

(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
2016 年 4 月 14 日(14.04.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/056347 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 43/52 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
B29C 43/24 (2006.01) H01B 1/24 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) H01M 8/18 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01) H01M 12/08 (2006.01)
C08L 23/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/075795
- (22) 国際出願日: 2015 年 9 月 11 日(11.09.2015)
- (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 2014-207986 2014 年 10 月 9 日(09.10.2014) JP
- (71) 出願人: リケンテクノス株式会社(RIKEN TECHNOLOGIES CORPORATION) [JP/JP]; 〒1018336 東京都千代田区神田淡路町二丁目 1 〇 1 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 朋寛(TAKAHASHI Tomohiro); 〒1018336 東京都千代田区神田淡路町二丁目 1 〇 1 番地 リケンテクノス株式会社内 Tokyo (JP).
杉本 英将(SUGIMOTO Hidemasa); 〒1018336 東京都千代田区神田淡路町二丁目 1 〇 1 番地 リケンテクノス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所(ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区

東品川 2 丁目 2 番 2 4 号 天王洲セントラルタワー 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION FILM

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物フィルムの製造方法

(57) Abstract: The present invention is a method for producing a film comprising a thermoplastic resin composition, the method including: (1) a step of subjecting a thermoplastic resin composition to preliminary heating at 100-250°C; (2) a step of subjecting a first roller and second roller of a calender roll film-forming apparatus to pre-heating; and (3) a step of introducing the thermoplastic resin composition, which has been subjected to preliminary heating in step (1), into the clearance between the first roller and second roller, which have been pre-heated in step (2), and continuously winding a molten film of the thermoplastic resin composition on the first roller. It is preferable for the rotational speed of the first roller to be higher than the rotational speed of the second roller. It is also preferable for the thermoplastic resin composition to contain (A) 100 parts by mass of a thermoplastic resin, (B) 1-60 parts by mass of carbon nanotubes and (C) 1-100 parts by mass of at least one type of material selected from the group consisting of acet-ylene black and graphite.

(57) 要約: 本発明は、熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製膜方法であって、(1) 熱可塑性樹脂組成物を、100℃～250℃に予備加熱する工程; (2) カレンダーロール圧延製膜装置の第一ロール及び第二ロールを予熱する工程; (3) 上記工程(1)において予備加熱された上記熱可塑性樹脂組成物を、上記工程(2)において予熱された第一ロールと第二ロールとのクリアランスに投入し、上記熱可塑性樹脂組成物の熔融フィルムを上記第一ロールに連続的に巻き付かせる工程を含む方法である。上記第一ロールの回転速度が、上記第二ロールの回転速度よりも速いことは好ましい。上記熱可塑性樹脂組成物が、(A) 熱可塑性樹脂 100 質量部; (B) カーボンナノチューブ 1～60 質量部; 並びに (C) アセチレンブラック及びグラファイトからなる群から選択される少なくとも 1 種 1～100 質量部を含むことは、また好ましい。

WO 2016/056347 A1

明 細 書

発明の名称：熱可塑性樹脂組成物フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、高部数のフィラーを含む熱可塑性樹脂組成物からなるフィルム、特に、蓄電池の電極又はその被覆保護に好適な導電性熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、石油等の化石燃料や原子力に替わる新たなエネルギー源として太陽光発電、風力発電及び波力発電などの所謂再生可能エネルギーが注目を集めている。しかし、これらの再生可能エネルギーは、天候等の影響を強く受けるため、出力が極めて不安定である。そのため、これらのエネルギーを大量に電力網につなげるためには、例えば、大容量の蓄電池を併設して出力変動の平準化等を行うことが必要である。

[0003] 大容量の蓄電池の一つにレドックスフロー電池がある。レドックスフロー電池は2種類のイオン溶液を陽イオン交換膜で隔て、両方の溶液に設けた電極上で酸化反応と還元反応を同時に進めることにより充放電を行うものである。例えば、バナジウムの硫酸水溶液を両極に用いるレドックスフロー電池では、充電時に、プラス極において4価のバナジウムが5価に酸化され、マイナス極において3価のバナジウムが2価に還元される。放電時にはこの逆の反応が起こる。レドックスフロー電池は、設備の大型化が容易であるという特長を有する。また、レドックスフロー電池は、室温で作動し、かつ可燃性や爆発性を有する物質を使用せず、また、そのような物質の発生もないため、ナトリウム・硫黄電池やリチウムイオン二次電池と比較して安全性に優れている。

[0004] レドックスフロー電池の電極は、硫酸水溶液等の電解液中に浸漬され、かつ、そこで酸化還元反応が起こる。従って、その電極は、高い導電性および

耐薬品性が必要であり、炭素繊維集合体や白金めっきが電極として使用されている。しかし、炭素繊維集合体は通液性を有するため、炭素繊維集合体と銅線との接続部が、輸送された硫酸水溶液等に侵されるという不都合があった。また、白金めっきは非常に良い導体であり、かつ耐薬品性にも優れているが、貴金属であり高価という難点がある。

[0005] そこでケッチェンブラック等の導電性カーボンを練り込んだ導電性樹脂フィルムを電極として用いること（例えば、特許文献1～4参照）や、炭素繊維集合体または銅板等の電極を前記導電性樹脂フィルムにより被覆することが行われている。しかし、これらの導電性樹脂フィルムは、十分に高い導電性を付与すべく多量の導電性カーボンを練り込むと、フィルム製膜が困難になるという不都合がある。また、導電性カーボンの配合量を少なくしてフィルム製膜ができるようにすると、体積抵抗率が $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ を超えるものになる。このような導電性フィルムを電極又はその被覆に使用したレドックスフロー電池は、内部抵抗が大きくなるという点で満足できるものではない。

[0006] また近年、カーボンナノチューブが導電性カーボンとして注目されており、上記の不都合を解決できるのではないかと期待されている（例えば、特許文献5および非特許文献1参照）。しかし、カーボンナノチューブは解繊し難く、従って、樹脂への分散が非常に難しいという不都合がある。そのため十分に高い導電性を得るためには、ケッチェンブラックと同様に、多量のカーボンナノチューブを配合しなければならず、結局、フィルム製膜性は実用的に不十分である。また、カーボンナノチューブの解繊・分散状態を良くすべく、解繊・分散工程におけるせん断応力を高くすると、カーボンナノチューブが壊れてしまう。従って、解繊・分散工程におけるせん断応力を高くしたとしても、十分に高い導電性を得るためには、カーボンナノチューブを多量に配合することがやはり必要になる。

[0007] また、カーボンブラック又はカーボンナノチューブをプロピレンーオレフィンコポリマーワックスと混合してマスターバッチとし、これを有機ポリマーと混合して得られる組成物からなる導電性フィルムが提案されている（例

えば、特許文献6及び7参照)。上記マスターバッチは、カーボンブラック又はカーボンナノチューブの高充填を可能にするが、得られるフィルムの導電性は十分でない。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平1－149370号公報
特許文献2：特開平4－259754号公報
特許文献3：特開平7－053813号公報
特許文献4：特開2001－015144号公報
特許文献5：特開2006－111870号公報
特許文献6：特表2012－507586号公報
特許文献7：特表2012－507587号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的は、高部数のフィラーを含む熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法を提供することにある。本発明の更なる目的は、高い導電性を有し、かつ引張伸び、耐折曲性、及び柔軟性に優れ、電解液循環型二次電池、例えば、レドックスフロー電池、亜鉛・塩素電池、及び亜鉛・臭素電池等の電極又はその被覆保護に好適な導電性熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者は、鋭意研究した結果、熱可塑性樹脂組成物を特定の温度に予備加熱した後、カレンダーロール圧延製膜装置を用いて製膜することにより、上記課題を達成できることを見出した。

- [0011] すなわち、本発明の諸態様は、以下のとおりである。

[1] .

熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製膜方法であって、

(1) 熱可塑性樹脂組成物を、100～250℃に予備加熱する工程；
(2) カレンダーロール圧延製膜装置の第一ロール及び第二ロールを予熱する工程；
(3) 上記工程(1)において予備加熱された上記熱可塑性樹脂組成物を、上記工程(2)において予熱された第一ロールと第二ロールとのクリアランスに投入し、上記熱可塑性樹脂組成物の溶融フィルムを上記第一ロールに連続的に巻き付かせる工程を含む方法。

[2] .

上記第一ロールの回転速度が、上記第二ロールの回転速度よりも速いことを特徴とする上記[1]項に記載の方法。

[3] .

(4) 上記第一ロール上で、上記溶融フィルムの両サイドを連続的にトリミングした後、上記溶融フィルムを上記第一ロールから連続的に剥離させる工程を更に含むことを特徴とする上記[1]又は[2]項に記載の方法。

[4] .

上記熱可塑性樹脂組成物が、

(A) 熱可塑性樹脂100質量部；

(B) カーボンナノチューブ1～60質量部；及び

(C) アセチレンブラック及びグラファイトからなる群から選択される少なくとも1種1～100質量部

を含むことを特徴とする上記[1]～[3]項の何れか1項に記載の方法。

[5] .

上記(A)熱可塑性樹脂が、

(A1) 塩素含有量20～45質量%の塩素化ポリエチレン30～80質量%と、

(A2) 上記(A1)とは異なるポリエチレン70～20質量%とからな

り、

ここで（A 1）と（A 2）との和は 1 0 0 質量%であるところの樹脂混合物であることを特徴とする上記〔4〕項に記載の方法。

〔6〕．

上記成分（A 2）の D S C 融解曲線における最も高い温度側のピークトップ融点が、1 1 0℃以下であることを特徴とする上記〔5〕項に記載の方法。

〔7〕．

上記成分（A 1）が非結晶性であることを特徴とする上記〔5〕又は〔6〕項に記載の方法。

〔8〕．

上記（A）熱可塑性樹脂が、（A 3）下記特性（p）及び（q）を満たすポリエチレンであることを特徴とする上記〔4〕項に記載の方法。

（p）D S C 融解曲線における最も高い温度側のピークトップ融点が、1 2 0℃以上であること；及び

（q）D S C 融解曲線における全融解エンタルピーに対する温度 1 1 0℃以下の融解エンタルピーの割合が 5 0～8 0%であること。

〔9〕．

上記熱可塑性樹脂組成物が、

（A）熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部；及び

（D）ベントナイト 1 0 0～4 0 0 質量部

を含むことを特徴とする上記〔1〕～〔3〕項の何れか 1 項に記載の方法。

〔1 0〕．

上記熱可塑性樹脂組成物が、

（A）熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部；並びに

（E）ゼオライト、銀ゼオライト、及び銅ゼオライトからなる群から選択される少なくとも 1 種 2 0～3 0 0 質量部

を含むことを特徴とする上記〔1〕～〔3〕項の何れか 1 項に記載の方法。

[1 1] .

