

(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2016-196637

(P2016-196637A)

(43) 公開日 平成28年11月24日(2016.11.24)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
CO8J	9/00	(2006.01)	CO8J	9/00	CESA
HO1G	11/52	(2013.01)	HO1G	11/52	4FO74
					5EO78

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2016-81076 (P2016-81076)	(71) 出願人	504422379
(22) 出願日	平成28年4月14日 (2016.4.14)		トレオファン・ジャーマニー・ゲーエムベ
(62) 分割の表示	特願2013-506530 (P2013-506530)		ーハー・ウント・コンパニー・カーゲー
	の分割		ドイツ国66539 ノインキルヒェン,
原出願日	平成23年4月20日 (2011.4.20)		ベルクシュトラーセ
(31) 優先権主張番号	102010018374.1	(74) 代理人	100108855
(32) 優先日	平成22年4月26日 (2010.4.26)		弁理士 蔵田 昌俊
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100103034
			弁理士 野河 信久
		(74) 代理人	100153051
			弁理士 河野 直樹
		(74) 代理人	100179062
			弁理士 井上 正

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高多孔質セパレータフォイル

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 $<250s$ のガーレー値を有する二軸配向の単層または多層の多孔質フォイル及び横延伸が遅い横延伸速度で行われる前記フォイルの製造方法の提供。

【解決手段】二軸配向の、単層又は多層の多孔質フォイルであって、その多孔性がフォイルの延伸の際に、 β 結晶性ポリプロピレンの変態によって生成され、フォイルを縦方向に、次いで横方向に延伸し、縦延伸の際に、 $B0$ を縦延伸の前のフォイルの幅、 $B1$ を縦延伸の後のフォイルの幅として、ネックイン [%] = $[(B0 - B1) / B0] \times 100$ [%] で表されるネックインが10%以下であり、横延伸の際に40%/sec以下の延伸速度で延伸され、前記フォイルは、少なくとも1つの多孔質層を含み、この層は少なくとも1つのプロピレンポリマーと β 核生成剤とを含み、 $250s$ 未満のガーレー値を有するフォイル。好ましくは前記フォイルのガーレー値は10～200ガーレーであるフォイル。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二軸配向の、単層または多層の多孔質フォイルであって、その多孔性がフォイルの延伸の際に、 β 結晶性ポリプロピレンの変態によって生成され、

フォイルを縦方向に、次いで横方向に延伸し、縦延伸の際に、 B_0 を縦延伸の前のフォイルの幅、 B_1 を縦延伸の後のフォイルの幅として、

$$\text{ネックイン} [\%] = [(B_0 - B_1) / B_0] \times 100 [\%]$$

で表されるネックインが10%以下であり、横延伸の際に40%/sec以下の延伸速度で延伸され、

前記フォイルは、少なくとも1つの多孔質層を含み、この層は少なくとも1つのプロピレンポリマーと β 核生成剤とを含み、前記フォイルは250s未満のガーレー値を有することを特徴とするフォイル。

10

【請求項 2】

前記フォイルのガーレー値は10ないし200ガーレーであることを特徴とする請求項1に記載のフォイル。

【請求項 3】

前記プロピレンポリマーはプロピレン・ホモポリマーおよび／またはプロピレン・エチレン・ブロックコポリマーであることを特徴とする請求項1または2に記載のフォイル。

【請求項 4】

前記核生成剤はピメリン酸および／またはスベリン酸のカルシウム塩またはナノスケールの酸化鉄であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のフォイル。

20

【請求項 5】

前記フォイルはプロピレン・ホモポリマーおよびプロピレン・エチレン・ブロックコポリマーを含むことを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のフォイル。

【請求項 6】

前記フォイルは50ないし85重量%のプロピレン・ホモポリマー、15ないし50重量%のプロピレン・エチレン・ブロックコポリマーおよび50ないし10,000ppmの β 核生成剤を含むことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のフォイル。

【請求項 7】

前記フォイルの密度が0.1ないし0.5g/cm³の範囲であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載のフォイル。

30

【請求項 8】

前記フォイルは10ないし100 μ mの厚さを有することを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載のフォイル。

【請求項 9】

250s未満のガーレー値を有する、単層または多層の多孔質ポリプロピレンフォイルの製造方法であって、プロピレンポリマーと β 核生成剤が押出し機で溶融されて平形ダイスにより引取りロール上に押し出され、その上で溶融物フィルムが冷却および固化され、 β 微結晶を形成し、続いてこのフォイルが縦方向に、次いで横方向に延伸され、

40

縦延伸の際に、 B_0 を縦延伸の前のフォイルの幅、 B_1 を縦延伸の後のフォイルの幅として、

$$\text{ネックイン} [\%] = [(B_0 - B_1) / B_0] \times 100 [\%]$$

で表されるネックインが10%以下であり、横延伸の際に40%/sec以下の延伸速度で延伸されることを特徴とする方法。

【請求項 10】

250s未満のガーレー値を有する、単層または多層の多孔質ポリプロピレンフォイルの製造方法であって、第1の縦延伸工程でプロピレンポリマーと β 核生成剤が押出し機で溶融されて平形ダイスにより引取りロール上に押し出され、その上で溶融物フィルムが冷却および固化され、 β 微結晶を形成し、続いてこのフォイルが縦方向に延伸され、冷却さ

50

れて巻き取られ、第2の横延伸工程で、この縦延伸されて巻き取られたフォイルが巻き戻され、横延伸温度に加熱されて横方向に延伸され、

縦延伸の際に、 B_0 を縦延伸の前のフォイルの幅、 B_1 を縦延伸の後のフォイルの幅として、

$$\text{ネックイン} [\%] = [(B_0 - B_1) / B_0] \times 100 [\%]$$

で表されるネックインが10%以下であり、横延伸の際に40%/sec以下の延伸速度で延伸され、縦延伸工程の工程速度が横延伸工程の工程速度より大きいまたは小さいことを特徴とする方法。

【請求項11】

縦延伸の際に延伸ギャップが100mm以下の長さを有することを特徴とする請求項1、9または10に記載の方法。

10

【請求項12】

請求項1ないし8のいずれか1項に記載のフォイルの二重層コンデンサのセパレータとしての使用。

【請求項13】

請求項9ないし11のいずれか1項に記載の方法により製造されたフォイルの二重層コンデンサのセパレータとしての使用。

【請求項14】

請求項1ないし8のいずれか1項に記載のフォイルを含む二重層コンデンサ。

【請求項15】

請求項9ないし11のいずれか1項に記載の方法により製造されたフォイルを含む二重層コンデンサ。

20

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

本発明は多孔質フォイルおよびセパレータとしての使用並びにフォイルの製造方法に関する。

【0002】

近代的器機は、空間的に独立した利用を可能にするエネルギー源、例えば電池または蓄電池を必要とする。電池は廃棄物処理をしなければならないという欠点がある。それ故電流供給網に接続した充電器によって繰り返し充電することができる蓄電池（二次電池）の使用が増えている。ニッケルカドミウム蓄電池（NiCd蓄電池）は例えば適宜に使用すれば約1000充電サイクルの寿命に到達することができる。

