |       |      |      |
|                    | 膜厚             | 0.1~2 | 0.1~2.5 | 0.1~2 | 0.1~2 | 0.1~2 | 0.1~2.5 | —    | —    | 20~50 | —    | 0.05~1 | 0.1~2  | 0.5~3 | —    | —    |
|                    | 延伸性            | O     | O       | O     | O     | O     | O       | O    | O    | x     | x    | O      | O      | O     | x    | x    |
|                    | 膜厚(μm)         | 22    | 20      | 18    | 28    | 32    | 33      | 15   | 15   | —     | —    | 27     | 32     | 34    | —    | —    |
|                    | 気孔率(%)         | 55    | 45      | 37    | 42    | 42    | 49      | 40   | 45   | —     | —    | 85     | 31     | 55    | —    | —    |
|                    | 透気度(sec/100cc) | 350   | 1000    | 1500  | 1000  | 650   | 1600    | 500  | 400  | —     | —    | 5      | 10,000 | 8,000 | —    | —    |
|                    | 破膜温度           | O     | O       | O     | O     | O     | O       | O    | O    | —     | —    | O      | O      | O     | —    | —    |
| 基礎物性               | 150℃           | O     | O       | O     | O     | O     | O       | x    | x    | —     | —    | x      | O      | O     | —    | —    |
|                    | 175℃           | O     | O       | O     | O     | O     | O       | x    | x    | —     | —    | x      | O      | O     | —    | —    |
|                    | 200℃           | O     | O       | O     | O     | O     | O       | x    | x    | —     | —    | x      | x      | x     | —    | —    |

[0056] 表1の結果から、以下のことが確認できた。

海島構造を有する本実施の形態の微多孔性フィルム(実施例1～6)は、いずれも、海島構造を有していない比較例1の微多孔性フィルムと比較して高い破膜温度を有しており、耐熱性に優れていた。

また、延伸工程を2段階以上とし、第1延伸工程の温度を制御して製造した微多孔性フィルム(実施例1～6)は、延伸工程を1段階とした微多孔性フィルム(比較例5)と比較して、良好な透気度を有し、耐熱性の向上の程度も大きかった。

これらは、200℃以上の破膜温度を有し、耐熱性が飛躍的に改善されているので、電池用セパレータとして用いた場合に電池短絡(ショート)に対する安全性を大きく向上させる。

