

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4752000号
(P4752000)

(45) 発行日 平成23年8月17日(2011.8.17)

(24) 登録日 平成23年6月3日(2011.6.3)

(51) Int. Cl.	F I		
CO8J 9/26 (2006.01)	CO8J 9/26	CE S	
BO1D 67/00 (2006.01)	BO1D 67/00		
BO1D 71/26 (2006.01)	BO1D 71/26		
HO1M 2/16 (2006.01)	HO1M 2/16	P	
HO1M 10/05 (2010.01)	HO1M 10/40	Z	

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-327647 (P2000-327647)	(73) 特許権者	510157580
(22) 出願日	平成12年10月26日(2000.10.26)		東レ東燃機能膜合会社
(65) 公開番号	特開2002-128942 (P2002-128942A)		栃木県那須塩原市井口1190番13
(43) 公開日	平成14年5月9日(2002.5.9)	(74) 代理人	100080012
審査請求日	平成19年10月23日(2007.10.23)		弁理士 高石 橘馬
前置審査		(72) 発明者	開米 教充
			神奈川県横浜市鶴見区北寺尾5-8-40
		(72) 発明者	小林 茂明
			神奈川県横浜市鶴見区馬場3-27-1-342
		(72) 発明者	山田 一博
			神奈川県横浜市港北区下田町5-8-424
		(72) 発明者	滝田 耕太郎
			神奈川県横浜市磯子区岡村4-16-24
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン(A1)と、チーグラナータ触媒により製造され、かつ重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の高密度ポリエチレン(A2)とを必須成分とするポリオレフィン組成物(A)からなることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】

請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜において、前記超高分子量ポリエチレン(A1)及び前記高密度ポリエチレン(A2)の合計を100重量%として、前記超高分子量ポリエチレン(A1)の含有量が10~50重量%であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

10

【請求項3】

請求項1又は2に記載のポリオレフィン微多孔膜において、前記ポリオレフィン組成物(A)は、前記超高分子量ポリエチレン(A1)及び前記高密度ポリエチレン(A2)に、(a) 分岐状低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン及びシングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン-オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種の低密度ポリエチレン、又は(b) 分子量 $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ の低分子量ポリエチレンを添加した組成物からなり、前記低密度ポリエチレンの含有量が、前記超高分子量ポリエチレン(A1)、前記高密度ポリエチレン(A2)及び前記低密度ポリエチレンの合計を100重量%として3~50重量%であり、前記低分子量ポリエチレンの含有量が、前記超高分子量ポリエチレン(A1)、前記高密度ポリエチレン(A2)及び前記低分子量ポリエチレンの合計を100重量%として

20

3～50重量%であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項4】

請求項1又は2に記載のポリオレフィン微多孔膜において、前記ポリオレフィン組成物(A)は、前記超高分子量ポリエチレン(A1)と、前記高密度ポリエチレン(A2)と、ポリプロピレンとの混合物からなり、前記ポリプロピレンの含有量が、前記超高分子量ポリエチレン(A1)、前記高密度ポリエチレン(A2)及び前記ポリプロピレンの合計を100重量%として3～50重量%であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜において、前記高密度ポリエチレン(A2)中の触媒残渣量が0.04重量%以下であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

10

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜において、圧力30kPa・温度100で60秒間プレスした後の透気度値(JIS P8117)が、プレス前の透気度値(JIS P8117)を100%として400%以下であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項7】

請求項1～5のいずれかに記載のポリオレフィン組成物(A)と溶剤とからなる溶液を溶解混練して押し出し、冷却して得られたゲル状成形物を延伸する前及び/又は延伸した後に残存している前記溶剤を除去することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項8】

20

請求項1～6のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜を用いた電池用セパレーター

【請求項9】

請求項1～6のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜を用いたフィルター。

【請求項10】

請求項1～6のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレーターとして用いた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

30

本発明は、ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法に関し、透気度、空孔率、微細な孔径、圧縮特性、機械的強度、寸法安定性、シャットダウン特性、及びメルトダウン特性のバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

ポリオレフィン微多孔膜は、電池セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透濾過膜、限外濾過膜及び精密濾過膜等の各種用途に用いられている。

【0003】

ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレーター、特にリチウムイオン電池用セパレーターとして用いる場合、その性能は電池特性、電池生産性、及び電池安全性に深く関わっている。

40

【0004】

電池特性については、低温域での放電特性改善、高出力化等が望まれており、そのためセパレーターには高透過性が求められる。またサイクル特性、高温保存性等電池の寿命に関する特性向上も望まれている。

【0005】

電池生産性については、電池の組み立て工程の効率化、電極上に混入した不純物の圧迫によって発生する内部微少短絡防止等が望まれており、そのためセパレーターには高い機械的強度が求められる。

50

【0006】

ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレーター例えばリチウム電池セパレーター等に用いる場合は、その安全性が最も重要視される。電池セパレーターは、高充電時や過熱保存試験時等に電池内部の温度が上昇した時に、発火等の事故を防止するためにセパレーターが溶融して孔を目詰まりさせ電流を遮断する機能（シャットダウン機能）を有することが必要であり、この温度（シャットダウン温度）は低い方が好ましい。またシャットダウンによる電池反応停止直後も瞬間的には電池内部の温度は上がり続けるため、セパレーターは高温で形状を維持し、電極ショートを防止する必要がある。すなわち、ポリオレフィン微多孔膜の破膜温度（メルトダウン温度）は高い方が好ましい。従って、低シャットダウン温度・高メルトダウン温度であるとともにシャットダウン温度とメルトダウン温度の温度幅

10

【0007】

このようにリチウムイオン電池用セパレーターには優れた透過性、機械的特性、寸法安定性、シャットダウン特性、メルトダウン特性等が要求されるため、本発明者らは、ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法について様々な提案を行ってきた。

【0008】

例えば、高強度及び高弾性のポリオレフィン微多孔膜として、超高分子量ポリオレフィン含有し、（重量平均分子量/数平均分子量）の値が特定の範囲内にある組成物を用いることにより製造する方法を提案した（特開平3-64334号）。

