

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-513996

(P2017-513996A)

(43) 公表日 平成29年6月1日(2017.6.1)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
C 08 J 9/00 (2006.01) C 08 J 9/00 A 4 F 0 7 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2016-564172 (P2016-564172)	(71) 出願人	514144021
(86) (22) 出願日	平成27年4月21日 (2015.4.21)		トレオファン・ジャーマニー・ゲゼルシャ
(85) 翻訳文提出日	平成28年11月16日 (2016.11.16)		フト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/000829		グ・ウント・コンパニー・コマンデイトゲ
(87) 国際公開番号	W02015/161920		ゼルシャフト
(87) 国際公開日	平成27年10月29日 (2015.10.29)		ドイツ連邦共和国、66539 ノインキ
(31) 優先権主張番号	102014005890.5		ルヒェン、ベルクストラーセ
(32) 優先日	平成26年4月25日 (2014.4.25)	(74) 代理人	100069556
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 江崎 光史
(31) 優先権主張番号	102015001215.0	(74) 代理人	100111486
(32) 優先日	平成27年2月3日 (2015.2.3)		弁理士 鍛冶澤 實
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100139527
			弁理士 上西 克礼
		(74) 代理人	100164781
			弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子含有多孔質層を備えた二軸配向フィルム

(57) 【要約】

少なくとも一つの多孔質層を含み、そして、この層が少なくとも一つのプロピレンポリマー、少なくとも一つの - 晶核剤及び粒子を含有する、二軸配向された、単層又は多層の多孔質フィルムであって、該粒子が、200 超の融点を有し、かつ、該二軸配向された、単層又は多層の多孔質フィルム10mm²のフィルムサンプルのSEM画像上で、>1μmの粒度を有する粒子の最大凝集物又は最大粒子が確認可能である、該フィルムに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一つの多孔質層を含み、そして、この層が少なくとも一つのプロピレンポリマー、少なくとも一つの - 晶核剤及び粒子を含有する、二軸配向された、単層又は多層の多孔質フィルムであって、該粒子が、 200 超の融点を有し、そして、該二軸配向された、単層又は多層の多孔質フィルム 10 mm^2 のフィルムサンプルの SEM 画像上で、 $> 1\text{ }\mu\text{ m}$ の粒度を有する最大 1 個の凝集物又は最大 1 個の粒子が確認可能であることを特徴とする、上記のフィルム。

【請求項 2】

該多孔質が、該フィルムの延伸時の 結晶性プロピレンの変換によって得られ、その際、少なくとも一つの 晶核剤が該フィルム中に存在していることを特徴とする、請求項 1 に記載のフィルム。

10

【請求項 3】

前記フィルムが、前記多孔質層の重量に対して $2 \sim 60$ 重量 % の粒子を含有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のフィルム。

【請求項 4】

前記 晶核剤が、ピメリン酸及び / 又はスベリン酸のカルシウム塩及び / 又は酸化鉄及び / 又はピメリン酸ニッケルであることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のフィルム。

【請求項 5】

10 mm^2 のフィルムサンプルの SEM 画像において、 $> 1\text{ }\mu\text{ m}$ の粒度を有する凝集物及び粒子がないことが確認できることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載のフィルム。

20

【請求項 6】

前記粒子が、 $< 1\text{ }\mu\text{ m}$ の平均粒度を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載のフィルム。

【請求項 7】

前記粒子が、空胞を発生させない (nicht - vakuoleninitierende) 粒子であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載のフィルム。

【請求項 8】

前記フィルムの多孔質の層が、少なくとも 65 重量 % のプロピレンポリマーを含有していることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載のフィルム。

30

【請求項 9】

前記多孔質フィルムが、少なくとも 65 重量 % のプロピレンポリマーを含有していることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載のフィルム。

【請求項 10】

前記フィルムの多孔質の層が、 $50 \sim 85$ 重量 % のプロピレンホモポリマー、 $15 \sim 50$ 重量 % のプロピレンブロックコポリマー及び $50 \sim 10,000\text{ ppm}$ の 晶核剤を含有していることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載のフィルム。

【請求項 11】

前記フィルムの密度が、 $0.1 \sim 0.5\text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、かつ、 150 s 未満の Gurley 値を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載のフィルム。

40

【請求項 12】

前記粒子が、無機の球状粒子であることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか一つに記載のフィルム。

【請求項 13】

前記粒子が、空胞を生じない粒子であり、その際、空胞を生じる粒子が、 晶核剤を用いずにポリプロピレンフィルムを二軸延伸した際に、該ポリプロピレンフィルムの密度を $< 0.85\text{ g/cm}^3$ に低下させるような粒子であることを特徴とする、請求項 1 ~ 12

50

のいずれか一つに記載のフィルム。

【請求項 14】

前記粒子が、無機の粒子であり、好ましくは、金属 Al、Zr、Si、Sn、Ti 及び / 又は Y の非導電性の酸化物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 13 のいずれか一つに記載のフィルム。

【請求項 15】

前記粒子が、TiO₂であることを特徴とする、請求項 1 ~ 14 のいずれか一つに記載のフィルム。

【請求項 16】

前記粒子が有機の粒子であることを特徴とする、請求項 1 ~ 15 のいずれか一つに記載のフィルム。

10

【請求項 17】

(i) 少なくとも一層のポリプロピレンフィルムを押し出す工程であって、その際、ポリプロピレンポリマー及び 晶核剤及び 200 超の融点を有する粒子が押出機において熔融され、そして、フラットノズルを介して引き出しローラー上に押し出される工程；

(ii) 引き続いて、該押し出された熔融フィルムを、 結晶を形成させながら冷却し、そして固化させる工程；

(iii) 引き続いて、このフィルムを長手方向において、そしてその後横手方向に延伸する工程；及び

(iv) そのプロセス速度が 5 ~ 200 m / 分であること、
を含む、多孔質フィルムの製造方法。

20

【請求項 18】

前記粒子が少なくとも一種のポリプロピレンとバッチになるよう混合され、そして、該粒子含有のバッチが、ポリプロピレンと該押出機中で混合されて熔融されることを特徴とする、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記粒子含有バッチの製造時に、分散剤が添加されることを特徴とする、請求項 17 又は 18 に記載の方法。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 16 のいずれか一つに記載のフィルムの、高エネルギーシステム又は高性能システム、特に、リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウム - ポリマー電池及びアルカリ土類金属電池におけるセパレータとしての使用。

30

【請求項 21】

請求項 1 ~ 16 のいずれか一つに記載のフィルムを含有する、高エネルギーシステム又は高性能システム、特に、リチウム電池、リチウムイオン電池、リチウム - ポリマー電池及びアルカリ土類金属電池。

【請求項 22】

少なくとも一つの多孔質層を含み、かつ、該層が少なくとも一種のプロピレンポリマー、 晶核剤及び粒子を含有している二軸配向された、単層又は多層のフィルムであって、その際、該粒子が、200 超の融点及び < 1 μm の平均粒度を有する、上記のフィルム

40

【請求項 23】

少なくとも一つの多孔質層を含み、かつ、該層が少なくとも一種のプロピレンポリマー及び粒子を含有している二軸配向された、単層又は多層のフィルムであって、その際、該粒子が、200 超の融点及び < 1 μm の粒度を有する該フィルムであり、前記多孔質層が、 晶核剤を含有していないことを特徴とする、上記のフィルム。

【請求項 24】

少なくとも一つの多孔質層を含み、かつ、該層が少なくとも一種のプロピレンポリマー及び粒子を含有して、その際、該粒子が、200 超の融点及び < 1 μm の粒度を有する二軸配向された、単層又は多層のフィルムであって、前記多孔質層が、 晶核剤並びにブ

50

ロックブロックコポリマーを含有してなく、かつ、該多孔質層が500s未満のGurley値を有することを特徴とする、上記のフィルム。

【請求項25】

前記二軸配向された、単層又は多層フィルムの、 10mm^2 のフィルムサンプルのSEM画像上で、 $>1\mu\text{m}$ の粒度を有する粒子の最大1個の凝集物又は最大1個の粒子が検出可能であることを特徴とする、請求項22、23又は24に記載の二軸配向された、単層又は多層フィルム。

【請求項26】

(i) 少なくとも一層のポリプロピレンフィルムを押し出す工程であって、その際、プロピレンポリマー及び晶核剤なく及び200超の融点を有する粒子が押出機において溶融され、そして、フラットノズルを介して引き出しローラー上に押し出される工程；

(ii) 引き続いて、該押し出された溶融フィルムを、結晶を形成させながら冷却し、そして固化させる工程；

(iii) 引き続いて、このフィルムを長手方向において、そしてその後横手方向に延伸する工程、

を含む、多孔質フィルムの製造方法であって、

前記フィルムを、 $5\text{m}/\text{分} \sim 200\text{m}/\text{分}$ のプロセス速度で製造し、そして、前記二軸配向された、単層又は多層フィルムの、 10mm^2 のフィルムサンプルのSEM画像上で、 $>1\mu\text{m}$ の粒度を有する粒子の最大1個の凝集物又は最大1個の粒子が確認可能であることを特徴とする、上記の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも一つの、粒子含有多孔質層を備えた二軸配向フィルム、及びセパレータとしてのその使用、並びに、このフィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現代のデバイスは、空間的に独立した使用を可能にする電池又は蓄電池を必要とする。電池は、人がそれを処分しなければならないという欠点を有する。そのため、主電源に充電器を使っていつでも充電できる蓄電池（二次電池）が益々使用されている。

【0003】

従来のニッケル-カドミウム蓄電池（NiCd-蓄電池）は、例えば、適切な使用時に、約1000回の充電サイクルの耐用寿命を達成できる。高エネルギーシステム又は高性能システムにおいて、今日、リチウム-、リチウムイオン-、リチウム-ポリマー-及びアルカリ土類金属電池が蓄電池として益々使用されている。

【0004】

電池及び蓄電池は、常に、二つの電極及びセパレータから構成されており、該電極は、電解質溶液中に浸かっており、そして、セパレータはアノードとカソードとを分離している。様々な蓄電池は、使用されている電極の材料、電解質及び使用されているセパレータによって区別される。電池のセパレータは、電池中でカソードとアノードとを、又は蓄電池中で陰極と陽極とに空間的に分離する役割を有する。内部の短絡を防止するため、該セパレータは、二つの電極を電氣的に互いに絶縁する電池でなければならない。しかしながら、同時に、それ故、セル中での電気化学的反応を起こすことができるようセパレータはイオンに対して透過性でなければならない。

【0005】

内部抵抗を可能な限り低くし、かつ、高い充填密度及び、それによる電池内での高いエネルギー密度が達成できるように、電池のセパレータは薄くななければならない。このような優れた性能と高い容量のみが可能である。さらに、セパレータは電解質を吸収し、かつ、充填されたセルにおけるガス交換を保証することを要求される。以前には、例えば織物が使用されていたが、現在慣用的に使用されているのは細孔質の材料、例えば、フリース