#### 図面の簡単な説明

[0057] [図1]実施例1で得られた微多孔性フィルムの透過型電子顕微鏡写真。

[図2]破膜温度の測定装置の概略図。

[図3]破膜温度の測定装置の部分を示す平面図。

[図4]破膜温度の測定装置の部分を示す平面図。

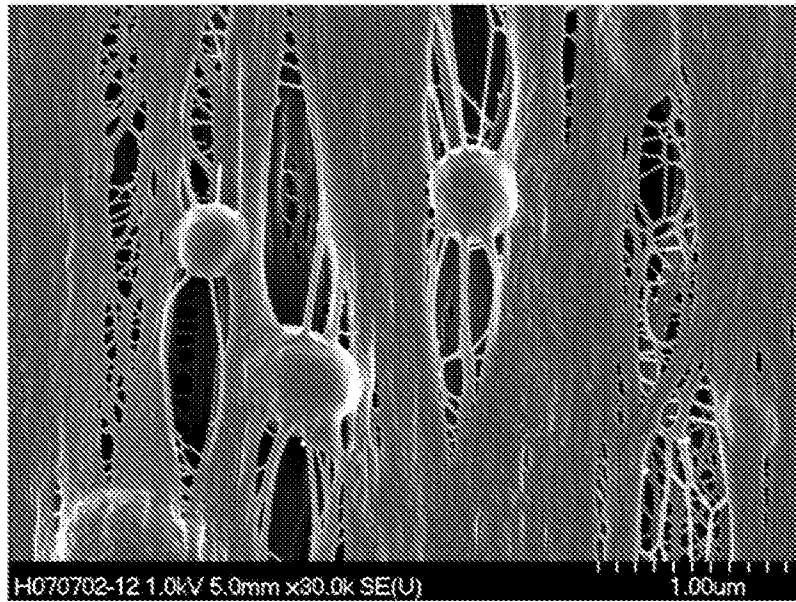
#### 符号の説明

- [0058]
- 1 微多孔性フィルム
  - 2A ニッケル箔
  - 2B ニッケル箔
  - 3A ガラス板
  - 3B ガラス板
  - 4 電気抵抗測定装置
  - 5 熱電対
  - 6 温度計
  - 7 データコレクター
  - 8 オープン
  - 9 窓

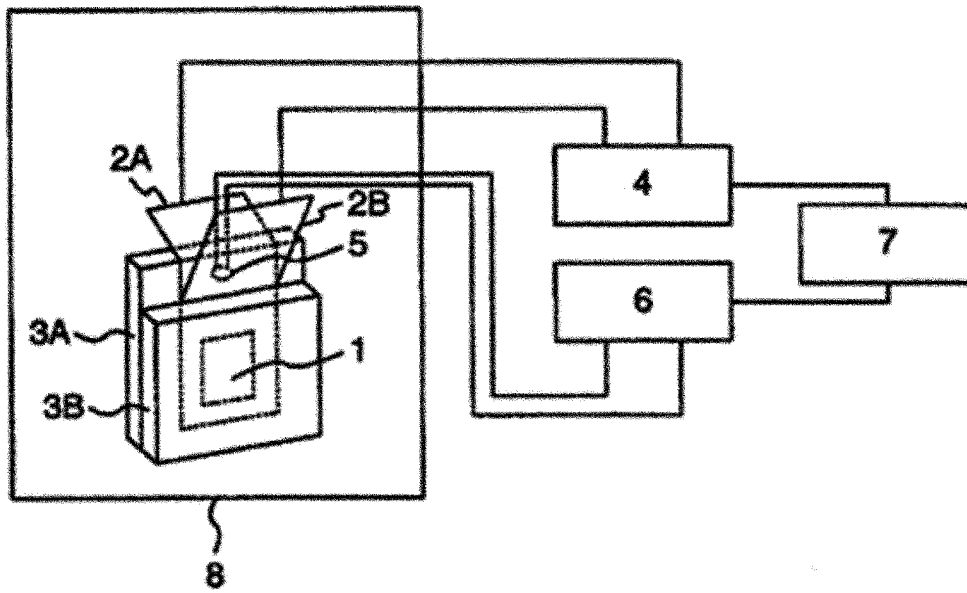
## 請求の範囲

- [1] (a)ポリオレフィン樹脂100質量部に対し、(b)ポリフェニレンエーテル系樹脂5～90質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物からなり、前記ポリオレフィン樹脂を海部、前記ポリフェニレンエーテル系樹脂を島部とする海島構造を有し、透気度が10秒／100cc～5000秒／100ccである微多孔性フィルム。
- [2] 前記(a)ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン樹脂又はポリエチレン樹脂である請求項1に記載の微多孔性フィルム。
- [3] 気孔率が20％～70％である、請求項1または2に記載の微多孔性フィルム。
- [4] 前記熱可塑性樹脂組成物が、更に(c)混和剤を1～20質量％の割合で含む請求項1～3に記載の微多孔性フィルム。
- [5] 前記(c)混和剤がビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物の1, 2ービニル結合と3, 4ービニル結合量の合計量が30～90％である共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を、水素添加してなる水添ブロック共重合体である請求項4に記載の微多孔性フィルム。
- [6] 前記島部の粒径が0.01  $\mu\text{m}$ ～10  $\mu\text{m}$ である請求項1～5のいずれか1項に記載の微多孔性フィルム。
- [7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の微多孔性フィルムと、融点が100℃～150℃の熱可塑性樹脂にて形成される微多孔性フィルムとを備える積層微多孔性フィルム。
- [8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の微多孔性フィルム、又は請求項7に記載の積層微多孔性フィルムからなる電池用セパレータ。
- [9] 請求項1～6のいずれか1項に記載の微多孔性フィルムの製造方法であって、以下の(A)、(B)の各工程を含む微多孔性フィルムの製造方法：  
(A) (a)ポリプロピレン樹脂100質量部に対し、(b)ポリフェニレンエーテル系樹脂5～90質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムを－20℃以上100℃未満の温度で延伸する冷延伸工程、  
(B)前記冷延伸工程の後に、100℃以上170℃未満の温度で、前記冷延伸されたフィルムを延伸する熱延伸工程。