【0009】

また高透過性を有するポリオレフィン微多孔膜として、超高分子量成分を含有し、（重量平均分子量/数平均分子量）の値が特定の範囲内にあるポリオレフィンに造核剤を配合してなる組成物を用いることにより製造する方法を提案した（特開平5-222236号、特開平5-222237号及び特開平8-12799号）。

20

【0010】

さらに低シャットダウン温度と高メルトダウン温度を有するとともにシャットダウン温度とメルトダウン温度の温度幅が大きく、透過性及び機械的強度に優れたポリオレフィン微多孔膜を製造する方法として、（イ）超高分子量ポリエチレン又はその組成物に低分子量ポリエチレンを加えると同時に特定のポリプロピレンを加えた組成物を用いる方法（特開平10-298325号）、及び（ロ）超高分子量ポリエチレンを含む組成物に更に特定の融点を有するシングルサイト触媒を用いて製造された実質的に直鎖状のエチレン-オレフィン共重合体を添加した組成物を用いる方法（特開平11-269289号）を提案した。

30

【0011】

しかしながら、現在上述のような個々の物性（透過性、機械的特性、寸法安定性、シャットダウン特性、メルトダウン特性等）を一層向上させつつ、かつ各物性のバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜が望まれている。

【0012】

例えば、最近電池特性についてはサイクル特性、高温保存性等電池の寿命に関わる特性が重視される傾向にある。そこで、電池寿命向上のために望まれる機械的特性としては、従来から評価されてきた引張破断強度・伸度、突刺し強度だけでなく圧縮特性にも優れていることが好ましい。さらに、デンドライト成長に伴う微少短絡による電圧降下の抑制も図る必要があり、この観点からは微細な貫通孔径を有することが好ましい。

40

【0013】

しかし、これまでに電池セパレーター用ポリオレフィン微多孔膜の圧縮特性向上に着目した検討がなされた例はない。また貫通孔径が微細な場合には一般的に優れた機械的強度及び寸法安定性が得られる一方、透過性が充分とは言えなかった。

【0014】

従って、本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消し、透気度、空孔率、微細な孔径、圧縮特性、機械的強度、寸法安定性、シャットダウン特性、及びメルトダウン特性のバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法を提供することである。

50

【0015】

【課題を解決するための手段】

上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、重量平均分子量 $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン(A1)と、チーグラナッタ触媒により製造され、かつ重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の高密度ポリエチレン(A2)とを必須成分として含むポリオレフィン微多孔膜は、透気度、空孔率、微細な孔径、圧縮特性、機械的強度、寸法安定性、シャットダウン特性、及びメルトダウン特性のバランスに優れており、特に圧縮特性に優れていることを見出し、本発明に想到した。

【0016】

すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量 $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン(A1)と、チーグラナッタ触媒により製造され、かつ重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の高密度ポリエチレン(A2)とを必須成分とするポリオレフィン組成物(A)からなることを特徴とする。

【0017】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、前記ポリオレフィン組成物(A)が下記条件(1)～(6)を満たすことにより一層優れた特性を示す。

(1) 前記超高分子量ポリエチレン(A1)の重量平均分子量は $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ であるのが好ましい。

(2) 前記超高分子量ポリエチレン(A1)及び前記高密度ポリエチレン(A2)の合計を100重量%として、前記超高分子量ポリエチレン(A1)の含有量は10～50重量%であるのが好ましい。

(3) 前記高密度ポリエチレン(A2)中の触媒残渣量は0.04重量%以下が好ましい。

(4) 前記ポリオレフィン組成物(A)の重量平均分子量/数平均分子量(以下、「 M_w/M_n 」と記載する)は5～300であることが好ましい。

(5) 前記ポリオレフィン組成物(A)として、前記超高分子量ポリエチレン(A1)及び前記高密度ポリエチレン(A2)に、(a)分岐状低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン及びシングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン-オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種の低密度ポリエチレン、又は(b)分子量 $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ の低分子量ポリエチレンを添加した組成物を用いると、電池用セパレーターとして用いた場合にシャットダウン温度低下効果があるため好ましい。前記低密度ポリエチレンの含有量は、前記超高分子量ポリエチレン(A1)、前記高密度ポリエチレン(A2)及び前記低密度ポリエチレンの合計を100重量%として3～50重量%であるのが好ましい。前記低分子量ポリエチレンの含有量は、前記超高分子量ポリエチレン(A1)、前記高密度ポリエチレン(A2)及び前記低分子量ポリエチレンの合計を100重量%として3～50重量%であるのが好ましい。

(6) 前記ポリオレフィン組成物(A)として、前記超高分子量ポリエチレン(A1)と、前記高密度ポリエチレン(A2)と、ポリプロピレンとの混合物を用いると、電池用セパレーターとして用いた場合にメルトダウン温度向上効果があるため好ましい。前記ポリプロピレンの含有量は、前記超高分子量ポリエチレン(A1)、前記高密度ポリエチレン(A2)及び前記ポリプロピレンの合計を100重量%として3～50重量%であるのが好ましい。

【0018】

また本発明の製造方法においては、下記条件(7)～(9)を満たすことにより一層優れた圧縮特性、機械的強度及び寸法安定性を示すポリエチレン微多孔膜が得られる。

(7) 溶剤除去は延伸後に行うことが好ましい。

(8) 溶剤除去後に乾燥し、得られた微多孔膜を熱処理することが好ましい。

(9) 熱処理時に、延伸、固定又は収縮のいずれかの中から一種選ばれた処理を行ってもよいし、又はこれらの処理を組み合わせて行ってもよい。

【0019】

本発明の好ましい実施態様によるポリオレフィン微多孔膜は、透気度が10～2000秒/100cc、平均貫通孔径が0.01～0.1 μ m、空孔率が25～80%、突刺強度が3920mN/25 μ m以上、引張破断強度が50MPa以上好ましくは80MPa以上、引張破断伸度が50%以上、熱収縮率が13%

10

20

30

40

50

以下好ましくは7%以下、シャットダウン温度が120~140、メルトダウン温度が160~190を満たし、更に圧力30kPa・温度100で60秒間プレスした後の透気度値(JIS P8117)が、プレス前の透気度値(JIS P8117)を100%として400%以下という圧縮特性を有することができる。