10

20

30

40

50

材及び膜である。

【 0 0 0 6 】

リチウム電池では短絡の発生が問題となっている。熱応力時、リチウム - イオン - 電池では、電池のセパレータが融解する可能性があり、そのために、壊滅的な結果となる短絡が発生する恐れがある。リチウム電池が機械的に損傷するか、又は充電器の不完全なエレクトロニクスによってオーバーロードされた場合、同様の危険が存在する。

【 0 0 0 7 】

リチウムイオン電池の安全性を高めるために、シャットダウンセパレーター（シャットダウン膜）が過去に開発されている。これらの特別なセパレータは、リチウムの融点又は発火点をはるかに下回る所定の温度において、非常に短時間でそれらの孔が閉じる。そのため、リチウム電池における短絡が招く壊滅的な結果が大幅に抑制される。

10

【 0 0 0 8 】

しかしながらそれと同時に、セパレータには高い機械的強度が望まれており、これは、高い熔融温度を有する材料によって保証される。それ故、例えば、良好な貫通耐性に基づくポリプロピレンメンブレンは有利であるが、ポリプロピレンの融点は、リチウムの引火点（ 1 7 0 ）に非常に近い約 1 6 4 である。

【 0 0 0 9 】

リチウム技術に基づく高エネルギー電池は、電気エネルギーの最大可能量に達した場合、最も小さい空間で利用可能であることから、用途に使用されている。これは、例えば、電気自動車で使用するためのトラクション電池の場合であるが、低重量時に最大エネルギー密度が要求される、例えば、航空宇宙に不可欠な、その他の移動用途におけるトラクション電池でもある。瞬間的に、 3 5 0 ~ 4 0 0 W h / L 又は 1 5 0 ~ 2 0 0 W h / k g のエネルギー密度が高エネルギー電池内で達成される。この高いエネルギー密度は、特別な電極材料（例えば、L i - C o O 2 ）及びハウジング材料の経済的な使用によって達成される。そのために、パウチ - セル型の L i - 電池では、個々の電池ユニットはフィルムだけで互いに分離されている。この事実に基づいて、これらのセルでは、セパレータについてより高い要求が設定される。というのも、内部短絡及び過熱時に隣接するセルに爆発的な燃焼反応が拡がるからである。

20

【 0 0 1 0 】

低い比体積要件を保証し、かつ、高い多孔度で小さい内部抵抗を保持するために、これらの使用のためのセパレータは、可能な限り薄くなければならない。過熱又は機械的な損傷の場合、電池の燃焼又は爆発を招く更なる化学反応を回避するために、陽極及び陰極はそれぞれの場合に別々に維持されなければならない。

30

【 0 0 1 1 】

従来技術において、ポリプロピレンメンブレンを、低い融点を有する材料、例えば、ポリエチレンから構成された別の層と組み合わせることが知られている。短絡又はその他の外部影響による過熱の場合、そのポリエチレン層は溶融し、そして、多孔質のポリプロピレン層の孔に流れるため、電池内でのイオンの流れ、そしてそれによる電流が中断される。ただし、さらに温度が上昇すると（ > 1 6 0 ）、そのポリプロピレン層も溶融し、そしてアノードとカソードの接触による内部短絡が生じ、その結果引き起こされる自己発火及び爆発のような問題をもはや回避することができない。さらに、ポリプロピレン層上へのポリエチレン層の粘着性が問題となり、そのため、これらの層は、ラミネーションによってしか組み合わせることができるか、又はこれら二つのクラスの選択されたポリマーだけを共押出しすることができる。これらのセパレータは、高エネルギー用途において、不十分な保証だけを提供する。そのようなフィルムは、国際公開第 2 0 1 0 0 4 8 3 9 5 号パンフレット（特許文献 1 ）に開示されている。

40

【 0 0 1 2 】

米国特許出願公開第 2 0 1 1 1 7 1 5 2 3 号明細書（特許文献 2 ）は、溶媒法を介して得られた耐熱性セパレータを記載している。その場合、無機粒子（チョーク、ケイ酸塩又は酸化アルミニウム）は、最初の工程で油と共に原料（U H M W - P E ）に配合すること

50

ができる。次いで、この混合物をダイを通してプレフィルムを押し出す。次に、そのプレフィルムから孔を作り出すために、溶媒を使って該油をそこから溶出させる。その後、このフィルムは、セパレータにするために強化される。このセパレータではその後、無機粒子の強い過熱時にも、電池内のアノードとカソードとの分離が保証される。

【0013】

この方法は、粒子がセパレータの機械的特性の弱体化に影響をおよぼし、粒子の凝集に起因する障害および不均一な細孔構造を引き起こす可能性があるという欠点がある。

【0014】

米国特許出願公開第2007020525号明細書(特許文献3)は、ポリマーベースのバインダーによる無機粒子の処理により得られたセラミックセパレーターを記載している。このセパレータもまた、強い過熱時に、電池内でアノードとカソードとが分離したままであることを保証する。しかしながら、製造方法が煩雑であり、そして、セパレータの機械的特性が不十分である。

10

【0015】

国際公開第2013083280号パンフレット(特許文献4)においては、無機、好ましくはセラミックのコーティングを有する、二軸配向された、単層又は多層の多孔質フィルムが記載されている。セラミックコーティングによって、低減された量においてでしか、フィルムの初期気孔率は低減されない。コーティングされた多孔質フィルムは、 < 1500 秒のGurley値を有する。この教示によれば、所定の表面構造を備えたポリプロピレンセパレーターは、プライマーを使用することなく、水ベースの無機、好ましくはセラミックのコーティングに対して、十分な接着性を示す。

20

【0016】

セパレータの溶融後、電極を互いに確実に絶縁する、温度安定な層と組み合わせられる、従来技術で知られている複数のメンブレンがある。この場合、これらの層の基板上への粘着力がしばしば問題となり、それ故、これらの層は、来のメンブレンでラミネーション又は本コーティングすることによってのみ、組み合わせることができる。本発明の範囲において、セラミックコーティングの有効性が、コーティングの品質に依存することが見出された。電極の効率的な分離のために、溶融後、メンブレンは耐熱性の材料からなる継続的な絶縁層を受容し続けなければならない。その一方で、欠陥、ギャップ又は厚さの変動を有してはならない。これは、厚さの均一性及び表面の状態に関して、所定のメンブレンに特別な要求をもたらす。

30

【0017】

小さな設置空間を確保し、内部抵抗を小さく維持し、かつ、大きな気孔率を有するために、温度安定性の保護層を備えたセパレータ材料はまた、できるだけ薄くなければならない。これらの特性は、コーティングによって悪影響をもたらす。というのも、そのコーティングは、メンブレンの厚さを増大させ、かつ、気孔率を減少させてフィルムの表面構造に影響を及ぼすからである。

【0018】

原則的に、セパレータフィルムの製造時にはより高いプロセス速度に応じた要求も常に存在する。脆弱な架橋構造に起因して、多孔質フィルムの製造時には高い処理速度が特に重要である。というのも、頻繁な破損及び品質の不備がそれに伴って起こるため、プロセス全体が経済的でなくなるからである。

40

【0019】

今日、ポリオレフィンセパレータは、様々な方法によって製造されている：充填法、低温延伸、抽出法及び - 晶法。これらの方法は、原則的に、細孔を生成するための異なる機構によって区別される。

【0020】

例えば、非常に高い充填剤の量が添加されることにより、多孔質のフィルムが製造される。その細孔は、充填剤とポリマーマトリックスとの不適合性によって延伸時に生ずる。しかしながら、高い気孔率を達成するのに必要な40重量%以下の充填剤の大きな量は

50

、高い延伸にも拘わらず、機械的強度が損なわれるため、高エネルギーセルではこれらの製品はセパレータとして使用できない。

【 0 0 2 1 】

いわゆる抽出法では、適切な溶媒によってポリマーマトリックスの成分を溶解することにより細孔が生ずる。ここでは多くの変異体が生じ、それらは、添加物の種類及び適切な溶媒によって異なる。有機添加剤及び無機添加剤のいずれでも抽出できる。この抽出は、フィルムの製造における最後のプロセス工程として実施することができるか、又はその後の延伸と組み合わせることができる。この場合の欠点は、生態学的かつ経済的に憂慮すべき抽出工程である。

【 0 0 2 2 】

それよりも古いが成果のある方法は、非常に低い温度（コールドフロー）でのポリマーマトリックスの延伸に基づいている。この目的のために、最初にフィルムを押出し、続いて数時間、結晶の割合を増大するためにテンパリングする。次のプロセス工程では、最も小さなマイクロクラックの形の複数の欠陥を形成させるために、非常に低い温度で長手方向に低温延伸を行う。欠陥を有する予備延伸されたフィルムは、同じ方向で再びより高い倍率により高温で延伸され、その際、該欠陥は網目状の構造を形成する孔に拡大される。これらのフィルムは、一般に、長手方向であるそれらの延伸方向において高い気孔率及び良好な機械的強度を兼ね備える。しかしながら、その機械的強度は、横方向においては依然として不十分なままであり、そのために、穿孔耐性が悪く、長手方向で高いスプライス傾斜が生じる。全体的に、このプロセスはコスト集約的である。

【 0 0 2 3 】

ポリプロピレンに 晶核剤を混合することに基づく、多孔質フィルムを製造するための別の公知の方法がある。 晶核剤によりいわゆる高濃度の - 結晶子の溶融物の冷却時に、ポリプロピレンが形成される。その後の長手方向延伸時にポリプロピレンの 変性における 相の変換が行われる。これらの異なる結晶形態は密度が異なるため、この場合、最初に多くの微細な欠陥が生じ、これらの欠陥は、延伸によって細孔になる。この方法により製造されたフィルムは、良好な気孔率を有し、かつ、長手方向及び横方向において良好な機械的強度を有し、かつ、非常に良好な経済性を有する。これらのフィルムは、以下、
- 多孔質膜とも呼ぶ。その気孔率を向上させるために、横方向での延伸の前に、長手方向においてより高い配向を導入することができる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 2 4 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 1 0 0 4 8 3 9 5 号パンフレット

