

WO 2010/090193 A1

(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  
2010年8月12日(12.08.2010)



PCT



(10) 国際公開番号

WO 2010/090193 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08L 23/04* (2006.01)      *H01G 9/12* (2006.01)  
*C08K 3/00* (2006.01)      *H01G 9/155* (2006.01)  
*C08L 23/26* (2006.01)      *H01M 10/058* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/051452
- (22) 国際出願日: 2010年2月2日(02.02.2010)
- (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 2009-023790 2009年2月4日(04.02.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): リケンテクノス株式会社(RIKEN TECHNOS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038438 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 瀬田 寧  
(SETA Yasushi) [JP/JP]; 〒1038438 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号 リケンテクノス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 松井 光夫(MATSUI Mitsuo); 〒1050013 東京都港区浜松町2丁目7番15号 日本工築2号館9階 松井特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 國際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: FILM CAPABLE OF OXIDIZING CARBON MONOXIDE AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 一酸化炭素を酸化処理できるフィルムおよびその用途

(57) Abstract: Disclosed is a film having excellent heat resistance, which is capable of oxidizing carbon monoxide into carbon dioxide and adsorbing the carbon dioxide in the absence of gaseous oxygen. Specifically disclosed is a film which is formed from a resin composition that contains: (A) 100 parts by mass of an ethylene resin composition containing (A-1) 99-60% by mass of an ethylene polymer that has (i) a peak top melting point ( $T_m$ ) on the highest temperature side in the DSC melting curve of not less than 110°C, (ii) a melting enthalpy ( $\Delta H$ ) in the DSC melting curve of 90-180 J/g, (iii) a crystallization fraction at 110°C ( $X_{c110}$ ) of 10-60%, and (iv) a MFR (190°C, 21.18 N) of 0.1-10 g/10 min, and (A-2) 1-40% by mass of an acid-modified ethylene resin (with the total of (A-1) and (A-2) being 100% by mass); (B) 1-150 parts by mass of carbon monoxide oxidation catalyst particles; and (C) 1-200 parts by mass of carbon dioxide adsorbent particles. In this connection, the component (B) and the component (C) respectively have a particle diameter (D99) of not more than 30 µm and a particle diameter (D50) of not more than 20 µm.

(57) 要約: 気体状酸素の不存在下で一酸化炭素を二酸化炭素に酸化して吸着することができると共に耐熱性に優れたフィルムを提供する。(A) (A-1) (i) 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( $T_m$ )が110°C以上、(ii) DSC融解曲線における融解熱量( $\Delta H$ )が90~180 J/g、(iii) 110°Cにおける結晶化分率( $X_{c110}$ )が10~60%および(iv) MFR(190°C, 21.18 N)が0.1~10 g/10分であるエチレン系重合体99~60質量%と(A-2)酸変性エチレン系樹脂1~40質量%を含むエチレン系樹脂組成物100質量部(ここで、(A-1)と(A-2)の量の合計が100質量%)、(B)一酸化炭素酸化触媒粒子1~150質量部および(C)二酸化炭素吸着剤粒子1~200質量部を含む樹脂組成物からなるフィルム。ここで、成分(B)および(C)が各々、30 µm以下の粒子径(D99)および20 µm以下の粒子径(D50)を有する。

## 明 細 書

### 発明の名称：

### —酸化炭素を酸化処理できるフィルムおよびその用途

### 技術分野

[0001] 本出願は、平成21年2月4日に出願された特願2009-23790号の優先権の利益を主張しており、この出願の内容は、引用することにより本明細書に取り込まれる。

本発明は、気体酸素が実質的に存在しなくても一酸化炭素を二酸化炭素に酸化して吸着する機能を有する、耐熱性に優れたフィルムに関し、特に、非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタにおいて有用なフィルムに関する。

[0002] 電気自動車やハイブリッド自動車に搭載される電力装置として、リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタ等の蓄電デバイスが使用されている。非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタは、水分が存在すると性能が著しく低下し、したがって寿命の低下を招くため、それらの発電要素は、金属缶、アルミラミネートフィルムなどの容器内に封入されている。

[0003] また、電気自動車やハイブリッド自動車に搭載される電力装置は、近年、その小型軽量化大容量化が図られている。したがって、非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタにおける発電要素を封入する容器として、従来の金属缶に替えてアルミラミネートフィルムにしようとする検討が盛んに行われている。また、体積のより小さい容器内により多くの発電要素を封入することが望まれている。

[0004] 本出願人は、非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタの内部に配置することにより、これらの性能を劣化させる水分を除去することの出来る、吸水性に優れかつ耐熱性に優れたフィルムに関する出願を先に行った（特願2007-196438）。このフィルムは、特定のポリエチレン系樹脂組成物および吸水性フィラーを含む組成物から成る。しかし、非水電解質二次電池

や電気二重層キャパシタは、電解液としてカーボネート系の有機溶剤が使用される故に、あるいは電極としてカーボンが使用される故に、蓄電要素が封入された容器内で一酸化炭素ガスが発生しやすいという性質を有し、その結果、容器の変形・破裂による寿命の低下を招くという別の大きな問題が存在している。上記出願におけるフィルムは、このような変形・破壊の抑制には不十分である。

