

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4808935号
(P4808935)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int. Cl. F I
CO8J 9/00 (2006.01) CO8J 9/00 CESA
HO1M 2/16 (2006.01) HO1M 2/16 P

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2004-163242 (P2004-163242)	(73) 特許権者	510157580
(22) 出願日	平成16年6月1日(2004.6.1)		東レ東燃機能膜台同会社
(65) 公開番号	特開2005-343957 (P2005-343957A)		栃木県那須塩原市井口1190番13
(43) 公開日	平成17年12月15日(2005.12.15)	(74) 代理人	100080012
審査請求日	平成19年5月30日(2007.5.30)		弁理士 高石 橋馬
		(72) 発明者	滝田 耕太郎
			神奈川県横浜市保土ヶ谷区瀬戸ヶ谷町11
			6-3 日神パレステージみなみ台405
		(72) 発明者	河野 公一
			埼玉県朝霞市三原3-29-10-404
		(72) 発明者	中村 悌二
			東京都杉並区本天沼1-3-26
		(72) 発明者	山田 一博
			栃木県那須郡西那須野町一区町1480-23

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレン微多孔膜の製造方法並びにその微多孔膜及び用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエチレン樹脂と溶剤とを熔融混練し、得られたポリエチレン樹脂溶液をダイより押し出し、冷却することによりゲル状成形物を形成した後、二軸延伸し、かつ前記溶剤を除去するポリエチレン微多孔膜の製造方法であって、

前記ポリエチレン樹脂が、超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種とを含む組成物であり、

超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンをそれぞれポリエチレン成分1、ポリエチレン成分2、ポリエチレン成分3及びポリエチレン成分4としたとき、

下記式(1)：

$$[(4/3) r_i^3 \times (C_i/Mw_i) \times (6.02 \times 10^{23})] \dots (1)$$

[但しMw_iは前記ポリエチレン樹脂組成物に含まれる第i番目のポリエチレン成分iの質量平均分子量であり、r_iは前記ポリエチレン成分iの分子鎖の広がりの半径(μm)を表し、r_i = (1/2) R₀² i^{1/2} (R₀² i^{1/2}は前記ポリエチレン成分iの分子鎖末端間距離(μm)であり、下記式：R₀² i^{1/2} = (1.15 × 10⁻⁸ × Mw_i)^{1/2}により算出される。)であり、C_iは前記ポリエチレン成分iの前記ポリエチレン樹脂溶液中濃度(質量%：前記ポリエチレン樹脂及び前記溶剤の合計を100質量%とする。)であり、iは前記ポリエチレン成分が複数種である場合に各ポリエチレン成分について前記式：(4/3) r_i³ × (C_i/Mw_i)

× (6.02 × 10²³) により算出される値を合計することを表す。] により表される分子充填密度 (前記ポリエチレン樹脂及び前記溶剤の合計100g当りに占める前記ポリエチレン樹脂成分の体積(μm³)) が 1 × 10¹⁶ (μm³ / 100g) 以下となるように前記ポリエチレン樹脂溶液を調製し、前記二軸延伸の長手方向及び横方向の各延伸速度をともに2,000% / 分以下とし、前記二軸延伸の総面積倍率を50倍以下とし、かつ前記二軸延伸の温度を110 以上とすることを特徴とするポリエチレン微多孔膜の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のポリエチレン微多孔膜の製造方法において、前記二軸延伸として同時二軸延伸を行うことを特徴とするポリエチレン微多孔膜の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の製造方法により得られ、TMA引張荷重法により測定した膜厚20 μm 換算の熔融最大収縮率が、長手方向において30% 以下であり、横方向において10% 以下であることを特徴とするポリエチレン微多孔膜。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のポリエチレン微多孔膜からなることを特徴とする電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、機械的強度、シャットダウン特性、耐熔融収縮性等の物性バランスに優れた微多孔膜を、安定的かつ効率的に製造できる方法、並びにその製造方法により得られる微多孔膜及び用途に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレン微多孔膜は、電池用セパレータ、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、精密濾過膜等の各種用途に用いられている。ポリエチレン微多孔膜を電池用セパレータ、特にリチウムイオン電池用セパレータとして用いる場合、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。そのため優れた透過性、機械的特性、耐熱収縮性、シャットダウン特性、メルトダウン特性等が要求される。

【0003】

ポリエチレン微多孔膜の物性を改善する方法として、原料組成、延伸温度、延伸倍率、熱処理条件等を最適化することが提案されてきた。例えば特開平6-240036号(特許文献1)は、分子量が7 × 10⁵ 以上の成分を1質量%以上含有し、分子量分布(質量平均分子量 / 数平均分子量)が10~300のポリエチレン10~50質量%と、溶媒50~90質量%とからなる溶液を調製し、得られた溶液をダイより押出し、冷却することにより未延伸のゲル状組成物を形成し、得られたゲル状組成物をポリエチレンの結晶分散温度~融点+10 の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、次いで残存溶媒の除去を行い、その後得られた延伸物をポリエチレンの融点-10 以下の温度で少なくとも一軸方向に再び延伸する方法を提案している。特許文献1のポリエチレン微多孔膜は、適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープであり、機械的強度に優れている。

【0004】

特開2001-2813号(特許文献2)は、二軸延伸の温度をポリエチレン樹脂の融点-10 以上~融点以下とし、かつその総面積延伸倍率を2~30倍とし、縦横延伸倍率比を0.12~8 とする方法を提案している。特許文献2の方法により得られるポリエチレン微多孔膜は、下記式: 曲折率W = 透気度Pa × 空孔率Pv × ピーク孔径dp / 膜厚t により表される曲折率Wが0.10~0.30の範囲になるので、セパレータとして用いた場合の短絡防止性及び電池生産性に優れている。またこのポリエチレン微多孔膜の剛軟度Gは20 mm以上であるので、ハンドリングが良好である。

【0005】

しかし昨今の電池の高容量化に伴い、電池用セパレータには一層の安全性向上が求めら

10

20

30

40

50

れている。電池安全性に関して、ポリエチレン微多孔膜はシャットダウン特性に優れているものの、シャットダウン温度より高温の140 付近で起こる溶融状態での収縮（溶融収縮）によって電極の幅方向及び厚さ方向の短絡を招き、電池の熱暴走を引き起こす恐れがあり、発火等の安全性不良に問題があった。

【0006】

そのためポリエチレン微多孔膜の溶融収縮を抑制することが求められている。微多孔膜の溶融収縮を抑制する方法として、例えばポリエチレン微多孔膜を構成するポリエチレン樹脂にポリプロピレン等の耐熱性樹脂を添加したり、ポリエチレン樹脂を架橋化したり、ポリエチレン微多孔膜を耐熱性樹脂膜との多層化構造としたり、ポリエチレン微多孔膜に耐熱性樹脂をコートしたりすることが提案されている。しかしコストや生産性の観点から、ポリエチレン単独で安全性の高い電池用セパレータを提供できるのが望ましい。

10

【0007】

これに対して、例えば特開平4-212264号（特許文献3）は、粘度平均分子量が16万～200万であり、結晶化度が60～90%であるポリエチレンからなる微多孔膜を提案している。特許文献3のポリエチレン微多孔膜は融点付近の温度において変形しにくい。