【 特許文献 2 】 米国特許出願公開第 2 0 1 1 1 7 1 5 2 3 号明細書

【 特許文献 3 】 米国特許出願公開第 2 0 0 7 0 2 0 5 2 5 号明細書

【 特許文献 4 】 国際公開第 2 0 1 3 0 8 3 2 8 0 号パンフレット

【 特許文献 5 】 ドイツ国特許第 3 6 1 0 6 4 4 号明細書

【 特許文献 6 】 ドイツ国特許第 4 4 2 0 9 8 9 号明細書

【 特許文献 7 】 欧州特許第 0 5 5 7 7 2 1 号明細書

【 特許文献 8 】 国際公開第 2 0 1 1 0 4 7 7 9 7 A 1 号明細書

【 特許文献 9 】 ドイツ国特許出願公開第 1 0 2 0 8 2 7 7 A 号明細書

【 特許文献 1 0 】 欧州特許出願公開第 0 0 7 8 6 3 3 A 号明細書

【 特許文献 1 1 】 欧州特許出願公開第 0 0 4 4 5 1 5 A 号明細書

【 特許文献 1 2 】 欧州特許出願公開第 0 6 2 3 4 6 3 A 号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 5 】

それ故、本発明の課題は、電池の非常に高い温度又は機械応力時にも、電極の分離を保証する、利用可能なフィルムを提供することである。この分離機能は、電池の内側の温度

10

20

30

40

50

がセパレータのポリマーの融点を超える時にもずっと保持されたままでなければならない。このフィルムは、それにもかかわらず、効率的かつ経済的に製造可能であるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0026】

この多孔質フィルムは、原則的に、改善を必要としている。速い処理速度で稼働できる、利用可能な多孔質フィルムの製造方法を提供することが望まれている。この場合、良好な走行安定性が与えられるべきである。これは、フィルムの製造時に、さらには、プロセス速度が高められた場合にも破損がほんのわずかであるか又は全くないものであるべきであること意味する。気孔率を向上させることは常に関心事であり、その際、とりわけ、フィルム表面上の小数の閉じた領域によって、低いガーレー値が達成される。さらに、厚さの小さい多孔質フィルムを提供することが課題であり、フィルムの厚さが薄い場合であっても、高いプロセス速度での製造が可能であり、かつ、小さい値のフィルムの Gurley 値を満たしているべきである。

10

【0027】

それ故、本発明のさらなる課題は、向上された Gurley 値を有する多孔質フィルムを提供すること、つまり、良好な透過性を有する多孔質フィルムを提供することである。

【0028】

本発明のさらなる課題は、低い Gurley 値を有する多孔質フィルムの製造時における高いプロセス速度を可能にすることである。

20

【0029】

これらの及びさらなる課題は、少なくとも一つの多孔質層を含み、そして、この層が少なくとも一つのプロピレンポリマー、少なくとも一つの - 晶核剤及び粒子を含有する、二軸配向された、単層又は多層の多孔質フィルムであって、該粒子が、200 超の融点を有し、そして、該二軸配向された、単層又は多層の多孔質フィルム 10 mm² のフィルムサンプルの SEM 画像上で、> 1 μm の粒度を有する最大 1 個の凝集物又は最大 1 個の粒子が検出可能である上記の多孔質フィルムによって解決される。

【0030】

驚くべきことに、本発明のフィルムをベースとするメンブレンは、高融点の粒子を添加することによって、高反応性の電池及び蓄電池におけるセパレータとして使用する際に、内部短絡に対する十分な保護をもたらす。そのフィルム中の粒子はそれ自体が、160 (プロピレンポリマーの融点) を越える非常に高い温度において電極同士の分離を維持する効果的な絶縁材を形成する。

30

【0031】

さらに、驚くべきことに、高融点の粒子を多孔質の層に添加することによって、多孔質のフィルムの Gurley 値が低下することが見出された。同様に、驚くべきことに、該粒子の添加によってプロセス速度を高めることが可能である。さらに驚くべきことに、上記の粒子を添加することによって、高められたプロセス速度においてさえも、破損の数が効果的に低減されることが見出された。

【0032】

さらに驚くべきことに、プレフィルム中の 結晶型ポリプロピレンの含有量が低い場合にもかかわらず、非常に低い Gurley 値を有するフィルム製造されることが見出された。したがって、本発明は、多孔質フィルムにおける 晶核剤の含有量を低減すること、又は 晶核剤を全く用いないことを可能にする。

40

【0033】

本発明の意味において、粒子は、200 超の融点を有する粒子である。

【0034】

本発明の多孔質フィルムは、単層又は多層であることができ、そして、プロピレンポリマー、好ましくはプロピレンホモポリマー及び / 又はプロピレンブロックコポリマーから構成された少なくとも一つの多孔質の層を含み、そして、一般に、少なくとも一つの

50

晶核剤、並びに本発明の高融点の粒子を含有する。場合によっては、気孔率及びその他の本質的な特性に悪影響を及ぼさない限り、追加的に他のポリオレフィン少量含有することができる。さらに、該多孔質の層は、場合によっては、慣用的な添加剤、例えば、安定剤及び／又は中和剤をそれぞれ有効量で追加的に含有する。

【0035】

該多孔質の層に適したプロピレンホモポリマーは、98～100重量%、好ましくは99～100重量%のプロピレン単位を含み、150以上、好ましくは155～170の融点(DSC)、及び、一般に、230かつ2.16kgの力において0.5～10g/10分、好ましくは、2～8g/10分のメルトフローインデックス(DIN 53735)を有する。15重量%未満、好ましくは、1～10重量%のn-ヘプタン可溶割合を有するアイソタクチックのプロピレンホモポリマーは、該層の好ましいプロピレンホモポリマーを意味する。有利には、少なくとも96%、好ましくは97～99%の高い鎖アイソタクチック性(¹³C-NMR; トリアジン法)を有するアイソタクチックのプロピレンホモポリマーもまた使用できる。これらの原料は、当該技術分野ではHIPPポリマー(高アイソタクチックポリプロピレン)又はHCPP(高結晶性ポリプロピレン)として知られ、ポリマー鎖の高い立体規則性、より高い結晶化度及びより高い融点を特徴としている(同じように使用できる、90～<96%の¹³C-NMR-アイソタクチック性を有するプロピレンポリマーと比較して)。

10

【0036】

プロピレン-ブロックコポリマーは、140超～170、好ましくは145～165、特に、150～160の融点を有し、かつ、120超における、好ましくは125～160の範囲において溶融範囲が開始する。コモノマーの含有量、好ましくは、エチレン含有量は、例えば、1～20重量%、好ましくは、1～10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、一般に、1～20g/10分、好ましくは1～10g/10分の範囲にある。

20

【0037】

場合によっては、上記の多孔質の層は、その特性、特に気孔率及び機械的強度に悪影響を及ぼさない限り、その他のポリオレフィンを追加的に含むことができる。その他のポリオレフィンは、例えば、20重量%以下のエチレン含量を有するエチレンとプロピレンとのランダムコポリマー、C₄-C₈-オレフィンが20重量%以下の-オレフィン含量を有するプロピレンのランダムコポリマー、10重量%以下のエチレン含有量及び15重量%以下のブチレン含量を有するプロピレン、エチレン及びメチレンのターポリマーである。

30

【0038】

好ましい実施形態において、該多孔質の層は、プロピレンホモポリマー及び／又はプロピレンブロックコポリマー及び晶核剤及び粒子、並びに、場合によっては安定剤及び中和剤だけからなる。

【0039】

さらなる実施形態において、該多孔質の層は、プロピレンホモポリマー及び／又はプロピレンブロックコポリマー及び粒子、並びに、場合によっては安定剤及び中和剤だけからなる。この実施形態は晶核剤を含まない。

40

【0040】

晶核剤としては、原則的に、ポリプロピレン溶融物の冷却時に、ポリプロピレンの結晶の形成を促す公知の添加剤の全てが上記の多孔質の層に適している。そのような晶核剤は、ポリプロピレンマトリックス中でのそれらの作用方式も、従来技術において公知であり、以下において詳細に記載される。

【0041】

ポリプロピレンの様々な結晶相が知られている。溶融物が冷却する際、通常、結晶型のポリプロピレンが主に形成され、その融点は、155～170、好ましくは、158～162の範囲にある。所定の温度にすることによって、その溶融物の冷却時に低い割

50

合の 結晶相を生じさせることができ、これは、145～152、好ましくは、148～150 の単斜晶径の 変性体に対して、著しき低い融点を有する。従来技術において、ポリプロピレンの冷却時に 変性体の割合を高める添加剤は公知であり、例えば、
- キナクリドン、ジヒドロキナクリドン又はフタル酸のカルシウム塩である。

【0042】

本発明の目的のために、好ましくは、高活性の 晶核剤が使用され、これらは、プロピレンホモポリマー溶融物の冷却時に、40～95%、好ましくは50～85%の 割合(DSC)を生じさせる。その 割合は、冷却されたプロピレンホモポリマー溶融物のDSCから算出される。好ましくは、例えば、ドイツ国特許第3610644号明細書(特許文献5)に記載されている、炭酸カルシウム及び有機ジカルボン酸からなる二成分系の 晶核系であり、これは参照により本明細書中に組み込まれる。特に有利には、ドイツ国特許第4420989号明細書(特許文献6)に記載されているようなカルシウムビメレート又はカルシウムスベレートのようなジカルボン酸のカルシウム塩であり、これも同様に、参照により本明細書に組み込まれる。欧州特許第0557721号明細書(特許文献7)中に記載されている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は、適切な 晶核剤である。

【0043】

晶核剤に加えて、未延伸の溶融フィルムの冷却時に、 結晶型ポリプロピレンの高い割合を達成するのに所定の温度範囲の保持及びこの温度での滞留時間が重要である。該溶融フィルムの冷却は、好ましくは、60～140、特に、80～130、例えば、85～128 の温度で行われる。緩慢な冷却は 結晶の成長を同様に促すため、引き出し速度、すなわち、第一の冷却ロールの上で溶融フィルムを走行させる速度はゆっくりであり、それ故、選択された温度における必要な滞留時間は十分長い。本発明は、高められたプロセス速度を可能するため、本発明では、多孔質フィルムのために、比較的幅広い範囲で本発明の方法も引き出し速度も原則的に可変である。引き出し速度は、一般に、1～100m/分、好ましくは、1.2～60m/分、特に、1.3～40m/分であり、特に好ましくは、1.5～25m/分又は1～20m/分である。その滞留時間は、これに対応して、延長又は短縮され、例えば、10～300秒、好ましくは20～200秒である。

【0044】

多孔質の層は、一般に、該多孔質の層の重量に基づいて、40～<98重量%、好ましくは、40～90重量%のプロピレンホモポリマー及び/又はプロピレンブロックコポリマーを含み、そして、一般に、0.001～5重量%、好ましくは、50～10,000ppmの少なくとも一種の 晶核剤及び2～<70重量%の粒子を含む。多孔質の層の中に - 晶核剤がない場合の実施形態では、プロピレンホモポリマー及び/又はプロピレンブロックコポリマーの割合はそれに応じて増加する。該層中にさらなるポリオレフィンが含まれている場合には、プロピレンホモポリマー又はブロックコポリマーの割合はそれに応じて低減される。一般に、追加的に含まれる場合、その多孔質の層中における追加的なポリマーの量は、0～<10重量%、好ましくは、0～5重量%、特に、0.5～2重量%である。同様に、5重量%以下のより多い量の晶核剤が使用される場合、前記プロピレンホモポリマー又はプロピレンブロックコポリマーの割合は低減される。また、該層は、従来の安定剤及び中和剤、並びに場合によっては、2重量%未満の慣習的な少量での更なる添加剤を追加的に含有できる。