【0020】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレーター及びフィルターとして好適に用いることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】

[1]ポリオレフィン組成物(A)

10

(1)ポリオレフィン(A1)

本発明において用いられる重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィン(A1)は、重量平均分子量が $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ のものが好ましい。重量平均分子量が 5×10^5 未満では微多孔膜の強度及びメルトダウン温度が十分に高くなり、好適な微多孔膜を得ることは困難である。また重量平均分子量を 15×10^6 以下にすることにより、溶融押出を容易にすることができる。ポリオレフィン(A1)としては、超高分子量ポリエチレン又は超高分子量ポリプロピレンが好ましく、より好ましくは超高分子量ポリエチレンである。超高分子量ポリエチレンはエチレンの単独重合体のみならず、他の-オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外の他の-オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等を挙げることができる。なお、当該他の-オレフィンの共重合量は多過ぎると成形性、機械的強度、及び透過性の低下を招くので、20モル%以下にすることが好ましい。

20

【0022】

(2)ポリオレフィン(A2)

重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満のポリオレフィン(A2)は、チーグラナーナッタ触媒により製造されたものである必要がある。これにより適度な透気度・空孔率及び微細な貫通孔径とともに優れた寸法安定性、機械的強度が得られ、特に圧縮特性向上が可能となる。

【0023】

ポリオレフィン(A2)としてはポリエチレン又はポリプロピレンが好ましい。ポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン等が挙げられる。これらはエチレンの単独重合体のみならず、他の-オレフィンを任意成分として少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外の他の-オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等が好適である。

30

【0024】

またポリプロピレンとしては、単独重合体の他に、任意成分である他の-オレフィンとプロピレンとのブロック共重合体又はランダム共重合体も使用することができる。他の-オレフィンとしてはエチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等を用いることができる。当該他の-オレフィンとして好適なのはエチレンである。

40

【0025】

ポリオレフィン(A2)として用いられる上述のポリエチレンは異なる種類のポリエチレン同士の混合物であってもよく、また上述のポリプロピレンは異なる種類のポリプロピレン同士の混合物であってもよい。また各種ポリエチレンの中から少なくとも一種選ばれるポリエチレンと各種ポリプロピレンの中から少なくとも一種選ばれるポリプロピレンとの混合物であってもよい。

【0026】

ポリオレフィン(A2)の重合に用いるチーグラナーナッタ触媒は、慣用のものであれば良く、

50

元素周期律表の第IV～VII族の遷移金属化合物と、例えば第I～III族の元素のアルキル化合物、アリアル化合物又は水素化物との組合せからなる系が好ましい。典型的なものは、例えば四塩化チタンとトリアルキルアルミニウム又は三塩化チタンとクロルジエチルアルミニウムとの反応により形成される。アルキル化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、クロルジエチルアルミニウム、ジクロルエチルアルミニウム等の他ジエチルアルコキサイドアルミニウム等のアルキルアルミニウムが好ましい。またアルキルアルミニウムの代わりにナトリウム、リチウム、カドミウム等の有機金属化合物をチタン化合物との組合せにおいて用いることができる。また塩化チタンの代わりにバナジウム、クロム、モリブデン、コバルト、ロジウム、ニッケル等の化合物も用いることができる。また第二世代触媒系と呼ばれるマグネシウム化合物に四塩化チタンを担持した触媒を用いることが好ましい。例えば、塩化マグネシウムに四塩化チタンを担持した触媒成分とトリエチルアルミニウムとからなるものが挙げられる。

10

【0027】

また、ポリオレフィン(A2)中の触媒残渣量は、0.04重量%以下が好ましく、より好ましくは0.03重量%以下である。これにより機械的強度と透過性のバランスの向上に一層効果がある。

【0028】

ポリオレフィン中の触媒残渣量の測定は、例えば原子吸光法等の方法を用いて測定することができる。この場合、ポリオレフィンを適当な溶媒に溶解したのち炎中に導入するか、あるいは黒鉛管、金属管等にポリオレフィンを入れて加熱することにより測定するのが好ましい。

20

【0029】

他の触媒、例えば酸化クロム触媒により製造したポリオレフィンを用いると、重量平均分子量が 1×10^4 以上 5×10^5 未満であっても機械的強度と透過性のバランスは保つことができるが、更に改良が必要である上、圧縮特性が良好でないため、電池セパレーターとして使用した場合にサイクル特性が充分でなく、電池の性能低下が早い可能性が高い。この理由は必ずしも明らかではないが、酸化クロム触媒により製造したポリオレフィンの場合は触媒残渣量が0.04重量%を超えることの影響もあると考えられる。

【0030】

チーグラナッタ触媒は酸化クロム触媒に比べて一般に活性が高く、その使用量が比較的少ないことが触媒残渣量に影響しているものと考えられる。

30

【0031】

またチーグラナッタ触媒を用いた場合の重合条件に制限はなく、通常の懸濁重合、溶液重合、気相重合等が可能である。懸濁重合及び溶液重合の場合は、触媒を重合触媒、例えば炭化水素、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素等とともに反応器に導入し、不活性雰囲気下にオレフィンを圧入し、重合を行うのが好ましい。例えばエチレンの場合、98～19600kPaに圧入して、室温～320の温度で重合することができる。一方、気相重合はオレフィンと触媒の接触が良好になるよう流動床、移動床あるいは攪拌により混合することにより重合を行うのが好ましい。例えばエチレンの場合、98～19600kPaの圧力で、室温～120の温度条件下で行うことができる。

40

【0032】

(3) 配合比

ポリオレフィン組成物(A)として最も好ましいのは、ポリオレフィン(A1)が重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンであり、ポリオレフィン(A2)が重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の高密度ポリエチレンである組成からなるポリエチレン組成物である。

【0033】

上記ポリエチレン組成物中の超高分子量ポリエチレンの含有量は、ポリエチレン組成物全体を100重量%として1重量%以上であるのが好ましく、10～50重量%であるのが好ましい。50重量%を超えると、原料溶液の粘度が高くなり成形性が悪化する。超高分子量

