

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5779644号
(P5779644)

(45) 発行日 平成27年9月16日 (2015.9.16)

(24) 登録日 平成27年7月17日 (2015.7.17)

(51) Int.Cl.			F I		
CO8J	9/26	(2006.01)	CO8J	9/26	IO2
CO8J	9/00	(2006.01)	CO8J	9/26	CES
HO1M	2/16	(2006.01)	CO8J	9/00	A
BO1D	71/26	(2006.01)	HO1M	2/16	P
			BO1D	71/26	

請求項の数 8 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2013-506074 (P2013-506074)
 (86) (22) 出願日 平成23年4月20日 (2011.4.20)
 (65) 公表番号 特表2013-530261 (P2013-530261A)
 (43) 公表日 平成25年7月25日 (2013.7.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2011/002808
 (87) 国際公開番号 W02011/132921
 (87) 国際公開日 平成23年10月27日 (2011.10.27)
 審査請求日 平成26年2月12日 (2014.2.12)
 (31) 優先権主張番号 10-2010-0036339
 (32) 優先日 平成22年4月20日 (2010.4.20)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 508171000
 エスケー イノベーション シーオー、
 エルティエディー、
 大韓民国 ソウル市 110-110 ジ
 ヨングローク ソリンードン99
 (74) 代理人 100107984
 弁理士 廣田 雅紀
 (74) 代理人 100102255
 弁理士 小澤 誠次
 (74) 代理人 100096482
 弁理士 東海 裕作
 (74) 代理人 100120086
 弁理士 ▲高▼津 一也
 (74) 代理人 100131093
 弁理士 堀内 真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生産性に優れ、物性調節が容易なポリオレフィン微多孔膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン微多孔膜の製造方法であって、

(a) 重量平均分子量が 1×10^5 以上 1×10^6 未満であるポリオレフィン樹脂組成物 (成分I) 及び希釈剤 (成分II) を 15 ~ 50 : 85 ~ 50 の重量比で含有するシート組成物を溶融 / 混練 / 押出し、T - ダイを用いてシート状に成形する段階と、

(b) 前記シートを三つ以上のロールで構成されたロール型延伸機を用いて縦方向に延伸し、前記縦方向に一軸延伸されたシートをテーター型延伸機を用いて横方向に延伸し、逐次二軸延伸を行ってフィルムに成形する段階と、

(c) 前記縦方向及び横方向に延伸されたフィルムから希釈剤を抽出し、乾燥する段階と、
 を含み、

前記縦方向延伸機は、一つ以上の予熱ロール、一つ以上の延伸ロール及び一つ以上の冷却ロール又は空冷装置からなり、予熱ロールの全体ロール接触時間が1秒 ~ 500秒であり、ロール間の一つ以上の区間で延伸が行われ、二つのロール間の一つの区間における延伸比は1.05 ~ 6倍であり、延伸ロールにおけるシートのロール接触係数は1.5 ~ 54度 (角度) \times m であり、ロール間の非接触区間係数は $0.1 \times 10^{-3} \sim 200 \times 10^{-3}$ 分であるロール型延伸機を用いて行われる、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項2】

(a) 段階の樹脂組成物は、1種以上のポリオレフィン系樹脂成分又は1種以上のポリオレフィン系樹脂80 ~ 99.9重量%及び無機物若しくはポリオレフィン系樹脂以外の樹

10

20

脂から選択される成分 0.1 ~ 20 重量% を含有するものである、請求項 1 に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項 3】

延伸ロールのロール間の非接触区間係数が $0.1 \times 10^{-3} \sim 100 \times 10^{-3}$ 分である、請求項 1 又は 2 に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項 4】

延伸ロールのロール間の非接触区間係数が $0.1 \times 10^{-3} \sim 50 \times 10^{-3}$ 分である、請求項 1 又は 2 に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項 5】

縦方向延伸は、予熱ロールに引き込まれるシートに対して $5 \sim 50 \text{ N/cm}^2$ の張力を印加した状態で縦方向に 4 ~ 12 倍の延伸を行うものであり、横方向延伸は、引き込まれるフィルムに対して縦方向に $100 \sim 700 \text{ N/cm}^2$ の張力を印加した状態で 4 ~ 9 倍の延伸を行うものである、請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