上記 [4] ～ [8] 項の何れか 1 項に記載の方法により生産されたフィルム。

[1 2] .

上記 [9] 又は [1 0] 項に記載の方法により生産されたフィルム。

[1 3] .

上記 [1 1] 項に記載のフィルムを含む電池。

発明の効果

[0012] 本発明の製造方法により、高部数のフィラーを含む熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムを得ることができる。また、高い導電性を有し、かつ引張伸び、耐折曲性、及び柔軟性に優れ、電解液循環型二次電池、例えば、レドックスフロー電池、亜鉛・塩素電池、及び亜鉛・臭素電池等の電極又はその被覆保護に好適に用いることのできる導電性熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] D S C 融解曲線の概念図である。

[図2] 初期導電性 Ω 1 を測定するための治具の概念図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の製造方法は、熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製膜方法であって、(1) 熱可塑性樹脂組成物を 1 0 0 ～ 2 5 0 ℃ に予備加熱する工程を含む。

[0015] 高部数のフィラーを含む熱可塑性樹脂組成物は、上記第一ロール及び上記第二ロールの温度を高く設定すると、ロール剥離性が低下する（ロールに溶解フィルムが密着し、剥離できなくなる）という不都合がある。一方、ロール剥離性を確保できるように第一ロール及び第二ロールの温度を低く設定しようと試みとする。しかし、この場合、上記熱可塑性樹脂組成物は、例えば、上記成分 (B) 及び上記成分 (C) を高部数で含み、放熱性が高いため、あるいは上記成分 (D) 又は上記成分 (E) を高部数で含み、粘度が高い

ため、カレンダーロール圧延製膜装置の第一ロールと第二ロールとから与えられる熱や第一ロールと第二ロールとのクリアランスで受けるせん断応力により発生する熱だけでは熱量が不十分である。このように、ロール剥離性の確保を優先して第一ロール及び第二ロールの温度を低く設定すると、不十分な熱量により、安定して連続的に溶融フィルム化することはできなくなる。そこで本発明においては、上記熱可塑性樹脂組成物をカレンダーロール圧延製膜装置の第一ロールと第二ロールとの間に投入する前に、先ず予備加熱し、安定して連続的に溶融フィルム化することができるようにしたものである。

[0016] 上記予備加熱の温度の下限は、上記熱可塑性樹脂組成物を安定して連続的に溶融フィルム化することができるように、 100°C 以上、好ましくは 130°C 以上である。より好ましくは 150°C 以上である。予備加熱温度の上限は、上記熱可塑性樹脂組成物の熱劣化を抑制する観点及びロール剥離性を確保する観点から、通常 250°C 以下、好ましくは 220°C 以下、より好ましくは 200°C 以下、更に好ましくは 190°C 以下である。

[0017] 上記予備加熱の方法は、特に制限されず、任意の方法で行うことができる。例えば、遊星型多軸押出機、同方向二軸押出機、異方向二軸押出機、及び単軸押出機等の押出機；加圧ニーダー及びミキサー等のバッチ混練機などを使用してよい。このような装置を用い、上記熱可塑性樹脂組成物を溶融混練することにより、予備加熱された熱可塑性樹脂組成物をストランド状、シート状、ロッド状、スクラップ状、及び小塊状などの状態で得ることができる。

[0018] 本発明の製造方法は、(2)カレンダーロール圧延製膜装置の第一ロール及び第二ロールを予熱する工程を含む。なお、本明細書においては、カレンダーロール圧延製膜装置の最初の2本のロールのうち、溶融フィルムを巻き付かせる方のロールを第一ロール、他方を第二ロールとして発明を説明する。

[0019] 上記第一ロール及び上記第二ロールの予熱温度の下限は、上記熱可塑性樹

脂組成物を安定して連続的に溶融フィルム化することができる限りは特に限定されないが、通常100℃以上、好ましくは130℃、より好ましくは150℃以上、更に好ましくは160℃以上である。また、上記第一ロール及び上記第二ロールの予熱温度の上限は、上記溶融フィルムのロール剥離性を確保することができる限りは特に限定されないが、通常250℃以下、好ましくは220℃以下、より好ましくは200℃以下、更に好ましくは190℃以下である。更に、上記熱可塑性樹脂組成物の溶融フィルムは、その特性から温度の高い方のロールに巻き付き易いため、上記第一ロールの温度を上記第二ロールの温度よりも高くすることが好ましい。そのため上記カレンダーロール圧延製膜装置としては、第一ロールの温度と第二ロールの温度とを各々制御できる装置を使用することが好ましい。

[0020] 本発明の製造方法は、(3) 上記工程(1)において予備加熱された上記熱可塑性樹脂組成物を、上記工程(2)において予熱された上記第一ロールと上記第二ロールとのクリアランスに投入し、上記熱可塑性樹脂組成物の溶融フィルムを上記第一ロールに連続的に巻き付かせる工程を含む。

[0021] 上記工程(1)において予備加熱された上記熱可塑性樹脂組成物は、上記工程(2)において予熱された上記第一ロールと上記第二ロールとのクリアランスに投入されると、順次、第一ロールと第二ロールとで挟み込まれながら圧延されて溶融フィルムとなり、第一ロールに連続的に巻き付くことになる。これらのロールの回転速度は、製造スケールや熱可塑性樹脂の成分等の多くのパラメータによるため、特に限定されるものではないが、例えば、0.5rpm～60rpmの範囲であってよく、通常1rpm～30rpmの範囲であり、より典型的には1rpm～20rpmの範囲である。

[0022] カレンダーロール圧延製膜に際し、上記熱可塑性樹脂組成物の溶融フィルムは、その特性からロール回転速度の速い方のロールに巻き付き易いため、上記第一ロールの回転速度を上記第二ロールの回転速度よりも速くすることが好ましい。そのため上記カレンダーロール圧延製膜装置としては、第一ロールの回転速度と第二ロールの回転速度とを各々制御できる装置を使用する

ことが好ましい。第一ロールの回転速度を第二ロールの回転速度よりも速くする場合のそれらの速度比は、特に限定されないが、例えば、 $1.01 : 1 \sim 3 : 1$ 、典型的には $1.1 : 1 \sim 1.5 : 1$ の範囲内であってよい。

[0023] また、上記熱可塑性樹脂組成物は、上記成分（B）及び上記成分（C）を、あるいは上記成分（D）又は上記成分（E）などを高部数含み、粘度が非常に高いため、上記第一ロール及び上記第二ロールとしては、剛性の高い素材及び／又は構造のロールを使用することが好ましい。剛性の高い素材のロールとしては、例えば、鍛鋼ロール、特殊鍛鋼ロール、特殊熱処理ダクティルロール、強靱ダクティルロール、及び黒鉛晶出アダマイトロールなどを挙げることができる。剛性の高い構造のロールとしては、例えば、ロール径の大きいロール、及びドリルドロールなどを挙げることができる。剛性の高いロールを使用することにより、第一ロールと第二ロールとによるフィルム幅方向の挟み込み力や圧延力が均一化し、幅方向の厚み分布の均一なフィルムを得ることができるようになる。

[0024] 本発明の製造方法は、好ましくは、（4）上記第一ロール上で、上記溶融フィルムの両サイドを連続的にトリミングした後、上記溶融フィルムを上記第一ロールから連続的に剥離させる工程を更に含む。

[0025] 上記熱可塑性樹脂組成物は、上記成分（B）及び上記成分（C）を、あるいは上記成分（D）又は上記成分（E）などを高部数含んでいることから、冷却固化される前の上記溶融フィルムは裂け易い。そのため、製膜中に溶融フィルムのサイド（フィルム幅方向の端部）のどこかで傷が生じると、溶融フィルムを剥がす際にそれが伝播し、溶融フィルムが裂けてしまうことがある。そこで、溶融フィルムを第一ロールから連続的に剥離し、次工程に移送する前に、第一ロール上において溶融フィルムの両サイド（フィルム幅方向の両端部）を連続的にトリミングするようにしたものである。ここでの「トリミング」とは、溶融フィルムの幅が均一に揃うようにその両端部を所定の位置でカットする操作を意味する。

[0026] 上記トリミングは、好ましくは、上記第一ロールに巻き付いた上記溶融フ

ィルムの両サイドに、トリミング刃を第一ロールにまで押し当てるように入れて行う。トリミング刃の材質や形状は特に制限されず、任意のトリミング刃を使用することができる。

[0027] 上記第一ロールから剥離された上記溶融フィルムは、適宜冷却・固化されて巻き取られ、上記熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムを得る。

[0028] 上記カレンダーロール圧延製膜装置としては、特に制限されず、任意の装置を使用することができる。例えば、2本ロール、直立型3本ロール、直立型4本ロール、L型4本ロール、逆L型4本ロール、Z型ロール、L型6本ロール、及び逆L型6本ロールなどを挙げることができる。

[0029] 以下、本発明の製造方法で用いる上記熱可塑性樹脂組成物について説明する。

[0030] 1. 導電性熱可塑性樹脂組成物

本発明の製造方法が特に有用な場合の1つは、(A)熱可塑性樹脂100質量部；(B)カーボンナノチューブ1～60質量部；並びに(C)アセチレンブラック及びグラファイトから成る群から選択される少なくとも1種1～100質量部を含む導電性熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムを製膜する場合である。