50

ポリエチレンを用いることにより、高温での溶融粘度を高めることができ、メルトダウン温度が向上する。

【0034】

電池セパレーターに用いる場合、シャットダウン温度を低下させるために、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンとチーグラナッタ触媒により製造された重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の高密度ポリエチレンとからなる組成物に、他のポリオレフィンとして低密度ポリエチレン又は重量平均分子量 $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ の低分子量ポリエチレンを添加することが好ましい。低密度ポリエチレンとしては、高圧法による分岐状低密度ポリエチレン(LDPE)、低圧法による直鎖状の低密度ポリエチレン(LLDPE)、シングルサイト触媒を用いたエチレン- α -オレフィン共重合体等が挙げられ、これらの中から少なくとも一種を選ぶことができ、これらを混合して用いることもできる。ここで使用される低密度ポリエチレン及び低分子量ポリエチレンは、必ずしもチーグラナッタ触媒により製造されたものである必要はない。またLDPE及びLLDPEは単独重合体でも、他の α -オレフィンとの共重合体であってもよい。当該他の α -オレフィン及び上記エチレン- α -オレフィン共重合体中の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレンの中から少なくとも一種選ばれたものを用いることができる。これら α -オレフィンの共重合量が多いと、シャットダウン温度の低下効果は上がるが、一方成形性、機械的強度、及び透過性の低下を招くため、その共重合量を20モル%以下とすることが好ましい。

10

【0035】

また電池セパレーターに用いる場合、メルトダウン温度を向上させるために、前記重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の高密度ポリエチレンとからなる組成物にポリプロピレンを添加することが好ましい。このポリプロピレンは前記チーグラナッタ触媒を用いたものであることが好ましいが、他の触媒により製造されたものでもよい。なお、ポリプロピレンとしては、単独重合体の他に、プロピレン以外の他の α -オレフィンとのブロック共重合体又はランダム共重合体も使用することができる。他の α -オレフィンとしてはエチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等を用いることができる。またその重量平均分子量は、重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満であると延伸が容易になるため好ましい。

20

30

【0036】

上記シャットダウン温度低下用の各種ポリエチレンの中から少なくとも一種選ばれるポリエチレン及び上記メルトダウン温度向上用の各種ポリプロピレンの中から少なくとも一種選ばれるポリプロピレンを両方共添加することも可能である。

【0037】

上記シャットダウン温度低下用の各種ポリエチレンの中から少なくとも一種選ばれるポリエチレン、上記メルトダウン温度向上用の各種ポリプロピレンの中から少なくとも一種選ばれるポリプロピレン、又はこれらの混合物(以下、これらをまとめて「その他のポリエチレン及び/又はポリプロピレン」という)の含有量は、ポリエチレン組成物全体100重量%として3~50重量%であるのが好ましく、5~40重量%であるのがより好ましい。ポリエチレン組成物全体を100重量%とすると、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン、重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の高密度ポリエチレン、その他のポリエチレン及び/又はポリプロピレンはそれぞれ1~94重量%、1~94重量%、3~50重量%であるのが好ましく、10~50重量%、20~80重量%、10~30重量%であるのがより好ましい。その他のポリエチレン及び/又はポリプロピレンが3重量%未満ではシャットダウン温度低下又はメルトダウン温度向上の効果が充分でなく、50重量%を超えると製膜性や膜の透過性及び強度が低下する。

40

【0038】

本発明におけるポリオレフィン組成物(A)の分子量分布 M_w/M_n は、5~300が好ましく、より好ましくは5~100である。 M_w/M_n が5未満では溶液粘度が高くなり過ぎて溶融押出性及

50

び延伸性が悪化し、 M_w / M_n が300を超えると低分子量成分が多くなり過ぎるために強度の低下を招く。

【0039】

[2] ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

(1) ポリオレフィン組成物に溶剤を添加して熔融混練し、ポリオレフィン溶液を調製する工程

本発明の製造方法では、まずポリオレフィン(A1)とポリオレフィン(A2)を含むポリオレフィン組成物(A)に適当な溶剤を添加して熔融混練し、ポリオレフィン溶液を調製する。ポリオレフィン溶液には必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材等の各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

10

【0040】

溶剤としては、ノナン、デカン、デカリン、パラキシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィン等の脂肪族又は環式の炭化水素、又は沸点がこれらに対応する鉱油留分等を用いることができる。溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためには、流動パラフィンのような不揮発性の溶剤を用いるのが好ましい。

【0041】

溶剤の粘度は25 において30~500cStであるのが好ましく、50~200cStであるのがより好ましい。25 における粘度が30cSt未満では、不均一なダイリップからの吐出を生じ、混練が困難であり、また500cStを超えると溶剤除去が困難となる。

20

【0042】

熔融混練の方法は特に限定されないが、通常、押出機中で均一に混練することにより行う。この方法はポリオレフィンの高濃度溶液を調製するのに適する。熔融温度はポリオレフィンの融点+30 ~ +100 が好ましく、通常160~230 であるのが好ましく、170~200 であるのがより好ましい。ここで、融点とはJIS K7121に基づき示差走査熱量測定(DSC)により求められる値を言う(以下同様)。溶剤は混練開始前に添加しても、混練中に押出機の途中から添加してもよいが、混練開始前に添加して予め溶液化するのが好ましい。熔融混練にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0043】

ポリオレフィン溶液中、ポリオレフィン組成物(A)と溶剤との配合割合は、両者の合計を100重量%として、ポリオレフィン組成物(A)が1~50重量%が好ましく、より好ましくは20~40重量%である。ポリオレフィン組成物(A)が1重量%未満では溶液粘度が低くなり、ゲル状成形物の自己支持性が低下し、ダイス出口でスウェルやネックインが大きくなり、成形が困難になる。一方、50重量%を超えると、ゲル状成形物の成形性が低下する。