30

【0003】

電池および蓄電池は必ず、電解質に浸漬する2個の電極と、陽極および陰極を隔離するセパレータからなる。使用される電極材料、電解質および使用されるセパレータによって様々な電池タイプが区別される。電池セパレータは電池の陽極と陰極または蓄電池の正極と負極を空間的に隔離する役割を有する。セパレータは内部短絡を回避するために、2つの電極を電氣的に互いに絶縁する障壁でなければならない。しかし同時にセパレータはセル内で電気化学的反応が進行しうるように、イオンに対して透気度がなければならない。

40

【0004】

また電気化学的二重層コンデンサ（DLC）は、在来の電池または蓄電池とコンデンサの間の空隙を埋める補足的エネルギー源としてますます重要性を増している。二重層コンデンサは急速に高い電力を受領して、短時間の間供給するから、既存のエネルギー源を支援し、または既存の発電機を補充し、または非常用器機が時間的に遅れて始動されるまで、短時間の停電を橋渡しすることができる。

【0005】

DLCの構造と製造はリチウムイオン電池のそれと比較することができる。電気化学的二重層コンデンサはおおむね2個の電極からなり、これらの電極は電解液に浸漬され、セパレータによって隔離されている。このセパレータは多孔質に形成され、電荷質を吸収し

50

なければならない。セパレータは同時に電解質に対して、特に電解質に溶解した導電塩の解離によって形成されるイオンに対して透気度がなければならない。従ってセパレータとして例えば紙からなる多孔質材料が選ばれる。しかし他の材料、例えばプラスチックフィルム、プラスチックまたはガラス繊維の不織布または織物からなるセパレータも可能である。

【0006】

通常、容量を高めるために複数の電極層とセパレータ層が、例えば平面的な堆積として、または一層簡単にかつ場所をとらないように巻き物の形で、交互に重ねて堆積される。2つの電極の間のギャップの大きさはセパレータの厚さと、場合によっては事情により存在する詰め物によって決まる。電解質／セパレータの組合せが内部抵抗になるべく寄与しないように、セパレータは薄く、はなはだ多孔質でなければならない。有孔率は電気抵抗に近似的に自乗で寄与するからである。またセパレータは与えられた電解質中で十分な安定性を示さなければならない。グラスファイバー不織布または紙は特に高い有孔率に関して要求を満足する。

10

【0007】

内部抵抗の改善のためにセパレータの厚さを減少し、またはその有孔率を高めることができる。状況によっては有孔率の増加がセパレータ厚さの減少より効果的である。ところが高い有孔率と小さな厚さによるこの最適化は、セパレータの機械的安定性によって制限される。電極表面が粗く、粒起状または繊維状の場合は、セパレータがやぶれやすいからである。例えば一軸延伸フィルムで、特に機械的安定性が1つの方向でだけ最適化されているセパレータは、縦方向にあまりに高い裂け傾向を示す。二軸配向フィルムでも、有孔率を高めるために、すでに縦延伸の際に高い配向度がフィルムに加えられることが多い。例えば米国特許US7, 235, 203の記述するところによれば、縦延伸の後の β 微結晶の高い配向度は高い多孔性の形成に有利に寄与する。ところがそれによってこの多孔質フィルムは横方向に十分な安定性がない。

20

【0008】

そこで高い有孔率と小さな厚さを有するフィルムの機械的安定性、特にその縦方向の裂け傾向を改善することが必要である。

【0009】

高い有孔率を有するポリオレフィンフィルムを製造することができる種々の方法、即ち充填物法、低温延伸、押出し法および β 微結晶法が知られている。これらの方法は基本的には、細孔を生成する様々なメカニズムによって区別される。

30

【0010】

例えば非常に高い量の充填物を添加することによって、多孔質フィルムを製造することができる。延伸の際に充填物とポリマー基質の不相容性によって細孔が発生する。ところが高い有孔率を得るために必要な、40重量%に及ぶ大きな充填物量は、大きな延伸にかかわらず機械的強度を阻害するから、この製品を二重層コンデンサでセパレータとして使用することができない。

【0011】

いわゆる抽出法では、原則として適当な溶剤によりポリマー基質から1つの成分を溶かし出すことによって、細孔が作られる。この場合は添加物の種類と適当な溶剤によって区別される様々な変法が開発されている。有機および無機のいずれの添加物も抽出することができる。この抽出はフィルムの製造の際の最後の工程段階として行い、または後続の延伸と組み合わせることができる。

40

【0012】

古いが効果的な方法は、ごく低い温度でのポリマー基質の延伸に基づくものである（低温延伸）。このためにフィルムをまず押し出し、続いて結晶分を増加するために数時間熱処理する。次の工程段階で、小さな微小割れの形の多数の欠陥を作るために、ごく低い温度で縦方向に低温延伸を行う。欠陥を有するこの予備延伸フィルムは続いて高い温度で高い倍率で延伸され、欠陥は拡大されて細孔となる。細孔は網状構造を形成する。このフォ

50

イルは高い有孔率と、延伸方向、一般に縦方向に良好な機械的強度とを兼備する。ところがその場合横方向の機械的強度は不十分であり、このため破断強度が不良であり、縦方向に高い裂け傾向が生じる。全体としてこの方法は費用がかさむ。

【0013】

多孔質フォイルの製造のためのもう一つの周知の方法は、ポリプロピレンへの β 核生成剤の添加に基づくものである。 β 核生成剤によってポリプロピレンは溶融物の冷却とともにいわゆる β 微結晶を高い濃度で形成する。続く縦延伸の際に、ポリプロピレンの β 相の α 変態への変態が起こる。これらの異なる結晶形態は密度が相違するから、この場合もまず多数の微視的な欠陥が生じ、それが延伸によって裂開されて細孔となる。この方法により製造されたフォイルは、良好な有孔率と縦および横方向に良好な機械的強度並びに非常に良好な経済性を有する。このフォイルを以下で β 多孔質フォイルと呼ぶ。ところがこの方法では、ごく低いガーレー値を有する高多孔質フォイルは作れない。多孔性の改善のために、横延伸の前に縦方向に高い配向を加えることができる。ところがそれによって同時に縦方向の裂け傾向が増加するから、高い要求を満たすには、機械的性質が依然としてあまり十分でない。