[0031] (A) 熱可塑性樹脂

成分(A)の熱可塑性樹脂は、成分(B)のカーボンナノチューブ及び成分(C)のアセチレンブラック及びグラファイトから成る群から選択される少なくとも1種を受容するとともに、フィルム製膜性を担保し、得られるフィルムに引張伸び、耐折曲性、及び柔軟性などの機械的物性を付与する働きをする。成分(A)の熱可塑性樹脂は、上記作用を有する限りにおいて、特に限定されない。

[0032] 好ましい成分(A)の熱可塑性樹脂の1つは、(A1)塩素含有量20～45質量%の塩素化ポリエチレン30～80質量%と、(A2)上記(A1)とは異なるポリエチレン70～20質量%とからなる熱可塑性樹脂混合物である。ここで(A1)と(A2)との和は100質量%である。このよう

な熱可塑性樹脂混合物を成分（A）として用いることにより、特に硫酸バナジウム水溶液に対する耐性の極めて良好なフィルムを得ることができる。配合比率は、より好ましくは、成分（A 1）50～65質量%と成分（A 2）50～35質量%である。

[0033] （A 1）塩素化ポリエチレン

成分（A 1）の塩素含有量25～45質量%の塩素化ポリエチレンは、得られるフィルムの耐硫酸バナジウム水溶液性の確保に重要な役割を担う。一方、塩素を含むため、成形加工時に焼けなどのトラブルを起こさないように留意する必要がある。そのため、塩素含有量は20～45質量%であることが好ましい。塩素含有量が45質量%以下であることにより、成形加工時の焼けなどのトラブルの発生を抑制することができる。一方、耐硫酸バナジウム水溶液性の確保という塩素化ポリエチレンの配合目的を確実に得る観点から、塩素含有量は20質量%以上が好ましい。成分（A 1）の塩素含有量は、より好ましくは25～40質量%である。

[0034] 成分（A 1）の塩素化ポリエチレンとしては、好ましくは塩素含有量が所定の範囲内にあること以外は制限されず、任意の塩素化ポリエチレンを用いることができる。例えば、任意のポリエチレンを、水性懸濁法などの任意の塩素化方法を用いて塩素化したものを挙げることができる。塩素化の対象である上記ポリエチレンとしては、特に限定されないが、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン単独重合体、エチレンと α -オレフィン（例えば、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の1つ又は2つ以上）とのコポリマー、及びこれらの任意の混合物を挙げることができる。

[0035] また、成分（A 1）の塩素化ポリエチレンは、成形加工時のせん断応力を低減して焼けなどのトラブルを防止する観点、及び成分（B）や成分（C）を良好に分散させて初期導電性を良好にする観点から、非結晶性であることが好ましい。

[0036] なお、本明細書において、非結晶性塩素化ポリエチレンとは、株式会社パ

ーキンエルマージャパンのDiamond DSC型示差走査熱量計を使用し、190℃で5分間保持し、10℃/分で-10℃まで冷却し、-10℃で5分間保持し、10℃/分で190℃まで昇温するプログラムで測定されるセカンド融解曲線（最後の昇温過程で測定される融解曲線）において、明確な融解ピークが認められないもの、又は融解ピークは存在するが、その融解熱量（ ΔH ）が10 J/g未満であるものと定義する。

[0037] また、成分（A1）の塩素化ポリエチレンは、成形加工時のせん断応力を低減して焼けなどのトラブルを防止する観点、及び成分（B）や成分（C）を良好に分散させて初期導電性を良好にする観点から、流動性の高いものが好ましい。JIS K7210：1999に準拠し、180℃、211.8 Nの条件で測定したメルトフローレート（以下、MFR-A1と略すことがある。）は10 g/10分以上であるものが好ましく、50 g/10分以上であるものがより好ましい。一方、成分（B）の受容性を十分に得る観点から、成分（A1）のMFR-A1は500 g/10分以下であるものが好ましい。

[0038] このような塩素化ポリエチレンの市販例としては、昭和電工株式会社の「エラスレン303A（商品名）」、「エラスレン302NA（商品名）」などを挙げることができる。

[0039] （A2）上記（A1）と異なるポリエチレン

成分（A2）のポリエチレンは、（A1）と異なるポリエチレンである限り、特に限定されない。成分（A2）のポリエチレンは、通常、塩素化されていない。成分（A2）のポリエチレンは、塩素化されていないことがより好ましい。成分（A2）のポリエチレンとしては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン単独重合体、及びエチレンと α -オレフィン（例えば、1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテン等の1種又は2種以上）とのコポリマーなどの1種を単独で、又は2種以上を任意に配合した混合物として用いることが出来る。混合物として用いる場合には、混合物全体が下記Tm-

A 2 の範囲や下記 MFR-A 2 の範囲を満たすようにすることが好ましい。

[0040] 成分 (A 2) のポリエチレンは、フィルム製膜性の確保に重要な働きをする。そのためフィラー包含性に優れたものが好ましく、成分 (A 2) の DSC 融解曲線における最も高い温度側のピークトップ融点 (以下、 $T_m-A 2$ と略すことがある。) は、 110°C 以下のものが好ましい。この $T_m-A 2$ は、より好ましくは 105°C 以下である。一方、電解液により導電性フィルムが膨潤してしまうことがないように、成分 (A 2) の $T_m-A 2$ は、好ましくは 60°C 以上である。

[0041] なお、本明細書において、DSC 融解曲線における最も高い温度側のピークトップ融点とは、株式会社パーキンエルマージャパンの Diamond DSC 型示差走査熱量計を使用して、 190°C で 5 分間保持し、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で -10°C まで冷却し、 -10°C で 5 分間保持し、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 190°C まで昇温するプログラムで測定されるセカンド融解曲線 (最後の昇温過程で測定される融解曲線) において、最も高い温度側のピークトップ融点をいう。

[0042] また、成分 (A 2) のポリエチレンは、フィルム製膜時のせん断応力を低減して焼けなどのトラブルを防止するため、流動性の高いものが好ましい。JIS K 7210: 1999 に準拠し、 190°C 、 21.18N の条件で測定したメルトフローレート (以下、MFR-A 2 と略すことがある。) は $1\text{g}/10\text{分}$ 以上であるものが好ましく、 $5\text{g}/10\text{分}$ 以上であるものがより好ましい。一方、成分 (B) の受容性を十分に得る観点から、成分 (A 2) の MFR-A 2 は $100\text{g}/10\text{分}$ 以下であるものが好ましい。

[0043] (A 3) 特性 (p) 及び (q) を満たすポリエチレン

他の好ましい成分 (A) の熱可塑性樹脂としては、(A 3) 下記特性 (p) 及び (q) を満たすポリエチレンを挙げることができる。

(p) DSC 融解曲線における最も高い温度側のピークトップ融点が、 120°C 以上であること。

(q) DSC 融解曲線における全融解エンタルピーに対する温度 110°C 以下の融解エンタルピーの割合が $50\sim 80\%$ であること。

[0044] 成分（A）の熱可塑性樹脂としてこの成分（A 3）を用いて得た樹脂組成物は、フィルム製膜性が特に優れており、これを成形してなるフィルムは、耐熱性や耐折曲性が特に優れている。

[0045] 特性（p）

上記特性（p）は、ポリエチレンの耐熱性の指標であり、上述の方法で測定される。成分（A 3）のDSC融解曲線における最も高い温度側のピークトップ融点（以下、 $T_m - A3$ と略すことがある。）が、 120°C 以上であると、即ち特性（p）を満たすと、耐熱性や耐折曲性に優れたフィルムが得られる。 $T_m - A3$ は高い方が好ましい。好ましくは 125°C 以上、より好ましくは 130°C 以上である。 $T_m - A3$ の上限は特にはないが、ポリエチレンであるから、高くてもせいぜい 135°C 程度である。

[0046] 特性（q）

上記特性（q）は、ポリエチレンのフィラー包含性の指標であり、上述の方法で測定されるDSCのセカンド融解曲線における全融解エンタルピーに対する温度 110°C 以下の融解エンタルピーの割合である。概念図を図1に示す。図1において、1は、DSCのセカンド融解曲線での最も高い温度側のピークトップ融点を示し、2は、DSCのセカンド融解曲線での温度 110°C 以下の融解エンタルピーの積算を示し、3は、DSCのセカンド融解曲線での温度 110°C の境界線を示す。成分（A 3）のDSC融解曲線における全融解エンタルピーに対する温度 110°C 以下の融解エンタルピーの割合（以下、 X_c と略すことがある。）が 50% 以上、好ましくは 60% 以上であると、フィルム製膜性の優れた樹脂組成物が得られる。一方、耐熱性や耐折曲性の観点から、 X_c は 80% 以下であり、好ましくは 70% 以下である。

[0047] 成分（A 3）のポリエチレンは、上記特性（p）及び（q）を満たすポリエチレンであれば特に制限されない。例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、及びエチレンと α -オレフィン（例えば、1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オ

クテン等) とのコポリマーなどを挙げることができる。

[0048] 成分 (A 3) のポリエチレンとしては、これらの 1 種を単独で、又は 2 種以上を任意に配合した混合物として用いることが出来る。混合物として用いる場合には、混合物全体として上記特性 (p) 及び (q) を満たすようにすればよい。

[0049] (B) カーボンナノチューブ

成分 (B) のカーボンナノチューブは、導電性フィラーとして、得られるフィルムに高い導電性を付与する働きをする。

[0050] 成分 (B) のカーボンナノチューブは、炭素により作られる六員環のネットワーク (グラフェンシート) が単層あるいは多層の同軸管状になった直径 1 ~ 250 nm 程度、長さ 0.1 ~ 250 μ m 程度の繊維状物質である。成分 (B) のカーボンナノチューブは、導電性フィラーとして、得られるフィルムに高い導電性を付与する働きをすることから、格子欠陥が少なく、導電性が高いものが好ましい。また、嵩比重の小さいものが解繊し易いため好ましい。

[0051] このようなカーボンナノチューブの市販例としては、ナノシル S. A. 社の「ナノシル NC7000」(商品名)、昭和電工株式会社の「VGCF-X」(商品名)などを挙げることができる。

[0052] 成分 (B) のカーボンナノチューブの配合量は、成分 (A) 100 質量部に対して 1 ~ 60 質量部、好ましくは 20 ~ 45 質量部である。成分 (B) の配合量が上記範囲にあるときに、十分な導電性と引張伸び、耐折曲性、及び柔軟性とが両立したフィルムを得ることができる。