30

【0044】

(2) ポリオレフィン溶液をダイリップより押し出し、冷却してゲル状成形物を形成する工程

熔融混練したポリオレフィン溶液を直接に又は別の押出機を介して、又は一旦冷却してペレット化した後再度押出機を介して、ダイリップから押し出す。ダイリップとしては、通常長方形の口金形状をしたシート用ダイリップを用いるが、二重円筒状の中空状ダイリップ、インフレーションダイリップ等も用いることができる。シート用ダイリップの場合、ダイリップのギャップは通常0.1~50mmであり、押し出し時には140~250 に加熱する。加熱溶液の押し出し速度は0.2~15m/分であるのが好ましい。

40

【0045】

このようにしてダイリップから押し出した加熱溶液を冷却することによりゲル状成形物を形成する。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50 /分以上の速度で行うのが好ましい。一般に冷却速度が遅いと得られるゲル状成形物の高次構造が粗くなり、それを形成する擬似細胞単位も大きなものとなるが、冷却速度が速いと密な細胞単位となる。冷却速度が50 /分未満では結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状成形物となりにくい。冷却方

50

法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。

【0046】

(3) ゲル状成形物を延伸・溶剤除去する工程

ゲル状成形物の延伸は、加熱後、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよいが、二軸延伸が好ましい。また二軸延伸の場合は、縦横同時延伸又は逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時二軸延伸が好ましい。

【0047】

延伸倍率はゲル状成形物の厚さによって異なるが、一軸延伸では2倍以上が好ましく、より好ましくは3～30倍である。二軸延伸ではいずれの方向でも少なくとも2倍以上とし、面倍率で10倍以上が好ましく、より好ましくは15～400倍である。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で高弾性及び高強度のポリオレフィン微多孔膜が得られない。一方向倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作等の点で制約が生じる。

【0048】

延伸温度はポリオレフィン組成物(A)の融点+10以下とするのが好ましく、結晶分散温度から結晶融点未満の範囲とするのがより好ましい。延伸温度が融点+10を超えると樹脂が溶融し、延伸による分子鎖の配向ができない。また延伸温度が結晶分散温度未満では樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜しやすく、高倍率の延伸ができない。本発明では、延伸温度を通常100～140、好ましくは110～120とする。ここで、結晶分散温度とはASTM D 4065に基づき動的粘弾性の温度特性測定により求められる値を言う(以下同様)。

【0049】

溶剤除去は延伸前及び/又は延伸後に行うことができるが、延伸後に行うのが好ましく、易揮発性溶剤で洗浄することにより残存溶剤を抽出除去するのが好ましい。易揮発性溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル等が使用可能である。これらの溶剤は、ポリオレフィン組成物(A)の溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。

【0050】

また溶剤除去には、沸点100以上かつ引火点0以上の非水系溶剤を用いることもできる。上記非水系溶剤は、難揮発性であるため環境への負荷が低く、乾燥工程において引火爆発する危険性が低い使用上安全である。また高沸点であるため凝縮しやすく、回収が容易となり、リサイクル利用し易い。

【0051】

上記非水系溶剤としては、残存溶剤と相溶性を有し、ポリオレフィン組成物(A)とは相溶性を有しないものを使用することが好ましい。例えば、沸点100以上かつ引火点0以上のパラフィン系化合物、芳香族、アルコール、エステル、エーテル又はケトン等が挙げられる。

【0052】

洗浄方法は、易揮発性溶剤又は非水系溶剤に浸漬し抽出する方法、易揮発性溶剤又は非水系溶剤をシャワーする方法、又はこれらの組合せによる方法等により行うことができる。上述の洗浄は、残存溶剤が1重量%未満になるまで行う。

【0053】

(4) 熱処理する工程

延伸・溶剤除去により得られた膜を加熱乾燥法、風乾法等により乾燥した後、熱処理を施すことが好ましい。熱処理によって結晶が安定化し、ラメラ層が均一化される。

【0054】

熱処理としては、熱延伸処理、熱固定処理、及び熱収縮処理のいずれも用いることができる。これらの処理は、ポリオレフィンの融点以下、好ましくは60以上融点以下で行う。

10

20

30

40

50

【0055】

熱延伸処理は、通常用いられるテンター方式、ロール方式、又は圧延方式により行われ、少なくとも一方向に延伸倍率1.01~4.0倍で行うことが好ましく、より好ましくは1.8~3.0倍である。

【0056】

熱固定処理は、テンター方式、ロール方式、圧延方式により行われる。

【0057】

熱収縮処理は、テンター方式、ロール方式、若しくは圧延方式により行うか、特に膜を固定せずに熱処理することによっても行うことができる。例えばベルトコンベア若しくはフローティング等を用いて行うことができる。更に膜の巻き取りをロールを用いて行う場合には、当該ロールに熱を加えてもよい。この場合、熱収縮率を改善することができる。なお、熱収縮処理は、少なくとも一方向に50%以下の範囲が好ましく、より好ましくは30%以下の範囲にする。

【0058】

なお、本発明においては、上述の熱延伸処理、熱固定処理及び熱収縮処理を多数組み合わせて行ってもよい。

【0059】

特に、熱延伸処理後に熱収縮処理を行うと、低熱収縮率、高機械的強度及び優れた圧縮特性のポリオレフィン微多孔膜が得られるため好ましい。

【0060】

(5) 得られた膜を乾燥し、電離放射により架橋処理する工程

また本発明においては、乾燥した後、電離放射により架橋処理を施すことが好ましい。これによりメルトダウン温度を向上させることができる。電離放射は、延伸前又は延伸工程中又は熱処理前後のいずれの工程でも行うことができるが、乾燥後に行うと膜物性を制御しやすいため好ましい。

【0061】

電離放射線としては、線、線、線、電子線（加速電子）、中性子線、X線等が挙げられる。これらのうち、取り扱いが容易である点、及び添加剤を用いなくても効率よく架橋できる点で電子線が好ましい。また紫外線を照射してもよく、その場合は光増感剤を添加するのが好ましい。

【0062】

電子線を用いる場合は、常温で、加速電圧100~5000kV、電子線量0.1~100Mradで照射するのが好ましい。加速電圧が100kV未満であると厚み方向の架橋度が大きく変わってしまい、5000kVを超えると基材（膜）が熱で収縮してしまうため、それぞれ好ましくない。また電子線量が0.1Mrad未満であると、ポリオレフィンの架橋度及びゲル分率が低くなり、メルトダウン温度が十分高くない。一方、100Mradを超えると、膜の劣化が進行し、突刺強度が大幅に低下するため、用途が限られる。