- [0005] 一酸化炭素ガスの発生による寿命の低下を防ぐために、金属缶にガス放出弁を設けることが広く行われているが、ガスの放出は外気からの水分の浸入を招き、寿命の低下は避けられない。また、ラミネートフィルム外装のタイプでは、ガス放出弁を設けることは困難である。
- [0006] 一酸化炭素ガスを直接吸収・吸着する物質がいくつか知られているが、それらは、単位量当たり極少量の一酸化炭素しか吸収できなかったりして、一酸化炭素を充分な量で吸収・吸着させるという目的には向きである。
- [0007] 一方、気体中の一酸化炭素を除去するための触媒として、一酸化炭素酸化触媒としての金ナノ粒子触媒と二酸化炭素除去剤としてのアルカリ性多孔質体とを含有する触媒（例えば、特許文献1）および一酸化炭素酸化触媒としての金ナノ粒子触媒と二酸化炭素及び水の除去剤としてのゼオライトとを含有する触媒（例えば、特許文献2）が知られている。これらの方法は、一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに酸化させ、その結果生じた二酸化炭素ガスを二酸化炭素吸着剤によって除去するものであり、一酸化炭素ガスを直接除去するよりも安価であるが、一酸化炭素ガスの酸化には気体酸素の存在を必要とする。また、上記触媒を樹脂とコンパウンド化することやフィルム状にすることの示唆はない。
- [0008] 非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタは、その蓄電要素が封入された容器の内部への気体酸素の供給源を有しない。これは、容器内により多くの蓄電要素を封入する目的から、製造された段階ではその内部に気体空気が占めるような空間は存在していないし、また、上記容器は密封されているので外界からの気体酸素供給も実質的に有り得ないからである。

[0009] そのような気体酸素の不存在下でも一酸化炭素を二酸化炭素に酸化することができると共に酸化によって生じた二酸化炭素を吸着することができる部材があるならば、上記容器内で発生する一酸化炭素ガスによる容器の変形・破壊を防ぐことができ、したがって蓄電デバイスの寿命の長期化に有利である。また、上記部材がフィルム状であるならば、それを、非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタの発電要素が封入された容器内の狭い空隙に配置することができ、非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタの小型化大容量化の点で有利である。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0010] 特許文献1：特開2004-188243号公報

特許文献2：国際公開第2005/120686号パンフレット

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、気体状酸素の不存在下でも一酸化炭素を二酸化炭素に酸化して吸着することができると共に耐熱性に優れたフィルムを提供することを目的とする。

[0012] 本発明者は、特定のエチレン系樹脂組成物および特定の粒径の一酸化炭素酸化触媒および二酸化炭素吸着剤を含む樹脂組成物は製膜性に優れ、上記目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。

### 課題を解決するための手段

[0013] すなわち、本発明は、

- (A) エチレン系樹脂組成物 100質量部、
- (B) 一酸化炭素酸化触媒 1～150質量部、および
- (C) 二酸化炭素吸着剤 1～200質量部

を含む樹脂組成物からなるフィルムにおいて、成分(A)が

- (A-1) 下記(i)～(iv)の特性を有するエチレン系重合体 99～

60質量%、

(i) 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 ( $T_m$ ) が110°C以上である、

(iii) DSC融解曲線における融解熱量 ( $\Delta H$ ) が90~180J/gである、

(iii) 110°Cにおける結晶化分率 ( $X_{c110}$ ) が10~60%である、および

(iv) MFR (190°C, 21.18N) が0.1~10g/10分である、

および

(A-2) 酸変性エチレン系樹脂 1~40質量%

を含み、ここで、成分(A-1)と成分(A-2)の量の合計が100質量%であり、成分(B)および(C)が各々、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子径(D99)および $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子径(D50)を有する、ここで、D99およびD55はそれぞれ、粒子径分布において粒子径の小さい方から累積して99質量%および50質量%になる点における粒子径を言う、ところのフィルムである。

## 発明の効果

[0014] 本発明のフィルムは、気体状酸素の不存在下で一酸化炭素を二酸化炭素に酸化して吸着することができると共に耐熱性に優れ、特に、リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタでの使用において有利である。

[0015] 本発明のフィルムが、気体状酸素の不存在下での一酸化炭素の二酸化炭素への酸化を可能にすることの原理は良く分からないが、成分(B)から酸素原子が供給されたことによる、あるいは、樹脂組成物またはそれらから成るフィルムを、気体酸素が存在するところの、通常の環境下で製造する間に酸素原子が供給されたことによる、などが考えられる。

## 発明を実施するための形態

[0016] 本発明のフィルムは、以下に述べる成分（A）～（C）を含む樹脂組成物からなる。

(A) エチレン系樹脂組成物

成分（A）はエチレン系重合体（A-1）および酸変性エチレン系樹脂（A-2）を含む。エチレン系重合体はフィラー受容性に優れているため、これを主要な樹脂成分とすることにより、フィラーとしての一酸化炭素酸化触媒（B）と二酸化炭素吸着剤（C）とを多量に充填しても、良好な製膜性が得られる。