[0053] (C) アセチレンブラック及びグラファイトから成る群から選択される少なくとも 1 種

成分 (C) のアセチレンブラック及び／又はグラファイトは、フィルム製膜性を保ち、成分 (B) の解繊・高分散化を助け、その結果、フィルムの導電性を高め、また、引張伸び、耐折曲性等の機械的特性を良好にする。また、成分 (C) は、導電性を有するので、それ自体もフィルムの導電性を高め

る働きをする。

[0054] アセチレンブラック

アセチレンブラックは、アセチレンガスの熱分解により製造される炭素微粒子であり、一部にグラファイト化した構造を有する導電性カーボンブラックである。アセチレンブラックの市販例としては、電気化学工業株式会社の「デンカブラック」（商品名）などを挙げることができる。

[0055] グラファイト

グラファイトは、黒鉛とも呼ばれ、炭素からなる鉱物であり、鱗状黒鉛および土状黒鉛などの天然黒鉛ならびに熱分解黒鉛などの人造黒鉛を包含する。本発明では、グラファイトの粉砕物が使用される。粉砕物は、平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉砕物を用いることで、導電性樹脂フィルムの穴開きやフィルム表面の凸部形成などを生じることなく、適度なフィルム伸びを得ることができる。ここでの平均粒子径は、日機装株式会社のレーザー回折・散乱式粒度分析計「MT3200II」（商品名）を使用して測定した粒子径分布曲線において、粒子の小さい方からの累積が50質量%となる粒子径である。

[0056] 成分（C）のアセチレンブラック及び／又はグラファイトの配合量は、成分（A）100質量部に対して、引張伸びや耐折曲性の観点から、1質量部以上、好ましくは6質量部以上、より好ましくは10質量部以上である。また、成分（C）のアセチレンブラック及び／又はグラファイトの配合量は、耐電解液性、引張伸び、及び耐折曲性の観点から、100質量部以下、好ましくは60質量部以下、より好ましくは40質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下である。

[0057] 導電性カーボンブラックとして、アセチレンブラックの他に、ケッチェンブラックが知られている。ケッチェンブラックは高い導電性を有する。しかし、ケッチェンブラックは、アセチレンブラックと異なり中空シェル状の構造を有しているため、これを主たる導電性フィラーとして、成分（A）と、

又は成分（Ａ）及び成分（Ｂ）と混練して得られる樹脂組成物は、製膜時に溶融延性を示さず、製膜することが困難である。

[0058] 上記熱可塑性樹脂組成物には、公知の添加剤、例えば滑剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤や紫外線吸収剤などの耐候性安定剤、熱安定剤、銅害防止剤、離型剤、及び界面活性剤等の添加剤を、本発明の目的に反しない限度において、更に含有させることができる。上記添加剤の配合量は、成分（Ａ）１００質量部に対して０．００１～５質量部程度であってよい。

[0059] また、上記成分（Ｂ）、（Ｃ）以外の無機充填剤を、本発明の目的に反しない限度において、更に含有させることができる。上記無機充填剤としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、含水珪酸マグネシウム、及びタルクなどを挙げることができる。上記無機充填剤の配合量は、成分（Ａ）１００質量部に対して１～２０質量部程度であってよい。

[0060] 上記熱可塑性樹脂組成物は、成分（Ａ）～（Ｃ）及び所望に応じて用いるその他の任意成分を任意の溶融混練機を用いて溶融混練することにより得られる。溶融混練機としては、加圧ニーダー及びミキサー等のバッチ混練機；同方向回転二軸押出機、異方向回転二軸押出機などの押出混練機；及びカレンダーロール混練機などを挙げることができる。これらを任意に組み合わせて使用してもよい。得られた樹脂組成物は、任意の方法でペレット化した後、本発明のフィルム製膜方法に用いることができる。あるいは、溶融混練機を用いて溶融混練し、熱可塑性樹脂組成物を得る工程を、本発明のフィルム製膜方法の上記工程（１）を兼ねて行ってもよい。

[0061] ２．吸水性熱可塑性樹脂組成物

本発明の製造方法が特に有用な場合の他の１つは、（Ａ）熱可塑性樹脂１００質量部；及び（Ｄ）ベントナイト１００～４００質量部を含む吸水性熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムを製膜する場合である。

[0062] （Ａ）熱可塑性樹脂

成分（Ａ）の熱可塑性樹脂は、成分（Ｄ）のベントナイトを受容するとともに、フィルム製膜性を担保し、得られるフィルムに引張伸び、耐折曲性、

及び柔軟性などの機械的物性を付与する働きをする。

[0063] 成分（Ａ）の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー１、ポリ４－メチルペンテンー１、塩素化ポリエチレン、エチレン・ α －オレフィン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体およびエチレン・アクリル酸エステル共重合体などのポリオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニルおよび塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体などのポリ塩化ビニル系樹脂；ナイロン１１およびナイロン１２などのポリアミド系樹脂；ポリウレタン系樹脂；非結晶性、低結晶性または結晶性のポリエステル系樹脂；アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）；スチレン・共役ジエン共重合体の水素添加物などの水添スチレン系エラストマー；アクリル系樹脂；シリコン系樹脂；ポリ塩化ビニリデン系樹脂；クロロプレン系樹脂などを挙げることができる。これらの中で、成分（Ａ）の熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンが好ましく、密度 910 kg/m^3 以下のポリエチレンがより好ましい。成分（Ａ）としては、これらの１種又は２種以上の混合物を用いることができる。

[0064] （Ｄ）ベントナイト

成分（Ｄ）のベントナイトは、モンモリロナイトを主成分とする弱アルカリ性の粘土である。成分（Ｄ）は、熱可塑性樹脂組成物に吸水機能を付与する働きをする。そのため、成分（Ｄ）のベントナイトについて日本ベントナイト工業会標準試験方法（ＪＢＡＳ－１０４－７７）に従い測定した膨潤力（容積法）は、好ましくは $5\sim 95\text{ ml/2 g}$ 、より好ましくは $27\sim 92\text{ ml/2 g}$ である。

[0065] 成分（Ｄ）のベントナイトとしては、例えば、粉碎処理された天然ベントナイト、天然物から溶解再沈殿法や遠心分離法など任意の方法により夾雑成分を除去した精製ベントナイト、長鎖アルキル基を有するシラン化合物などで表面処理された精製ベントナイト、及び精製ベントナイトにアニオン性ポリマーなどを物理吸着させた変性ベントナイトなどを挙げることができる。これらの中で、成形機金属ロールの耐汚染性、成形機金属ロールとの剥離性

などの観点から、天然ベントナイト、表面無処理の精製ベントナイトが好ましく、吸水機能の観点から表面無処理の精製ベントナイトがより好ましい。成分（D）としては、これらの1種又は2種以上の混合物を用いることができる。

[0066] 成分（D）のベントナイトの配合量は、成分（A）100質量部に対して、吸水機能の観点から好ましくは100質量部以上、より好ましくは200質量部以上である。一方、成分（D）のベントナイトの配合量は、製膜性の観点から好ましくは400質量部以下、より好ましくは300質量部以下である。

[0067] 3. 消臭性熱可塑性樹脂組成物

本発明の製造方法が特に有用な場合の他の1つは、（A）熱可塑性樹脂100質量部；及び（E）ゼオライト、銀ゼオライト、及び銅ゼオライトからなる群から選択される少なくとも1種20～300質量部を含む消臭性熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムを製膜する場合である。

[0068] （A）熱可塑性樹脂

成分（A）の熱可塑性樹脂は、成分（E）のゼオライト、銀ゼオライト、及び銅ゼオライトからなる群から選択される少なくとも1種を受容するとともに、フィルム製膜性を担保し、得られるフィルムに引張伸び、耐折曲性、及び柔軟性などの機械的物性を付与する働きをする。

[0069] 成分（A）の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー1、ポリ4－メチルペンテンー1、塩素化ポリエチレン、エチレン・ α －オレフィン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体およびエチレン・アクリル酸エステル共重合体などのポリオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニルおよび塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体などのポリ塩化ビニル系樹脂；ナイロン11およびナイロン12などのポリアミド系樹脂；ポリウレタン系樹脂；非結晶性、低結晶性または結晶性のポリエステル系樹脂；アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS樹脂）；スチレン・共役ジエン共重合体の水素添加物などの水添スチレン系エラストマー；ア

クリル系樹脂；シリコン系樹脂；ポリ塩化ビニリデン系樹脂；クロロプレン系樹脂などを挙げることができる。これらの中で、成分（A）の熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンが好ましく、密度 910 kg/m^3 以下のポリエチレンがより好ましい。成分（A）としては、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

[0070] （E）ゼオライト、銀ゼオライト、及び銅ゼオライトからなる群から選択される少なくとも1種

ゼオライトは、珪酸塩中の Si^{4+} を Al^{3+} に置換した構造を有する物質（アルミノ珪酸塩）であり、結晶中に微細孔を有し、陰荷電により陽イオンを引き付けて吸着保持することができる。銀ゼオライトは、アルミノ珪酸塩の中でも、 Si^{4+} を Al^{3+} に置換することで失われる陽電荷を補償する形で Ag^+ を含む物質であり、銅ゼオライトは、同様に、 Cu^{2+} を含む物質である。成分（E）は、熱可塑性樹脂組成物に消臭機能を付与する働きをする。

[0071] 成分（E）のゼオライト、銀ゼオライト、及び銅ゼオライトからなる群から選択される少なくとも1種の配合量は、成分（A）100質量部に対して、消臭機能の観点から好ましくは20質量部以上、より好ましくは50質量部以上、更に好ましくは70質量部以上である。一方、成分（E）の配合量は、製膜性の観点から好ましくは300質量部以下、より好ましくは280質量部以下、更に好ましくは250質量部以下である。

[0072] 本発明の製造方法により得られたフィルムの厚みは、特に制限されないが、例えば、バナジウムの硫酸水溶液を両極に用いるレドックスフロー電池（蓄電池）の電極部材として用いる場合には、 $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ であってよい。またフィルムは、その耐熱性や耐溶剤性を高めるために、公知の方法、例えば電子線照射により、架橋・硬化してもよい。