【0063】

(6) 親水化処理する工程

得られた微多孔膜は親水化処理して用いることもできる。親水化処理としては、モノマーグラフト、界面活性剤処理、コロナ放電処理等を用いる。

【0064】

界面活性剤を使用する場合、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及び両イオン系界面活性剤のいずれも使用することができるが、ノニオン系界面活性剤が好ましい。

【0065】

この場合、界面活性剤を水溶液又はメタノール、エタノール又はイソプロピルアルコール等の低級アルコールの溶液にして、ディッピング及びドクターブレード等の方法により親水化される。

【0066】

10

20

30

40

50

また得られた親水化微多孔膜は乾燥させる。ここで、透過性が大きく低下しないように、ポリオレフィン微多孔膜の融点以下の温度で収縮を防止又は延伸しながら熱処理することが好ましい。

【0067】

[3] ポリオレフィン微多孔膜

以上のように製造したポリオレフィン微多孔膜の物性は、通常の場合、透気度が10~2000秒/100cc、平均貫通孔径が0.01~0.1 μ m、空孔率が25~80%、突刺強度が3920mN/25 μ m以上、引張破断強度が50MPa以上好ましくは80MPa以上、引張破断伸度が50%以上、熱収縮率が13%以下好ましくは7%以下、シャットダウン温度が120~140、メルトダウン温度が160~190を満たし、更に圧力30kPa・温度100で60秒間プレスした後の透気度値(JIS P8117)が、プレス前の透気度値(JIS P8117)を100%として400%以下という圧縮特性を有することができる。またポリオレフィン微多孔膜の膜厚は用途に応じて適宜選択しうるが、例えば電池セパレーターとして使用する場合は5~200 μ mとするのが好ましい。

10

【0068】

このように、本発明のポリオレフィン微多孔膜は透気度、空孔率、微細な孔径、圧縮特性、機械的強度、寸法安定性、シャットダウン特性、及びメルトダウン特性のバランスに優れているので、電池セパレーターとして好適であり、その透過性を利用した各種フィルター等にも好適に使用できる。

【0069】

なお、熱処理を行った場合には105・8時間処理後の熱収縮率を機械方向(MD)/垂直方向(TD)=7/6以下(空孔率40%)に制御できる。

20

【0070】

【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこの例に限定されるものではない。

【0071】

実施例 1

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)20重量%と、チーグラーナッタ触媒を用いて製造され、触媒残渣量が0.03重量%である重量平均分子量が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)80重量%とからなり、 $M_w/M_n = 14.2$ であるポリエチレン組成物(融点135、結晶分散温度90)に、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリープチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタンをポリエチレン組成物100重量部当たり0.375重量部加えたポリエチレン組成物を得た。これを二軸押出機(58mm、L/D=42、強混練タイプ)に投入し、押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン(135cSt/25)をポンプによって注入した。流動パラフィンの注入量は、ポリエチレン組成物+流動パラフィンを100重量%として、ポリエチレン組成物が30重量%の濃度となる量とした。二軸押出機の内部を真空ポンプによって減圧状態にして空気の混入を防ぎ、200・200rpmで熔融混練し、ポリエチレン溶液を調製した。続いて、このポリエチレン溶液を押出機の先端に設置されたTダイから二軸延伸膜が10mm程度になるように押し出し、50に温調された冷却ロールで引き取りながら、ゲル状シートを成形した。得られたゲル状シートについて、バッチ延伸機を用いて115で5×5倍になるように二軸延伸を行い、延伸膜を得た。次に延伸成形物を塩化メチレンで洗浄して残存流動パラフィンを抽出除去した。更に得られた膜を乾燥し、120で熱固定し、厚さ25 μ mのポリエチレン微多孔膜を作製した。

30

40

【0072】

実施例 2

熱固定温度を122にした以外は、実施例1と同様に行った。

【0073】

実施例 3

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)30重量%と、チーグラ

50

ナツタ触媒を用いて製造され、触媒残渣量が0.03重量%である重量平均分子量が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 70重量%とからなり、 $M_w / M_n = 13.8$ であるポリエチレン組成物 (融点136、結晶分散温度90) を用いた以外は実施例1と同様に行った。

【0074】

実施例4

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 40重量%と、チーグラーナツタ触媒を用いて製造され、触媒残渣量が0.03重量%である重量平均分子量が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 60重量%とからなり、 $M_w / M_n = 13.7$ であるポリエチレン組成物 (融点136、結晶分散温度90) を用いた以外は実施例1と同様に行った。

【0075】

実施例5

流動パラフィンの注入量を、ポリエチレン組成物が25重量%の濃度となる量とした以外は実施例3と同様に行った。

【0076】

実施例6

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 20重量%と、チーグラーナツタ触媒を用いて製造され、触媒残渣量が0.03重量%である重量平均分子量が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 60重量%とポリプロピレン (PP; 重量平均分子量 4.5×10^5) 20重量%とからなり、 $M_w / M_n = 17.1$ であるポリオレフィン組成物 (融点165、結晶分散温度90) を用いた以外は実施例1と同様に行った。

【0077】

実施例7

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 20重量%と、チーグラーナツタ触媒を用いて製造され、触媒残渣量が0.03重量%である重量平均分子量が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 60重量%と分岐状低密度ポリエチレン (LDPE; 重量平均分子量 2.5×10^5) 20重量%とからなり、 $M_w / M_n = 17.1$ であるポリエチレン組成物 (融点134、結晶分散温度90) を用い、熱固定温度を110 にした以外は実施例1と同様に行った。

【0078】

実施例8

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 20重量%と、チーグラーナツタ触媒を用いて製造され、触媒残渣量が0.03重量%である重量平均分子量が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 60重量%と直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE; 重量平均分子量 2.5×10^5) 20重量%とからなり、 $M_w / M_n = 16.6$ であるポリエチレン組成物 (融点134、結晶分散温度90) を用い、熱固定温度を115 にした以外は実施例1と同様に行った。