【0008】

【特許文献1】特開平6-240036号公報

【特許文献2】特開2001-2813号公報

【特許文献3】特開平4-212264号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1～3ではいずれも二軸延伸を行っているが、延伸速度を最適化していないので、延伸条件の違いにより微多孔膜の物性が大きく異なってしまう場合があり、生産安定性が不十分であった。さらに特許文献3のポリエチレン微多孔膜は、シャットダウン温度が130 を超えるという問題もあった。

【0010】

従って、本発明の目的は、空孔率、透気度、機械的強度、融点未満での耐熱収縮性、シャットダウン特性、メルトダウン特性及び耐溶融収縮性のバランスに優れた微多孔膜を、安定的かつ効率的に製造できる方法、並びにその製造方法により得られる微多孔膜及び用途を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、(a) ポリエチレン樹脂と溶剤とを溶融混練して得られるポリエチレン樹脂溶液中に含まれるポリエチレン成分の分子を球状と見なし、分子充填密度 [前記ポリエチレン樹脂及び前記溶剤の合計100g当りに占める前記ポリエチレン樹脂成分の体積(μm^3)] が所定値以下となるように、ポリエチレン樹脂溶液を調製するとともに、(b) 得られたポリエチレン樹脂溶液を押出し、冷却することにより得られるゲル状成形物を二軸延伸する際に、二軸延伸の長手方向及び横方向の各延伸速度とともに2,000%/分以下とし、二軸延伸の総面積倍率を50倍以下とし、かつ二軸延伸の温度を110 以上とすることにより、空孔率、透気度、機械的強度、融点未満での耐熱収縮性、シャットダウン特性、メルトダウン特性及び耐溶融収縮性のバランスに優れたポリエチレン微多孔膜を、安定的かつ効率的に製造できることを見出し、本発明に想到した。

40

【0012】

すなわち、本発明のポリエチレン微多孔膜の製造方法は、ポリエチレン成分からなるポリエチレン樹脂と溶剤とを溶融混練し、得られたポリエチレン樹脂溶液をダイより押出し、冷却することによりゲル状成形物を形成した後、二軸延伸し、かつ前記溶剤を除去するものであって、

前記ポリエチレン樹脂が、超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種とを含む組成物

50

であり、

超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンをそれぞれポリエチレン成分1、ポリエチレン成分2、ポリエチレン成分3及びポリエチレン成分4としたとき、

下記式(1)：

$$[(4/3) r_i^3 \times (C_i/Mw_i) \times (6.02 \times 10^{23})] \cdots (1)$$

[但しMw_iは前記ポリエチレン樹脂組成物に含まれる第i番目のポリエチレン成分iの質量平均分子量であり、r_iは前記ポリエチレン成分iの分子鎖の広がりの半径(μm)を表し、r_i=(1/2) R₀² i^{1/2} (R₀² i^{1/2}は前記ポリエチレン成分iの分子鎖末端間距離(μm)であり、下記式：R₀² i^{1/2}=(1.15 × 10⁻⁸ × Mw_i)^{1/2}により算出される。)であり、C_iは前記ポリエチレン成分iの前記ポリエチレン樹脂溶液中濃度(質量%：前記ポリエチレン樹脂及び前記溶剤の合計を100質量%とする。)であり、は前記ポリエチレン成分が複数種である場合に各ポリエチレン成分について前記式：(4/3) r_i³ × (C_i/Mw_i) × (6.02 × 10²³)により算出される値を合計することを表す。]により表される分子充填密度 [前記ポリエチレン樹脂及び前記溶剤の合計100g当りに占める前記ポリエチレン樹脂成分の体積(μm³)]が1 × 10¹⁶ (μm³/100g)以下となるように前記ポリエチレン樹脂溶液を調製し、前記二軸延伸の長手方向及び横方向の各延伸速度をともに2,000%/分以下とし、前記二軸延伸の総面積倍率を50倍以下とし、かつ前記二軸延伸の温度を110 以上とすることを特徴とする。

【0013】

得られる微多孔膜が一層優れた特性を得るために、本発明の製造方法は下記条件(1)~(9)を満たすのが好ましい。

- (1) 二軸延伸として同時二軸延伸を行う。
- (2) 分子充填密度 を8 × 10¹⁵ (μm³/100質量部)以下とする。
- (3) 長手方向(MD)及び/又は横方向(TD)の延伸速度を1,500%/分以下とする。
- (4) 二軸延伸の総面積倍率を40倍以下とする。
- (5) 二軸延伸の温度を115 以上とする。
- (6) ゲル状成形物を二軸延伸した後溶剤を除去する。
- (7) 延伸倍率をMD及びTDに3倍以上とすることにより総面積倍率で9倍以上とする。
- (8) 上記(7)に記載の延伸倍率をMD及びTDに4倍以上とすることにより総面積倍率で16倍以上とする。
- (9) 延伸温度の上限は、微多孔膜を構成するポリエチレン樹脂の結晶融点以下の範囲にする。

【0014】

微多孔膜が一層優れた特性を得るために、前記ポリエチレン樹脂は下記条件(10)~(20)を満たすのが好ましい。

- (10) Mwが1 × 10³ ~ 1 × 10⁷ の範囲内である。
- (11) 上記に記載のポリエチレン樹脂のMwは1 × 10⁴ ~ 5 × 10⁶である。
- (12) 上記に記載のポリエチレン樹脂のMwは1 × 10⁵ ~ 4 × 10⁶である。
- (13) 上記に記載のポリエチレン樹脂の質量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mn(分子量分布)は5 ~ 300である。
- (14) Mwが1 × 10⁴未満の成分の含有量は、ポリエチレン樹脂全体を100質量部として5質量部未満である。
- (15) 上記に記載のポリエチレンは質量平均分子量5 × 10⁵以上の超高分子量ポリエチレンである。
- (16) 上記に記載のポリエチレン組成物は質量平均分子量5 × 10⁵以上の超高分子量ポリエチレンと質量平均分子量1 × 10⁴以上5 × 10⁵未満の高密度ポリエチレンを含む。
- (17) シャットダウン機能を付与するポリエチレンを含む。
- (18) 上記に記載のシャットダウン機能付与ポリエチレンのMwが1 × 10³以上 ~ 1 × 10⁵以下である。

10

20

30

40

50

(19) 上記に記載のシャットダウン機能付与ポリエチレンは低密度ポリエチレンである。

(20) 上記に記載のシャットダウン機能付与ポリエチレンは、分岐状の低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、シングルサイト触媒により製造されたエチレン/ α -オレフィン共重合体、及び質量平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 7 \times 10^3$ の範囲内である低分子量ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

【0015】

本発明の好ましい実施態様による微多孔膜は下記物性(21)~(29)を有する。

(21) 透気度(JIS P8117)は20~700秒/100 ccである(膜厚25 μ m換算)。

(22) 空孔率は25~80%である。

(23) 突刺強度は3,000 mN/20 μ m以上である。

(24) 引張破断強度(ASTM D882)はMDにおいて90,000 kPa以上であり、TDにおいて70,000 kPa以上である。

(25) 引張破断伸度(ASTM D882)はMDにおいて100%以上であり、TDにおいて200%以上である。

(26) 融点未満での熱収縮率(105 $^{\circ}$ C・8時間暴露後)は、MD及びTDともに12%以下である。

(27) シャットダウン温度(TMA引張荷重法により融点付近で観測される変局点の温度。昇温速度:5 $^{\circ}$ C/min、荷重:2g。)は130 $^{\circ}$ C以下である。