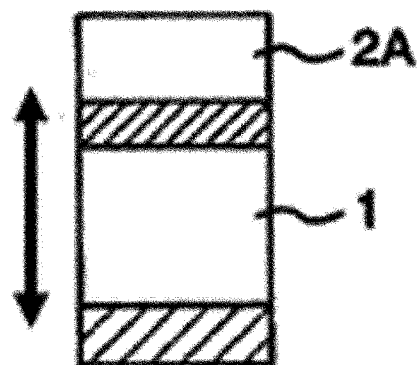
[[図1]]



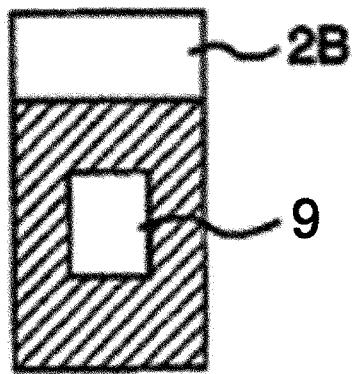
[[図2]]



[[図3]]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/055787

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/00(2006.01) i, H01M2/16(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/00, H01M2/16, C08L23/00-24, C08L71/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2009 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2009 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2009 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P, X      | JP 2008-144039 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.),<br>26 June, 2008 (26.06.08),<br>Claims; Par. Nos. [0037] to [0044]; examples<br>(Family: none) | 1-3, 6-8              |
| X         | JP 2000-198866 A (Asahi Chemical Industry Co.,<br>Ltd.),<br>18 July, 2000 (18.07.00),<br>Claims; Par. No. [0001]; examples<br>(Family: none)   | 1, 3, 6-8             |
| A         | JP 8-100074 A (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>16 April, 1996 (16.04.96),<br>Claims; Par. No. [0023]; examples<br>(Family: none)                | 1-9                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 May, 2009 (29.05.09)

Date of mailing of the international search report  
16 June, 2009 (16.06.09)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/055787

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2003-238719 A (Asahi Kasei Corp.),<br>27 August, 2003 (27.08.03),<br>Claims; Par. Nos. [0011], [0015]; examples<br>(Family: none) | 1-9                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J9/00(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J9/00, H01M2/16, C08L23/00-24, C08L71/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 0 9 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 0 9 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 0 9 年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                               | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| PX              | JP 2008-144039 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008.06.26, 特許請求の範囲、【0037】-【0044】、実施例 (ファミリーなし) | 1-3, 6-8       |
| X               | JP 2000-198866 A (旭化成工業株式会社) 2000.07.18, 特許請求の範囲、【0001】、実施例 (ファミリーなし)           | 1, 3, 6-8      |
| A               | JP 8-100074 A (三菱化学株式会社) 1996.04.16, 特許請求の範囲、【0023】、実施例 (ファミリーなし)               | 1-9            |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 5 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 6 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮本 純

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 0 4 1

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                              | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2003-238719 A (旭化成株式会社) 2003.08.27, 特許請求の範囲、<br>【0011】、【0015】、実施例 (ファミリーなし) | 1-9            |