【0045】

好ましい実施形態では、多孔質の層は、ポリマーとして、プロピレンホモポリマー及びプロピレンブロックコポリマーからなる混合物を含有する。この実施形態における該多孔質の層は、一般に、該多孔質の層の重量に基づいて、10～93重量%、好ましくは、20～90重量%のプロピレンホモポリマー及び5～88重量%、好ましくは、10～60重量%のプロピレンブロックコポリマー及び0.001～5重量%、好ましくは、50～10,000ppmの少なくとも一種の 晶核剤及び2～60重量%の粒子、並びに、必

要に応じて、安定剤及び中和剤のような上記の添加剤を含有する。再度、0 ~ < 10 重量%、好ましくは、0 ~ 5 重量%、特に0.5 ~ 2 重量%の量の更なるポリオレフィンを含有することができ、かつ、そのプロピレンホモポリマー又はブロックコポリマーの割合は、その際、それに応じて低減される。

【0046】

本発明の多孔質の層の特に好ましい実施形態は、50 ~ 10,000 ppm、好ましくは、50 ~ 5000 ppm、特に、50 ~ 2000 ppmのカルシウムビメレート又はカルシウムスベラートを該多孔質の層における 晶核剤として含有する。

【0047】

該多孔質フィルムは、単層型又は多層型であることができる。該フィルムの厚さは、一般に、10 ~ 100 µm、好ましくは、15 ~ 60 µm、例えば、15 ~ 40 µmの範囲にある。その多孔質フィルムは、その表面上に、コロナ処理、火炎処理又はプラズマ処理を、例えば、電解質での充填性を向上するために、及び/又は、粘着性を向上するために行うことができる。本発明による粒子の添加によって、25 µm未満の厚さを有する多孔質フィルムもまた、高められたプロセス速度及び/又は小数の破損で製造することができる。

10

【0048】

簡単な実施形態においては、該フィルムは単層型であり、その際、上述の粒子を含有する多孔質の層だけからなる。この場合、その粒子の割合は、該フィルムの重量に対して、好ましくは、5 ~ 50 重量%、特に、10 ~ 40 重量%である。

20

【0049】

さらなる実施形態において、フィルムは多層型であり、粒子を含有する少なくとも二つの多孔質の層を含み、その際、それらの層は、粒子の含有量及び/又はポリマーによって区別される。

【0050】

別の実施形態において、粒子を含有する多孔質の層は、別の多孔質の層IIの上の片面の外側のトップ層Iである。この場合、該トップ層I中の粒子の割合は、該トップ層Iの重量に基づいて、好ましくは、10 ~ 70 重量%、特に、15 ~ 60 重量%である。その際、これらのフィルムは、粒子を含有する少なくとも一つの多孔質のトップ層I及び別の多孔質の層IIを含む。

30

【0051】

別の実施形態において、粒子を含有する多孔質の層は、多孔質の層IIの上の外側のトップ層として両面に施用される。この場合、二つのトップ層中の粒子の割合は、それぞれのトップ層の重量に基づいて、それぞれ互いに独立して、好ましくは、10 ~ 70 重量%、特に、15 ~ 60 重量%である。

【0052】

これらの実施形態は、フィルムの全ての層が多孔質であり、そしてそれ故、それらの層構造から結果として生ずるフィルム自体も多孔質である。多層型の実施形態においては、粒子を含有する(複数の)層I及び/又は層IIの組成は、それぞれ同じか又は異なることができる。

40

【0053】

該別の多孔質の(複数の)層IIは、原則的に、上述の粒子を含有する多孔質の層と同じように構成されるが、その際、粒子は含まれない。プロピレンポリマーの割合は、これらの多孔質の層IIでは応じて高くなる。それ故、該別の多孔質の(複数の)層は、以下のように一緒に使用される。

【0054】

該別の多孔質の層IIは、一般に、該多孔質の層の重量に基づいて、45 ~ < 100 重量%、好ましくは、50 ~ 95 重量%のプロピレンホモポリマー及び/又はプロピレンブロックコポリマー及び0.001 ~ 5 重量%、好ましくは、50 ~ 10,000 ppmの少なくとも一種の 晶核剤を含有する。該層IIが別のポリオレフィンを含有する場合、

50

そのプロピレンホモポリマー又はブロックコポリマーの割合は、応じて減少する。一般に、層ⅠⅠ中の追加的なポリマーの量は、追加的に含有する場合、0 ~ < 10 重量%、好ましくは、0 ~ 5 重量%、特に、0.5 ~ 2 重量%である。同様に、5 重量%以下のより多い量の晶核剤が使用される場合、前記プロピレンホモポリマー又はプロピレンブロックコポリマーの割合は低減される。また、層ⅠⅠもまた、従来の安定剤及び中和剤、並びに場合によっては、2 重量%未満の慣習的な少量での更なる添加剤を追加的に含有できる。

【0055】

本発明のさらなる実施形態において、例えば、別の目的のために特定の細孔構造を利用すべき場合、該多孔質の層は、追加的な非多孔質の層と組み合わせることもできる。該フィルムは、その際、ガス透過性を示さず、そして、トップ層として少なくとも一つの多孔質の粒子を含有する層Ⅰ、内側の中間層又は多層型の実施形態のベース層としてのフィルムを含む。

10

【0056】

該多孔質フィルム又は多孔質の層の厚さは、一般に、0.1 ~ 0.6 g / cm³、好ましくは、0.2 ~ 0.5 g / cm³ の範囲にある。さらなる、非多孔質の層を有する実施形態のためのフィルムの厚さは、非常に広い範囲内で変更することができる。

【0057】

本発明の多孔質フィルムは、以下のさらなる特性によって特徴付けられる。

【0058】

測定された、本発明の多孔質フィルムの最大細孔径（バブルポイントによる）は、一般に、< 350 nmであり、そして、好ましくは、20 ~ 350 nm、特に、40 ~ 300 nm、就中、40 ~ 200 nmの範囲にある。平均細孔径は、一般に、20 ~ 150 nmの範囲、好ましくは、30 ~ 100 nmの範囲、特に、30 ~ 80 nmの範囲にある。該多孔質フィルムの気孔率は、一般に、30 ~ 80 %の範囲、好ましくは、50 ~ 70 %の範囲にある。本発明のフィルムは、好ましくは、500 秒 / 100 cm³ 未満、特に、200 秒 / 100 cm³ 未満、特に、10 ~ 150 秒 / 100 cm³ の Gurley 値によって特徴付けられる。

20

【0059】

該多孔質の層中への粒子の添加は、様々な方法で有利に利用できるという驚くべき効果をもたらす。電池内部の温度がポリマーの溶融温度を超えた場合であっても、該粒子が電極の分離を確保することが見出された。この保護効果は、温度上昇時にセパレータにおける孔を閉じさせるだけでなく、孔のないセパレータにおいても、いわゆる停止機能の作用をもたらす（高温時の該多孔質フィルムの Gurley 値の上昇）。そのため、本発明の多孔質フィルムからなる二つのセパレータは、電池の火災又は短絡によって引き起こされる爆発、機械的損傷や過熱に対するより改善された保護が提供される。

30

【0060】

驚くべきことに、その粒子の添加は、フィルムのガス透過性に対して有利に作用する。粒子を添加することによって、粒子のない類似の組成のフィルムに対して、Gurley 値は減少する。これは、驚くことに、一般に、粒子自体が晶核剤の効果を示さないことに基づいている。また、ポリプロピレンマトリックス中の 1 μm 未満の粒度を有する粒子が、小胞形成効果又は細孔形成効果を有さないことが、従来技術において知られている。したがって、これらの粒子が、どのようにして、あるいはなぜ低い Gurley 値に寄するか理解されていない。

40

【0061】

この場合、さらに、粒子の添加が、当初予想したとおりではなく、フィルムの製造時に頻繁に破損を引き起こすことは全くの予想外である。従来技術においては、例えば、晶核剤の凝集物が、破損の頻度を著しく高めることが知られているため、このことは驚くべきことである。新規の特許出願は、- 多孔質フィルムの製造時のプロセスの安全性を高めるためにポリプロピレン中に凝集することなく、5 ~ 50 nmの粒径を有する晶核剤の均一な分布を達成する方法を記載している（国際公開第 2011047797 A 1 号明細書

50

(特許文献 8)。

【0062】

本発明により使用される 200 超の融点を有する粒子は、無機粒子及び有機粒子を包含している。本発明の意味において、粒子は、 - 結晶性ポリプロピレンのより高い割合をもたらす物質ではない。それ故、該粒子は、 晶核剤ではない。粒子は、本発明の意味において、非空隙形成粒子 (nicht - vakuo len i n i t i e r e n d e P a r t i k e l) である。好ましくは、本発明により使用される粒子は、ほぼ球形の粒子か又は球形の粒子である。

【0063】

空隙形成粒子は当技術分野で公知であり、延伸時にポリプロピレンフィルム中に空隙を形成する。空隙は閉じた中空部であり、そして、出発物質の計算上の密度に対してフィルムの密度を低下させる。これに対して、多孔質フィルム又は層は、相互に結合した細孔のネットワークを有する。したがって、細孔は、閉じた空洞ではない。多孔質フィルム及び空隙を含むフィルムのいずれも、 0.9 g/cm^3 未満の密度を有する。空隙を含む、二軸延伸ポリプロピレンフィルムの密度は、一般に、 $0.5 \sim < 0.85 \text{ g/cm}^3$ である。ポリプロピレンマトリックス中の空隙形成粒子として作用させるために、粒子は、一般に、 $1 \mu\text{m}$ 超の粒度が必要である。粒子が、空隙を形成する粒子であるか、又は非空隙形成粒子であるかについては、プロピレンホモポリマーからなる参照フィルムを用いて試験できる。

【0064】

このために、プロピレンホモポリマーからなる二軸延伸フィルム及び 8 重量%の試験する粒子を、汎用的な b o P P 法に準拠して製造する。その際、通常の延伸条件が使用される (延伸温度 110 の長手方向における延伸倍率 5 及び 1440 の横手方向における延伸倍率 9)。それから、フィルムの密度を算出する。フィルムの密度が 0.85 g/cm^3 である場合、粒子は、空隙を形成する粒子である。本発明の意味において、フィルムの密度が 0.85 g/cm^3 超、好ましくは、 0.88 g/cm^3 超、特に、 0.9 g/cm^3 である場合、粒子は、非空隙形成粒子である。