(28) メルトダウン温度(TMA引張荷重法により破膜した温度。昇温速度:5 $^{\circ}$ C/min、荷重:2g。)は150 $^{\circ}$ C以上である。

(29) 溶融最大収縮率(TMA引張荷重法により測定し、メルトダウンに至る過程において最も収縮した時点の収縮率。昇温速度:5 $^{\circ}$ C/min、荷重:2g。)はMDにおいて30%以下であり、TDにおいて10%以下である(膜厚20 μ m換算)。

【0016】

本発明の製造方法により得られるポリエチレン微多孔膜は電池用セパレータとして有用である。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、空孔率、透気度、機械的強度、融点未満での耐熱収縮性、シャットダウン特性、メルトダウン特性及び耐溶融収縮性のバランスに優れたポリエチレン微多孔膜を安定的かつ効率的に製造できる。本発明の製造方法により得られるポリエチレン微多孔膜は、特に長手方向及び横方向の両方向における耐溶融収縮性に優れているので、シャットダウン後の無孔化した膜の収縮が小さく、ポリエチレン樹脂の融点以上における電極の幅方向及び厚さ方向の短絡防止性に優れており、安全信頼性が高い。このような特性を有する本発明の微多孔膜は電池用セパレータ、特にリチウムイオン電池用セパレータ及びリチウムポリマー電池用セパレータとして有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

[1] ポリエチレン樹脂

本発明で使用するポリエチレンは、超高分子量ポリエチレン、並びに高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。これらのポリエチレンは、他の α -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 α -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-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、スチレン等を使用することができる。

【0019】

ポリエチレン樹脂の質量平均分子量(Mw)は特に制限されないが、通常 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ の範囲内であり、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ の範囲内であり、より好ましくは $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ の範囲内である。但しMwが 1×10^4 未満の成分の含有量は、ポリエチレン樹脂全体を100質量部として5質量部未満であるのが好ましい。この含有量を5質量部以

10

20

30

40

50

上とすると、微多孔膜の機械的強度が低下する。超高分子量ポリエチレンを用いる場合、その質量平均分子量は 5×10^5 以上であるのが好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ の範囲内であるのがより好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ の範囲内であるのが特に好ましい。

【0020】

ポリエチレン組成物は、超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種とを含む。上記超高分子量ポリエチレンを含むポリエチレン組成物は、高密度ポリエチレンを含むのがより好ましい。これらの高密度ポリエチレン及び中密度ポリエチレンの質量平均分子量は 1×10^4 以上 $\sim 5 \times 10^5$ 未満の範囲内であるのが好ましく、低密度ポリエチレンの質量平均分子量は 1×10^3 以上 $\sim 5 \times 10^5$ 未満の範囲内であるのが好ましい。

10

【0021】

ポリエチレン微多孔膜を電池用セパレータとして用いる場合、そのシャットダウン温度は130 以下であるのが好ましく、このためポリエチレン樹脂の分子量分布 [質量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 Mw/Mn] は比較的広いのが好ましい。具体的には、ポリエチレン樹脂が単一物又は組成物のいずれの場合であっても、 Mw/Mn は 5 ~ 300 の範囲内であるのが好ましく、10 ~ 100 の範囲内であるのがより好ましい。分子量分布を調整するために、ポリエチレン樹脂を多段重合により調製してもよい。勿論このようなポリエチレン樹脂としては一段重合したものも使用可能である。

【0022】

電池用セパレータ用途としての特性を向上させるため、ポリエチレン樹脂はシャットダウン機能を付与するポリエチレンを含むのが好ましい。シャットダウン機能を付与するポリエチレンとしては、Mwが 1×10^3 以上 $\sim 1 \times 10^5$ 以下のものが好ましい。Mwが 1×10^3 以上 $\sim 1 \times 10^5$ 以下のポリエチレンとしては低密度ポリエチレンが好ましい。そのような低密度ポリエチレンとしては、分岐状の低密度ポリエチレン (LDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、シングルサイト触媒により製造されたエチレン / α -オレフィン共重合体、及びMwが $1 \times 10^3 \sim 7 \times 10^3$ の範囲内である低分子量ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。上述のように微多孔膜の機械的強度の観点から、シャットダウン機能を付与するポリエチレンの添加量は、ポリエチレン樹脂全体を100質量部として、Mwが 1×10^4 未満の成分の含有量が5質量部未満となるように調整するのが好ましい。Mwが 1×10^4 未満の成分の含有量が5質量部未満となる限り、シャットダウン機能を付与するポリエチレンを、ポリエチレン樹脂全体を100質量部として40質量部以下となる範囲内で添加してよい。シャットダウン機能を付与するポリエチレンの添加量が多いと延伸する場合に破断が起こり易い。

20

30

【0023】

[2] 微多孔膜の製造方法

本発明のポリエチレン微多孔膜の製造方法は、(1) 上記ポリエチレン樹脂に溶剤を添加した後、溶融混練し、ポリエチレン樹脂溶液を調製する工程、(2) ポリエチレン樹脂溶液をダイリップより押し出した後、冷却してゲル状成形物を形成する工程、(3) 二軸延伸・溶剤除去工程、及び(4) 得られた膜を乾燥する工程を含む。更に(1)~(4)の工程の後、必要に応じて(5) 電離放射による架橋処理工程、(6) 熱処理工程及び(7) 親水化処理工程等を設けてもよい。

40

【0024】

(1) ポリエチレン樹脂溶液の調製工程

まずポリエチレン樹脂に適当な溶剤を添加した後、溶融混練し、ポリエチレン樹脂溶液を調製するが、本発明では、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンをそれぞれポリエチレン成分1、ポリエチレン成分2、ポリエチレン成分3及びポリエチレン成分4としたとき、下記式(1)：

$$[(4/3) r_i^3 \times (C_i/Mw_i) \times (6.02 \times 10^{23})] \cdots (1)$$

[但しMw_iはポリエチレン樹脂に含まれる第i番目のポリエチレン成分iの質量平均分子量であり、r_iはポリエチレン成分iの分子鎖の広がり半径(μm)を表し、r_i= (1/2)

50

$R_0^2 r_i^{1/2}$ ($R_0^2 r_i^{1/2}$ はポリエチレン成分*i*の分子鎖末端間距離 (μm) であり、式： $R_0^2 r_i^{1/2} = (1.15 \times 10^{-8} \times M_w)_i^{1/2}$ により算出される。) であり、 C_i はポリエチレン成分*i*のポリエチレン樹脂溶液中濃度 (質量% : ポリエチレン樹脂及び溶剤の合計を100質量%とする。) であり、 ρ はポリエチレン成分が複数種である場合に各ポリエチレン成分について上記式： $(4/3) r_i^3 \times (C_i/M_w)_i \times (6.02 \times 10^{23})$ により算出される値を合計することを表す。]により表される分子充填密度 (前記ポリエチレン樹脂及び前記溶剤の合計100g当りに占める前記ポリエチレン樹脂成分の体積(μm^3))が 1×10^{16} ($\mu\text{m}^3 / 100\text{g}$) 以下となるようにする。

【0025】

上記式(1)により表される分子充填密度は、ポリエチレン樹脂及び溶剤の合計が100gのポリエチレン樹脂溶液の中に含まれ、溶液状態(ランダムコイル状態)にあるポリエチレン成分*i*の分子を、半径が r_i (μm)である球状分子と見なし、その球状分子を、異なる分子鎖同士の間隙が密に詰まらぬように細密充填したと仮定したものである。