[0017] (A-1) エチレン系重合体

本発明におけるエチレン系重合体は、十分な耐熱性を有すると共に、十分なフィラー受容性を有して良好な製膜性を付与すべく、下記（i）～（iv）を満たすことが必要である。

（i）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（T<sub>m</sub>）が110°C以上である、

（ii）DSC融解曲線における融解熱量（ΔH）が90～180J/gである、

（iii）110°Cにおける結晶化分率（X<sub>c</sub>110）が10～60%である、および

（iv）MFR（190°C、21.18N）が0.1～10g/10分である。

[0018] 上記ピークトップ融点（T<sub>m</sub>）が110°Cより低いと、耐熱性、耐溶剤性が不充分になり易い。上記ピークトップ融点（T<sub>m</sub>）は、好ましくは120°C以上、より好ましくは125°C以上である。上記ピークトップ融点（T<sub>m</sub>）の上限は特に制限されないが、エチレン系重合体であることから、実際的に約135°Cである。

[0019] また、上記融解熱量（ΔH）が180J/gを超えるとフィラー受容性が不十分であり製膜性に劣ることがある。90J/g未満では、耐熱性および耐溶剤性が不充分になり易い。リチウム二次電池や電気二重層キャパシタは、

高い環境温度下に曝される場合があり、また、発電要素において電解質として使用される有機溶剤は強い浸透性や溶解力を有するものが多い。したがって、得られる樹脂組成物は、耐熱性および耐溶剤性を有すると有利である。上記融解熱量 ( $\Delta H$ ) は、好ましくは  $100 \sim 170 \text{ J/g}$  である。

結晶性低下が大きいため、上記（i）～（iv）の要件を満たすことが難しい。

[0024] エチレン系重合体は、1種を単独で、または2種以上を任意に配合した混合物として使用することが出来る。混合物として使用する場合には、混合物全体が上記要件（i）～（iv）を満たすようにすればよい。

[0025] エチレン系重合体（A-1）として使用され得る具体例として、日本ポリエチレン（株）からKF271およびUF240の商品名で市販されている直鎖状低密度ポリエチレン、プライムポリマー（株）からSP2040およびSP2520の商品名で市販されている直鎖状低密度ポリエチレン等が挙げられる。

[0026] (A-2) 酸変性エチレン系樹脂

酸変性エチレン系樹脂は、疎水性であるエチレン系重合体（A-1）と親水性である、フィラーとしての一酸化炭素酸化触媒（B）および二酸化炭素吸着剤（C）との混和性を改良して上記フィラーの分散を促進し、製膜したときにフィルムにヅツなどの欠点が発生しないようにするための成分である。

[0027] 本発明で使用される酸変性エチレン系樹脂は、不飽和カルボン酸またはその誘導体がグラフト重合および／または共重合したエチレン系樹脂である。不飽和カルボン酸の例としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸が挙げられ、その誘導体の例としては、例えば、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、無水マレイン酸、イタコン酸モノエステル、イタコン酸ジエステル、無水イタコン酸、フマル酸モノエステル、フマル酸ジエステル、無水フマル酸等のエステルおよび無水物が挙げられる。上記エチレン系樹脂としては、直鎖状ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル（VA）共重合体、エチレン-エチルアクリレート（EA）共重合体、エチレン-メタクリレート共重合体などが挙げられる。

[0028] 酸変性エチレン系樹脂は、好ましくは0.1～10g／10分のMFR（190°C、21.18N）を有する。さらに好ましくは、0.2～7g／10

分、最も好ましくは0.5～5 g／10分である。MFRが上記上限より高いと、フィルム製膜時の引落性が低下する場合がある。MFRが上記下限より低いと、フィルムの肉厚調整が困難になる場合がある。

[0029] 酸変性エチレン系樹脂の具体例としては、三井化学（株）製のアドマー（商品名）、日本ポリオレフィン（株）製のアドテックス（商品名）、クロンプトン社製のポリボンド（商品名）および住友化学（株）製のボンドファースト（商品名）が挙げられる。

[0030] 酸変性エチレン系樹脂は、単独でまたは二種以上を組み合わせて使用することができます。

[0031] ポリエチレン系樹脂組成物（A）は、エチレン系重合体（A-1）99～60質量%および酸変性エチレン系樹脂（A-2）1～40質量%を含む（ここで、成分（A-1）と成分（A-2）の量の合計は100質量%である）。より好ましくは、エチレン系重合体（A-1）97～70質量%および酸変性エチレン系樹脂（A-2）3～30質量%であり、更に好ましくは、エチレン系重合体（A-1）95～80質量%および酸変性エチレン系樹脂（A-2）5～20質量%である。酸変性エチレン系樹脂（A-2）が少ない（すなわち、エチレン系重合体（A-1）が多い）と、フィラーの分散が不充分になり、製膜の際に目脂が多く発生したり、得られるフィルムにブツなどの欠点が発生し易くなったりする。一方、酸変性エチレン系樹脂（A-2）が多い（すなわち、エチレン系重合体（A-1）が少ない）と、酸変性エチレン系樹脂とフィラーとの相互作用が非常に強くなり、コンパウンド製造時の混練負荷や製膜時の押出負荷が高くなる場合がある。また、得られるフィルムの引張伸びが低下する場合がある。