【0079】

実施例9

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 20重量%と、チーグラーナツタ触媒を用いて製造され、触媒残渣量が0.03重量%である重量平均分子量が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 60重量%とメタロセン触媒を用いて製造されたエチレン-オクテン共重合体 (オクテン8.0モル%、; 重量平均分子量 2×10^5) 20重量%とからなり、 $M_w / M_n = 19.2$ であるポリエチレン組成物 (融点134、結晶分散温度90) を用い、熱固定温度を110 にした以外は実施例1と同様に行った。

【0080】

実施例10

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 20重量%と、チーグラーナツタ触媒を用いて製造され、触媒残渣量が0.03重量%である重量平均分子量が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 60重量%とポリエチレンワックス (重量平均分子量 2×10^3) 20重量%とからなり、 $M_w / M_n = 20.3$ であるポリエチレン組成物 (融点135、結晶分散温

10

20

30

40

50

度90)を用い、熱固定温度を115 にした以外は実施例1と同様に行った。

【0081】

実施例11

実施例1で得られた微多孔膜を、端部を固定した状態で80 のオープンに10分間入れて熱処理を行った。

【0082】

比較例1

酸化クロム触媒を用いて製造され、触媒残渣量が0.06重量%である重量平均分子量が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)を使用した以外は実施例1と同様に行った。

【0083】

比較例2

酸化クロム触媒を用いて製造され、触媒残渣量が0.06重量%である重量平均分子量が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)を使用した以外は実施例7と同様に行った。

【0084】

比較例3

酸化クロム触媒を用いて製造され、触媒残渣量が0.06重量%である重量平均分子量が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)を使用した以外は実施例8と同様に行った。

【0085】

比較例4

酸化クロム触媒を用いて製造され、触媒残渣量が0.06重量%である重量平均分子量が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン(HDPE)を使用した以外は実施例9と同様に行った。

【0086】

実施例1~11及び比較例1~4で得られたポリエチレン微多孔膜の物性を以下の方法で測定した。

- ・膜厚：断面を走査型電子顕微鏡により測定。
- ・透気度：JIS P8117に準拠して測定した。
- ・平均貫通孔径：オムニソープ360(コールター社製)により測定した。
- ・空孔率：重量法により測定した。
- ・突刺強度：25 μ m厚の微多孔膜を直径1mm(0.5mm R)の針を用いて速度2mm/秒で突刺したときの最大荷重を測定した。
- ・引張破断強度：幅10mm短冊状試験片の引張破断強度をASTM D882に準拠して測定。
- ・引張破断伸度：幅10mm短冊状試験片の引張破断伸度をASTM D882に準拠して測定。
- ・熱収縮率：微多孔膜を105 で8時間暴露したときの機械方向(MD)、垂直方向(TD)の収縮率をそれぞれ測定した。
- ・シャットダウン温度：所定温度に加熱することによって、透気度が10万秒/100cc以上となる温度として測定した。
- ・メルトダウン温度：所定温度に加熱することによって、膜が熔融して破膜する温度として測定した。
- ・透気度変化(圧縮特性)：圧力30kPa・温度100 で60秒間プレスした後の透気度変化率各測定結果を表1に示す。

【0087】

【表1】

10

20

30

40

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	
ポリオレフィン組成物							
UHMWPE ⁽¹⁾	分子量 (Mw)	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶	
	含有量 (wt%)	20	20	30	40	30	
HDPE ⁽²⁾	分子量 (Mw)	3.5×10 ⁵	3.5×10 ⁵	3.5×10 ⁵	3.5×10 ⁵	3.5×10 ⁵	
	含有量 (wt%)	80	80	70	60	70	
	触媒系	チーグラーナッタ	チーグラーナッタ	チーグラーナッタ	チーグラーナッタ	チーグラーナッタ	
	触媒残渣量 (wt%)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
PP ⁽³⁾	含有量 (wt%)	-	-	-	-	-	
LDPE ⁽⁴⁾	含有量 (wt%)	-	-	-	-	-	
LLDPE ⁽⁵⁾	含有量 (wt%)	-	-	-	-	-	
メタロセン ⁽⁶⁾	含有量 (wt%)	-	-	-	-	-	
PEワックス ⁽⁷⁾	含有量 (wt%)	-	-	-	-	-	10
延伸条件							
溶液中のPO組成物濃度 ⁽⁸⁾	(wt%)	30	30	30	30	25	
延伸温度	(°C)	115	115	115	115	115	
延伸倍率	(MD×TD) ⁽⁹⁾	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	
熱固定温度	(°C)	120	122	120	120	120	
微多孔膜の物性							
膜厚	(μm)	25	25	25	25	25	
透気度	(sec/100cc)	390	580	420	460	290	
平均貫通孔径	(μm)	0.05	0.03	0.04	0.03	0.05	
空孔率	(%)	45	40	44	43	48	
突刺強度	(mN/25μm)	5390	5782	6174	7252	4900	
引張破断強度	MD(kPa)	127400	139160	161700	178360	107800	20
	TD(kPa)	112700	122500	141120	149940	98980	
引張破断伸度	MD(%)	190	200	210	210	230	
	TD(%)	310	320	360	380	410	
熱収縮率	MD(%)	6.0	5.0	6.0	6.0	8.0	
	TD(%)	5.0	4.0	5.0	5.0	7.0	
シャットダウン温度	(°C)	135	135	135	135	135	
メルトダウン温度	(°C)	165	165	165	165	165	
透気度変化	(%)	290	250	200	180	230	

- 注(1) 超高分子量ポリエチレン
(2) 高密度ポリエチレン
(3) ポリプロピレン
(4) 分岐状低密度ポリエチレン
(5) 直鎖状低密度ポリエチレン
(6) メタロセン触媒を用いて重合したエチレン-オクテン共重合体
(7) ポリエチレンワックス
(8) 溶液中のポリオレフィン組成物濃度
(9) MD；機械方向、TD；垂直方向