【0026】

分子充填密度が 1×10^{16} ($\mu\text{m}^3 / 100\text{g}$) を超えると、耐溶融収縮性が悪化したり、シャットダウン温度が130 を超えたりする。分子充填密度は 8×10^{15} ($\mu\text{m}^3 / 100\text{g}$) 以下であるのが好ましい。なお分子充填密度の下限に特に制限はないが、生産性の観点から 3×10^{14} ($\mu\text{m}^3 / 100\text{g}$) 以上であるのが好ましい。

【0027】

以下ポリエチレン樹脂溶液の調製手順について説明する。まずポリエチレン樹脂に適当な溶剤を添加した後、溶融混練し、ポリエチレン樹脂溶液を調製する。ポリエチレン樹脂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効果を損なわない範囲で添加することができる。例えば孔形成剤として微粉珪酸を添加することができる。

【0028】

溶剤としては液体溶剤及び固体溶剤のいずれも使用できる。液体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、及び沸点がこれらに対応する鉱油留分が挙げられる。溶剤含有量が安定した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液体溶剤を用いるのが好ましい。固体溶剤は融点が80 以下のものが好ましく、このような固体溶剤としてパラフィンワックス、セリルアルコール、ステアリルアルコール、ジシクロヘキシルフタレート等が挙げられる。液体溶剤と固体溶剤を適宜混合した上で使用してもよい。

【0029】

液体溶剤の粘度は25 において30~500 cStの範囲内であるのが好ましく、50~200 cStの範囲内であるのがより好ましい。液体溶剤の25 における粘度が30 cSt未満ではポリエチレン樹脂溶液のダイリップからの吐出が不均一であり、かつ混練が困難である。一方500 cSt超では溶剤の除去が困難である。

【0030】

溶融混練の方法は特に限定されないが、通常は押出機中で均一に混練することにより行う。この方法はポリエチレン樹脂の高濃度溶液を調製するのに適する。溶融温度はポリエチレン樹脂の融点+10 ~ +100 の範囲内であるのが好ましい。具体的に溶融温度は、140~230 の範囲内であるのが好ましく、170~220 の範囲内であるのがより好ましい。ここで融点とはJIS K7121に基づいて示差走査熱量測定(DSC)により求められる値を言う(以下同じ)。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。溶融混練にあたってはポリエチレン樹脂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。

【0031】

ポリエチレン樹脂溶液中、ポリエチレン樹脂と溶剤との配合割合は、両者の合計を100質量%として、ポリエチレン樹脂が1~50質量%であり、好ましくは20~40質量%である。ポリエチレン樹脂の割合を1質量%未満とすると、ポリエチレン樹脂溶液を押し出す際

10

20

30

40

50

にダイス出口でスウェルやネックインが大きくなり、ゲル状成形物の成形性及び自己支持性が低下する。一方ポリエチレン樹脂の割合が50質量%を超えるとゲル状成形物の成形性が低下する。

【0032】

(2) ゲル状成形物の形成工程

溶融混練したポリエチレン樹脂溶液を押し出し機から直接に又は別の押し出し機を介してダイから押し出すか、或いは一旦冷却してペレット化した後再度押し出し機を介してダイから押し出す。ダイリップとしては、通常は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0.1～5 mmの範囲内であり、押し出し時には140～250 の温度に加熱する。加熱溶液の押し出し速度は0.2～15 m/分の範囲内であるのが好ましい。

10

【0033】

このようにしてダイリップから押し出した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。冷却は25 以下まで行うのが好ましい。ゲル化温度以下まで50 /分以上の速度で冷却することによりポリエチレン樹脂相が溶剤によりミクロ相分離された相分離構造を固定化することができる。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。

20

【0034】

(3) 二軸延伸・溶剤除去工程

ゲル状成形物(ゲル状シート)を形成した後、二軸延伸し、かつ溶剤を除去する。

(a) 二軸延伸

二軸延伸の長手方向(MD)及び横方向(TD)の各延伸速度をともに2,000%/分以下とする。長手方向及び/又は横方向の延伸速度を2,000%/分超とすると、シャットダウン温度が130 を超えたり、耐溶融収縮性が悪化したりする。各方向の延伸速度を1,500%/分以下とするのが好ましく、1,000%/分以下とするのがより好ましい。各方向の延伸速度の下限に特に制限はないが、生産性の観点から300%/分以上であるのが好ましい。各方向の延伸速度は2,000%/分以下である限り、MDとTDで互いに異なってもよいが、同じであるのが好ましい。長手方向及び横方向における延伸速度(%/分)とは、未延伸シートが延伸される領域において未延伸時の長手方向及び横方向の長さをそれぞれ100%とし、1分間当りに伸ばされる長さの割合を表す。

30

【0035】

二軸延伸は、ゲル状シートを加熱後、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法又はこれらの方法の組合せにより行う。二軸延伸は、同時二軸延伸、逐次延伸又は多段延伸(例えば同時二軸延伸及び逐次延伸の組合せ)のいずれでもよいが、同時二軸延伸が好ましい。二軸延伸と溶剤除去の順は任意に設定できるが、ゲル状シートを二軸延伸した後溶剤を除去するのが好ましい。但しこの順に限定する趣旨ではなく、例えばゲル状シートから溶剤を除去した後二軸延伸したり、ゲル状シートを二軸延伸した後溶剤を除去しさらに二軸延伸したり、ゲル状シートを逐次二軸延伸する際の各一軸延伸の間に溶剤を除去したりしてもよい。

40

【0036】

延伸倍率は総面積倍率で50倍以下とする。総面積倍率とはMDにおける合計延伸倍率と、TDにおける合計延伸倍率との積である。延伸倍率を総面積倍率で50倍超とすると、シャットダウン温度が130 を超えたり、耐溶融収縮性が悪化したりする。延伸倍率は総面積倍率で40倍以下とするのが好ましい。延伸倍率の下限に特に制限はないが、機械的強度向上の観点から、MD及びTDに3倍以上とすることにより総面積倍率で9倍以上とするのが好ま

50

しく、MD及びTDに4倍以上とすることにより総面積倍率で16倍以上とするのがより好ましい。MDにおける合計延伸倍率とTDにおける合計延伸倍率の比（MDにおける合計延伸倍率）／（TDにおける合計延伸倍率）は、特に制限されないが、同時二軸延伸、逐次延伸又は多段延伸のいずれの場合でも、0.5～2であるのが好ましく、0.7～1.3であるのがより好ましく、1であるのが最も好ましい。

【0037】

延伸温度は110 以上とする。延伸温度を110 未満とすると、耐熔融収縮性が悪化する。延伸温度は115 以上とするのが好ましい。延伸温度の上限は、微多孔膜を構成するポリエチレン樹脂の結晶融点以下であるのが好ましい。延伸温度が結晶融点を超えるとポリエチレン樹脂が溶融し、延伸による分子鎖の配向ができない。

10

【0038】

所望の物性に応じて、膜厚方向に温度分布を設けて延伸してもよい。膜厚方向に温度分布を設けて延伸することにより一般的に機械的強度に優れた微多孔膜が得られる。その方法としては、例えば特開平7-188440号に開示の方法を用いることができる。