【0014】

例えば米国特許US 7, 235, 203は、500 s / 100 ml以下の高い有孔率を有し、縦方向に高い配向を加えることによってその多孔性が改善されるフォイルを記述する。この学説によれば、延伸（縦方向）の際に25ないし50%以上の非常に高いネックインを生ぜしめることによって、縦方向の配向度が高められる。代案として、針状結晶が β 核生成剤として使用される第二の方法が記述される。この針状結晶によって、溶融物を冷却して粗フォイルとするときにすでに縦方向に優先方位を有する β 微結晶が形成される。この縦に配向された結晶は高い配向度に寄与するから、縦延伸の後に縦方向に特に高い配向が存在する。ネックインによりまたは針状結晶の使用により、もしくは両処置により、非常に高い縦配向を有する縦延伸フォイルが得られるように、これらの2つの方法を組み合わせることもできる。この高い縦配向を加えたフォイルを続いて横延伸した後、非常に高い有孔率が得られる。高い縦配向度は最後の横延伸にかかわらず、縦方向に強い裂け傾向をもたらす。裂け傾向は横延伸の際、およびセパレータへの所定の加工の際に、フォイルの使用信頼性を阻害する。

【0015】

そこで本発明の課題は、高い有孔率と透気度を有し、その機械的強度に関し、特に縦方向の裂け傾向に関して改善され、従って小さな厚さで種々の用途でセパレータとして使用することができる多孔質フォイルを提供することであった。

【0016】

本発明の根底にある課題は、二軸配向の、単層または多層の多孔質フォイルであって、その多孔性がフォイルの延伸の際に β 結晶性ポリプロピレンの変態によって生成され、少なくとも1つの多孔質層を含み、この層は少なくとも1つのプロピレンポリマーと β 核生成剤とを含み、前記フォイルは<250 sのガーレー値を有するフォイルによって解決される。

【0017】

意外なことに、非常に高い有孔率と<250 sの透気度を有し、同時に著しく低い裂け傾向を特徴とし、従ってDLC（二重層コンデンサ）でセパレータとしての使用にも特に適している、ポリプロピレンおよび β 核生成剤からなる多孔質フォイルを提供することが可能である。本発明に基づくフォイルのガーレー値は一般に<200 s、とりわけ50ないし180 s、特に80ないし150 sの範囲である。

【0018】

縦延伸の後に縦方向に中度の配向度を有するフォイルを、高い有孔率と非常に高い透気度が得られ、縦方向の裂け傾向が解消されるように横方向に配向することが可能であることが、本発明の枠内で明らかになった。その場合、この横延伸をとりわけ40%/s以下の非常に遅い延伸速度で行うことが発明の核心をなす。

【0019】

また本発明の根底にある課題は、単層または多層の多孔質ポリプロピレンフォイルの製造方法であって、プロピレンポリマーと β 核生成剤が押出し機で溶融されて平形ダイスにより引取りロール上に押し出され、その上で溶融物フィルムが冷却および固化され、 β 微結晶を形成し、続いてこのフォイルが縦方向に、次いで横方向に延伸され、横延伸の際に40%/sec以下の遅い延伸速度で延伸される方法によって解決される。

【0020】

さらに本発明の根底にある課題は、単層または多層の多孔質ポリプロピレンフォイルの製造方法であって、第1の縦延伸工程でプロピレンポリマーと β 核生成剤が押出し機で溶融されて平形ダイスにより引取りロール上に押し出され、その上で溶融物フィルムが冷却および固化され、 β 微結晶を形成し、続いてこのフォイルが縦方向に延伸され、冷却されて巻き取られ、第2の横延伸工程で、この縦延伸されて巻き取られたフォイルが巻き戻され、横延伸温度に加熱されて横方向に延伸され、縦延伸工程の工程速度が横延伸工程の工程速度より大きいまたは小さい方法によって解決される。

【0021】

従属請求項は本発明に基づくフォイルまたは本発明に基づく方法の好ましい実施形態を示す。

【0022】

本発明に基づくフォイルはプロピレンポリマー、とりわけプロピレン・ホモポリマーおよび/またはプロピレン・ブロックコポリマーで構成され、かつ β 核生成剤を含む少なくとも1つの多孔質層からなる。多孔性およびその他の重要な性質に不利な影響を及ぼさない限り、場合によってはさらに別の少量のポリオレフィンを含むことができる。また微孔性層は場合によってはさらにそれぞれ有効量の慣用の添加剤、例えば安定剤および/または中和剤を含む。

【0023】

適当なプロピレン・ホモポリマーは98ないし100重量%、とりわけ99ないし100重量%のプロピレン単位を含み、150℃以上、とりわけ155ないし170℃の融点(DSC-示差走査熱量計)並びに230℃および2.16kgの力で0.5ないし10g/10min、とりわけ2ないし8g/10minのメルトフローインデックス(DIN 53735)を有する。n-ヘプタン可溶分15重量%以下、とりわけ1ないし10重量%のアイソタクチック・プロピレンホモポリマーは好適な成膜用プロピレン・ホモポリマーである。少なくとも96%、とりわけ97-99%(^{13}C -NMR; トライアド法)の高い連鎖アイソタクチシチーを有するアイソタクチック・プロピレンホモポリマーを使用することも好ましい。この原料はHIP P(高アイソタクチック・ポリプロピレン)またはHCPP(高結晶性ポリプロピレン)として先行技術で周知であり、ポリマー連鎖の高い立体規則性、高い結晶性および高い融点(同じく使用可能な ^{13}C -NMRアイソタクチシチー90ないし<96%のプロピレンポリマーと比較して)が特徴である。

【0024】

プロピレン・ブロックコポリマーは140℃以上170℃以下、とりわけ145ないし165℃、特に150ないし160℃の融点と、120℃以上、とりわけ125-140℃の範囲で始まる融解域を有する。コモノマー、とりわけエチレンの含量は例えば1ないし20重量%、とりわけ1ないし10重量%である。プロピレン・ブロックコポリマーのメルトフローインデックスは1ないし20g/10min、とりわけ1ないし10g/10minである。

【0025】

性質、特に多孔性および機械的強度に否定的影響がない限り、場合によって多孔質層はさらに他のポリオレフィンを含むことができる。他のポリオレフィンは例えばエチレン含量20重量%以下のエチレンとプロピレンの統計コポリマー、オレフィン含量20重量%以下のプロピレンと C_4 - C_8 -オレフィンの統計コポリマー、エチレン含量10重量%以下、ブチレン含量15重量%以下のプロピレン、エチレンおよびブチレンのターポリマ