[0073] 本発明の製造方法により得られたフィルムは、電解液循環型二次電池、例えば、レドックスフロー電池、亜鉛・塩素電池、及び亜鉛・臭素電池等の電極又はその被覆保護のために用いることができる。

実施例

[0074] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0075] 測定方法

(i) 初期導電性 (Ω 1)

直径36mm、高さ10mmの円柱型の真鍮（JIS規格の材料番号C2600）製の電極4、電極5、及び電極4と電極5とを押圧するネジを有する治具（図2参照）を使用した。上記治具の電極4と電極5との間にフィルムを挟み、日置電機株式会社の抵抗率計「ACミリオームハイテスタ3560型」（商品名）を接続した。次にネジを締付トルク0.3N・mに達するまで更に締め込み、所定トルクに到達してから5分経過後の抵抗値を初期導電性（単位m Ω ）として測定した。

[0076] (ii) 耐電解液性

常温（温度23 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C）の硫酸バナジウム（バナジウムの酸化数は5）水溶液（濃度2.0モル／リットル）に、フィルムのマシン方向に40mm $\times$ フィルムの幅方向に40mmの大きさに裁断したフィルムを7日間浸漬し、水洗した後、フィルム表面の状態を目視観察し、以下の基準で評価した。

◎（良好）：フィルム表面に変化が無かった。

○（ある程度良好）：フィルム表面に斑模様が見られた。

△（やや不良）：フィルム表面の一部に油膜のような虹斑が発生した。

×（不良）：フィルム表面全面に油膜のような虹斑が発生した。

[0077] (iii) 体積抵抗率 ρ

JIS K7194：1994に準拠し、4探針法（プローブ法）によりフィルムの体積抵抗率を測定した。温度23 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C及び相対湿度50 $\pm$ 5%の試験室において24時間以上状態調節を行ったフィルムを、フィルムのマシン方向に80mm $\times$ フィルムの幅方向に50mmの大きさに切り出して試験片とした。株式会社三菱化学アナリテックの抵抗率計「ロレスタGP MCPT610型」（商品名）を使用し、一直線上に等間隔（探針間隔5mm）に配列したプローブを用いて、1枚の試験片について5つの測定位置に

において体積抵抗率の値を測定した。これを3枚の試験片について行い、合計15個の体積抵抗率の値の平均値を、このフィルムの体積抵抗率 ρ とした。フィルム厚みは、株式会社尾崎製作所のダイヤルシックネスゲージ「H-1A」（商品名）を用いて、JIS K 7194に規定する試験片の寸法測定に従い測定した。なお、電気抵抗率測定方法及びその理論については、株式会社三菱化学アナリテックのホームページ（<http://www.mccat.co.jp/3seihin/genri/ghlup2.htm>）などを参照することができる。

[0078] (iv) 耐折曲性

温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ および相対湿度 $50 \pm 5\%$ の試験室において24時間以上状態調節を行ったフィルムから、フィルムのマシン方向が引張方向となるようにJIS K 7127の試験片タイプ1Bの試験片を打抜き、試験片の両端のチャック部の全体が重なるように 180° 折り曲げ、折り曲げ位置を指でしごいた後、起こした。次にこれを反対側へと、同様に 180° 折り曲げ、折り曲げ位置を指でしごいた後、起こした。このように同じ折り曲げ位置において、折り曲げて起こし、反対側へと折り曲げて起こす操作を1セットとする操作を繰返し、以下の基準で耐折曲性を評価した。

◎（良好）：10セット終了後もフィルムは破断しなかった。

○（ある程度良好）：6セットの開始から10セット終了後までの間にフィルムが破断した。

△（やや不良）：2セットの開始から5セット終了後までの間にフィルムが破断した。

×（不良）：1セット終了後までにフィルムが破断した。

[0079] (v) 湿熱処理後の耐折曲性

温度 $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 98% の恒温恒湿槽内にて7日間暴露処理を行ったフィルムから、フィルムのマシン方向が引張方向となるようにJIS K 7127の試験片タイプ1Bの試験片を打抜き、試験片の両端のチャック部の全体が重なるように 180° 折り曲げ、折り曲げ位置を指でしごいた

後、起こした。次にこれを反対側へと、同様に 180° 折り曲げ、折り曲げ位置を指でしごいた後、起こした。このように同じ折り曲げ位置において、折り曲げて起こし、反対側へと折り曲げて起こす操作を1セットとする操作を繰返し、以下の基準で判断した。

◎（良好）：10セット終了後もフィルムは破断しなかった。

○（ある程度良好）：6セットの開始から10セット終了後までの間にフィルムが破断した。

△（やや不良）：2セットの開始から5セット終了後までの間にフィルムが破断した。

×（不良）：1セット終了後までにフィルムが破断した。

[0080] (v i) 引張伸び

J I S K 7 1 2 7 : 1 9 9 9 に準拠して、フィルムの引張伸びを測定した。温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ および相対湿度 $50 \pm 5\%$ の試験室において24時間以上状態調節を行ったフィルムについて、株式会社島津製作所の引張試験機「AUTOGRAPH AGS-1kNG」（商品名）を用い、フィルムの幅方向を引張方向として、試験片タイプ1号ダンベル、チャック間の初期距離120mm、標線間距離50mm、引張速度5mm/分の条件で引張試験を行って破断時の伸びの値を求めた。この試験を5つの試験片について行い、これらの平均値をこのフィルムの引張伸びEとした。フィルム厚みは株式会社尾崎製作所のダイヤルシックスネスゲージ「H-1A」（商品名）を用いて試験片の標線間について測定し（計10カ所）、それらの平均値を使用した。

[0081] (v i i) 吸水機能

サンプルフィルムを 60°C のオーブンで24時間乾燥し、乾燥質量を測定後、温度 40°C 、相対湿度90%の環境に24時間曝す処理を行い、処理後質量を測定した。吸水量を下記式から算出した。

吸水量 (g/m^2) = [処理後質量 (g) - 乾燥質量 (g)] / サンプルフィルムの表面積 (m^2)

[0082] (v i i i) 消臭機能

100ml中に0.5gのアンモニアを含むアンモニア水溶液20ml（健栄製薬株式会社の「日本薬局方アンモニア水10w/v%」を蒸留水で20倍希釈したもの）を、150ml容ポリプロピレン製ディスポカップ（バキュームタイプ）（アズワン株式会社の「V-150」（型番））に入れ、更にこれをポリプロピレン製キャップとポリエチレン製中栓付き350ml容ガラス製SMサンプル瓶（株式会社三商の「85-0684-2」（商品コード））に入れて温度60℃のオーブン中に24時間静置した。その後、上記サンプル瓶をオーブンから出し、直ちにアンモニア水を入れた上記ディスポカップを取り出し、再び栓をして常温になるまで静置した。続いて縦15cm、横7cmの大きさに裁断したフィルムを上記サンプル瓶に入れて再び栓をした。それから2時間後のアンモニア臭を官能試験し、以下の基準で評価した。その際に、フィルムを上記サンプル瓶に入れなかったこと以外は同様に操作したものを、ブランクとして使用した。

◎（良好）：全くアンモニア臭がしなかった。

○（ある程度良好）：かすかにアンモニア臭がするのみであった。

△（やや不良）：ブランクよりアンモニア臭が低減した。

×（不良）：ブランクと略同等の強さのアンモニア臭がした。

[0083] 使用した原材料成分（A1）

（A1-1）：昭和電工株式会社の塩素化ポリエチレン「エラスレン303A」（商品名）、塩素含有量32質量%、メルトフローレート（180℃、211.8N）120g/10分、融解熱量2J/g

（A1-2）：昭和電工株式会社の塩素化ポリエチレン「エラスレン303B」（商品名）、塩素含有量32質量%、メルトフローレート（180℃、211.8N）25g/10分、融解熱量50J/g

（A1-3）：昭和電工株式会社の塩素化ポリエチレン「エラスレン404B」（商品名）、塩素含有量40質量%、メルトフローレート（180℃

、211.8 N) 25 g / 10分、融解熱量 29 J / g

[0084] 成分 (A2)

(A2-1) : ザ・ダウ・ケミカル・カンパニーのポリエチレン「エンゲージ8402」(商品名)、メルトフローレート(190℃、21.18 N) 30 g / 10分、密度 877 kg / m³、T_m-A2 : 99℃

(A2-2) : 株式会社プライムポリマーのポリエチレン「ウルトゼックス20200J」(商品名)、メルトフローレート(190℃、21.18 N) 18.5 g / 10分、密度 918 kg / m³、T_m-A2 : 125℃

[0085] 成分 (A3)

(A3-1) : 株式会社プライムポリマーのポリエチレン「ウルトゼックス20200J」(商品名)、メルトフローレート(190℃、21.18 N) 18.5 g / 10分、密度 918 kg / m³、T_m-A3 : 125℃、X_c 62%

(A3-2) : 株式会社プライムポリマーのポリエチレン「ネオゼックス2024G」(商品名)、メルトフローレート(190℃、21.18 N) 25 g / 10分、密度 915 kg / m³、T_m-A3 : 120℃、X_c 75%

(A3-3) : 株式会社プライムポリマーのポリエチレン「エボリュースP4530」(商品名)、メルトフローレート(190℃、21.18 N) 2.8 g / 10分、密度 942 kg / m³、T_m-A3 : 132℃、X_c 20% ; と下記成分(A3'-2)との40/60(質量比)の混合物 T_m-A3 : 132℃、X_c 68%

[0086] 成分 (A3')

(A3'-1) : ザ・ダウ・ケミカル・カンパニーのポリエチレン「D9100.00」(商品名)、メルトフローレート(190℃、21.18 N) 1 g / 10分、密度 877 kg / m³、T_m-A3 : 118℃、X_c 29%

(A3'-2) : ザ・ダウ・ケミカル・カンパニーのポリエチレン「エンゲージ8402」(商品名)、メルトフローレート(190℃、21.18 N) 30 g / 10分、密度 877 kg / m³、T_m-A3 : 99℃、X_c 10