【0039】

(b) 溶剤除去

溶剤の除去（洗浄）には洗浄溶媒を用いる。ポリエチレン樹脂相は溶剤と相分離しているので、液体溶剤を除去すると多孔質の膜が得られる。溶剤の除去（洗浄）は、公知の洗浄溶媒を用いて行うことができる。公知の洗浄溶媒としては、例えば塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、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、メチルエチルケトン等の易揮発性溶媒が挙げられる。また洗浄溶媒としては、上記のような洗浄溶媒の他に、特開2002-256099号に開示されているような25 における表面張力が24 mN/m以下になる洗浄溶媒を用いることができる。このような表面張力を有する洗浄溶媒を用いることにより、洗浄後の乾燥時に微多孔内部で生じる気-液界面の表面張力によって起る網状組織の収縮緻密化を抑制することができ、その結果微多孔膜の空孔率及び透過性が一層向上する。

20

【0040】

洗浄は、延伸後の膜又はゲル状シートを洗浄溶媒に浸漬する方法、延伸後の膜又はゲル状シートに洗浄溶媒をシャワーする方法、あるい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。洗浄溶媒は、延伸後の膜又はゲル状シート100重量部に対し300～30,000重量部使用するのが好ましい。洗浄溶媒による洗浄は、残留した液体溶剤がその添加量に対して1質量%未満になるまで行うのが好ましい。

30

【0041】

(4) 膜の乾燥工程

延伸及び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することができる。乾燥温度は、ポリエチレン樹脂の結晶分散温度以下の温度であるのが好ましく、特に結晶分散温度より5 以上低い温度であるのが好ましい。

【0042】

乾燥処理により、微多孔膜中に残存する洗浄溶媒の含有量を5質量%以下にするのが好ましく（乾燥後の膜重量を100質量%とする）、3質量%以下にするのがより好ましい。乾燥が不十分で膜中に洗浄溶媒が多量に残存していると、後の熱処理で空孔率が低下し、透過性が悪化するので好ましくない。

40

【0043】

(5) 膜の架橋処理工程

乾燥した微多孔膜に対して、電離放射により架橋処理を施すのが好ましい。電離放射線としては 線、 線、 線、電子線等を用いることができる。電離放射による架橋処理は、0.1～100 Mradの電子線量及び100～300 kVの加速電圧により行うことができる。架橋処理によりメルトダウン温度を向上させることができる。

【0044】

50

(6) 熱処理工程

洗浄溶媒を除去した膜を熱処理するのが好ましい。熱処理によって微多孔膜の結晶が安定化し、ラメラ層が均一化される。熱処理方法としては、熱延伸処理、熱固定処理又は熱収縮処理のいずれの方法を用いてもよく、これらは微多孔膜に要求される物性に応じて適宜選択すればよい。これらの熱処理は、微多孔膜の融点以下の温度、好ましくは60 以上～融点 - 5 以下の温度範囲内で行う。

【0045】

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い、少なくとも一方向に1.01～2.0倍の延伸倍率で行うのが好ましく、1.01～1.5倍の延伸倍率で行うのがより好ましい。

【0046】

熱固定処理は、テンター方式、ロール方式又は圧延方式により行う。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、又はベルトコンベア若しくはフローティングロールを用いて行ってもよい。熱収縮処理は、少なくとも一方向に50%以下の範囲で行うのが好ましく、30%以下の範囲で行うのがより好ましい。

【0047】

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。特に熱延伸処理後に熱収縮処理を行うと、低収縮率で高強度の微多孔膜が得られるため好ましい。

【0048】

(7) 親水化処理工程

洗浄溶媒を除去した膜に親水化処理を施してもよい。親水化処理としては、モノマーグラフト処理、界面活性剤処理、コロナ放電処理等を用いる。モノマーグラフト処理は電離放射後に行うのが好ましい。

【0049】

界面活性剤としては、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又は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を使用するのが好ましい。界面活性剤を使用する場合、界面活性剤を水溶液にするか、メタノール、エタノール、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、ディッピングするか、又はドクターブレードを用いる方法により微多孔膜を親水化する。

【0050】

得られた親水化微多孔膜を乾燥する。乾燥に際しては透過性を向上させるため、微多孔膜の融点以下の温度で収縮を防止しながら熱処理するのが好ましい。収縮を防止しながら熱処理する方法としては、例えば延伸しながら熱処理する方法が挙げられる。

【0051】

[3] 微多孔膜

本発明の好ましい実施態様による微多孔膜は、次の物性を有する。

(1) 透気度は20～700秒/100 ccである(膜厚25 μ m換算)。透気度が20～700秒/100ccであることにより電池容量が大きくなり、電池のサイクル特性も良好となる。透気度が700秒/100ccを超えると、微多孔膜を電池用セパレータとして用いた場合に、電池容量が小さくなる。一方透気度が20秒/100cc未満では電池内部の温度上昇時にシャットダウンが十分に行われない。

(2) 空孔率は25～80%である。空孔率が25%未満では良好な透気度が得られない。一方80%を超えると電池安全性とインピーダンスのバランスがとれなくなる。

(3) 突刺強度は3,000 mN/20 μ m以上である。突刺強度が3,000 mN/20 μ m未満では、微多孔膜を電池用セパレータとして電池に組み込んだ場合に短絡が発生する恐れがある。

(4) 引張破断強度はMDにおいて90,000 kPa以上であり、TDにおいて70,000 kPa以上である。これにより破膜の心配がない。

(5) 引張破断伸度はMDにおいて100%以上であり、TDにおいて200%以上である。これにより破膜の心配がない。

10

20

30

40

50

(6) 融点未満での熱収縮率（105℃・8時間暴露後）は、MD及びTDともに12%以下である。熱収縮率が12%を超えると微多孔膜をリチウム電池用セパレータとして用いた場合、発熱するとセパレータ端部が収縮し、短絡が発生する可能性が高くなる。

(7) シャットダウン温度（TMA引張荷重法により融点付近で観測される変局点の温度。昇温速度：5℃/min、荷重：2g。）は130℃以下である。シャットダウン温度が130℃を超えると、微多孔膜をリチウム電池用セパレータとして用いた場合に、過熱時の遮断応答性が低下する。

(8) メルトダウン温度（TMA引張荷重法により破膜した温度。昇温速度：5℃/min、荷重：2g。）は150℃以上である。

(9) 溶融最大収縮率（TMA引張荷重法により測定し、メルトダウンに至る過程において最も収縮した時点の収縮率。昇温速度：5℃/min、荷重：2g。）はMDにおいて30%以下であり、TDにおいて10%以下である（膜厚20μm換算）。溶融最大収縮率がMDにおいて30%を超え、かつTDにおいて10%を超えると、シャットダウン後の無孔化した膜の収縮が大きくなるので、電極の幅方向及び厚さ方向の短絡を招くことにより電池が熱暴走し、発火等の安全性不良を引き起こす恐れがある。

【0052】

以上のように、本発明の製造方法により得られる微多孔膜は、空孔率、透気度、機械的強度、融点未満での耐熱収縮性、シャットダウン特性、メルトダウン特性及び耐溶融収縮性のバランスに優れており、特にMD及びTDの両方向における耐溶融収縮性に優れている。このような特性を有する本発明の微多孔膜は電池用セパレータ、フィルター等として好適に使用できる。なお微多孔膜の膜厚は用途に応じて適宜選択しうるが、例えば電池用セパレータとして使用する場合は5～200μmにするのが好ましい。