[0032] （B）一酸化炭素酸化触媒

一酸化炭素酸化触媒として、ホプカライト（銅－マンガン系複合酸化物）などの複合金属酸化物触媒および担持貴金属触媒が知られており、本発明では、下記に述べる特定の粒子径分布を有するならば、これらのいずれも成分（B）として使用できる。上記担持貴金属触媒は、アルミナ担持パラジウムな

どの金属酸化物担持貴金属触媒（貴金属を金属酸化物表面に担持した触媒）、パラジウム-酸化セリウムなどの貴金属-易還元性酸化物触媒、酸化チタン担持プラチナなどの貴金属担持光触媒、カーボンブラック担持塩化パラジウム-塩化銅などの担持W a c k e r型触媒および金ナノ粒子触媒（金ナノ粒子を金属酸化物表面に担持した触媒）を包含する。高濃度の一酸化炭素による被毒／失活の起き難いものであればより好ましい。本発明における樹脂組成物では、ホプカリットなどの複合金属酸化物およびアルミナ担持パラジウムなどの金属酸化物担持貴金属触媒が好ましく使用される。一酸化炭素酸化触媒は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用され得る。なお、ホプカリットと同じ組成であっても、複合酸化物の形ではなく、酸化銅（I I）と酸化マンガン（I V）とを単に混合した混和物の形のものは、一酸化炭素酸化触媒としての機能が不十分である。

[0033] 一酸化炭素酸化触媒（B）は、その粒子径分布が特定のもの、すなわち30 μm以下の粒子径（D 9 9）および20 μm以下の粒子径（D 5 0）を有するものであれば、成分（A）との混和性を良好にすることができる、したがって、良好に製膜することができる。ここで、D 9 9およびD 5 5はそれぞれ、粒子径分布において粒子径の小さい方から累積して99質量%および50質量%になる点における粒子径を言う。D 9 9は、好ましくは20 μm以下、より好ましくは15 μm以下である。また、D 5 0は、好ましくは0.01～15 μm、より好ましくは0.1～10 μmである。上記範囲から外れるような粗い粒子は、フィルムの欠点や異物になる場合がある。また、粒子が細かすぎると、凝集してフィルムの欠点や異物になったり、凝集しなかつた場合には多量の空気を抱き込んでコンパウンド製造時の溶融混練作業性を悪くしたりする場合がある。

[0034] 粒子径分布の制御は、大きな粒子を生成した後、それを粉碎、分球する方法、及び最初から細かい粒子を生成しそして分球する方法がある。粒子径分布を上記範囲内に制御できるならばどちらの方法でも良く、特に限定はされないが、押出負荷および製膜性の観点から、細かい粒子を最初から生成する方

法がより好ましい。

[0035] 成分（B）の配合量は、成分（A）100質量部に対して1～150質量部、好ましくは3～120質量部、より好ましくは5～100質量部である。上記下限よりも少ないと、二酸化炭素を酸化する機能が不満足なものになり、上記上限を超えると、コンパウンド製造時の溶融混練およびフィルム化が困難になる場合がある。

[0036] (C) 二酸化炭素吸着剤

本発明における二酸化炭素吸着剤（C）は、成分（B）に関して述べたものと同じ粒子径分布を有するものであれば、いずれも使用できる。例えば、細孔径が0.4 nm以上であるゼオライト（例えば、モレキュラーシーブ4 Åおよびモレキュラーシーブ5 Å）および酸化ストロンチウムなどのアルカリ土類金属酸化物が挙げられる。

[0037] なお、非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタなどの蓄電デバイスでは、水の存在により上記蓄電デバイスの性能劣化を生じ、寿命の低下を招く。したがって、成分（C）は、二酸化炭素の吸着に水を実質的に必要としない（絶対湿度約1 mg/Lより多くの水を必要としない）ものが好ましい。例えば酸化マグネシウムは、二酸化炭素の吸着機構において水を必要とする。

[0038] 二酸化炭素吸着剤（C）の配合量は、成分（A）100質量部に対して1～200質量部、好ましくは5～150質量部、より好ましくは10～120質量部である。上記下限未満であると、二酸化炭素を吸着する機能が不満足なものになり、上記上限を超えると、コンパウンド製造時の溶融混練およびフィルム化が困難になる場合がある。

[0039] 本発明における樹脂組成物はさらにスリップ剤を含むことが好ましい。これにより、コンパウンド製造時の溶融混練作業性を向上させ、また、製膜性をより良好にすることができます。スリップ剤としては、ステアリン酸カルシウムなどの金属石鹼、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどの脂肪酸アミド、ポリエチレンワックス、シリコンガム、シリコンオイルなどが挙げられる。スリップ剤の好ましい添加量は、成分（A）100質量部に対して0.1