0%

(A3' - 3) 株式会社プライムポリマーのポリエチレン「エボリュース P4530」(商品名)、メルトフローレート(190℃、21.18N) 2.8g/10分、密度942kg/m³、Tm-A3:132℃、Xc20%

(A3' - 4) 上記(A3' - 1)と上記(A3' - 2)との50/50(質量比)の混合物 Tm-A3:118℃、Xc65%

[0087] 成分(A4)

(A4 - 1) ダウ・ケミカル日本株式会社のポリエチレン「INFUSE 9507」(商品名)、メルトフローレート(190℃、21.18N) 5g/10分、密度866kg/m³

[0088] 成分(B)

(B - 1) ナノシルS. A. 社の多層カーボンナノチューブ「ナノシルNC7000」(商品名)、平均直径9.5nm、平均長1.5μm、嵩比重0.043g/cm³、純度90質量%

[0089] 成分(C)

(C - 1) 電気化学工業株式会社のアセチレンブラック「デンカブラック粒状」(商品名)、一次粒子の平均粒子径35nm(電子顕微鏡(TEM)観察により測定)、比表面積69m²/g

(C - 2) 伊藤黒鉛工業株式会社の天然黒鉛粉砕物「Z-5F(商品名)」、鱗片状、一次粒子の平均粒子径4μm

[0090] 比較成分(C')

(C' - 1) ライオン株式会社のケッチェンブラック「KJ300」(商品名)

[0091] 成分(D)

(D - 1) 株式会社ホーjungの精製ベントナイト「ベンゲル」(商品名)、膨潤力35ml/2g

(D - 2) 株式会社ホーjungの精製ベントナイト「ベンゲル SH」(

商品名)、膨潤力92 ml / 2 g

(D-3) 株式会社ホーjungの天然ベントナイト「スーパークレイ」(商品名)、膨潤力32 ml / 2 g

(D-4) 株式会社ホーjungの精製ベントナイト「ベンゲル ブライト 11」(商品名)、膨潤力6 ml / 2 g

[0092] 成分 (E)

(E-1) ジークライト株式会社の天然ゼオライト「SGW」(商品名)、平均粒子径10 μ m

[0093] 成分 (F) : 任意成分

(F-1) 日東化成工業株式会社の塩素化ポリエチレン用安定剤「STANN JF-95B」(商品名)

[0094] 成分 (G)

(G-1) 株式会社プライムポリマーのポリエチレン「ウルトゼックス20200J」(商品名)、メルトフローレート(190℃、21.18 N) 18.5 g / 10分、密度918 kg / m³、Tm-A2 : 125℃

(G-2) 協和化学工業株式会社の無機難燃剤(水酸化マグネシウム)「キスマ5P」(商品名)

[0095] 成分 (H)

(H-1) 東ソー株式会社のエチレン・酢酸ビニル共重合体「ウルトラセン710」(商品名)、メルトフローレート(190℃、21.18 N) 18 g / 10分、酢酸ビニルに由来する構造単位の含有量28質量%

(H-2) 株式会社ホーjungの精製ベントナイト「ベンゲル」(商品名)、膨潤力35 ml / 2 g

[0096] 実施例 1

日本ロール製造株式会社の5リットルの「インテンシブミキサー」(商品名)を使用し、表1に示す配合比の配合物を溶融混練した後、ホットカット方式でペレット化し、熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。次に、得られた熱可塑性樹脂組成物のペレットを、遊星型多軸押出機を使用して160℃

に予備加熱した後、第一ロールの温度 175℃、回転数 2.6 rpm；第二ロールの温度 170℃、回転数 2.0 rpm に設定された日本ロール製造株式会社のロール直径 305 mm（12 インチ）、ロール幅 920 mm の 2 本カレンダーロール圧延製膜装置の第一ロールと第二ロールとのクリアランスに投入し、上記熱可塑性樹脂組成物の溶融フィルムを上記第一ロールに連続的に巻き付かせた。続いて、上記第一ロールに巻き付いた上記溶融フィルムの両サイドに、トリミング刃を第一ロールにまで押し当てるように入れることにより、上記第一ロール上で、上記溶融フィルムの両サイドを連続的にトリミングし、上記溶融フィルムを上記第一ロールから連続的に剥離させた後、冷却固化し、厚み 300 μm のフィルムを得た。また、両サイドのトリミングを第一ロール上では行わず、剥離後に行う製膜方法もテストしたが、特に問題なく厚み 300 μm のフィルムを得ることができた。得られたフィルムについて、上記試験（i）～（vi）を行った。結果を表 1 に示す。

[0097] 比較例 1

予備加熱温度を 90℃に変更したこと以外は、全て実施例 1 と同様にして製膜を試みた。しかし、安定して連続的に溶融フィルム化することができなかった。そのためフィルムの評価は省略した。

[0098] 実施例 2

予備加熱温度を 130℃に変更したこと以外は、全て実施例 1 と同様にして厚み 300 μm のフィルムを得た。なお、両サイドのトリミングを第一ロール上では行わず、剥離後に行う製膜方法をテストしたところ、溶融フィルムを剥がす際に溶融フィルムのサイドに生じた傷が伝播し、溶融フィルムが裂けてしまうことが時にあった。従って、予備加熱温度 130℃では、第一ロール上でのトリミングの必要なことが分かった。得られたフィルムについて、上記試験（i）～（vi）を行った。結果を表 1 に示す。

[0099] 比較例 2

予備加熱温度を 260℃に変更したこと以外は、全て実施例 1 と同様にして製膜を試みた。製膜そのものはできたが、強い塩化水素臭が発生した。こ

の現象は、熱可塑性樹脂組成物の塩素化ポリエチレン成分が熱劣化したものと推定された。そのためフィルムの評価は省略した。

[0100] 実施例 3

予備加熱温度を 180℃に変更したこと以外は、全て実施例 1 と同様にして厚み 300 μm のフィルムを得た。また、両サイドのトリミングを第一ロール上では行わず、剥離後に行う製膜方法でも問題なく厚み 300 μm のフィルムを得ることができた。得られたフィルムについて、上記試験 (i) ~ (v i) を行った。結果を表 1 に示す。

[0101] 実施例 4

第一ロール温度を 155℃、第二ロール温度を 150℃に変更したこと以外は、全て実施例 1 と同様にして厚み 300 μm のフィルムを得た。また、両サイドのトリミングを第一ロール上では行わず、剥離後に行う製膜方法でも問題なく厚み 300 μm のフィルムを得ることができた。得られたフィルムについて、上記試験 (i) ~ (v i) を行った。結果を表 1 に示す。

[0102] 実施例 5

第一ロール温度を 135℃、第二ロール温度を 130℃に変更したこと以外は、全て実施例 1 と同様にして厚み 300 μm のフィルムを得た。なお、両サイドのトリミングを第一ロール上では行わず、剥離後に行う製膜方法をテストしたところ、熔融フィルムを剥がす際に熔融フィルムのサイドに生じた傷が伝播し、熔融フィルムが裂けてしまうことが時にあり、第一ロール温度 135℃、第二ロール温度 130℃の条件では、第一ロール上でのトリミングの必要なことが分かった。得られたフィルムについて、上記試験 (i) ~ (v i) を行った。結果を表 1 に示す。

[0103]

[表1]

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
各成分の配合量(質量部)	(A1-1)	60	60	60	60	60	60	60
	(A1-2)	—	—	—	—	—	—	—
	(A1-3)	—	—	—	—	—	—	—
	(A2-1)	40	40	40	40	40	40	40
	(A2-2)	—	—	—	—	—	—	—
	(B-1)	35	35	35	35	35	35	35
	(C-1)	40	40	40	40	40	40	40
	(C'-1)	—	—	—	—	—	—	—
	(F-1)	2	2	2	2	2	2	2
	(F-2)	—	—	—	—	—	—	—
製膜条件	予備加熱温度(°C)	160	130	180	160	160	90	260
	第一ロール温度(°C)	175	175	175	155	135	175	175
	第二ロール温度(°C)	170	170	170	150	130	170	170
物理特性	初期導電性(mΩ)	77	79	77	80	80	以下省略	以下省略
	耐電解液性	○	○	○	○	○		
	体積抵抗率(Ω・cm)	0.16	0.18	0.15	0.17	0.16		
	耐折曲性	○	○	○	○	○		
	湿熱後の耐折曲性	○	○	○	○	○		
	引張伸び(%)	29	28	30	28	27		

[0104] 実施例B1～B5および比較例B1～B2

上記(G-1)100質量部と上記(G-2)250質量部からなる樹脂組成物を用い、製膜条件を以下の表2に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様に製膜を試みた。

実施例B1、B3、B4では、ロール上でトリミングする方法でも、両サイドのトリミングを第一ロール上では行わず、剥離後に行う製膜方法でも、安定的にフィルムを得ることができた。

実施例B2と実施例B5は、ロール上でトリミングする方法では、安定的にフィルムを得ることができた。しかし、両サイドのトリミングを第一ロール上では行わず、剥離後に行う製膜方法では、溶融フィルムを剥がす際に溶融フィルムのサイドに生じた傷が伝播し、溶融フィルムが裂けてしまうことが時に起こった。安定的にフィルムを得るためには、ロール上でのトリミングが必要と考察される。

比較例B1は、予備加熱温度が低過ぎるために安定的にフィルムを得るこ

とができなかった。

比較例 B 2 は、予備加熱温度が高過ぎるためにロール剥離性が低下し、安定的にフィルムを得ることができなかった。

[0105] [表2]

表2

		実施例B1	実施例B2	実施例B3	実施例B4	実施例B5	比較例B1	比較例B2
各成分量	(G-1) (質量部)	100	100	100	100	100	100	100
	(G-2) (質量部)	250	250	250	250	250	250	250
製膜条件	予備加熱温度(°C)	160	130	180	160	160	90	260
	第一ロール温度(°C)	175	175	175	155	135	175	175
	第二ロール温度(°C)	170	170	170	150	130	170	170

[0106] 実施例 C 1 ～ C 5 および比較例 C 1 ～ C 2

上記 (H-1) 100 質量部と上記 (H-2) 250 質量部からなる樹脂組成物を用い、製膜条件を以下の表 3 に示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様に製膜を試みた。