【0053】

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

【実施例】

【0054】

実施例1

(a) 質量平均分子量 Mw_1 が 2.0×10^6 であり、分子量分布 Mw_1/Mn_1 が8である超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）18質量%と、(b) 質量平均分子量 Mw_2 が 3.5×10^5 であり、分子量分布 Mw_2/Mn_2 が13.5である高密度ポリエチレン（HDPE）82質量%とからなり、質量平均分子量が 5.8×10^5 であり、分子量分布 Mw/Mn が16である組成物（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-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタンを組成物100質量部当たり0.375質量部加えたポリエチレン組成物を得た。得られたポリエチレン組成物20質量部を二軸押出機（内径58mm、L/D=42、強混練タイプ）に投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン80質量部を供給し、210℃及び200rpmの条件で溶融混練して、ポリエチレン組成物の分子充填密度が 5.76×10^{15} （ $\mu\text{m}^3/100\text{g}$ ）であるポリエチレン樹脂溶液を押出機中で調製した。続いて、このポリエチレン樹脂溶液を押出機の先端に設置されたTダイから、厚さ1.2mmのシートになるように押し出し、40℃に温調した冷却ロールで引き取りながら、ゲル状成形物を形成した。得られたゲル状成形物に対して、連続延伸機を用いて、MD及びTDの各延伸速度を600%/分として、116.8℃で5×5倍になるように同時二軸延伸を施した。得られた延伸膜を20cm×20cmのアルミニウム製の枠に固定し、25℃に温調した塩化メチレンを含有する洗浄槽中に浸漬し、100rpmで3分間揺動させながら洗浄した。洗浄した膜を室温で風乾した後、テンターに保持しながら122.2℃で10分間熱固定処理することによりポリエチレンの微多孔膜を作製した。

【0055】

実施例2

表1に示すように、UHMWPEの配合割合を40質量%とし、HDPEの配合割合を60質量%とした以外は実施例1と同様にして、質量平均分子量が 6.2×10^5 であり、分子量分布 Mw/Mn が15

.6であるポリエチレン組成物を調製した。得られたポリエチレン組成物を用い、実施例1と同様にして、ポリエチレン組成物の分子充填密度が 7.18×10^{15} ($\mu\text{m}^3 / 100\text{g}$)であるポリエチレン樹脂溶液を調製した。このポリエチレン樹脂溶液を用い、実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0056】

実施例3

表1に示すように、UHMWPEの配合割合を30質量%とし、HDPEの配合割合を70質量%とした以外は実施例1と同様にして、質量平均分子量が 6.0×10^5 であり、分子量分布 M_w / M_n が15.7であるポリエチレン組成物を調製した。得られたポリエチレン組成物を用いて、濃度を23質量%とした以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン組成物の分子充填密度が 7.52×10^{15} ($\mu\text{m}^3 / 100\text{g}$)であるポリエチレン樹脂溶液を調製した。このポリエチレン樹脂溶液を用いて実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を作製した。

10

【0057】

実施例4

表1に示すように、UHMWPEの配合割合を10質量%とし、HDPEの配合割合を87質量%とし、さらに低密度ポリエチレン(LDPE: 質量平均分子量 $M_w = 4 \times 10^3$ 、分子量分布 $M_w / M_n = 9$)を加えた以外は実施例1と同様にして、質量平均分子量 M_w が 5.3×10^5 であり、分子量分布 M_w / M_n が18.5であるポリエチレン組成物を調製した。得られたポリエチレン組成物を用いて、濃度を25質量%とした以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン組成物の分子充填密度が 6.39×10^{15} ($\mu\text{m}^3 / 100\text{g}$)であるポリエチレン樹脂溶液を調製した。このポリエチレン樹脂溶液を用い、実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を作製した。

20

【0058】

比較例1

表1に示すように、組成物濃度を30質量%とした以外は実施例2と同様にして、ポリエチレン組成物の分子充填密度が 10.8×10^{15} ($\mu\text{m}^3 / 100\text{g}$)であるポリエチレン樹脂溶液を調製した。このポリエチレン樹脂溶液を用いて実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0059】

比較例2

表1に示すように、組成物濃度を30質量%とした以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン組成物の分子充填密度が 8.64×10^{15} ($\mu\text{m}^3 / 100\text{g}$)であるポリエチレン樹脂溶液を調製した。このポリエチレン樹脂溶液を用いて、同時二軸延伸の温度を109とした以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を作製した。

30

【0060】

比較例3

表1に示すように、組成物濃度を30質量%とした以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン組成物の分子充填密度が 8.64×10^{15} ($\mu\text{m}^3 / 100\text{g}$)であるポリエチレン樹脂溶液を調製した。続いて、このポリエチレン樹脂溶液を用いて、MD及びTDの各延伸速度を2,200%/分とした以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0061】

40

比較例4

表1に示すように、同時二軸延伸の総面積倍率を 10×10 倍とした以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0062】

実施例1～4及び比較例1～4で作製し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。結果を表1に示す。

【0063】

(1) 質量平均分子量及び分子量分布: ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定の結果から求めた。測定機器: Waters Corporation製GPC-150C、温度: 135、溶媒: *o*-ジクロロベンゼン、濃度: 0.1 wt% (インジェクション量: 500 μl)、カラム:

50

昭和電工(株)製Shodex UT806M、溶媒流速：1.0 ml / 分、溶解条件：135 / 1hの条件で測定した。ポリプロピレンの検量線は、単分散ポリスチレンの標準試料の測定により求めたポリスチレンの検量線を用いて作成した。

(2) 膜厚：(株)ミットヨ製接触式厚み計により測定した。

(3) 透気度：JIS P8117により測定した(膜厚25 μm 換算)。

(4) 空孔率：質量法により測定した。

(5) 突刺強度：複合微多孔膜を直径1 mm (0.5 mm R)の針を用いて速度2 mm / 秒で突刺したときの最大荷重を測定し、25 μm 厚に換算した。

(6) 引張破断強度：幅10mm短冊状試験片の引張破断強度をASTM D882により測定。

(7) 引張破断伸度：幅10mm短冊状試験片の引張破断伸度をASTM D882により測定。

(8) 融点未満での熱収縮率：微多孔膜を105 で8時間暴露したときの機械方向(MD)及び垂直方向(TD)における収縮率をそれぞれ3回ずつ測定し、MD及びTDについて平均値を求めた。

(9) シャットダウン温度：熱/応力/歪測定装置(セイコー電子工業(株)製、TMA/SS6000)を用い、10 mm (TD) \times 3 mm (MD)の微多孔膜サンプルを、5 /minの速度で室温から昇温しながら荷重2gで引っ張り、融点付近で観測される変局点の温度(膜厚20 μm 換算)。

(10) メルトダウン温度：上記熱/応力/歪測定装置を用い、10 mm (MD) \times 3 mm (TD)の微多孔膜サンプルを、5 /minの速度で室温から昇温しながら荷重2gで引っ張り、溶融により破膜した温度(膜厚20 μm 換算)。

(11) 溶融最大収縮率：上記熱/応力/歪測定装置を用い、10 mm (MD) \times 3 mm (TD)の微多孔膜サンプル(MD測定用)、及び10 mm (TD) \times 3 mm (MD)の微多孔膜サンプル(TD測定用)を、5 /minの速度で室温から昇温しながら荷重2gで引っ張り、メルトダウンに至る過程において最も収縮した時点の収縮率(膜厚20 μm 換算)。