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ポリオレフィン組成物							
UHMWPE ⁽¹⁾	分子量 (Mw)	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶
	含有量 (wt%)	20	20	20	20	20	20
HDPE ⁽²⁾	分子量 (Mw)	3.5×10 ⁵	3.5×10 ⁵	3.5×10 ⁵	3.5×10 ⁵	3.5×10 ⁵	3.5×10 ⁵
	含有量 (wt%)	60	60	60	60	60	80
	触媒系	チーグラーナック	チーグラーナック	チーグラーナック	チーグラーナック	チーグラーナック	チーグラーナック
	触媒残渣量 (wt%)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
PP ⁽³⁾	含有量 (wt%)	20	-	-	-	-	-
LDPE ⁽⁴⁾	含有量 (wt%)	-	20	-	-	-	-
LLDPE ⁽⁵⁾	含有量 (wt%)	-	-	20	-	-	-
メタロセン ⁽⁶⁾	含有量 (wt%)	-	-	-	20	-	-
PEワックス ⁽⁷⁾	含有量 (wt%)	-	-	-	-	20	-
延伸条件							
溶液中のPO組成物濃度 ⁽⁸⁾	(wt%)	30	30	30	30	30	30
延伸温度	(°C)	115	115	115	115	115	115
延伸倍率	(MD×TD) ⁽⁹⁾	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
熱固定温度	(°C)	120	110	115	110	115	120
微多孔膜の物性							
膜厚	(μm)	25	25	25	25	25	25
透気度	(sec/100cc)	560	670	620	760	670	400
平均貫通孔径	(μm)	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03
空孔率	(%)	42	41	42	39	40	45
突刺強度	(mN/25μm)	4802	4606	4998	4410	5096	5488
引張破断強度	MD(kPa)	107800	98000	119560	91140	121520	129360
	TD(kPa)	98000	87220	100940	80360	102900	115640
引張破断伸度	MD(%)	170	230	240	180	160	190
	TD(%)	250	320	330	280	240	300
熱収縮率	MD(%)	7.0	10.0	9.0	13.0	12.0	4.0
	TD(%)	6.0	8.0	8.0	10.0	10.0	3.0
シャットダウン温度	(°C)	135	120	125	120	125	135
メルトダウン温度	(°C)	175	165	165	165	165	165
透気度変化	(%)	210	320	300	350	350	270

10

20

- 注 (1) 超高分子量ポリエチレン
 (2) 高密度ポリエチレン
 (3) ポリアプロピレン
 (4) 分岐状低密度ポリエチレン
 (5) 直鎖状低密度ポリエチレン
 (6) メタロセン触媒を用いて重合したエチレン-オクテン共重合体
 (7) ポリエチレンワックス
 (8) 溶液中のポリオレフィン組成物濃度
 (9) MD ; 機械方向、TD ; 垂直方向

30

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
ポリオレフィン組成物						
UHMWPE ⁽¹⁾	分子量 (Mw)	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶	
	含有量 (wt%)	20	20	20	20	
HDPE ⁽²⁾	分子量 (Mw)	3.5×10 ⁵	3.5×10 ⁵	3.5×10 ⁵	3.5×10 ⁵	
	含有量 (wt%)	80	60	60	60	
	触媒系	クロム	クロム	クロム	クロム	
	触媒残渣量 (wt%)	0.06	0.06	0.06	0.06	
PP ⁽³⁾	含有量 (wt%)	-	-	-	-	
LDPE ⁽⁴⁾	含有量 (wt%)	-	20	-	-	
LLDPE ⁽⁵⁾	含有量 (wt%)	-	-	20	-	10
メタロセン ⁽⁶⁾	含有量 (wt%)	-	-	-	20	
PEワックス ⁽⁷⁾	含有量 (wt%)	-	-	-	-	
延伸条件						
溶液中のPO組成物濃度 ⁽⁸⁾	(wt%)	30	30	30	30	
延伸温度	(°C)	115	115	115	115	
延伸倍率	(MD×TD) ⁽⁹⁾	5×5	5×5	5×5	5×5	
熱固定温度	(°C)	120	110	115	110	
微多孔膜の物性						
膜厚	(μm)	25	25	25	25	
透気度	(sec/100cc)	620	720	650	850	20
平均貫通孔径	(μm)	0.03	0.03	0.03	0.03	
空孔率	(%)	40	39	40	37	
突刺強度	(mN/25μm)	5390	4410	4900	4214	
引張破断強度	MD(kPa)	132300	96040	118580	83300	
	TD(kPa)	108780	83300	98980	77420	
引張破断伸度	MD(%)	180	230	220	160	
	TD(%)	290	310	320	250	
熱収縮率	MD(%)	7.0	12.0	9.0	15.0	
	TD(%)	6.0	9.0	7.0	12.0	
シャットダウン温度	(°C)	135	120	125	120	
メルトダウン温度	(°C)	165	165	165	165	
透気度変化	(%)	520	640	620	720	

- 注(1) 超高分子量ポリエチレン
(2) 高密度ポリエチレン
(3) ポリプロピレン
(4) 分岐状低密度ポリエチレン
(5) 直鎖状低密度ポリエチレン
(6) メタロセン触媒を用いて重合したエチレン-オクテン共重合体
(7) ポリエチレンワックス
(8) 溶液中のポリオレフィン組成物濃度
(9) MD；機械方向、TD；垂直方向

【0088】

表1に示すように、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、透気度、空孔率、微細な孔径、圧縮特性、機械的強度、寸法安定性、シャットダウン特性、及びメルトダウン特性のバランスに優れている。一方、比較例1～4の微多孔膜はチーグラナーナッタ触媒以外の触媒により製造しているため、圧縮特性及び透気度に劣っており、各種物性のバランスが悪い。

【0089】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、透気度、空孔率、微細な孔径、圧縮特性、機械的強度、寸法安定性、シャットダウン特性、及びメルトダウン特性のバランスに優れているため、リチウムイオン電池用セパレーターとして用いた場合、電池特性、電池生産性、及び電池安全性に優れた電池を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 河野 公一

埼玉県朝霞市三原3 - 29 - 10 - 404

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 国際公開第97 / 023554 (WO, A1)

特開2001 - 081221 (JP, A)

特開2000 - 248088 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/00-42

B01D 67/00

B01D 71/26

H01M 2/16

H01M 10/05