実施例 C 1、C 3、C 4 では、ロール上でトリミングする方法でも、両サイドのトリミングを第一ロール上では行わず、剥離後に行う製膜方法でも、安定的にフィルムを得ることができた。

実施例 C 2 と実施例 C 5 は、ロール上でトリミングする方法では、安定的にフィルムを得ることができた。しかし、両サイドのトリミングを第一ロール上では行わず、剥離後に行う製膜方法では、熔融フィルムを剥がす際に熔融フィルムのサイドに生じた傷が伝播し、熔融フィルムが裂けてしまうことが時に起こった。安定的にフィルムを得るためには、ロール上でのトリミングが必要と考察される。

比較例 C 1 は、予備加熱温度が低過ぎるために安定的にフィルムを得ることができなかった。

比較例 C 2 は、予備加熱温度が高過ぎるためにロール剥離性が低下し、安定的にフィルムを得ることができなかった。

[0107]

[表3]

表3

		実施例C1	実施例C2	実施例C3	実施例C4	実施例C5	比較例C1	比較例C2
組成成分名	(H-1) (質量部)	100	100	100	100	100	100	100
	(H-2) (質量部)	250	250	250	250	250	250	250
条件	予備加熱温度(°C)	160	130	180	160	160	90	260
	第一ロール温度(°C)	175	175	175	155	135	175	175
	第二ロール温度(°C)	170	170	170	150	130	170	170

[0108] 実施例 6 ～ 2 6

表 4 ～ 6 の何れか 1 に示すように熱可塑性樹脂組成物の配合を変更したこと以外は、全て実施例 1 と同様にして厚み 3 0 0 μ m のフィルムを得た。また何れも、両サイドのトリミングを第一ロール上では行わず、剥離後に行う製膜方法でも問題なく厚み 3 0 0 μ m のフィルムを得ることができた。得られたフィルムについて、上記試験 (i) ～ (v i) を行った。結果を表 4 ～ 6 の何れか 1 つに示す。

[0109] 参考例 1

表 5 に示すように熱可塑性樹脂組成物の配合を変更したこと以外は、全て実施例 1 と同様にして製膜を試みた。しかし、安定して連続的に溶融フィルム化することができなかった。そのためフィルムの評価は省略した。

[0110]

[表4]

表4

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
各成分の配合量(質量部)	(A1-1)	60	60	—	30	80	60	—
	(A1-2)	—	—	60	—	—	—	—
	(A1-3)	—	—	—	—	—	—	60
	(A2-1)	40	—	40	70	20	40	40
	(A2-2)	—	40	—	—	—	—	—
	(B-1)	45	35	35	35	35	25	35
	(C-1)	20	40	40	40	40	60	40
	(C'-1)	—	—	—	—	—	—	—
	(F-1)	2	2	2	2	2	2	2
製膜条件	予備加熱温度(°C)	160	160	160	160	160	160	160
	第一ロール温度(°C)	175	175	175	175	175	175	175
	第二ロール温度(°C)	170	170	170	170	170	170	170
評価結果	初期導電性(mΩ)	73	97	7300	85	74	80	750
	耐電解液性	◎	○	△	△	△	△	◎
	体積抵抗率(Ω・cm)	0.14	0.26	0.78	0.28	0.19	0.20	0.51
	耐折曲性	○	○	○	○	○	○	○
	湿熱処理後の耐折曲性	○	○	○	○	○	○	○
	引張伸び(%)	28	36	77	81	98	29	85

[0111] [表5]

表5

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	参考例1
各成分の配合量(質量部)	(A1-1)	20	90	60	60	60	60	60
	(A1-2)	—	—	—	—	—	—	—
	(A1-3)	—	—	—	—	—	—	—
	(A2-1)	80	10	40	40	40	40	40
	(A2-2)	—	—	—	—	—	—	—
	(B-1)	35	35	35	65	120	—	35
	(C-1)	40	40	—	—	—	100	—
	(C'-1)	—	—	—	—	—	—	40
	(F-1)	2	2	2	2	2	2	2
製膜条件	予備加熱温度(°C)	160	160	160	160	160	160	160
	第一ロール温度(°C)	175	175	175	175	175	175	175
	第二ロール温度(°C)	170	170	170	170	170	170	170
評価結果	初期導電性(mΩ)	88	76	140	79	73	8300	製膜不可
	耐電解液性	△	×	△	△	△	×	
	体積抵抗率(Ω・cm)	0.24	0.17	0.44	0.12	0.11	82400	
	耐折曲性	○	○	○	△	×	×	
	湿熱処理後の耐折曲性	△	○	○	△	×	×	
	引張伸び(%)	61	120	23	21	11	3	

[0112]

[表6]

表6

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26
各成分の配合量(質量部)	(A3-1)	100	—	—	—	—	—	100
	(A3-2)	—	100	—	—	—	—	—
	(A3-3)	—	—	100	—	—	—	—
	(A3'-1)	—	—	—	100	—	—	—
	(A3'-2)	—	—	—	—	100	—	—
	(A3'-3)	—	—	—	—	—	100	—
	(A3'-4)	—	—	—	—	—	100	—
	(B-1)	25	25	25	25	25	25	25
	(C-1)	40	40	40	40	40	40	—
	(C-2)	—	—	—	—	—	—	40
製膜条件	予備加熱温度(°C)	160	160	160	160	160	160	160
	第一ロール温度(°C)	175	175	175	175	175	175	175
	第二ロール温度(°C)	170	170	170	170	170	170	170
評価結果	初期導電性(mΩ)	260	250	270	250	260	250	310
	耐電解液性	○	○	○	×	○	×	△
	体積抵抗率(Ω・cm)	0.78	0.97	0.91	0.42	0.61	0.44	1.1
	耐折曲性	◎	◎	◎	△	×	×	△
	湿熱処理後の耐折曲性	◎	○	◎	△	×	×	△
	引張伸び(%)	110	88	82	210	35	105	150

[0113] 配合成分および割合、並びに製膜条件を適宜選択することによって、高い導電性を有し、かつ引張伸び、耐折曲性、及び柔軟性に優れた導電性フィルムを得ることができた。一方、比較例1は、予備加熱温度が低過ぎるために導電性フィルムを得ることができなかった。比較例2は、予備加熱温度が高過ぎるために熱可塑性樹脂組成物の塩素化ポリエチレン成分が熱劣化してしまった。参考例1は、ケッチェンブラックのみを導電性カーボンとして用いたため導電性フィルムを得ることができなかった。

[0114] 実施例27～31

表7に示すように熱可塑性樹脂組成物の配合を変更したこと以外は、全て実施例1と同様にして厚み300μmのフィルムを得た。また何れも、両サイドのトリミングを第一ロール上では行わず、剥離後に行う製膜方法でも問題なく厚み300μmのフィルムを得ることができた。得られたフィルムについて、上記試験(i v)、(v i)、(v i i)又は(i v)、(v i)、(v i i i)を行った。結果を表7に示す。

[0115]

[表7]

表7

		実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31
各成分の配合量(質量部)	(A4-1)	100	100	100	100	100
	(D-1)	250	—	—	—	—
	(D-2)	—	250	—	—	—
	(D-3)	—	—	250	—	—
	(D-4)	—	—	—	250	—
	(E-1)	—	—	—	—	250
製膜条件	予備加熱温度(°C)	160	160	160	160	160
	第一ロール温度(°C)	175	175	175	175	175
	第二ロール温度(°C)	170	170	170	170	170
評価結果	耐折曲性	◎	◎	◎	◎	◎
	引張伸び (%)	32	30	30	30	30
	吸水機能 (g/m ²)	61	64	40	45	—
	消臭機能	—	—	—	—	○

[0116] 適量のベントナイトを用いることによって、高い吸水機能を有するフィルムを得ることができた。また、適量のゼオライトを用いることによって、高い消臭機能を有するフィルムを得ることができた。

なお、ゼオライトによる消臭機能は、陰荷電によるため、陰荷電部位を含む銀ゼオライトまたは銅ゼオライトを用いた場合でも、同様の効果を得ることができる。

産業上の利用可能性

[0117] 本発明の製造方法により得られたフィルムは、電解液循環型二次電池、例えば、レドックスフロー電池、亜鉛・塩素電池、及び亜鉛・臭素電池等の電極又はその被覆保護のために好適に用いられる。

符号の説明

- [0118] 1 : DSCのセカンド融解曲線での最も高い温度側のピークトップ融点
 2 : DSCのセカンド融解曲線での温度110℃以下の融解エンタルピーの積算
 3 : DSCのセカンド融解曲線での温度110℃の境界線
 4 : 電極

5 : 電極

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの製膜方法であって、
- (1) 熱可塑性樹脂組成物を、100～250℃に予備加熱する工程；
 - (2) カレンダーロール圧延製膜装置の第一ロール及び第二ロールを予熱する工程；
 - (3) 上記工程(1)において予備加熱された上記熱可塑性樹脂組成物を、上記工程(2)において予熱された第一ロールと第二ロールとのクリアランスに投入し、上記熱可塑性樹脂組成物の熔融フィルムを上記第一ロールに連続的に巻き付かせる工程を含む方法。
- [請求項2] 上記第一ロールの回転速度が、上記第二ロールの回転速度よりも速いことを特徴とする請求項1に記載の方法。
- [請求項3] (4) 上記第一ロール上で、上記熔融フィルムの両サイドを連続的にトリミングした後、上記熔融フィルムを上記第一ロールから連続的に剥離させる工程を更に含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項4] 上記熱可塑性樹脂組成物が、
- (A) 熱可塑性樹脂100質量部；
 - (B) カーボンナノチューブ1～60質量部；並びに
 - (C) アセチレンブラック及びグラファイトからなる群から選択される少なくとも1種1～100質量部
- を含むことを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の方法。
- [請求項5] 上記(A)熱可塑性樹脂が、
- (A1) 塩素含有量20～45質量％の塩素化ポリエチレン30～80質量％と、
 - (A2) 上記(A1)とは異なるポリエチレン70～20質量％とからなり、