(12) 溶融最大収縮温度：溶融最大収縮率を示した時の温度。

【 0 0 6 4 】

10

20

【表 1】

例 No.		実施例 1	実施例 2	実施例 3	
PE 成分	UHMWPE ⁽¹⁾	Mw_1	2.0×10^6	2.0×10^6	2.0×10^6
		Mw_1/Mn_1	8	8	8
		$\langle R_0^2 \rangle_1^{1/2} (\mu m)^{(2)}$	1.517×10^{-1}	1.517×10^{-1}	1.517×10^{-1}
		$r_1 (\mu m)^{(3)}$	7.58×10^{-2}	7.58×10^{-2}	7.58×10^{-2}
		含有量(wt%)	18	40	30
	HDPE ⁽⁴⁾	Mw_2	3.5×10^5	3.5×10^5	3.5×10^5
		Mw_2/Mn_2	13.5	13.5	13.5
		$\langle R_0^2 \rangle_2^{1/2} (\mu m)^{(5)}$	6.34×10^{-2}	6.34×10^{-2}	6.34×10^{-2}
		$r_2 (\mu m)^{(6)}$	3.17×10^{-2}	3.17×10^{-2}	3.17×10^{-2}
	含有量(wt%)	82	60	70	
PE 組成物	LDPE ⁽⁷⁾	Mw_3	—	—	—
		Mw_3/Mn_3	—	—	—
		$\langle R_0^2 \rangle_3^{1/2} (\mu m)^{(8)}$	—	—	—
		$r_3 (\mu m)^{(9)}$	—	—	—
	含有量(wt%)	—	—	—	
PE 組成物	Mw	5.8×10^5	6.2×10^5	6.0×10^5	
	Mw/Mn	16	15.6	15.7	
	$Mw < 1 \times 10^{-4} (\text{wt}\%)$	< 3	< 3	< 3	
	$1 \times 10^{-4} \leq Mw \leq 1 \times 10^{-5} (\text{wt}\%)$	32	30	31	
PE 溶液	PE 濃度 C (wt%)	20	20	23	
	UHMWPE の分子充填密度 $\rho_1^{(10)}$ ($\mu m^3/100$ 質量部)	1.99×10^{15}	4.42×10^{15}	3.82×10^{15}	
	HDPE の分子充填密度 $\rho_2^{(11)}$ ($\mu m^3/100$ 質量部)	3.77×10^{15}	2.76×10^{15}	3.70×10^{15}	
	LDPE の分子充填密度 $\rho_3^{(12)}$ ($\mu m^3/100$ 質量部)	—	—	—	
	PE 組成物の分子充填密度 $\rho^{(13)}$ ($\mu m^3/100$ 質量部)	5.76×10^{15}	7.18×10^{15}	7.52×10^{15}	
製膜条件	延伸方法	同時二軸	同時二軸	同時二軸	
	延伸倍率 (MD)倍×(TD)倍	5×5	5×5	5×5	
	延伸温度 (°C)	116.8	116.5	116.9	
	延伸速度 (%/min)	MD	600	600	600
		TD	600	600	600
	熱固定処理 (°C/10 min)	122.2	122.5	124.5	
膜物性	膜厚 (μm)	20	20	20	
	透気度 (sec/100cc)	302	360	440	
	空孔率 (%)	42	39	37	
	突刺強度 (mN)	3,469.2	3,430	3,822	
	引張破断強度 (kPa)	MD	102,900	113,680	127,400
		TD	83,300	86,240	98,980
	引張破断伸度 (%)	MD	175	190	195
		TD	280	275	310
	熱収縮率 (%)	MD	9.5	7	5
		TD	4.9	3	3
	シャットダウン温度 (°C)	129.2	129.3	129.4	
	メルトダウン温度 (°C)	151.5	154.7	152.4	
	熔融最大収縮率 (%)	MD	25	29.5	28
		TD	2.5	9.8	3.9
熔融最大収縮温度 (°C)	MD	139.5	142.2	140.6	
	TD	138.5	141	139.5	

表 1 続き

例 No.		実施例 4	比較例 1	比較例 2	
PE 成分	UHMWPE ⁽¹⁾	Mw ₁ Mw ₁ /Mn ₁ $\langle R_0^2 \rangle_1^{1/2}$ (μm) ⁽²⁾ r ₁ (μm) ⁽³⁾ 含有量(wt%)	2.0×10 ⁶ 8 1.517×10 ⁻¹ 7.58×10 ⁻² 10	2.0×10 ⁶ 8 1.517×10 ⁻¹ 7.58×10 ⁻² 40	2.0×10 ⁶ 8 1.517×10 ⁻¹ 7.58×10 ⁻² 18
	HDPE ⁽⁴⁾	Mw ₂ Mw ₂ /Mn ₂ $\langle R_0^2 \rangle_2^{1/2}$ (μm) ⁽⁵⁾ r ₂ (μm) ⁽⁶⁾ 含有量(wt%)	3.5×10 ⁵ 13.5 6.34×10 ⁻² 3.17×10 ⁻² 87	3.5×10 ⁵ 13.5 6.34×10 ⁻² 3.17×10 ⁻² 60	3.5×10 ⁵ 13.5 6.34×10 ⁻² 3.17×10 ⁻² 82
	LDPE ⁽⁷⁾	Mw ₃ Mw ₃ /Mn ₃ $\langle R_0^2 \rangle_3^{1/2}$ (μm) ⁽⁸⁾ r ₃ (μm) ⁽⁹⁾ 含有量(wt%)	4×10 ³ 9 6.78×10 ⁻³ 3.39×10 ⁻³ 3	— — — — —	— — — — —
	PE 組成物	Mw	5.3×10 ⁵	6.2×10 ⁵	5.8×10 ⁵
		Mw/Mn	18.5	15.6	16
		Mw < 1×10 ⁻⁴ (wt%)	4.5	< 3	< 3
		1×10 ⁻⁴ ≤ Mw ≤ 1×10 ⁻⁵ (wt%)	33	30	32
	PE 溶液	PE 濃度 C (wt%)	25	30	30
		UHMWPE の分子充填密度 ρ ₁ ⁽¹⁰⁾ ($\mu\text{m}^3/100$ 質量部)	1.38×10 ¹⁵	6.64×10 ¹⁵	2.99×10 ¹⁵
HDPE の分子充填密度 ρ ₂ ⁽¹¹⁾ ($\mu\text{m}^3/100$ 質量部)		4.99×10 ¹⁵	4.13×10 ¹⁵	5.65×10 ¹⁵	
LDPE の分子充填密度 ρ ₃ ⁽¹²⁾ ($\mu\text{m}^3/100$ 質量部)		0.0184×10 ¹⁵	—	—	
製膜条件	PE 組成物の分子充填密度 ρ ⁽¹³⁾ ($\mu\text{m}^3/100$ 質量部)	6.39×10 ¹⁵	10.8×10 ¹⁵	8.64×10 ¹⁵	
	延伸方法	同時二軸	同時二軸	同時二軸	
	延伸倍率 (MD)倍×(TD)倍	5×5	5×5	5×5	
	延伸温度 (°C)	116	117	109	
	延伸速度 (%/min) MD TD	600 600	600 600	600 600	
熱固定処理 (°C/10 min)	122	123.2	124		
膜物性	膜厚 (μm)	20	20	20	
	透気度 (sec/100cc)	402	450	480	
	空孔率 (%)	39	40	36	
	突刺強度 (mN)	3,175.2	5,390	4,508	
	引張破断強度 (kPa)	MD	98,000	166,600	142,100
		TD	77,420	137,200	107,800
	引張破断伸度 (%)	MD	185	150	150
		TD	300	300	250
	熱収縮率 (%)	MD	10	7	7.5
		TD	5.2	6	4.5
	シャットダウン温度 (°C)	128.2	131.9	130	
	メルトダウン温度 (°C)	150.5	150.6	152.3	
	熔融最大収縮率 (%)	MD	23.8	46.7	42.4
TD		1.2	33.6	20.6	
熔融最大収縮温度 (°C)	MD	139.7	142.6	141.5	
	TD	138.2	141.1	139.7	