～20質量部、より好ましくは1～10質量部である。

- [0040] また、本発明における樹脂組成物は、必要に応じてリン系、フェノール系、硫黄系などの酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤などの耐候剤、銅害防止剤、芳香族リン酸金属塩系、ゲルオール系などの造核剤、グリセリン脂肪酸モノエステルなどの帯電防止剤、着色剤、芳香剤、抗菌剤、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、タルク、金属水和物などのフィラー、グリセリン脂肪酸エステル系、パラフィンオイル、フタル酸系、エステル系などの可塑剤等の添加剤を含んでいてもよい。
- [0041] 本発明における樹脂組成物は、上記成分（A-1）、（A-2）、（B）および（C）ならびに所望により任意の添加剤を溶融混練することにより得ることができる。溶融混練は、二軸押出機、バンバリーミキサーなどの慣用の装置を使用して行うことができる。混練温度は、製膜時の吸湿発泡トラブルを回避するため、フィルム製膜温度よりも高くすることが好ましい。得られた組成物は、造粒機によってペレット化した後、Tダイ等を使用する通常の製膜に付することができるが、その場合には、ペレット化を、ホットカット法などの水を介在させない方法で行うことが好ましい。また真空ベントを設けたり、ギヤポンプ等を介したりしても良い。更に、ペレット化することなく、直接製膜に付する方法、例えば、溶融混練して得られた組成物をそのままギヤポンプ等を介してTダイに送って製膜する方法を使用することもできる。
- [0042] 本発明のフィルムは肉厚が1～1000μmであるのが好ましい。より好ましくは10～500μmであり、さらに好ましくは20～200μmである。薄過ぎるフィルムでは、腰／剛性が不十分となり、非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタにおける蓄電要素が封入された容器内への組込み作業に手間がかかる。厚過ぎるフィルムでは、非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタにおける上記容器内の僅かな空隙に配置することが出来なくなる。
- [0043] 本発明のフィルムは、気体酸素の不存在下で一酸化炭素を二酸化炭素に酸化

して吸着することができるとともに耐熱性に優れ、非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタにおける蓄電要素が封入された容器中での使用において特に有用である。

## 実施例

[0044] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0045] 実施例 1～4 および比較例 1～13

表 1 に示す配合量（質量部）の成分をドライブレンドし、これを、（株）日本製鋼所の二軸押出機 T E X 2 8 により溶融混練した後、そのままギヤポンプを介して、東芝機械株式会社製の単層 T ダイへと送って製膜し、膜厚 5.0  $\mu\text{m}$  のフィルムを得た。二軸押出機出口樹脂温度は 220°C であり（真空ベント使用）、ギヤポンプ出口樹脂温度は 220°C であった。また、製膜は、T ダイ出口樹脂温度 220°C、チルロール温度 40°C、引取速度 10 m／分の条件で真空ベントを使用して行った。得られたフィルムは、露点温度 -5 0 °C 以下にしたガス置換型グローブボックス（アズワン株式会社の SG-1 000）の中に保管した。得られたフィルムについて、以下の評価試験を行った。結果を表 1 に示す。

[0046] (1) フィルム外観

A4 サイズに裁断したフィルム 5 枚を目視で観察し、以下の基準で判定した

○：発泡および穴開きがなく、直径 0.1 mm 以上のブツもない

△：発泡および穴開きがなく、直径 0.5 mm 以上のブツもないが、直径 0.1 mm ~ 0.5 mm 未満のブツが 1 ~ 10 個ある

×：発泡または穴開きがあり、直径 0.5 mm 以上のブツもある

[0047] (2) 膜厚安定性

フィルム幅の中心付近についてマシン方向に 2 cm 毎に 20 個所の膜厚を測定し、その標準偏差が 1.5  $\mu\text{m}$  以下を「○」、1.5  $\mu\text{m}$  を超えて 3.0  $\mu\text{m}$  以下を「△」、3.0  $\mu\text{m}$  を超えるものを「×」とした。

[0048] (3) 窒素／一酸化炭素混合気体中の一酸化炭素および二酸化炭素の濃度

## 変化

テトラバッックに $1000\text{ cm}^2$ のフィルムを入れ、 $255\text{ mL}$ の窒素を充填した。ここに $45\text{ mL}$ の一酸化炭素を注入した（一酸化炭素の計算濃度： $15\text{ v o l\%}$ ）。これを $24$ 時間、常温、常圧で放置した後、一酸化炭素濃度および二酸化炭素濃度をガスクロマトグラフにより測定した。測定値を表1に示す。

なお、テトラバッックからはガスが少しずつ透過して抜けるため、同時にブランク（上記フィルムを使用しない場合）の測定も行ったところ、 $24$ 時間後の一酸化炭素濃度は $14.1\text{ v o l\%}$ であり、二酸化炭素は検出されなかった。