一もしくはポリエチレン、例えばLDPE、VLDPEおよびLLDPEである。

【0026】

好ましい実施形態では多孔質層はプロピレン・ホモポリマーおよび／またはプロピレン・ブロックコポリマーとβ核生成剤並びに場合によっては安定剤および中和剤だけで構成される。

【0027】

多孔質層のためのβ核生成剤としては、原則としてポリプロピレン溶融物の冷却の際にポリプロピレンのβ微結晶の形成を促進するすべての周知の添加物が適している。この種のβ核生成剤およびポリプロピレン基質でのその機能は先行技術で周知であり、以下で詳しく説明する。

【0028】

ポリプロピレンについては様々な結晶相が知られている。溶融物の冷却の際に通常主としてα結晶性PPが形成される。その融点は155-170℃、とりわけ158-162℃の範囲である。所定の温度管理によって、溶融物の冷却の際に僅かな割合のβ結晶相が生成される。これは145-152℃、とりわけ148-150℃の単斜α変態に比して著しく低い融点を有する。ポリプロピレンの冷却の際に高い割合のβ変態をもたらす添加剤、例えばγキナクリドン、ジヒドロキナクリジンまたはフタル酸のカルシウム塩が先行技術で周知である。

【0029】

本発明の目的のために、プロピレン・ホモポリマー溶融物の冷却の際に40-95%、とりわけ50-85% (DSC) のβ分を生成するとりわけ高活性のβ核生成剤が使用される。β分は冷却されたプロピレン・ホモポリマー溶融物のDSCにより決定される。例えば炭酸カルシウムと有機ジカルボン酸からなる二成分β核生成剤が好ましい。この核生成剤はドイツ特許DE 3 610 644に記載されており、ここに参照により明示的に含まれる。ドイツ特許DE 4 420 989に記載されているように、ジカルボン酸のカルシウム塩、例えばピメリン酸カルシウムまたはスベリン酸カルシウムが特に好ましく、これもまた参照により明示的に含まれる。欧州特許EP 0 557 721に記載されたジカルボキシアミド、特にN, N-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキシアミドも適当なβ核生成剤である。

【0030】

縦方向の配向をさらに増加しないように、針状結晶を形成する核生成剤は使用しないことが好ましい。

【0031】

β核生成剤に加えて、未延伸溶融物フィルムの冷却時の所定の温度範囲およびこの温度での滞留時間の順守が、高い割合のβ結晶ポリプロピレンを得るために重要である。溶融物フィルムの冷却は60ないし140℃、特に80ないし130℃、例えば85ないし125または120℃の温度で行うことが好ましい。また遅い冷却はβ微結晶の成長も促進する。従って選ばれた温度で必要な滞留時間が十分に長いために、引取り速度、即ち溶融物フィルムが第1の冷却ロールを通過する速度はゆるやかでなければならない。引取り速度は25 m/min以下、特に1ないし20 m/minであることが好ましい。滞留時間は一般に20ないし300秒、とりわけ30ないし200秒である。

【0032】

多孔質層は一般に多孔質層の重量に関して45ないし<100重量%、とりわけ50ないし95重量%のプロピレン・ホモポリマーおよび／またはプロピレン・ブロックコポリマーと0.001ないし5重量%、とりわけ50-10,000 ppmの少なくとも1つのβ核生成剤を含む。別のポリオレフィンが層に含まれている場合は、プロピレン・ホモポリマーまたはブロックコポリマーの割合を相応に減少する。ポリマーが補助的に含まれている場合、層中の補助ポリマーの量は0ないし<10重量%、とりわけ0ないし5重量%、特に0.5ないし2重量%である。5重量%に及ぶ高い量の核生成剤が使用される場合は、上記のプロピレン・ホモポリマーまたはプロピレン・ブロックコポリマーの割合を

10

20

30

40

50

減少することが同様に当てはまる。さらに層は慣用の安定剤および中和剤並びに場合によってその他の添加剤を2重量%以下の通常僅かな量で含むことができる。

【0033】

好ましい実施形態では多孔質層はプロピレン・ホモポリマーおよびプロピレン・ブロックコポリマーの混合物で構成される。この実施形態で多孔質層は一般に層の重量に関して50ないし85重量%、とりわけ60ないし75重量%のプロピレン・ホモポリマーと15ないし50重量%、とりわけ25ないし40重量%のプロピレン・ブロックコポリマーおよび0.001ないし5重量%、とりわけ50ないし10,000ppmの少なくとも1つのβ核生成剤、並びに場合によって前述の添加剤、例えば安定剤および中和剤を含む。0ないし<10重量%、とりわけ0ないし5重量%、特に0.5ないし2重量%の量のその他のポリオレフィンを含むことができ、その場合プロピレン・ホモポリマーまたはブロックコポリマーの割合を相応に減少することがこの場合も当てはまる。

10

【0034】

本発明に基づく多孔質フォイルの特に好ましい実施形態はβ核生成剤として50ないし10,000ppm、とりわけ50ないし5000ppm、特に50ないし2000ppmのピメリン酸カルシウムまたはスベリン酸カルシウムを多孔質層に含む。

【0035】

多孔質フォイルは単層または多層であることが可能である。フォイルの厚さは一般に10ないし100μm、とりわけ15ないし60μm、例えば15ないし40μmである。電解質による充填を改善するために、多孔質フォイルの表面にコロナ、火炎またはプラズマ処理を施すことができる。

20

【0036】

多層型の実施形態では、フォイルは前述のように構成された別の多孔質層を包含し、その場合種々の多孔質層の組成は必ずしも同一でなくてよい。多層型の実施形態で個々の層の厚さは一般に2ないし50μmである。

【0037】

多孔質フォイルの密度は一般に0.1ないし0.6g/cm³、とりわけ0.2ないし0.5g/cm³である。二重層コンデンサでフォイルをセパレータとして使用するために、フォイルは<200sのガーレー値を有する。フォイルのバブルポイントは350nm以下、とりわけ50ないし300nmの範囲、平均孔径は50ないし100nm、とりわけ60-80nmの範囲とすべきである。