【0065】

本発明の意味において無機粒子は、上述の 200 超の融点を有する限り、全ての天然又は合成鉱物である。本発明の意味において、無機粒子は、ケイ酸塩化合物をベースとする材料、酸化物原料、例えば、金属酸化物及び非酸化物原料及び非金属原料を包含する。

【0066】

無機粒子は、例えば、酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、例えば、ケイ酸アルミニウム (カオリンクレー)、およびケイ酸マグネシウム (タルク) のようなケイ酸塩、シリカ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカが好ましく使用される。

【0067】

好適なケイ酸塩は、 SiO_4 四面体を有する材料を含み、例えば、層シリケート又は骨格シリケートである。適切な酸化物原料、特に、金属酸化物は、例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、フェライト及び酸化亜鉛である。適切な非酸化物及び非金属原料は、例えば、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、ホウ化チタン及びモリブデンシリサイドである。

【0068】

好ましくは、金属の Al、Zr、Si、Sn、Ti 及び / 又は Y の酸化物である。そのような粒子の製造は、例えば、ドイツ国特許出願公開第 10208277A 号明細書 (特許文献 9) に詳細に記載されている。

【0069】

化学式 SiO_2 を有するケイ素の酸化物、並びに、化学式 AlNaSiO_2 を有する混合酸化物、及び化学式 TiO_2 を有するチタンの酸化物をベースとする特別な粒子が好ましく、その際、これらは、結晶の形態、アモルファスの形態又は混合した形態で存在する

ことができる。

【0070】

好ましい二酸化チタン粒子は、一般に、少なくとも95重量%までのルチルからなり、そして、好ましくは、無機酸化物からなるコーティングと共に、例えば、紙中の TiO_2 白色顔料のコーティングとして、又は、耐光性を向上させるための塗料として使用される。コーティングを伴う TiO_2 粒子は、例えば、欧州特許出願公開第0078633A号明細書（特許文献10）及び欧州特許出願公開第0044515A号明細書（特許文献11）に記載されている。

【0071】

場合によっては、該コーティングは、極性基及び非極性基を含有する有機化合物を含有することができる。好ましい有機化合物は、アルキル基中に8～30個のC原子を有するアルカノール及びアニオン界面活性剤及びカチオン界面活性剤、特に、12～24個のC原子を有する脂肪酸及び第一級n-アルカノール、並びにポリジメチルシロキサン及びポリメチル水素シロキサンのようなポリオルガノシロキサン及び/又はポリオルガノ水素シロキサンである。

【0072】

TiO_2 粒子からなるコーティングは、通常、1～12g、特に、2～6gの無機酸化物からなり、場合によっては、追加的に、0.5～3g、特に、0.7～1.5gの有機化合物を、いずれも100gの TiO_2 粒子に対して含む。 TiO_2 粒子が Al_2O_3 又は Al_2O_3 及びポリジメチルシロキサンと共にコーティングされる場合に特に有利であることが見出された。

【0073】

さらに好適な無機酸化物は、アルミニウム、ケイ素、亜鉛又はマグネシウムの酸化物、又はそれら化合物の二種又は三種以上からなる混合物である。それらは、水溶性化合物、例えば、アルカリ-、特に、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム又はケイ酸から、水性懸濁液に沈殿する。

【0074】

有機粒子は、ポリマーをベースとしており、該ポリマーは、多孔質の粒子を含有する層のプロピレンポリマーと適合性がない。有機粒子は、好ましくは、欧州特許出願公開第0623463A号明細書（特許文献12）に記載されているような環状オレフィン（COC）のコポリマー、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアミド、ハロゲン化有機ポリマーをベースとし、その際、該ポリエステルは、例えば、ポリブチレンテレフタレート及びシクロオレフィンコポリマーが好ましい。有機粒子は、ポリプロピレンと不適合性でなければならない。不適合性であるとは、本発明の意味において、フィルム中の材料又はポリマーが個々の粒子として存在していることを意味する。

【0075】

該粒子は、少なくとも200、特に、少なくとも250、就中、少なくとも300の融点を有する。さらに、上記の粒子は、上述の温度において、一般に、いかなる分解も経るべきではない。上記の情報は、公知の方法、例えば、DSC（示差走査熱量測定）又はTG（熱）を使って測定できる。

【0076】

好ましい無機粒子は、一般に、500～4000、好ましくは700～3000、特に、800～2500の範囲の融点を有する。 TiO_2 の融点は、例えば、約1850である。

【0077】

使用される有機粒子もまた、200超の融点を有し、かつ、特に、上記の温度で分解を経るべきではない。

【0078】

より大きな粒子は、フィルムの製造時に増大した破損を招くため、粒子が最大1 μm の平均粒度を有することが有利である。好ましくは、10～800nm、特に、50～50

10

20

30

40

50

0 nmの平均粒度である。該粒子は、可能な限り凝集物の生ずることなく、多孔質の層に微細に分布しているべきである。というのも、それ以外の場合は、例えば、 $> 1 \mu\text{m}$ 、特に、 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の、ある臨界サイズよりも小さい凝集体は、より少ない数であっても、破損頻度を高めるからである。それ故、平均粒度は、SEM画像による 10 mm^2 のフィルム試料において確認した際に、フィルムが $> 1 \mu\text{m}$ の粒度の凝集体を有さないか又は1個以下含む場合に寄与する。同様にまた、 $1 \mu\text{m}$ を下回るサイズ（絶対）を有する個々の凝集しない粒子は許容される。従って、 10 mm^2 の前記フィルム試料は、 $1 \mu\text{m}$ 超の粒度を有する凝集しない粒子を1個以下示すか又は全く示さない。凝集傾向をほとんど示さないか又は全く示さない、そして小さい平均粒度を有しかつそのような粒度分布を有する粒子を選択することによって、 $> 1 \mu\text{m}$ の粒度の粒子が全くないか、又は、極めて小数である多孔質フィルムが製造でき、かつ、本発明の様々な利点の実現できる。

10

【0079】

少数の凝集物を確実にするために、原則として、フィルム製造時にバッチ又は予備混合物により粒子を投入することが好ましい。該バッチ又は予備混合物は、プロピレンポリマー及び粒子、並びに、場合によっては追加的に慣用的な添加剤を含む。該バッチの製造時に、粒子のポリマー中への分散性を改善するために、好ましくは、二軸押出機が使用される、及び/又は高いせん断速度で混合される。界面活性物質の添加もまた、ポリマー中の粒子の均一な分布に寄与する。好都合なことに、粒子もまた、コーティングによる前工程においてそれ自体が提供される。これらの措置は、特に無機粒子の使用に推奨されている。これらの及び従来技術において知られているその他の方策によって、凝集物を含まないバッチ又予備混合物を使用することを保証することができる。

20

【0080】

本発明は、さらに、本発明の粒子を含有する多孔質フィルムを製造する方法に関する。本発明によれば、そのプロセス速度は広い範囲において変えることができる。本発明は、乏しいガス透過性又はより多数の破損を伴うことなく、より高いプロセス速度を可能にする。本発明の方法の速度は、一般に、 $3 \sim 400 \text{ m/分}$ 、好ましくは、 $5 \sim 250 \text{ m/分}$ 、特に、 $6 \sim 150 \text{ m/分}$ 又は $6.5 \sim 100 \text{ m/分}$ である。

【0081】

この方法によれば、多孔質フィルムは、それ自体公知のキャストフィルム押出又は共押出プロセスによって製造される。この方法の範囲では、ポリプロピレン（プロピレンホモポリマー及び/又はプロピレンブロック）からなる混合物及び、一般に、晶核剤及び粒子、場合によっては、及びさらなる各層のポリマーが混合され、押出機において、溶解され、そして一緒にかつ同時に、プレートノズルを介して引き出しロール上に押し出されるか、又は共押し出しされ、そのロール上で、結晶の形成下で単層型又は多層型の溶解フィルムが固まって冷却される。冷却温度及び冷却時間は、プレフィルムの多孔質の層中の結晶性ポリプロピレンの割合が可能な限り高くなるように選択される。一般に、（複数の）引き出しロールのこの温度は、 $60 \sim 140$ 、好ましくは、 $80 \sim 130$ である。この温度での滞留時間は変えることができ、少なくとも $20 \sim 300$ 秒、好ましくは、 $30 \sim 100$ 秒であるべきである。そのように得られたプレフィルムは、多孔質の層において、一般に、 $40 \sim 70\%$ 、好ましくは $50 \sim 90\%$ の割合の結晶を含む（第一の加熱）。

30

40

【0082】

多孔質の層中の高い割合の結晶ポリプロピレンを有するプレフィルムは、それから、その延伸時に、結晶が結晶のポリプロピレンに変換し、かつ、ネットワーク状の多孔質構造が形成されるように二軸延伸される。その二軸延伸（配向）は、一般に、相前後して遂行され、その際、好ましくは、最初に長手方向（機械方向）で、それから横方向（その機械方向に垂直な方向）で延伸する。

【0083】

長手方向における延伸のために、最初に、一つ又は複数の引き出しロールの上にプレフィルムを供給し、該フィルムを適切な温度に加熱する。一般に、この温度は 140 未満

50

、好ましくは70～120である。その際、該長手方向の延伸は、一般に、目標とする延伸比に対応した、異なる早さで走行する第二のロールを使って行われる。その場合、その長さ-延伸比は、2:1～6:1、好ましくは3:1～5:1の範囲にある。

【0084】

この長手方向の延伸後、最初に、フィルムを適当な温度にしたロールの上で再び冷却する。引き続いて、いわゆる加熱フィールドにおいて、横方向の延伸温度に再び加熱し、該温度は、一般に、120～145の温度である。その後、適当なフラップフレームを使って横方向の延伸が行われ、その際、横方向の延伸比は、2:1～9:1、好ましくは、3:1～8:1の範囲にある。本発明により高い気孔率を達成するために、その横方向の延伸は、好ましくは、>0～40%/秒、好ましくは、0.5～30%/秒、特に、1～15%/秒の範囲の、中程度からゆっくりした横方向の延伸速度で行われる。

10

【0085】

場合によっては、最後の延伸後、一般には横方向の延伸後に、電解質での充填が促進されるよう、フィルムの表面を公知の方法の一つでコロナ処理、プラズマ処理又は火炎処理する。