### [0049] (4) 空気／一酸化炭素混合気体中での一酸化炭素および二酸化炭素の濃度変化

上記(3)の試験において、 $255\text{ mL}$ の窒素の代わりに $255\text{ mL}$ の空気（窒素／酸素= $80/20$ （体積比））を用いた以外は試験(3)と同様に測定を行った。ブランクでの一酸化炭素濃度は $14.2\text{ v o l\%}$ であり、二酸化炭素は検出されなかった。

### [0050] (5) 窒素／二酸化炭素混合気体中での二酸化炭素の濃度変化

二酸化炭素は透過性が高いため、フィルムによる二酸化炭素の吸着能の測定を行った。上記(3)の試験において、 $45\text{ mL}$ の一酸化炭素を注入する代わりに、 $45\text{ mL}$ の二酸化炭素を注入した以外は試験(3)と同様にして、二酸化炭素濃度の測定を行った。ブランクでの二酸化炭素濃度は $12.3\text{ v o l\%}$ であった。

### [0051] (6) 耐熱性

株式会社東洋精機製作所のHG-100型ヒートシール試験機を用い、 $80\sim130^\circ\text{C}$ の所定のシール温度でフィルムをそのマシン方向がT字剥離試験の引張方向になるように融着した（4秒間、圧力 $0.2\text{ MPa}$ ）。次いで、T字剥離試験を、株式会社東洋精機製作所のATE-CUT型引張試験機を使用し、引剥幅 $25\text{ mm}$ 、引剥速度 $100\text{ mm/min}$ 、引剥角度 $180^\circ$ で行った

。より高いシール温度まで○判定になるものが耐熱性の良いフィルムである。  
。

○：全くあるいは殆ど融着していない（引剥強度<0.1N／25mm）

△：僅かに融着している（引剥強度0.1～2.0N／25mm）

×：融着している（引剥強度>2.0N／25mm）

[0052] 使用した材料は以下の通りである。

#### 成分（A-1）

KF271：日本ポリエチレン（株）製、直鎖状低密度ポリエチレン、 $T_m = 127^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta H = 127 \text{ J/g}$ 、 $X_{c110} = 26\%$ 、 $X_{c120} = 23\%$ 、 $MFR = 2.4 \text{ g}/10\text{分}$ 、密度 $913 \text{ kg}/\text{m}^3$

[0053] 比較成分（A-1）

F-730NV：プライムポリマー（株）製、プロピレンランダムコポリマー、 $T_m = 139^{\circ}\text{C}$ 、 $X_{c120} = 66\%$ 、 $MFR = 7 \text{ g}/10\text{分}$

SP4530：プライムポリマー（株）製、高密度ポリエチレン、 $T_m = 132^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta H = 185 \text{ J/g}$ 、 $X_{c110} = 80\%$ 、 $X_{c120} = 72\%$ 、 $MFR = 2.8 \text{ g}/10\text{分}$ 、密度 $942 \text{ kg}/\text{m}^3$

KS571：日本ポリエチレン（株）製、超低密度ポリエチレン、 $T_m = 96^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta H = 110 \text{ J/g}$ 、 $X_{c110} = 0\%$ 、 $MFR = 12.0 \text{ g}/10\text{分}$ 、密度 $907 \text{ kg}/\text{m}^3$

KF360：日本ポリエチレン（株）製、超低密度ポリエチレン、 $T_m = 111^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta H = 92 \text{ J/g}$ 、 $X_{c110} = 5\%$ 、 $MFR = 3.5 \text{ g}/10\text{分}$ 、密度 $898 \text{ kg}/\text{m}^3$

20200J：プライムポリマー（株）製、直鎖状低密度ポリエチレン、 $T_m = 120^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta H = 137 \text{ J/g}$ 、 $X_{c110} = 43\%$ 、 $MFR = 18.5 \text{ g}/10\text{分}$ 、密度 $918 \text{ kg}/\text{m}^3$

[0054] 成分（A-2）

アドマーXE070：三井化学（株）製、無水マレイン酸変性エチレン系重合体、 $MFR = 3 \text{ g}/10\text{分}$

[0055] 成分（B）

ホプカライト：ジーエルサイエンス（株）製の複合金属酸化物触媒（CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）、乳鉢で粉碎・分級したもの、D99=12 μm、D50=3 μm  
5%Pdアルミナ粉末：エヌ・イー・ケムキャット（株）製の金属酸化物担持貴金属触媒、粗粉を分級したもの、D99=28 μm、D50=15 μm

[0056] 比較成分（B）

ホプカライト／粗粉入り：ジーエルサイエンス（株）製の複合金属酸化物触媒（CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）、十分な粉碎を行わず粗粉を含むもの、D99=102 μm、D50=56 μm

[0057] 成分（C）

ゼオラムA4-LPH：東ソー（株）製、A型ゼオライト（モレキュラーシーブ4A）、D99=20 μm、D50=12 μm  
STO：堺化学工業（株）製、酸化ストロンチウム、粗粉を分級したもの、D99=18 μm、D50=5 μm