30

【0038】

本発明はさらに多孔質フォイルの製造方法に関する。この方法によれば、周知のフラットフォイル押出または共押出し法により多孔質フォイルが製造される。この方法の枠内で次のように処理される。即ちそれぞれの層のプロピレン・ホモポリマーおよび/またはプロピレン・ブロックコポリマーおよびβ核生成剤および場合によってはその他のポリマーの混合物が混和され、押出し機で溶融され、場合によっては共同で同時に平形ダイスにより引取りロール上に押出または共押出しされ、引取りロール上で単層または多層溶融物フィルムがβ微結晶を形成しつつ固化および冷却される。冷却温度と冷却時間は、粗フォイルになるべく高い割合のβ結晶ポリプロピレンが生じるように選定する。一般に単数個または複数個の引取りロールのこの温度は60ないし140℃、とりわけ80ないし130℃である。この温度での滞留時間は様々であるが、少なくとも20ないし300秒、とりわけ30ないし100秒とすべきである。こうして得た粗フォイルは一般に40-95%、とりわけ50-85%のβ微結晶を含む。

40

【0039】

高い割合のβ結晶ポリプロピレンを有するこの粗フォイルは続いて二軸延伸され、延伸の際にβ微結晶がα結晶ポリプロピレンに変態され、網状多孔質構造が形成される。二軸延伸（配向）は一般に相次いで行われ、その際まず縦に（機械流れ方向に）、次いで横に（機械流れ方向に対して垂直に）延伸することが好ましい。

【0040】

50

縦方向の延伸のために、冷却された粗フォイルをまず単数個または複数個の加熱ロールに通す。加熱ロールはフォイルを適当な温度に加熱する。一般にこの温度は140℃以下、とりわけ70ないし120℃である。そこで縦延伸は一般に所期の延伸比に応じて異なる速度の2個のロールによって行われる。その場合縦延伸比は2:1ないし6:1、とりわけ3:1ないし5:1の範囲である。あまりに高い縦方向配向度を避けるために、例えば比較的狭い延伸ギャップを調整することによって、縦延伸の際の幅ネックインを小さくする。延伸ギャップの長さは一般に3ないし100mm、とりわけ5ないし50mmである。場合によっては固定要素、例えばエキスパンダが小さな幅ネックインに寄与することもある。ネックインは10%以下、とりわけ0.5-8%、特に1-5%とすべきである。

10

【0041】

この縦延伸の後に、フォイルはまず適当に温度調整されたロールによって再び冷却される。続いていわゆる加熱ゾーンで、一般に120-145℃の温度の横延伸温度に再び加熱される。続いて適当なクリップフレームを用いて横延伸が行われる。その際横延伸比は2:1ないし9:1、とりわけ3:1-8:1の範囲である。本発明に基づく高い有孔率を得るために、横延伸は>0ないし40%/s、とりわけ0.5ないし30%/s、特に1ないし15%/sの範囲の中速ないし低速の横延伸速度で行われる。遅い横延伸は意外なことに高い有孔率および高い透気度と同時にフォイルの使用信頼性の改善をもたらす。延伸速度は原則として工程速度自体により、または横延伸フレームの長さにより変更することができる。それぞれ与えられた延伸倍率でフォイルの製造時の製造速度（工程速度）

20

【0042】

場合によっては最後の延伸、一般に横延伸の後に、フォイルの表面を周知の方法によりコロナ、プラズマまたは火炎処理する。場合によっては最後に熱固定（熱処理）が行われる。その場合フォイルは例えばロールまたは空気加熱ボックスにより110ないし150℃、とりわけ125ないし145℃の温度に約5ないし500秒、とりわけ10ないし300秒の間保持される。場合によっては熱固定の直前または熱固定の際にフォイルを収束しつつ送る。その場合収束度はとりわけ5-25%、特に8ないし20%である。収束とは、横延伸工程の終了時に与えられたフレームの最大幅が熱固定の終了時の幅より大きいように、横延伸フレームを僅かに先細にすることを意味する。もちろんフォイルシートの幅にも同じことが当てはまる。横延伸フレームの狭まりの度合は、次式により横延伸フレームの最大幅 B_{max} と最終フォイル幅 B_{foil} から計算される収束度として示される。

30

【0043】

$$\text{収束度} [\%] = 100 \times (B_{max} - B_{foil}) / B_{max}$$

最後にフォイルは常法により巻取り装置によって巻き取られる。

【0044】

縦および横延伸が1つの工程で逐次行われる周知の逐次法では、横延伸速度だけが工程速度に依存するのではない。引取り速度および冷却速度も工程速度とともに変化する。従ってこれらのパラメータを互いに独立に選定することはできない。その結果-その他の条件が同じだとして-工程速度が遅ければ、横延伸速度だけでなく、粗フォイルの冷却または引取り速度も減少する。このことは、必ずというわけでないが、付随的問題となることがありうる。

40

【0045】

そこで本発明に基づく方法の別の実施形態では、逐次延伸フォイルの製造方法を2つの別個の工程に、即ち縦延伸の後の冷却までを含むすべての工程段階（以下、縦延伸工程と称する）を包含する第1の工程と、縦延伸の後のすべての工程段階を包含する第2の工程（以下、横延伸工程と称する）に分割することが好ましい。2段階法としての本発明方法

50

この実施形態は、第1の工程の工程速度、それとともに当該の条件、特に冷却および引取り速度並びに縦延伸条件を横延伸速度に関係なく選定することを可能にする。従って第2の横延伸工程では例えば工程速度の減少または延伸フレームの増長により、 β 微結晶の形成または縦延伸条件に否定的影響を及ぼすことなく、横延伸速度を任意に減速することができる。縦延伸工程を上述のように行い、縦延伸したフォイルの冷却の後にこのフォイルをまず巻き取ることによって、この変法が転換される。この縦延伸したフォイルが次に第2の横延伸工程で使用され、即ち縦延伸フォイルの冷却の後のすべての工程段階がこの第2の工程で前述のように行われる。この場合、今や最適な横延伸速度を独立に選定することができる。

【0046】

縦延伸工程または横延伸工程または逐次工程の上記の工程速度とは、それぞれ最後の巻き取りの時にフォイルが移動する速度（例えばm/min）を意味する。条件によっては、横延伸の際に縦延伸工程より速いかまたは遅い工程速度が有利である。

【0047】

本発明に基づく多孔質フォイルの製造方法の工程条件は、二軸配向フォイルの製造の際に通常順守される工程条件と相違する。高い有孔率と透気度を得るために、粗フォイルに固化する時の冷却速度も延伸時の温度および倍率も重要である。まず適当に低速および中速の冷却により、即ち比較的高い温度で、粗フォイルに高い割合の β 微結晶を得なければならない。続く縦延伸の際に β 結晶が α 変態に変態し、それによって微小割れの形の欠陥が発生する。十分な数の適正な形のこの欠陥が発生するために、縦延伸を比較的低い温度で行わなければならない。横延伸の際にこの欠陥が裂開して細孔となり、こうしてこの多孔質フォイルの特徴的な網状構造が生じる。