【0086】

引き続いて、場合によっては、熱硬化(熱処理)が行われ、その際、該フィルムは、約5～500秒、好ましくは、10～300秒の間、110～150、好ましくは125～145の温度で、例えば、ローラー又は空気加熱ボックスの上で保持される。場合によっては、熱硬化の直前又はその間に、フィルムを収斂させ(*konvergieren* *des* *Films* *gefahren*)、その際、その収斂率(*Konvergenz*)は、好ましくは、5～25%、特に、8～20%である。収斂とは、横方向の延伸フレームのわずかな後退(*Zusammenfahren*)を意味し、それ故、横方向の延伸プロセスの終わりに与えられるフレームの最大幅が、熱硬化の終わりにおける幅よりも大きい。当然ながら、同じことが、フィルムウェブの幅にも言える。横方向の延伸フレームの後退の程度は、収斂率として与えられ、これは、横方向の延伸フレームの最大幅 $B_{\text{最大}}$ 及び最終フィルム幅 $B_{\text{フィルム}}$ から以下の式によって算出される。

20

【0087】

収斂率 [%] = $100 \times (B_{\text{最大}} - B_{\text{フィルム}}) / B_{\text{最大}}$

【0088】

引き続いて、慣用的な方法で、巻き取り装置を用いて該フィルムを巻き取る。

30

【0089】

公知の連続的な方法において、ある方法でそれらの長手方向及び横方向の延伸時に相次いで遂行される場合、横方向の延伸速度だけでなく、プロセス速度にも左右される。引き出し速度及び冷却速度もまた、そのプロセス速度により変わる。それ故、これらのパラメータは、互いに独立して選択することができない。これは、- それ以外は同じ条件で - 速いプロセス速度では、横方向の延伸速度及び引き出し速度のいずれも増大して行われるが、同時に、プレフィルムの冷却時間は短くなる。これは、必然である必要はないが、追加の問題を表している場合がある。

【0090】

上述のプロセス速度は、それぞれの場合の速度であり、例えば、m/分であり、それぞれの場合の最後の巻き取り時にフィルムが該速度で走行/巻き取られるものと理解される。

40

【0091】

本発明の方法における多孔質フィルムを製造するためのプロセスの条件は、二軸配向されたフィルムを製造する際に慣用的に守られるプロセスの条件とは異なる。高い気孔率かつ透過率を達成するために、プレフィルムに固化させる際の冷却条件も、延伸時の温度及び倍率も臨界的である。最初に、相応してゆっくりかつ中程度の冷却によって、すなわち、比較的高い温度において、プレフィルム中に高い割合の結晶が得られなければならない。それに続く長手方向の延伸の際には、その結晶がアルファ変性し、それによって、

50

微小な破損の形態で不純物が生ずる。そのため、十分な数で、かつ、正しい形態でこれらの不純物が生ずるように、長手方向の延伸は比較的低い温度で行わなければならない。横方向の延伸の場合、これらの不純物は細孔に引き裂かれるため、多孔質フィルムの特徴的なネットワーク構造が生ずる。

【0092】

従来の低い温度のBOPP法とは対照的に、これらは、ポリマーマトリックス中に高い配向をもたらし、そして、さらに破損の危険性を高めるために、特に長手方向の延伸時における高い延伸力を条件とする。所望の気孔率が高ければ高い程、延伸時により低い温度、かつ、より高い延伸力を選択しなければならない。したがって、原則的に、フィルムの気孔率及び透過率が高ければ高い程プロセスはより臨界的になる。それ故、より高い延伸倍率又は延伸温度の引き下げによって気孔率を任意に高めることができない。特に、低くした長手方向の延伸温度により、フィルムの走行安全性、かつ、スプライスの傾斜の望ましくない増大に著しい影響を及ぼす。それ故、例えば、70 未満の引き下げた長手方向の延伸温度によって気孔率をさらに改善することはもはやできない。

10

【0093】

さらに、横方向の延伸時の延伸速度によって、フィルムの気孔率及び透過率に追加的に影響を与えることが可能である。ゆっくりとした横方向の延伸は、製造プロセスの間に破損又はそれ以外の欠陥を増大させることなく、気孔率及び透過率をさらに高める。しかしながら、ゆっくりとしたプロセス速度は、製造費用を著しく高める。

20

【0094】

本発明による粒子の添加は、その粒子が単独で細孔の形成を引き起こすことがないにもかかわらず、多孔質構造の形成を極めて有利に促進する。驚くべき方法で、一定含有量の結晶性ポリプロピレンを有する複合物中で粒子が多孔質構造の形成を促進することによって、プレフィルム中の所与の結晶割合の場合に、該粒子の添加によって本質的に高い気孔率が達成されるものと思われるため、これは所与の割合の際に応じた添加がなければ得られない。該粒子は、結晶と相乗的な方法と一緒に作用するため、フィルム中における割合の低下は、低いGurley値をもたらさない。改善されたガス透過率は、プロセス速度を高めることによって好ましい方法で利用できる。というのも、該粒子が、Gurley値の改善に寄与する、つまり、本発明の粒子を含有するフィルムは、同じGurley値で速く、すなわち、低コストで製造できるからである。

30

【0095】

驚くべきことに、フィルムが本発明の粒子を含有する場合に、プロセス速度を高めたのにもかかわらず、破損の数が大幅に増加していないことが判明した。

【0096】

あるいは、本発明を用いることによって、とりわけ高い透過率に起因して、高エネルギー電池における用途に特に適したフィルムを提供することができる。

【0097】

該フィルムは、さらに、非常に高い透過率が要求される別の用途に有利に使用できるか、又は有利に作用する。例えば、電池、特に、導電率に関して高い要求のあるリチウム電池における高多孔質セパレータとしてである。

40

【0098】

原材料及びフィルムを特徴付けるために以下の測定法を利用した。

【0099】

粒度 / 粒子寸法

平均粒径の測定は、ISO 13320 - 1 に準拠したレーザー光散乱法によって行う。分析のための適切な測定装置は、例えば、Microtrac S3500 である。凝集物の大きさ及び絶対粒度は、走査型電子顕微鏡を使って調べる。これのために、サンプルキャリアが画線された粒子のSEM画像、又は10 mm²の寸法の白金もしくは金の蒸着フィルムサンプルのSEM画像又はマスターバッチの顆粒のSEM画像の撮影を行う。そのフィルムサンプル、又は粒子又はバッチの他の適当な画像は、1 µm 超の粒度を有する

50

粒子の存在について光学的に調べる。

【0100】

メルトフローインデックス

プロピレンポリマーのメルトフローインデックスは、DIN 53735に準拠して、2.16 kgの負荷かつ230 で測定した。

【0101】

融点

本発明の意味において、融点は、DSC曲線の最大値である。融点を測定するために、20～200 の範囲において10 K / 1分の加熱速度及び冷却速度を用いてDSC曲線を得る。その融点の測定に関して、通常どおり、200～20 の範囲において10 K / 1分で冷却した後に第二の加熱曲線が評価される。

10

【0102】

- 含有量

結晶型ポリプロピレンの割合は、DSCを使って測定する。この特徴付けは、J. o. Appl. Polymer Science, Vol. 74, p.: 2357-2368, 1999 von Varga (非特許文献)に記載されており、次のように遂行される：DSCにおいて、晶核剤を添加した試料を、最初に20 / 分の加熱速度で220 に加熱して溶融させる（第一の加熱）。その後、それを再び10 / 分（第二の加熱）の加熱速度で溶融する前に、10 / 分の冷却速度で該溶融した試料を100 に冷却する。

20

【0103】

第一の加熱のDSC曲線から、結晶相（H）のエンタルピーの、結晶相及び結晶相のエンタルピー（H + H）の合計に対する比から、測定試料（延伸フィルム、射出成形）中に存在する結晶化度K_{DSC}（第二の加熱）を測定する。以下のようにパーセンテージの値を算出する。

【0104】

$K_{DSC} [\%] = 100 \times (H) / (H + H)$

【0105】

第二の加熱のDSC曲線から、結晶相（H）のエンタルピーの、結晶相及び結晶相のエンタルピー（H + H）の合計に対する比から、測定試料（延伸フィルム、射出成形）中に存在する結晶化度K_{DSC}（結晶ポリプロピレンの割合）を測定し、それぞれのポリプロピレンサンプルの割合が与えられ、その最大値を得ることができる。

30

【0106】

密度

密度は、DIN 53479、方法Aに準拠して測定する。

【0107】

最大細孔径及び平均細孔径

最大細孔径及び平均細孔径は、ASTM F316に準拠したバブルポイント法を使って測定した。

40

【0108】

気孔率

気孔率として、純粋なポリプロピレンの密度 p_p に対するフィルムの密度の減少（フィルム - p_p ）を次のように算出する。

【0109】

$\text{気孔率} [\%] = 100 \times (p_p - \text{フィルム}) / p_p$

【0110】

透過率 / 透過度（Gurley値）

フィルムの透過率は、Gurley Tester 4110を使って、ASTM D 726-58に準拠して測定した。その際、1平方インチ（6,452 cm²）のフィル

50

ム面積に 100 cm^3 の空気を通過させるのに要する時間 (秒) を測定する。その場合、フィルムを介する圧力差は、 12.4 cm の高さの水カラムの圧力に相当する。それから、それに要した時間は Gurley 値、すなわち、秒 / 100 cm^3 の単位に対応させる。

【0111】

本発明を、以下の例によりより詳細に説明する。

【実施例】

【0112】

例 A：パッチの製造

第一の工程において、後の実験で使用するポリマー及び粒子のパッチを製造した。このパッチは次のように製造した。

【0113】

二軸スクリュウ押出機中で、60重量%の TiO_2 顔料 (Huntsmann TR 28) を、晶核剤として 0.04重量%のカルシウムピメラートと一緒に、 230°C の温度かつ $2701/\text{分}$ のスクリュウ回転速度で、39.96重量%のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマーの粒状物と共に混合し、融解させ、そして粒状化した。該パッチの SEM 画像は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ を超える凝集物なく、 $20\sim500\text{ nm}$ の粒度を有する微細な TiO_2 粒子を示している。該パッチの - 活性は、第二の加熱時に 91% の値を示している。

【0114】

例 B：フィルムの製造

フィルム例：1

該押出法に従い、 $240\sim250^\circ\text{C}$ の押出温度でスロットノズルから二層のプレフィルムを押し出した。その際に、押出機のスルーブットは、層 A：B の厚さの比が 1：2 になるように選択した。最初に、多層のプレフィルムを冷却ロール上に引き抜いて冷却した。引き続いて、該プレフィルムを、長手方向及び横方向に配向させ、それから固定した。該フィルムの層は、次の組成を有するものであった：

【0115】

層 A の組成：

例 A による、

40重量%の TiO_2 - パッチ：

60重量%	TiO_2
約 39.96重量%	プロピレンホモポリマー
0.04重量%	晶核剤

(それぞれパッチに基づく)