[0058] その他の成分

LBT-77：堺化学工業（株）製、ポリエチレンワックス

[0059] なお、上記F-730NVおよびSP4530については、DSC測定を、230°Cで5分間保持した後、10°C/分の降温速度で-10°Cまで冷却し、-10°Cで5分間保持した後、10°C/分の昇温速度で230°Cまで加熱するという温度プログラムを使用して行った。

[0060]

[表1]

一

ND: 検出されなかつた

- [0061] 表1から明らかなように、本発明に従う実施例1～4のフィルムは、外観、膜厚安定性および耐熱性に優れる。また、N<sub>2</sub>—CO混合気体中およびN<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—CO混合気体中での24時間後の一酸化炭素濃度は1.1%以下であり、二酸化炭素は検出されなかった。これは、本発明のフィルムが、酸素の不存在下でも一酸化炭素を二酸化炭素に良好に酸化して二酸化炭素として吸着できることを示す。
- [0062] 一方、成分(B)を含まない比較例1および2では、N<sub>2</sub>—CO混合気体中およびN<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—CO混合気体中での24時間後の一酸化炭素濃度がブランクとほぼ同じであり、これは、一酸化炭素の二酸化炭素への酸化が行われなかつたことを示す。成分(C)を含まない比較例3のフィルムは、一酸化炭素を二酸化炭素へ酸化することはできたが、二酸化炭素の吸着はできなかつた。
- [0063] 成分(B)を多量に配合した比較例4、成分(C)を多量に配合した比較例5および成分(B)として本発明の粒子径分布を有しないものを使用した比較例6では、製膜性が悪く、フィルムを得ることができなかつたので、他の試験を行わなかつた。
- [0064] 成分(A-1)としてプロピレン系重合体を使用した比較例7のフィルムは、フィラーとしての成分(B)および(C)の分散が不充分で細かいブツが残り、膜厚安定性も悪かった。また、成分(A-1)として△HおよびXc110が高過ぎるものを使用した比較例8のフィルムも、フィラーの分散が不充分で細かいブツが残り、膜厚安定性も不十分であった。成分(A-1)としてMFRが高すぎるものを使用した比較例9のフィルムは、フィラーの分散が不充分で細かいブツが残り、膜厚安定性も悪かった。成分(A-1)として、Tmおよび/またはXc110が低過ぎるものを使用した比較例10および11のフィルムは、耐熱性に劣つた。
- [0065] 成分(A-2)の量が多すぎる比較例12のフィルムは、製膜時の押出負荷が非常に高く、吐出量が不安定になり、膜厚安定性に劣る。成分(A-2)を使用しなかつた比較例13のフィルムは、フィラーの分散が不充分で製膜

時に目脂が発生し、また、フィルムには細かいヅツが残った。膜厚安定性も不十分であった。

## 請求の範囲

- [請求項1] (A) エチレン系樹脂組成物 100質量部、  
 (B) 一酸化炭素酸化触媒 1～150質量部、および  
 (C) 二酸化炭素吸着剤 1～200質量部  
 を含む樹脂組成物からなるフィルムにおいて、成分(A)が  
 (A-1) 下記(i)～(iv)の特性を有するエチレン系重合体  
 99～60質量%、  
 (i) DSC融解曲線における最も高い温度側のピクトップ融点( $T_m$ )が110°C以上である、  
 (ii) DSC融解曲線における融解熱量( $\Delta H$ )が90～180J/gである、  
 (iii) 110°Cにおける結晶化分率( $X_{c,110}$ )が10～60%である、および  
 (iv) MFR(190°C, 21.18N)が0.1～10g/10分である、  
 および  
 (A-2) 酸変性エチレン系樹脂 1～40質量%  
 を含み、ここで、成分(A-1)と成分(A-2)の量の合計が100質量%であり、成分(B)および(C)が各々、30μm以下の粒子径(D99)および20μm以下の粒子径(D50)を有する、ここで、D99およびD55はそれぞれ、粒子径分布において粒子径の小さい方から累積して99質量%および50質量%になる点における粒子径を言う、ところのフィルム。
- [請求項2] 一酸化炭素酸化触媒(B)が、ホプカライトおよび担持貴金属触媒から成る群から選択される1以上である、請求項1記載のフィルム。
- [請求項3] 二酸化炭素吸着剤(C)が、二酸化炭素の吸着に水を必要としないものである、請求項1または2記載のフィルム。
- [請求項4] 二酸化炭素吸着剤(C)が、0.4nm以上の細孔径を有するゼオラ

イトおよび酸化ストロンチウムから成る群から選択される 1 以上である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

- [請求項5] 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のフィルムを蓄電要素が封入された容器の中に含む非水電解質二次電池。
- [請求項6] 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のフィルムを蓄電要素が封入された容器の中に含む電気二重層キャパシタ。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051452

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08L23/04*(2006.01)i, *C08K3/00*(2006.01)i, *C08L23/26*(2006.01)i, *H01G9/12*(2006.01)i, *H01G9/155*(2006.01)i, *H01M10/058*(2010.01)i