【0048】

在来のbOPP法に比して低いこの温度は、特に縦延伸の場合に高い延伸力を条件とし、それが一方ではポリマー基質に高い配向度をもたらし、他方では裂断の危険を高める。所望の有孔率が高ければ高いほど、延伸時の温度を低く選定し、延伸倍率が高くなければならない。従ってフォイルの有孔率および透気度を高くすればするほど、プロセスは原則としてきわどいものになる。従って高い延伸倍率または延伸温度の引き下げにより有孔率を任意に高めることはできない。特に引き下げられた縦延伸温度はフォイルの使用信頼性の著しい阻害および裂け傾向の望ましくぬ増加をもたらす。従って例えば70℃以下の低い縦延伸温度によって有孔率をさらに改善することはもはやできない。

【0049】

本発明の枠内で、意外なことに横延伸時の延伸速度によってフォイルの有孔率と透気度にさらに影響を及ぼすことが可能であることが明らかになった。遅い横延伸は有孔率と透気度を一層高め、製造工程中に裂断その他の障害が起こることはない。フォイルは高い有孔率と透気度、機械的強度、製造プロセスでの良好な使用信頼性および小さな縦方向裂け傾向の従来なかった組合せを有する。

【0050】

かくして高い透気度に基づき二重層コンデンサでの適用に適し、同時に機械的強度、特に小さな裂け傾向の要求を満足するフォイルを提供することができる。こうして多孔質フォイルは紙セパレータまたは不織布に比して根本的な利点を示す。

【0051】

またこのフォイルは、非常に高い透気度が要求され、または良い効果をあげるその他の用途で、有利に使用することができる。例えば電池、特に出力に対する要求が高いリチウム電池で高多孔質セパレータとして。

【0052】

原料およびフォイルを特徴づけるために、下記の測定方法を利用した。

【0053】

メルトフローインデクス

プロピレンポリマーのメルトフローインデクスをDIN 53735により負荷2.16

10

20

30

40

50

kg および 230℃ で測定した。

【0054】

融点

本発明の意味で融点とは DSC（示差走査熱量計）曲線の最大値である。融点の決定のために 20 ないし 200℃ の範囲で 10k / 1min の加熱および冷却速度で DSC 曲線を記録する。融点の決定のために、常法のように 200 ないし 20℃ の範囲で 10k / 1min で冷却した後の第 2 の加熱曲線を評価する。

【0055】

粗フォイルの β 含量

粗フォイルの β 含量の決定は、同じく DSC 測定によって行われる。DSC 測定は粗フォイルで次のように実施される。即ち粗フォイルを DSC でまず 10k / min の加熱率で 220℃ に加熱して溶融し、再び冷却する。第 1 の加熱曲線から結晶化度 $K_{\beta, DSC}$ を β 結晶相の溶融エンタルピー (H_{β}) と、β および α 結晶相の溶融エンタルピーの和 ($H_{\beta} + H_{\alpha}$) との比として決定する。

【0056】

$$K_{\beta, DSC} [\%] = 100 \times H_{\beta} / (H_{\beta} + H_{\alpha})$$

密度

密度は DIN 53479、方法 A により決定する。

【0057】

バブルポイント

バブルポイントは ASTM F316 により測定した。

【0058】

有孔率

有孔率として純ポリプロピレンの密度 ρ_{PP} に対するフォイルの密度減少 ($\rho_{Foil} - \rho_{PP}$) を次のように計算する。

【0059】

$$\text{有孔率} [\%] = 100 \times (\rho_{Foil} - \rho_{PP}) / \rho_{PP}$$

透気度（ガーレー値）

フォイルの透気度はガーレー試験機 4110 で ASTM D726-58 により測定した。その場合 100 cm³ の空気が 1 インチ平方 (6.452 cm²) のフォイル面を透過するのに必要とする時間（秒）が決定される。その場合フォイルに関する圧力差は高さ 12.4 cm の水柱の圧力に相当した。そこで必要な時間がガーレー値に相当する。

【0060】

ネックイン

ネックインは縦延伸時のフォイルの幅の変化を示す。この場合 B_0 は縦延伸の前のフォイルの幅、 B_1 は同様に縦延伸の後のフォイルの幅を表す。縦方向は機械流れ方向であり、同様に機械の流れを横切る方向が横方向と定義される。そこでネックイン (%) として、検出された幅の差と元の幅 B_0 の比に 100 を乗じたものが示される。

【0061】

$$\text{収縮 } B [\%] = [(B_0 - B_1) / B_0] \times 100 [\%]$$

ここで下記の実施例により本発明を説明する。

【0062】

実施例 1

1a：縦延伸工程

押出し法によりそれぞれ 240 ないし 250℃ の押出し温度で広幅スリットダイスから単層粗フォイルを押し出した。この粗フォイルをまず冷却ロール上に引き取り、冷却した。続いて粗フォイルを縦延伸温度に加熱し、種々の速度のロールにより縦延伸した。この場合延伸ギャップの長さは約 30 mm である。縦延伸の後にフォイルの幅は約 5% 減少していた。次にフォイルを冷却ロールに通して冷却した。冷却された縦延伸フォイルを次に巻き取った。

10

20

30

40

50

【0063】

1b：横延伸工程

巻かれた縦延伸フォイルを続いて次のように横に延伸した。縦延伸フォイルを巻き戻し、ロールにより横延伸フレームの加熱ゾーンに導き、横延伸温度に加熱し、横方向に配向する。この配向の後に熱固定が行われ、その際フォイルは収束して送られる。最後にフォイルが巻き取られる。フォイルは次の組成を有した。

【0064】

即ち ^{13}C -NMRアイソタクチシチー97%、*n*-ヘプタン可溶分2.5重量%（100%PPに関して）、融点165℃、メルトフローインデックス2.5g/10min（230℃および負荷2.16kg）（DIN53735）の約80重量%の高アイソタクチック・プロピレン・ホモポリマー（PP）並びに

エチレン分5重量%（ブロックコポリマーに関して）、メルトフローインデックス（230℃および2.16kg）6g/10min、融点（DSC）165℃の約20重量%のプロピレン・エチレン・ブロックコポリマー、