【0116】

60重量%のポリプロピレン混合物：

約 60重量%	4.5重量%の n - ヘプタン溶解部分 (100% PP に基づく) 及び 165°C の融点；及び 230°C 及び 2.16 kg の負荷 (DIN 53735) における $3.2\text{ g}/10\text{ 分}$ のメルトフローインデックスを有するプロピレンホモポリマー (PP)、及び
約 39.96重量%	約 5重量%のエチレン単位 (ブロックコポリマーに基づいて) 及び $6\text{ g}/10\text{ 分}$ のメルトフローインデックス (230°C 及び 2.16 kg) を有するプロピレン - エチレン - ブロックコポリマー
0.04重量%	- 晶核剤としてのナノ Ca ピメラート

(それぞれ混合物に基づく)

【0117】

層 B の組成：

約 80重量%	4.5重量%の n - ヘプタン溶解部分 (100% PP に基づく) 及び 165°C の融点；及び 230°C 及び 2.16 kg の負荷 (DIN 53735) を有するプロピレンホモポリマー (PP)、及び
---------	---

5)における3.2 g / 10分のメルトフローインデックスを有するプロピレンホモポリマー (PP)、及び

約19.96重量% 約5重量%のエチレン単位 (ブロックコポリマーに基づいて) 及び6 g / 10分のメルトフローインデックス (230 及び2.16 kg) を有するプロピレン - エチレン - ブロックコポリマー

0.04重量% - 晶核剤としてのナノCaピメラート
(それぞれ混合物に基づく)

【0118】

フィルムの層は、さらに、慣用的な量で安定剤及び中和剤を含んでいた。ナノCa - ピメラートは、国際公開第2011047797号パンフレット (特許文献2) の例1a又は1bと同じように製造した。

【0119】

押出後、ポリマー混合物を、最初に冷却ロールの上に、そしてさらに三本ロールの上に引き出し、冷却し、固化させ、引き続き、長手方向に延伸し、横方向に延伸し、そして固化させ、その際、詳細には以下の条件が選択された：

【0120】

押出：	押出温度 245
冷却ロール：	温度 125
引き出し速度：	1.5 m / 分 (引き出しロール上での滞留時間：55秒)
長手方向延伸：	予熱ロール：92
	延伸ロールT：90
長手方向の延伸	3.6倍
横方向延伸：	加熱フィールドT = 145
延伸フィールド	T = 145
横方向の延伸	4.8倍
収斂率	13%

【0121】

引裂することなく、1500メートルの走行長のロールを駆動させた。製造した多孔質フィルムは、約30ミクロンの厚さであり、そして、0.33 g / cm³の密度を有し、かつ、均一な白色不透明の外観を有するものであった。気孔率は66%であり、Gurley値は160秒であった。側面Aの表面のSEM写真は、10mm²の試験した面積上にTiO₂凝集物及び>1µmの粒度の粒子を示さない。

【0122】

フィルム例2

例1のフィルム例に記載のように、二層フィルムを製造した。例1とは異なって、フィルム引抜き速度を2.5 m / 分に増加させた。層の組成及び他のプロセス条件は変更しなかった。増大された引抜き速度にもかかわらず、損壊することなく800mの走行長さが製造された。その際、その厚さは20µmに低減された。引抜きロールの上での低下した滞留時間にもかかわらず、Gurley値は約140秒に驚くほど減少した。このフィルムにおいても、側面Aに対してSEMを用い、10mm²の面積上にTiO₂の凝集物及び>1µmの粒度の粒子は確認されなかった。

【0123】

フィルム例3

フィルム例1に記載されるようにフィルムを製造した。フィルム例1とは異なって、層Bは、その時、層Aと同じ組成を有していた。層Aの組成及びプロセス条件は、変更しなかった。それ故、事実上、単層フィルムが製造された。該フィルムの厚さは31µmであり、かつ、Gurley値は100秒未満に、驚くほど減少した。この組成物もまた非常に良好な走行信頼性を示したため、2000mの走行長さでロールが製造された。SEMにおいて該フィルムの両面は、10mm²の面積上にTiO₂凝集物も、>1µmの粒度の粒子も認められなかった。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 4 】

フィルム例 4

フィルム例 3 に記載されるように、24 重量%の TiO_2 を有する、事実上単層のフィルムを製造した。引抜き速度を（フィルム例 2 におけるように）2.5 m / 分に高めた。層 A 及び層 B の（同じ）組成並びに残りのプロセス条件は変更しなかった。その高められた 2.5 m / 分の引抜き速度により、1000 m の走行長さのロールが損壊することなく製造された。その際、厚さは 20 μm に減少し、かつ、Gurley 値は、例 3 と同じに留まり、驚くことに、100 秒未満であった。このフィルムにおいて、SEM により両方の面上には、10 mm^2 の面積上に凝集物も、> 1 μm の粒度の粒子も確認されなかった。

10

【 0 1 2 5 】

フィルム例 5

フィルム例 3 に記載されているように、24 重量%の TiO_2 を有するフィルムを製造した。フィルム例 3 とは異なり、ポリプロピレン混合物は、その時、晶核剤を含まず、そして、そのため、以下の組成を有するものであった：

4.5 重量%の n - ヘプタン溶解部分（100% PP に基づく）及び 165 の融点；及び 230 及び 2.16 kg の負荷（DIN 53735）における 3.2 g / 10 分のメルトフローインデックスを有する、約 60 重量%のプロピレンホモポリマー（PP）、及び

約 5 重量%のエチレン単位（ブロックコポリマーに基づいて）及び 6 g / 10 分のメルトフローインデックス（230 及び 2.16 kg）を有する、約 40 重量%のプロピレン - エチレン - ブロックコポリマー

20

【 0 1 2 6 】

それ以外は、層の組成及び TiO_2 バッチの組成、並びにプロセス条件は例 3 に対し変更しなかった。

【 0 1 2 7 】

この場合、1000 m の走行長さのロールが損壊することなく製造できた。該フィルムの厚さは 28 μm であった。その際、Gurley 値はフィルム例 3 と同じに留まり、驚くことに、100 秒未満であった。このフィルムにおいてもまた、SEM により両方の面上には、10 mm^2 の面積上に凝集物も、> 1 μm の粒度の粒子も確認されなかった。

30

【 0 1 2 8 】

フィルム例 6

フィルム例 1 に記載されているように二層フィルムを製造した。フィルム例 1 とは異なって、層 A における TiO_2 バッチの濃度を 60% に高め、かつ、ポリプロピレン混合物の割合を 40% に減少させ、その結果、層 A において 36 重量%の TiO_2 が存在していた。層 B の組成並びにプロセス条件は変更しなかった。この組成物も非常に良好な走行信頼性を示し、1000 m の走行長さのロールが製造された。そのフィルムの厚さは 27 μm であり、かつ、Gurley 値は、驚くことに、100 秒未満であった。SEM においてフィルムの面 A は、10 mm^2 の面積上に > 1 μm の粒度の粒子を示さなかった。しかしながら、約 1.2 μm の粒度の粒子は確認された。

40

【 0 1 2 9 】

フィルム例 7

フィルム例 2 と同じ条件下でかつ同じ処方で二層フィルムを製造した。ただし、引抜き速度は 5 m / 分に高め、そしてそのために、最終的なフィルム速を 19 m / 分に高めた。これらの条件下で同じ厚さのフィルムを製造するために、追加的に、押出スリーブットを二倍に調節した。この組成物も高いプロセス条件下で非常に良好な走行信頼性を示し、1000 m の走行長さのロールが製造された。そのフィルムの厚さは 27 μm であり、かつ、Gurley 値は、例 2 に比較して、170 秒に高まり、その際、プレフィルムにおいて測定された - 含有量は、57% にわずかに低減していた。そのフィルムの面 A は、SEM において 10 mm^2 の面積上に凝集物も、> 1 μm の粒度の粒子も示さなかった。

50

【0130】

フィルム例 8

フィルム例 2 と同じ条件下で、かつ、同じ処方で二層フィルムを製造した。ただし、引抜き速度は 7.5 m / 分に高め、そしてそのため、最終的なフィルム速度を 28 m / 分に高めた。これらの条件下で同じ厚さのフィルムを製造するために、追加的に、押出スループットを二倍に調節した。この組成物も高いプロセス条件下で非常に良好な走行信頼性を示し、1000 m の走行長さのロールが製造された。そのフィルムの厚さは 24 μ m であり、かつ、Gurley 値は、例 7 に比較して、198 秒に高まり、その際、プレフィルムにおいて測定された - 含有量は、54 % にわずかに低減していた。そのフィルムの面 A は、SEM において 10 mm² の面積上に凝集物も、> 1 μ m の粒度の粒子も示さなかった。

10

【0131】

フィルム例 9

フィルム例 2 と同じ条件下で、かつ、同じ処方で二層フィルムを製造した。ただし、引抜き速度は 10 m / 分に高め、そしてそのため、最終的なフィルム速度を 37 m / 分に高めた。これらの条件下で同じ厚さのフィルムを製造するために、追加的に、押出スループットを二倍に調節した。この組成物も非常に良好な走行信頼性を示し、1000 m の走行長さのロールが製造された。そのフィルムの厚さは 24 μ m であり、かつ、Gurley 値は、例 8 と比較して、222 秒に高まり、その際、プレフィルムにおいて測定された - 含有量は、51 % にわずかに低減していた。そのフィルムの面 A は、SEM において 10 mm² の面積上に凝集物も、> 1 μ m の粒度の粒子も示さなかった。

20

【0132】

フィルム例 10

フィルム例 2 と同じ条件下で、かつ、同じ処方で二層フィルムを製造した。ただし、層 A 及び層 B において、プロピレン - エチレン - ブロックコポリマーを、割合を高めることによってプロピレンホモポリマー (PP) に置き換えた。

【0133】

ブロックコポリマーの不足にもかかわらず、この組成物も非常に良好な走行信頼性を示し、1000 m の走行長さのロールが製造された。そのフィルムの厚さは 27 μ m であり、かつ、Gurley 値は、170 秒であった。この組成物も非常に良好な走行信頼性を示し、1000 m の走行長さのロールが製造された。そのフィルムの面 A は、SEM において 10 mm² の面積上に凝集物も、> 1 μ m の粒度の粒子も示さなかった。

30

【0134】

比較例 1

フィルム例 1 に記載されているのと同じ条件下でフィルムを製造した。フィルム例 1 とは異なり、層 A に、層 B と同じ混合物を使用したため、TiO₂ の添加はなかった。層 B の組成並びにプロセス条件は変更しなかった。それ故、事実上、単層のフィルムが製造された。そのフィルムの厚さは 29 μ m であり、かつ、Gurley 値は 200 秒であった。

【0135】

比較例 2

比較例 1 に記載されているのと同じ条件下でフィルムを製造した。この場合、比較例 1 とは異なり、引抜き速度を 2.5 m / 分に高めた。この高められた引抜き速度により、500 m の走行長さが損壊することなく製造された。その際、その厚さは 20 μ m に減少し、かつ、Gurley 値は 280 秒に高まった。

