

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成20年6月5日(2008.6.5)

【公開番号】特開2007-83542(P2007-83542A)

【公開日】平成19年4月5日(2007.4.5)

【年通号数】公開・登録公報2007-013

【出願番号】特願2005-275134(P2005-275134)

【国際特許分類】

B 3 2 B 5/18 (2006.01)

C 0 8 J 9/12 (2006.01)

H 0 1 M 2/16 (2006.01)

H 0 1 M 10/40 (2006.01)

【F I】

B 3 2 B 5/18

C 0 8 J 9/12 C E S

H 0 1 M 2/16 L

H 0 1 M 10/40 Z

【手続補正書】

【提出日】平成20年4月22日(2008.4.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項2】

前記中間層はフィラーを含まないポリプロピレン組成物からなる一方、前記両側外層は少なくともフィラーと熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物からなり、該両側外層は前記超臨界状態または亜臨界状態で含浸させた流体が該状態から解放した時に微小孔は形成されないものとし、前記両側外層の多孔化は積層体を延伸させて前記フィラーと樹脂層との界面を剥離させて微小孔を形成している請求項1に記載の多孔積層体の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

表面の粗面性をある程度保ちながら坪量を小さくするものとして、特開平11-060792号公報(特許文献4)では、表面のみに充填剤等の微粒子粗面化剤を含有させたポリエチレン樹脂製多孔性フィルムが提案されている(請求項11, 12, 0018欄)。

しかし、当該多孔性フィルムの製造において、多孔化は可塑剤の除去により行われており(請求項10~12等)、特許文献1に記載の発明と同様、可塑剤の除去のために有機溶媒が大量に必要であるので環境への負荷がより少なくなるように改善する余地がある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

好ましくは、前記中間層はフィラーを含まないポリプロピレン組成物からなる一方、前記両側外層は少なくともフィラーと熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物からなり、該両側外層は前記超臨界状態または亜臨界状態で含浸させた流体が該状態から解放した時に気化による孔は形成されないものとし、前記両側外層の多孔化は積層体を延伸させて前記フィラーと樹脂層との界面を剥離させて微小孔を形成している。

#### 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0021】

本発明の中間層を構成する樹脂としては、オレフィン系熱可塑性樹脂のなかでも、ハードセグメントとしてプロピレン系樹脂を有するオレフィン系熱可塑性樹脂がより好ましい。特に、ハードセグメントとしてプロピレン系樹脂を有し、ソフトセグメントとしてエチレン-プロピレンゴムを5~95質量%の割合で有するオレフィン系熱可塑性樹脂が好ましい。

ハードセグメントとしてのプロピレン系樹脂にはホモポリマーとコポリマーがあり、更にコポリマーにはランダムコポリマーとブロックコポリマーがある。ホモポリマーはプロピレン単独重合体であり、アイソタクティックないしはシンジオタクティックおよび種々の程度の立体規則性を示すポリプロピレンである。一方、コポリマーとしては、プロピレンを主成分とし、これとエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテンもしくは1-デセン等の-オレフィンとの共重合体が使用される。この共重合体は、2元系でも3元系でも4元系でもよく、またランダム共重合体でもブロック共重合体であってもよい。

プロピレン系樹脂には、プロピレン系単独重合体よりも融点が低い樹脂を混合することもできる。そのような融点が低い樹脂として、高密度あるいは低密度ポリエチレン等を例示することができ、その配合量は2~50質量%であることが好ましい。

#### 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0028】

前記熱可塑性樹脂のうち、ポリエチレンを主とし、具体的には、ポリエチレンを該熱可塑性樹脂100質量部中に少なくとも50質量部、好ましくは80質量部以上、さらに好ましくは95質量部以上含むことが好ましい。

ポリエチレンはポリエチレンホモポリマーまたはポリエチレンコポリマーのいずれであっても良いが、ポリエチレンホモポリマーであることが好ましい。前記ポリエチレンコポリマーとしては-オレフィンコモノマー含量が2モル%以下のポリエチレンコポリマーが好ましい。なお、前記-オレフィンコモノマーの種類には特に制限はない。

#### 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0065】

前記のように、本発明の多孔積層体は、連通性の指標である透気度を1~10,000秒/100m<sup>2</sup>の範囲としている。これは透気度が10,000秒/100m<sup>2</sup>より大きければ、測定上透気度の数値は出るもの、連通性のかなり乏しい構造であることを意味しているので、実質的には連通性がないことに等しいとしてもよい。

好ましくは1~5,000秒/100ml、より好ましくは50~5,000秒/100ml、特に、100~5,000秒/100mlが好ましい。

なお、透気度はJIS P 8117に準拠して測定している。

#### 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0072】

また、本発明の多孔積層体は、 $25\text{ }\mu\text{m}$ あたりの厚みに換算したときの単位面積あたりの質量（坪量という）が $10\sim30\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $10\sim25\text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。坪量を小さくすることにより、本発明の多孔積層体を搭載する装置の軽量化を図ることができる。

前記坪量を示すためには、本発明の多孔積層体の全質量に対するフィラーの質量の割合、つまり前記積層全体を100質量部とするとフィラーの含有量が、5~40質量部、より好ましくは5~30質量部である。

#### 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0076】

本発明の多孔積層体の製造方法は、亜臨界または超臨界流体を利用する際の課題であった表面のスキン層をなくして厚さ方向の連通性を確保できる。

中間層の多孔化のために亜臨界または超臨界流体を用い、有機溶媒を大量に使用したりしないので、環境に対する負荷を軽減できる。特に亜臨界または超臨界流体として二酸化炭素や窒素などの無毒な不活性ガスを用いればさらに環境に対する負荷を軽減できる。さらに、本発明の多孔積層体の製造方法は、製造条件の幅が広く、工程管理が行いやすい利点がある。