β核生成剤として約0.04重量%のピメリン酸カルシウム。

【0065】

フォイルはさらにいずれの層にも通常の少量の安定剤と中和剤を含んでいた。

【0066】

詳しくはフォイルの製造の際に次の条件および温度が選定された。

【0067】

1a：縦延伸工程：

押出し：

押出し温度 235℃

引取り：

引取りロール温度 125℃

引取り速度 4m/min

縦延伸：

予熱ロール温度 90℃

延伸ロール温度 90℃

縦延伸の倍率 4.5

冷却ロール温度 90℃

冷却ロール滞留時間 40秒

巻取り時の工程速度 18m/min

1b：横延伸工程：

横延伸：

加熱ゾーンの温度 135℃

延伸ゾーンの温度 135℃

横延伸の倍率 5

延伸速度 7.5%/s

固定：

温度 140℃

収束度 15%

固定ゾーンでの滞留時間 20秒

こうして製造された多孔質フォイルは厚さ約25μmであった。フォイルは0.31g/cm³の密度を有し、一様な白色不透明の外観と205sの低いガーレー値を示した。

【0068】

実施例2

実施例1で述べたようにフォイルを製造した。実施例1に比して、横延伸時の延伸速度だけを変更した。縦延伸したフォイルを135℃で6%/sの速度で横方向に延伸した。そのほかフォイルの組成は変更せず、その他の工程条件はそのままとした。

【0069】

こうして製造された多孔質フォイルは厚さ約 $27\mu\text{m}$ であった。フォイルは $0.29\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を有し、一様な白色不透明の外観と、実施例1と比較して一層低い 161s のガーレー値を示した。

【0070】

実施例3

実施例1で述べたようにフォイルを製造した。実施例1に比して、横延伸時の延伸速度だけを変更した。縦延伸したフォイルを 135°C で $4.5\%/s$ の速度で横方向に延伸した。そのほかフォイルの組成は変更せず、その他の工程条件はそのままとした。

【0071】

こうして製造された多孔質フォイルは厚さ約 $28\mu\text{m}$ であった。フォイルは $0.28\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を有し、一様な白色不透明の外観と、 130s のガーレー値を示した。

【0072】

実施例4

実施例1で述べたようにフォイルを製造した。実施例1に比して、横延伸時の延伸速度だけを変更した。縦延伸したフォイルを 135°C で $2.5\%/s$ の速度で横方向に延伸した。そのほかフォイルの組成は変更せず、その他の工程条件はそのままとした。

【0073】

こうして製造された多孔質フォイルは厚さ約 $29\mu\text{m}$ であった。フォイルは $0.26\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を有し、一様な白色不透明の外観と、実施例1と比較して著しく低い 60s のガーレー値を示した。

【0074】

実施例5

実施例1で述べたようにフォイルを製造した。実施例1に比して、横延伸時の延伸速度だけを変更した。縦延伸したフォイルを 135°C で $1\%/s$ の速度で横方向に延伸した。そのほかフォイルの組成は変更せず、その他の工程条件はそのままとした。

【0075】

こうして製造された多孔質フォイルは厚さ約 $30\mu\text{m}$ であった。フォイルは $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を有し、一様な白色不透明の外観と、実施例1と比較して著しく低い 40s のガーレー値を示した。

【0076】

比較例1

実施例1で述べたようにフォイルを製造した。実施例1に比して、縦延伸時の延伸ギャップの長さだけを変更した。延伸ギャップを 150mm の長さに開いた。縦延伸時の幅ネックインによって、縦延伸フォイルの幅が 12% 減少した。

【0077】

こうして製造されたフォイルは、実施例1によるフォイルとほぼ同じ密度および同じガーレー値を有した。ところがフォイルは裂け傾向に基づき限られた使用信頼性を示す。フォイルの製造の際に横延伸時の裂けがすこぶる頻繁に起こるため、フォイルの製造が不経済になる。

【0078】

比較例2

実施例1で述べたようにフォイルを製造した。実施例1に比して、縦延伸時の延伸ギャップの長さだけを変更した。延伸ギャップを 300mm の長さに開いた。縦延伸時の幅ネックインによって、縦延伸フォイルの幅が 22% 減少した。

【0079】

こうして製造されたフォイルは実施例1によるフォイルとほぼ同じ密度および同じガーレー値を有した。ところがフォイルは裂け傾向に基づき限られた使用信頼性を示す。フォイルの製造の際に横延伸時の裂けがすこぶる頻繁に生じる。

【0080】

比較例 3

実施例 1 で述べたようにフォイルを製造した。実施例 1 に比して、横延伸時の延伸速度だけを変更した。縦延伸フォイルを 135℃で 50%/s の高い速度で延伸した。そのほかフォイルの組成は変更せず、その他の工程条件はそのままとした。

【0081】

50%のごく小さな有孔率と 1250 s のガーレー値を有するフォイルを得た。

【0082】

比較例 4

実施例 1 で述べたようにフォイルを製造した。実施例 1 に比して、横延伸時の延伸速度だけを変更した。縦延伸フォイルを 135℃で 100%/s の高い速度で延伸した。そのほかフォイルの組成は変更せず、その他の工程条件はそのままとした。

10

【0083】

40%のごく小さな有孔率および 2800 s の不十分なガーレー値を有するフォイルを得た。

【0084】

実施例 1－5 および比較例 1－4 のフォイルの性質を次表にまとめた。本発明に基づく方法により製造された実施例 1－5 のフォイルだけが所望の性質、例えば高い有孔率および低いガーレー値と同時に製造工程での良好な使用信頼性を兼備することが示される。

【表 1】

表

	縦延伸 延伸ギャップ [mm]	ネックイン 縦延伸 [%]	横延伸速度 [%/s]	使用信頼性	有孔率 [%]	ガーレー [s]
実施例 1	10	5	7.5	良	66	205
実施例 2	10	5	6	良	68	161
実施例 3	10	5	4.5	良	69	130
実施例 4	10	5	2.5	良	72	60
実施例 5	10	5	1	良	73	40
比較例 1	150	12	7.5	不良	65	203
比較例 2	300	22	7.5	非常に不良	66	190
比較例 3	10	5	50	普通	50	1250
比較例 4	10	5	100	普通*	40	2800

*高い縦配向は横延伸時の裂断の増加の原因となる。

以下に、本願の出願当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

〔1〕二軸配向の、単層または多層の多孔質フォイルであって、その多孔性がフォイルの延伸の際にβ結晶性ポリプロピレンの変態によって生成され、少なくとも1つの多孔質層を含み、この層は少なくとも1つのプロピレンポリマーとβ核生成剤とを含み、前記フォイルは<250sのガーレー値を有することを特徴とするフォイル。

〔2〕前記フォイルのガーレー値は10ないし200ガーレーであることを特徴とする〔1〕に記載のフォイル。

〔3〕前記プロピレンポリマーはプロピレン・ホモポリマーおよび／またはプロピレン・ブロックコポリマーであることを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載のフォイル。