40

【0136】

比較例 3

比較例 1 に記載されているのと同じ条件下で二層フィルムを製造した。フィルム例 1 とは異なって、層 A のパッチの組成を変更した。TiO₂ を、平均粒径 3 μ m の AL₂O₃ に置き換えた。層 A のポリプロピレン混合物の組成、層 B の組成、並びにプロセス条件は

50

変更しなかった。しかしながら、事実上、多数の損壊により、フィルムを製造することはできなかった。

【 0 1 3 7 】

比較例 4

フィルム例 1 に記載されているのと同じ条件下で二層フィルムを製造した。ただし、押出機にはバッチに代えて TiO_2 を直接計量添加した。製造時にしばしば損壊が生じた。製造された、いくつかのフィルムは、原則的に、例 1 によるフィルムと同じ特性を示した。フィルムの面 A は、SEM において 10 mm^2 の面積上に、 $1 \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の大きさの凝集物を多数示した。

【 0 1 3 8 】

【表 1】

		比較例 1	比較例 2	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6
粒子材料		/	/	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
平均粒度	nm			200	200	200	200	200	200
粒子の形状				球状	球状	球状	球状	球状	球状
晶核剤の濃度	%	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0	0.04
フィルム構造		単層	単層	二層 A/B	二層 A/B	単層	単層	単層	二層 A/B
層 A 中の TiO ₂ 濃度	重量%	0	0	24	24	24	24	24	36
比 A/B				1:2	1:2				1:2
引裂なしの走行メートル	m	500	500	1600	800	2000	1000	1000	800
引き出し速度	m/分	1.5	2.5	1.5	2.5	1.5	2.5	1.5	1.5
10mm ² 上の > 1μm の大きさの凝集物				0	0	0	0	0	1
プロセス速度	m/分	5.92	9.25	5.92	9.25	5.92	9.25	5.92	5.92
厚さ	μm	29	20	30	20	31	20	28	27
密度	Kg/m ³	0.32	0.33	0.34	0.35	0.35	0.37	0.37	0.33
気孔率	%	60.5	59.5	58.5	57.5	57.5	55.5	55.5	59.5
最大細孔径	nm	65	63	79	76	146	152	146	84
平均細孔径	nm	57	54	58	57	119	109	112	67
Gurley	秒/100cm ³	199	280	160	138	91	98.9	99.9	144
プレフィルムの β-含有量	%	66	64	63	64	66	62	61	66

10

20

		例 7	例 8	例 9	例 10
粒子材料		TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
平均粒度	nm	200	200	200	200
粒子の形状		球状	球状	球状	球状
晶核剤の濃度	%	0.04	0.04	0.04	0.04
フィルム構造		二層 A/B	二層 A/B	二層 A/B	二層 A/B
層 A 中の TiO ₂ 濃度	重量%	24	24	24	24
比 A/B		1:2	1:2	1:2	1:2
引裂なしの走行メートル	M	1000	1000	1000	1000
引き出し速度	m/分	5	7.5	10	2.5
10mm ² 上の > 1μm の大きさの凝集物		0	0	0	0
プロセス速度	m/分	18.50	27.75	37.00	9.25
厚さ	μm	27	24	21	30
密度	Kg/m ³	0.37	0.39	0.41	0.34
気孔率	%	55.5	53.5	51.5	58.5
最大細孔径	nm	64	66	69	76
平均細孔径	nm	56	57	57	57
プレフィルムの β-含有量	%	55	53	50	72
Gurley	秒/100cm ³	170	196	222	170

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/000829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B32B27/20 B32B27/32 C08J5/18 H01M2/16
ADD.

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)

B32B C08J H01M

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 5 594 070 A (JACOBY PHILIP [US] ET AL) 14 January 1997 (1997-01-14) column 1, line 15 - line 27; claims 1,6 column 3, line 53 - column 4, line 22 column 5, line 31 - line 47 column 6, line 60 - column 8, line 14 column 15, line 41 - column 16, line 6 column 19, line 66 - line 67 column 33, line 1 - line 5; examples 12,13 column 34, line 41 - line 58; examples 14-16 column 37, line 30 - line 49; examples 17-37 column 42, line 63 - column 43, line 4; examples 31,32</p> <p>----- -/--</p>	1-26

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 July 2015

Date of mailing of the international search report

03/08/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kanetakis, Ioannis

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/000829

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 236 963 A (JACOBY PHILIP [US] ET AL) 17 August 1993 (1993-08-17) column 5, line 10 - column 6, line 60; claim 1; examples 1-6 column 5, line 48 - line 57 column 13, lines 29,40 -----	1-26
X	DATABASE WPI Week 201340 Thomson Scientific, London, GB; AN 2013-K33485 XP002742675, & WO 2013/080867 A1 (TORAY IND INC) 6 June 2013 (2013-06-06) abstract -----	1,17, 20-24,26
A	WO 2011/047797 A1 (TREOFAN GERMANY GMBH & CO KG [DE]; BUSCH DETLEF [DE]; KLEIN DOMINIC [D] 28 April 2011 (2011-04-28) cited in the application Folienbeispiele 1,2; page 13, line 30 - page 14, line 8; examples 1a,1b -----	1,17, 20-24,26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/000829

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5594070	A	14-01-1997	AU 650072 B2 09-06-1994
			CA 2056875 A1 22-06-1992
			CN 1064491 A 16-09-1992
			DE 69131989 D1 23-03-2000
			DE 69131989 T2 05-10-2000
			DK 0492942 T3 05-06-2000
			EP 0492942 A2 01-07-1992
			ES 2143462 T3 16-05-2000
			JP 3291307 B2 10-06-2002
			JP H04309546 A 02-11-1992
			NZ 241070 A 23-12-1992
			TW 231301 B 01-10-1994
			US 5176953 A 05-01-1993
			US 5317035 A 31-05-1994
			US 5594070 A 14-01-1997

US 5236963	A	17-08-1993	NONE

WO 2013080867	A1	06-06-2013	JP W02013080867 A1 27-04-2015
			WO 2013080867 A1 06-06-2013

WO 2011047797	A1	28-04-2011	CA 2777432 A1 28-04-2011
			CN 102597074 A 18-07-2012
			DE 102009050439 A1 05-05-2011
			EP 2491073 A1 29-08-2012
			JP 2013508483 A 07-03-2013
			KR 20120098647 A 05-09-2012
			US 2012202905 A1 09-08-2012
			WO 2011047797 A1 28-04-2011

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/000829

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B32B27/20 B32B27/32 C08J5/18 H01M2/16 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B32B C08J H01M		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 594 070 A (JACOBY PHILIP [US] ET AL) 14. Januar 1997 (1997-01-14) Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 27; Ansprüche 1,6 Spalte 3, Zeile 53 - Spalte 4, Zeile 22 Spalte 5, Zeile 31 - Zeile 47 Spalte 6, Zeile 60 - Spalte 8, Zeile 14 Spalte 15, Zeile 41 - Spalte 16, Zeile 6 Spalte 19, Zeile 66 - Zeile 67 Spalte 33, Zeile 1 - Zeile 5; Beispiele 12,13 Spalte 34, Zeile 41 - Zeile 58; Beispiele 14-16 Spalte 37, Zeile 30 - Zeile 49; Beispiele 17-37 Spalte 42, Zeile 63 - Spalte 43, Zeile 4; Beispiele 31,32 ----- -/--	1-26
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. Juli 2015		03/08/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kanetakis, Ioannis

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/000829

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 236 963 A (JACOBY PHILIP [US] ET AL) 17. August 1993 (1993-08-17) Spalte 5, Zeile 10 - Spalte 6, Zeile 60; Anspruch 1; Beispiele 1-6 Spalte 5, Zeile 48 - Zeile 57 Spalte 13, Zeilen 29,40 -----	1-26
X	DATABASE WPI Week 201340 Thomson Scientific, London, GB; AN 2013-K33485 XP002742675, & WO 2013/080867 A1 (TORAY IND INC) 6. Juni 2013 (2013-06-06) Zusammenfassung -----	1,17, 20-24,26
A	WO 2011/047797 A1 (TREFAN GERMANY GMBH & CO KG [DE]; BUSCH DETLEF [DE]; KLEIN DOMINIC [D] 28. April 2011 (2011-04-28) in der Anmeldung erwähnt Folienbeispiele 1,2; Seite 13, Zeile 30 - Seite 14, Zeile 8; Beispiele 1a,1b -----	1,17, 20-24,26

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/000829

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5594070	A	14-01-1997	AU 650072 B2 09-06-1994
		CA 2056875 A1 22-06-1992	
		CN 1064491 A 16-09-1992	
		DE 69131989 D1 23-03-2000	
		DE 69131989 T2 05-10-2000	
		DK 0492942 T3 05-06-2000	
		EP 0492942 A2 01-07-1992	
		ES 2143462 T3 16-05-2000	
		JP 3291307 B2 10-06-2002	
		JP H04309546 A 02-11-1992	
		NZ 241070 A 23-12-1992	
		TW 231301 B 01-10-1994	
		US 5176953 A 05-01-1993	
		US 5317035 A 31-05-1994	
		US 5594070 A 14-01-1997	

US 5236963	A	17-08-1993	KEINE

WO 2013080867	A1	06-06-2013	JP WO2013080867 A1 27-04-2015
			WO 2013080867 A1 06-06-2013

WO 2011047797	A1	28-04-2011	CA 2777432 A1 28-04-2011
			CN 102597074 A 18-07-2012
			DE 102009050439 A1 05-05-2011
			EP 2491073 A1 29-08-2012
			JP 2013508483 A 07-03-2013
			KR 20120098647 A 05-09-2012
			US 2012202905 A1 09-08-2012
			WO 2011047797 A1 28-04-2011

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, 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

(72)発明者 シュミッツ・ベルトラム

ドイツ連邦共和国、 6 6 1 3 3 ザールブリュッケン、ブルンネンヴェーク、 1 6

(72)発明者 クリクトン・アラン

ドイツ連邦共和国、 6 9 1 2 3 ハイデルベルク、シュヴァルベンヴェーク、 1 3

(72)発明者 モール・ティーロ

ドイツ連邦共和国、 6 6 4 2 4 ホムブルク、ハイデストラーセ、 2 5

(72)発明者 シュラッター・ペーター

ドイツ連邦共和国、 6 6 1 3 2 ビシュミスハイム、トゥルナーヴェーク、 7

Fターム(参考) 4F074 AA17 AA24 AB03 AC17 AD10 AE01 AE08 AG20 CA03 CB91

CC04X CC04Y CC07X CC32X CC32Y DA02 DA03 DA10 DA23 DA49