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

### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

*C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, H01G9/00*

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

|                                  |           |                                   |           |
|----------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|
| <i>Jitsuyo Shinan Koho</i>       | 1922-1996 | <i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i> | 1996-2010 |
| <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i> | 1971-2010 | <i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i> | 1994-2010 |

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. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | WO 2007/066372 A2 (SAES GETTERS S.P.A.),<br>14 June 2007 (14.06.2007),<br>claims 1 to 8, 19 to 26; column 1, line 21 to<br>column 2, line 8; column 5, line 3 to column 6,<br>line 16<br>& JP 2009-518845 A & US 2009/225496 A<br>& EP 1958222 A | 1-6                   |
| Y         | WO 2007/133903 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES<br>CO.),<br>22 November 2007 (22.11.2007),<br>claims 1 to 22; paragraph [0052]<br>& JP 2009-536697 A & US 2006/254427 A1<br>& EP 2015936 A   | 1-6                   |

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  
28 April, 2010 (28.04.10)

Date of mailing of the international search report  
18 May, 2010 (18.05.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/051452

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | WO 2005/120686 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 22 December 2005 (22.12.2005), paragraphs [0036], [0037] & US 2008/8639 A1 | 1-6                   |
| Y         | Kazuo MATSUURA, Naotaka MIKAMI, Polyethylene Gijutsu Dokuhon, Kogyo Chosakai Publishing Inc., 01 July 2001 (01.07.2001), pages 163 to 168                        | 1-6                   |
| Y         | Kazuo SOGA, Shin Sedai Polymer no Sosei to Metallocene Shokubai, Kabushiki Kaisha CMC, 20 August 1993 (20.08.1993), pages 25 to 28, 33                           | 1-6                   |
| Y         | JP 11-124446 A (Okura Industrial Co., Ltd.), 11 May 1999 (11.05.1999), paragraph [0009]<br>(Family: none)  | 1-6                   |
| Y         | JP 61-21160 A (Calp Corp.), 29 January 1986 (29.01.1986), claims 1 to 2; column 3, the last line to column 4, line 10<br>(Family: none)                          | 1-6                   |
| A         | JP 2003-197487 A (NEC Tokin Corp.), 11 July 2003 (11.07.2003), entire text<br>(Family: none)   | 1-6                   |
| A         | JP 2006-512186 A (BASF AG.), 13 April 2006 (13.04.2006), entire text<br>& US 2005/241478 A1 & EP 1536886 A<br>& WO 2004/022223 A2                                | 1-6                   |
| A         | JP 2006-216547 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 17 August 2006 (17.08.2006), entire text<br>& US 2006/172158 A1  | 1-6                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L23/04(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i, H01G9/12(2006.01)i,  
H01G9/155(2006.01)i, H01M10/058(2010.01)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（IPC））

Int.Cl. C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, H01G9/00

## 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   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2010年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2010年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2010年 |

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

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|---|----------------|
| Y               | WO 2007/066372 A2 (SAES GETTERS S.P.A.) 2007.06.14, 請求項 1-8,<br>19-26, 第1欄第21行-第2欄第8行, 第5欄第3行-第6欄第16行<br>& JP 2009-518845 A & US 2009/225496 A & EP 1958222 A | 1-6            |
| Y               | WO 2007/133903 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2007.11.22,<br>請求項 1-22, 【0052】 & JP 2009-536697 A & US 2006/254427 A1 & EP<br>2015936 A                 | 1-6            |

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<br><br>28.04.2010  | 国際調査報告の発送日<br><br>18.05.2010                                    |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ISA/JP）<br>郵便番号100-8915<br>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）<br>鈴木 亨<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457<br>4J 3556 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求項の番号 |
| Y                     | WO 2005/120686 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2005.12.22, 【0036】 , 【0037】 & US 2008/8639 A1                             | 1-6            |
| Y                     | 松浦一雄, 三上尚孝, ポリエチレン技術読本, 株式会社 工業調査会, 2001.07.01, 第163頁-第168頁   | 1-6            |
| Y                     | 曾我和雄, 新世代ポリマーの創製とメタロセン触媒, 株式会社 シーエムシー, 1993.08.20, 第25頁-第28頁, 第33頁  | 1-6            |
| Y                     | JP 11-124446 A (大倉工業株式会社) 1999.05.11, 【0009】 (ファミリーなし)  | 1-6            |
| Y                     | JP 61-21160 A (カルプ工業株式会社) 1986.01.29, 請求項1-2, 第3欄末行-第4欄第10行 (ファミリーなし)   | 1-6            |
| A                     | JP 2003-197487 A (エヌイーシートーキン株式会社) 2003.07.11, 全文 (ファミリーなし)  | 1-6            |
| A                     | JP 2006-512186 A (ビーエーエスエフ アクチングゼルシャフト) 2006.04.13, 全文 & US 2005/241478 A1 & EP 1536886 A & WO 2004/022223 A2 | 1-6            |
| A                     | JP 2006-216547 A (三星エスディアイ株式会社) 2006.08.17, 全文 & US 2006/172158 A1  | 1-6            |