10

20

30

40

表 1 続き

例 No.		比較例 3	比較例 4	
PE 成分	UHMWPE ⁽¹⁾ Mw ₁ Mw ₁ /Mn ₁ 〈R ₀ ² 〉 ₁ ^{1/2} (μ m) ⁽²⁾ r ₁ (μ m) ⁽³⁾ 含有量(wt%)	2.0×10 ⁶ 8 1.517×10 ⁻¹ 7.58×10 ⁻² 18	2.0×10 ⁶ 8 1.517×10 ⁻¹ 7.58×10 ⁻² 18	
	HDPE ⁽⁴⁾ Mw ₂ Mw ₂ /Mn ₂ 〈R ₀ ² 〉 ₂ ^{1/2} (μ m) ⁽⁵⁾ r ₂ (μ m) ⁽⁶⁾ 含有量(wt%)	3.5×10 ⁵ 13.5 6.34×10 ⁻² 3.17×10 ⁻² 82	3.5×10 ⁵ 13.5 6.34×10 ⁻² 3.17×10 ⁻² 82	
	LDPE ⁽⁷⁾ Mw ₃ Mw ₃ /Mn ₃ 〈R ₀ ² 〉 ₃ ^{1/2} (μ m) ⁽⁸⁾ r ₃ (μ m) ⁽⁹⁾ 含有量(wt%)	— — — — —	— — — — —	
PE 組成物	Mw	5.8×10 ⁵	5.8×10 ⁵	
	Mw/Mn	16	16	
	Mw < 1×10 ⁻⁴ (wt%)	< 3	< 3	
	1×10 ⁻⁴ ≤ Mw ≤ 1×10 ⁻⁵ (wt%)	32	32	
PE 溶液	PE 濃度 C (wt%)	30	20	
	UHMWPE の分子充填密度 ρ ₁ ⁽¹⁰⁾ (μ m ³ /100 質量部)	2.99×10 ¹⁵	1.99×10 ¹⁵	
	HDPE の分子充填密度 ρ ₂ ⁽¹¹⁾ (μ m ³ /100 質量部)	5.65×10 ¹⁵	3.77×10 ¹⁵	
	LDPE の分子充填密度 ρ ₃ ⁽¹²⁾ (μ m ³ /100 質量部)	—	—	
	PE 組成物の分子充填密度 ρ ⁽¹³⁾ (μ m ³ /100 質量部)	8.64×10 ¹⁵	5.76×10 ¹⁵	
製膜条件	延伸方法	同時二軸	同時二軸	
	延伸倍率 (MD)倍×(TD)倍	5×5	10×10	
	延伸温度 (°C)	115	117	
	延伸速度 (%/min)	MD	2,200	600
		TD	2,200	600
熱固定処理 (°C/10 min)	124	123		
膜物性	膜厚 (μ m)	20	20	
	透気度 (sec/100cc)	480	450	
	空孔率 (%)	36	38	
	突刺強度 (mN)	5,096	6,076	
	引張破断強度 (kPa)	MD	161,700	191,100
		TD	127,400	161,700
	引張破断伸度 (%)	MD	140	135
		TD	230	220
	熱収縮率 (%)	MD	8.9	10.5
		TD	5.8	6.9
	シャットダウン温度 (°C)	131.5	132.2	
	メルトダウン温度 (°C)	152.8	153.2	
	熔融最大収縮率 (%)	MD	40.5	46.5
TD		15.5	35.5	
熔融最大収縮温度 (°C)	MD	143	144	
	TD	142.1	143	

10

20

30

40

【 0 0 6 5 】

注) (1) 超高分子量ポリエチレン

(2) $R_0^2 \quad 1^{1/2} = (1.15 \times 10^{-8} \times Mw_1)^{1/2}$

(3) $r_1 = (1/2) \quad R_0^2 \quad 1^{1/2}$

(4) 高密度ポリエチレン

(5) $R_0^2 \quad 2^{1/2} = (1.15 \times 10^{-8} \times Mw_2)^{1/2}$

(6) $r_2 = (1/2) \quad R_0^2 \quad 2^{1/2}$

(7) 低密度ポリエチレン

(8) $R_0^2 \quad 3^{1/2} = (1.15 \times 10^{-8} \times Mw_3)^{1/2}$

50

$$(9) r_3 = (1/2) R_0^2 r_3^{1/2}$$

$$(10) \underline{\quad}_1 = (4/3) r_1^3 \times (C_1/Mw_1) \times (6.02 \times 10^{23}) \quad (C_1 \text{はPE溶液中のUHMWPE濃度を表す。})$$

$$(11) \underline{\quad}_2 = (4/3) r_2^3 \times (C_2/Mw_2) \times (6.02 \times 10^{23}) \quad (C_2 \text{はPE溶液中のHDPE濃度を表す。})$$

$$(12) \underline{\quad}_3 = (4/3) r_3^3 \times (C_3/Mw_3) \times (6.02 \times 10^{23}) \quad (C_3 \text{はPE溶液中のLDPE濃度を表す。})$$

$$(13) \underline{\quad} = \underline{\quad}_1 + \underline{\quad}_2 + \underline{\quad}_3$$

【 0 0 6 6 】

表 1 に示すように、本発明の方法により製造した実施例 1 ~ 4 のポリエチレン微多孔膜は、空孔率、透気度、機械的強度、融点未満での耐熱収縮性、シャットダウン特性、メルトダウン特性及び耐溶融収縮性のバランスに優れていた。特にシャットダウン温度が130以下であり、かつ溶融最大収縮率がMDにおいて30%以下であり、TDにおいて10%以下であるので、過熱時の遮断応答性に優れているだけでなく、シャットダウン後の安全信頼性が高いといえる。一方比較例 1 ではポリエチレン樹脂溶液が含むポリエチレン組成物の分子充填密度が 1×10^{16} ($\mu\text{m}^3 / 100\text{g}$) を超えているため、シャットダウン温度が130 を超え、かつ耐溶融収縮性がMD、TDともに劣っていた。比較例 2 では延伸温度が110 未満であるため、耐溶融収縮性がMD、TDとも大幅に劣っていた。比較例 3 では二軸延伸の長手方向及び横方向の各延伸速度がともに2,000% / 分超であるため、シャットダウン温度が130 を超え、かつ耐溶融収縮性がMD、TDともに劣っていた。比較例 4 では、二軸延伸の総面積倍率が50倍超であるため、シャットダウン温度が130 を超え、かつ耐溶融収縮性がMD、TDとも大幅に劣っていた。

10

20

フロントページの続き

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開平02 - 208333 (JP, A)
特開2000 - 272019 (JP, A)
特開平08 - 012799 (JP, A)
特開平07 - 188440 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 9/00 - 9/42