〔４〕前記核生成剤はピメリン酸および／またはスベリン酸のカルシウム塩またはナノスケールの酸化鉄であることを特徴とする〔１〕ないし〔３〕のいずれか１つに記載のフォイル。

〔５〕前記フォイルはプロピレン・ホモポリマーおよびプロピレン・ブロックコポリマーを含むことを特徴とする〔１〕ないし〔４〕のいずれか１つに記載のフォイル。

〔６〕前記フォイルは５０ないし８５重量％のプロピレン・ホモポリマー、１５ないし５０重量％のプロピレン・ブロックコポリマーおよび５０ないし１０，０００ｐｐｍのβ核生成剤を含むことを特徴とする〔１〕ないし〔５〕のいずれか１つに記載のフォイル。

〔７〕前記フォイルの密度が０．１ないし０．５ｇ／ｃｍ^３の範囲であることを特徴とする〔１〕ないし〔６〕のいずれか１つに記載のフォイル。

10

〔８〕前記フォイルは１０ないし１００μｍの厚さを有することを特徴とする〔１〕ないし〔７〕のいずれか１項に記載のフォイル。

〔９〕単層または多層の多孔質ポリプロピレンフォイルの製造方法であって、プロピレンポリマーとβ核生成剤が押出し機で溶融されて平形ダイスにより引取りロール上に押し出され、その上で溶融物フィルムが冷却および固化され、β微結晶を形成し、続いてこのフォイルが縦方向に、次いで横方向に延伸され、横延伸の際に４０％／ｓｅｃ以下の遅い延伸速度で延伸されることを特徴とする方法。

〔１０〕単層または多層の多孔質ポリプロピレンフォイルの製造方法であって、第１の縦延伸工程でプロピレンポリマーとβ核生成剤が押出し機で溶融されて平形ダイスにより引取りロール上に押し出され、その上で溶融物フィルムが冷却および固化され、β微結晶を形成し、続いてこのフォイルが縦方向に延伸され、冷却されて巻き取られ、第２の横延伸工程で、この縦延伸されて巻き取られたフォイルが巻き戻され、横延伸温度に加熱されて横方向に延伸され、縦延伸工程の工程速度が横延伸工程の工程速度より大きいまたは小さいことを特徴とする方法。

20

〔１１〕前記横延伸工程の工程速度が選定され、横延伸が４０％／ｓｅｃ以下の延伸速度で行われるようにすることを特徴とする〔１０〕に記載の方法。

〔１２〕縦延伸の際の収縮が２５％以下であることを特徴とする〔９〕ないし〔１１〕のいずれか１つに記載の方法。

〔１３〕縦延伸の際に延伸ギャップが１００ｍｍ以下の長さを有することを特徴とする〔９〕ないし〔１２〕のいずれか１つに記載の方法。

30

〔１４〕二軸延伸したフォイルが製造後に＜２５０ｓのガーレー値を有することを特徴とする〔９〕ないし〔１３〕のいずれか１つに記載の方法。

〔１５〕〔１〕ないし〔８〕のいずれか１つに記載のフォイルの二重層コンデンサのセパレータとしての使用。

〔１６〕〔９〕ないし〔１３〕のいずれか１つに記載の方法により製造されたフォイルの二重層コンデンサのセパレータとしての使用。

〔１７〕〔１〕ないし〔８〕のいずれか１つに記載のフォイルを含む二重層コンデンサ。

〔１８〕〔９〕ないし〔１４〕のいずれか１つに記載の方法により製造されたフォイルを含む二重層コンデンサ。

【手続補正書】

【提出日】平成28年5月10日(2016.5.10)

【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】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項１】

二軸配向の、単層または多層の多孔質フォイルであって、その多孔性がフォイルの延伸の際に、β結晶性ポリプロピレンの変態によって生成され、

フォイルを縦方向に、次いで横方向に延伸し、縦延伸の際に、延伸ギャップが100 mm以下の長さを有し、 B_0 を縦延伸の前のフォイルの幅、 B_1 を縦延伸の後のフォイルの幅として、

$$\text{ネックイン} [\%] = [(B_0 - B_1) / B_0] \times 100 [\%]$$

で表されるネックインが10%以下であり、横延伸の際に40%/sec以下の延伸速度で延伸され、

前記フォイルは、少なくとも1つの多孔質層を含み、この層は少なくとも1つのプロピレンポリマーと β 核生成剤とを含み、前記フォイルは250 s未満のガーレー値を有することを特徴とするフォイル。

【請求項2】

前記フォイルのガーレー値は10ないし200ガーレーであることを特徴とする請求項1に記載のフォイル。

【請求項3】

前記プロピレンポリマーはプロピレン・ホモポリマーおよび／またはプロピレン・エチレン・ブロックコポリマーであることを特徴とする請求項1または2に記載のフォイル。

【請求項4】

前記核生成剤はピメリン酸および／またはスベリン酸のカルシウム塩またはナノスケールの酸化鉄であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のフォイル。

【請求項5】

前記フォイルはプロピレン・ホモポリマーおよびプロピレン・エチレン・ブロックコポリマーを含むことを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のフォイル。

【請求項6】

前記フォイルは50ないし85重量%のプロピレン・ホモポリマー、15ないし50重量%のプロピレン・エチレン・ブロックコポリマーおよび50ないし10,000 ppmの β 核生成剤を含むことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のフォイル。

【請求項7】

前記フォイルの密度が0.1ないし0.5 g/cm³の範囲であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載のフォイル。

【請求項8】

前記フォイルは10ないし100 μ mの厚さを有することを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載のフォイル。

【請求項9】

請求項1ないし8のいずれか1項に記載のフォイルの二重層コンデンサのセパレータとしての使用。

【請求項10】

請求項1ないし8のいずれか1項に記載のフォイルを含む二重層コンデンサ。

フロントページの続き

(72)発明者 デトレフ・ブッシュ

ドイツ連邦共和国、6 6 7 4 0 ザールルイ、ガルテンライヘ 1 6 1

(72)発明者 ベルトラム・シュミッツ

フランス国、エフー5 7 2 0 0 サルグミーヌ、ロット・ドゥ・ナンシー 2

(72)発明者 ドミニク・クライン

ドイツ連邦共和国、6 6 4 5 0 ベックスバッハ、ゲーテシュトラッセ 1 6

Fターム(参考) 4F074 AA24 AA98 AC31 AG20 BC11 CA03 CA04 CA06 CC02Y CC04X

CC04Y CC04Z CC05Z CC22X DA10 DA13 DA20 DA47 DA49

5E078 AA10 AA13 AB02 CA19 CA20 LA08