ここで（A 1）と（A 2）との和は100質量%であるところの樹脂混合物であることを特徴とする請求項4に記載の方法。

[請求項6] 上記成分（A 2）のDSC融解曲線における最も高い温度側のピークトップ融点が、110℃以下であることを特徴とする請求項5に記載の方法。

[請求項7] 上記成分（A 1）が非結晶性であることを特徴とする請求項5又は6に記載の方法。

[請求項8] 上記（A）熱可塑性樹脂が、（A 3）下記特性（p）及び（q）を満たすポリエチレンであることを特徴とする請求項4に記載の方法：

（p）DSC融解曲線における最も高い温度側のピークトップ融点が、120℃以上であること；及び

（q）DSC融解曲線における全融解エンタルピーに対する温度110℃以下の融解エンタルピーの割合が50～80%であること。

[請求項9] 上記熱可塑性樹脂組成物が、

（A）熱可塑性樹脂100質量部；及び

（D）ベントナイト100～400質量部

を含むことを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の方法。

[請求項10] 上記熱可塑性樹脂組成物が、

（A）熱可塑性樹脂100質量部；並びに

（E）ゼオライト、銀ゼオライト、及び銅ゼオライトからなる群から選択される少なくとも1種20～300質量部

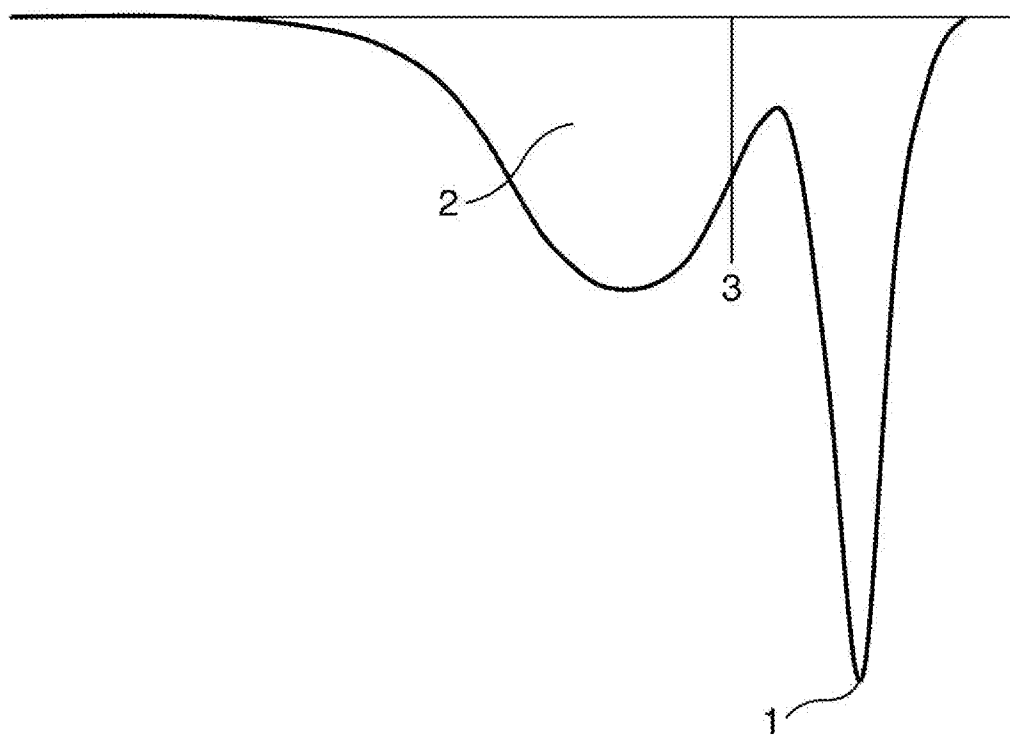
を含むことを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の方法。

[請求項11] 請求項4～8の何れか1項に記載の方法により生産されたフィルム。

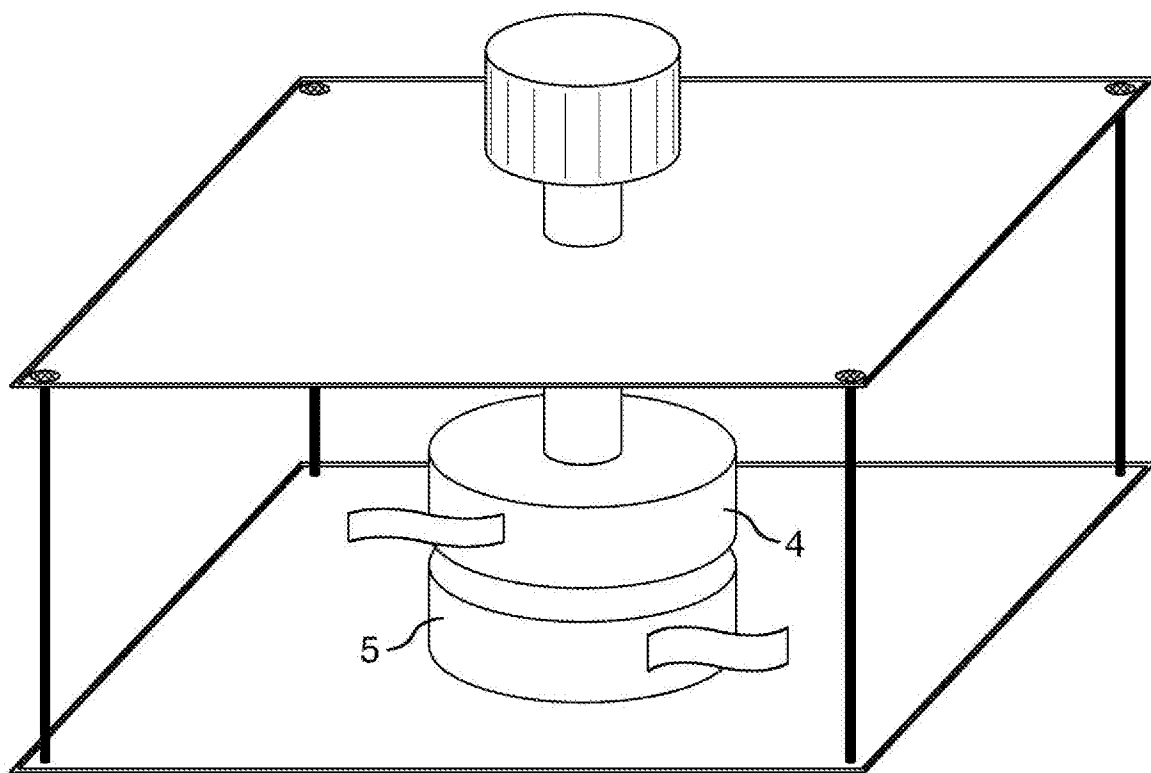
[請求項12] 請求項9又は10に記載の方法により生産されたフィルム。

[請求項13] 請求項11に記載のフィルムを含む電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/075795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C43/52(2006.01)i, B29C43/24(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i,
C08L23/06(2006.01)i, C08L23/28(2006.01)i,
C08L101/00(2006.01)i,
H01B1/24(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M8/18(2006.01)i,

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C43/52, B29C43/24, C08K3/04, C08K3/34, C08L23/06, C08L23/28,
C08L101/00, H01B1/24, H01M4/88, H01M8/18, H01M12/08

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 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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.
X	JP 2013-216786 A (Riken Technos Corp.), 24 October 2013 (24.10.2013), paragraphs [0003], [0013], [0015] to [0016], [0042] & US 2015/0076419 A1 paragraphs [0004], [0017], [0022] to [0023], [0049] & WO 2013/153969 A1 & EP 2837661 A1 & CN 104245852 A & KR 10-2015-0008057 A	1, 4-6, 8, 11-13 <u>2-3, 7, 9-10</u>
Y	JP 09-262855 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 07 October 1997 (07.10.1997), paragraphs [0019] to [0033] (Family: none)	2

☒ 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
04 November 2015 (04.11.15)

Date of mailing of the international search report
17 November 2015 (17.11.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/075795

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-182763 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 03 July 2003 (03.07.2003), paragraph [0007] (Family: none)	3
Y	JP 2012-221775 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 12 November 2012 (12.11.2012), paragraph [0056] (Family: none)	7
Y	JP 10-067866 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 10 March 1998 (10.03.1998), claim 1; paragraph [0015] (Family: none)	9
Y	JP 2008-062497 A (Toray Pef Products, Inc.), 21 March 2008 (21.03.2008), paragraphs [0008], [0021] (Family: none)	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/075795

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H01M12/08(2006.01)i

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C43/52(2006.01)i, B29C43/24(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i,
C08L23/06(2006.01)i, C08L23/28(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H01B1/24(2006.01)i,
H01M4/88(2006.01)i, H01M8/18(2006.01)i, H01M12/08(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. B29C43/52, B29C43/24, C08K3/04, C08K3/34, C08L23/06, C08L23/28, C08L101/00, H01B1/24, H01M4/88,
H01M8/18, H01M12/08

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 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 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 請求項の番号
X	JP 2013-216786 A（リケンテクノス株式会社）2013. 10. 24, [0003], [0013], [0015] - [0016], [0042] & US 2015/0076419 A1 [0004], [0017], [0022] - [0023], [0049]	1, 4-6, 8, 11-13
<u>Y</u>	& WO 2013/153969 A1 & EP 2837661 A1 & CN 104245852 A & KR 10-2015-0008057 A	<u>2-3, 7, 9-10</u>
Y	JP 09-262855 A（石川島播磨重工業株式会社）1997. 10. 07, [0019] - [0033]（ファミリーなし）	2

☒ 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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 1 . 2 0 1 5

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）

長谷部 智寿

4 R

3 3 3 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
Y	JP 2003-182763 A (株式会社日本製鋼所) 2003. 07. 03, [0007] (ファミリーなし)	3
Y	JP 2012-221775 A (住友電気工業株式会社) 2012. 11. 12, [0056] (ファミリーなし)	7
Y	JP 10-067866 A (信越化学工業株式会社) 1998. 03. 10, 請求項 1, [0015] (ファミリーなし)	9
Y	JP 2008-062497 A (東レペフ加工品株式会社) 2008. 03. 21, [0008], [0021] (ファミリーなし)	10