#### 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0081】

図3に示す第3実施形態の多孔積層体1は5層構造とし、2層の中間層2（2Aと2B）の間に両側外層3、4と同一組成物からなる中央中間層5を備え、かつ、前記中間層2A、2Bの外側に両側外層3、4を備え、第1実施形態と同様に、これら各層に微小孔2a~5aを厚さ方向に連通させている。

#### 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0086】

前記両側外層3、4を構成するポリプロピレンとしては、密度が $0.94\text{ g/cm}^3$ 以上、好ましくは $0.95\sim0.97\text{ g/cm}^3$ の高密度ポリエチレンが好適であり、かつ、そのメルトフローレートが $1\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下であることが好ましい。

#### 【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0088】

さらに、両側外層3、4にはフィラーの分散性を向上させる目的で、前記したエステル化合物、アミド化合物、アルコール化合物等から選択される可塑剤を、両側外層3、4を構成する熱可塑性樹脂100質量部に対して1～30質量部を配合している。

なお、両側外層3、4は、熱可塑性樹脂とフィラーの組み合わせが同一であっても良いが、必ずしも同一とする必要はない。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0089

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0089】

前記中間層2と、中間層2を挟むように配置する両側外層3、4の3層からなる積層体を作製する方法として、下記方法を用いている。

まず、両側外層3、4に関しては、熱可塑性樹脂、フィラー、可塑剤をヘンシェルミキサー等の粉体混合機で混合し、一軸あるいは二軸混練機、ニーダー等で加熱混練し、ペレットを形成している。なお、フィラー充填剤の分散状態を考えると、二軸混練機を使用することが更に好ましい。

前記ペレットの水分率は1000 ppm以下、好ましくは700 ppm以下に制御している。これは、ペレットの水分が1000 ppmより大きいとゲル、ピンホールが極度に発生して好ましくないためである。

前述のように調製した両側外層用のペレットと中間層用のポリプロピレン樹脂組成物とを共押出で3層状に積層したフィルムを押出成形する。

より具体的には、多層成形用のインフレーションダイまたはTダイを用いて、150～250、好ましくは190～220の温度条件下で積層する。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0090】

前記第1工程で得られた積層体を耐圧容器に入れ、該耐圧容器に二酸化炭素ガスまたは窒素ガスを封入する。耐圧容器内の圧力を上げ、二酸化炭素ガスまたは窒素ガスを超臨界状態または亜臨界状態とする。

より具体的には、二酸化炭素ガスを使用する場合は圧力を7 MPa以上、好ましくは20 MPa以上に上げている。窒素ガスを使用する場合は圧力を3 MPa以上、好ましくは15 MPa以上に上げている。

耐圧容器内の温度は常温でよいが、加熱することもできる。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0095】

前記のように製造された多孔積層体1は、連通性の指標である透気度が50～5,000秒/100mlとしており、好ましくは、100～5,000秒/100mlとしている。空孔率は30～70%とし、好ましく40～60%としている。

また、両側外層3、4はフィラーが配合されたポリプロピレン樹脂組成物なると共に中間層2もポリプロピレン樹脂からなるため、従来のポリエチレン樹脂のみからなる多孔性フィルムより高い耐熱性を発揮することができる。つまり、高温に曝されてもその形状が保持できる。耐熱性の指標として熱収縮率は20%以下とし、好ましくは、15%以下としている。なお、熱収縮率は実施例に記載の方法で測定できる。

#### 【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0097】

さらに、前記多孔積層体1は、中間層2にはフィラーを配合しないことで、25μmあたりの厚みに換算したときの単位面積あたりの質量(坪量という)を10~30g/m<sup>2</sup>、好ましく10~25g/m<sup>2</sup>として、多孔積層体1を軽量化している。なお、特に、軽量化を図るためにには、多孔積層体1の全質量に対するフィラーの含有率は5~40質量%、好ましく5~30質量%としている。

#### 【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0100

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0100】

次に、本発明の前記多孔積層体を電池用セパレーターとして収容している非水電解液電池について、図4を参照して説明する。

正極板21、負極板22の両極をセパレーター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している。この渦巻き状に巻回する際、セパレーター10は厚さが5~40μmであることが好ましく、5~30μmであることがより好ましい。厚みが5μm未満であるとセパレーターが破れやすくなり、40μmを越えると電池用セパレーターとして所定の電池缶に捲回して収納する際、電池面積が小さくなり、ひいては電池容量が小さくなるからである。

#### 【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0119】

比較例1の多孔膜では表面に充填剤が無いので表面の凹凸性が小さい。これでは、多孔膜の滑り性が悪くなる。また、比較例1の多孔膜は耐熱性にも劣る。

比較例2の多孔性フィルムでは、全層に充填剤が存在しているため坪量が大きく、重たくなってしまうことがわかる。また、比較例2の多孔膜は耐熱性にも劣る。

比較例3の多孔性フィルムではポリエチレン樹脂がベースとなっているため、耐熱性が十分ではない。

これら比較例に対し、実施例1~5の多孔積層体は透気度が480~4,900秒/100ml、空孔率が42~55%と確実な透気性を示し、実用に十分適するものである。さらに、表面のみに充填剤が局在しているので、表面の凹凸性を示し、優れた滑り性を発揮できるにもかかわらず、坪量は小さく、軽量化が可能である。そのうえ、中間層にポリプロピレン組成物を用いているので耐熱性が高く、高温にさらされても形状を保持することができる。