10

【請求項 6】

(c) 段階の抽出後にテンター型熱固定装置を用いて、フィルムを横方向に 20 ~ 100 % 延伸した後、延伸後の幅に対して 5 ~ 50 % 程度収縮させ、フィルム内の結晶部分の 5 ~ 50 % が溶融する温度範囲で熱緩和する熱固定段階をさらに含む、請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項 7】

20

縦方向延伸において、予熱ロールの温度は [シート内樹脂の溶融温度 - 50] ~ [シート内樹脂の結晶部分の 70 % が溶融する温度] であり、延伸ロールの温度は [シート内樹脂の溶融温度 - 50] ~ [シート内樹脂の結晶部分の 90 % が溶融する温度] であり、冷却ロールの温度は [延伸ロールの温度 - 5] 以下であり、又は空冷を行って、前記延伸ロールでロール間の延伸を行った後のシート幅維持率が 70 ~ 99 % であり、全体縦方向延伸後の幅維持率が 50 ~ 95 % であり、横方向延伸において、予熱部の温度は [シートの溶融温度 + 20] 以下であり、延伸部の温度は [シート内樹脂の溶融温度 - 20] ~ [シートの溶融温度 + 10] であり、熱固定部の温度は [シート内樹脂の溶融温度] 以下の温度である、請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

30

【請求項 8】

縦方向延伸における冷却ロールの全体ロール接触時間は 1 秒 ~ 120 秒である、請求項 1 ~ 7 の何れか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池用隔離膜に使用できるポリオレフィン微多孔膜の製造方法に関し、従来の製造方法に比べて、微多孔膜の機械的強度、透過度、及び熱収縮特性を容易に調節でき、品質均一性、生産安定性、生産性などに優れた手段に関するものである。より具体的に、ポリオレフィン微多孔膜の製造工程のうち、微多孔膜の物性及び収縮特性を決定し、品質均一性及び生産安定性に重要な影響を与える延伸工程に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン微多孔膜 (microporous film) は、その化学的安定性及び優れた物性により、各種電池用隔離膜 (battery separator)、分離用フィルタ及び微細濾過用分離膜 (membrane) などに広く用られている。

【0003】

ポリオレフィンから微多孔膜を製造する方法は大きく四種類に分けられる。第一に、ポリオレフィンを細い繊維 (thin fiber) で製造し、不織布 (non woven fabric) 状に微多孔膜を製造する方法が挙げられる。第二に、ポリオレフィンフィルムを製造した後、低温で

50

延伸してポリオレフィンの結晶部分であるラメラ (lamella) の間に微細クラック (micro crack) を誘発させ、微細空隙を形成する乾式法が挙げられる。第三に、ポリオレフィン樹脂に無機物またはポリオレフィンと相溶性のない有機物質のようなフィラーを入れて、延伸過程でポリオレフィンとフィラーの界面で空隙を形成する方法が挙げられる。このような三つの方法は気孔を形成して透過度を具現することが容易であり製造コストが低いいため経済性が高いが、機械的強度が低く、気孔径が均一でなく大きいため、品質均一性を確保することに困難がある。また、第四の方法としては、ポリオレフィン系樹脂が溶融される高温でポリオレフィン系樹脂と希釈剤 (diluent) (ポリオレフィンと類似した分子構造を有する低分子量有機物質) を混練して単一相を作り、冷却過程でポリオレフィンと希釈剤を相分離した後、希釈剤の部分を抽出して内部に空隙を形成する湿式法が挙げられる。湿式法は、相分離過程後に、延伸/抽出過程を行って機械的強度及び透過度を与える方法であって、他の方法に比べてフィルムの厚さが薄くて均一であり、気孔径も均一であり、物性にも優れるため、リチウムイオン電池などの二次電池の分離膜を製造するために広く用いられている。

10

【0004】

二次電池の本格的な使用と共に高性能化し続けることに伴い、湿式法で製造した分離膜の使用が拡大した。また、湿式法による微多孔膜の生産性とフィルム特性を向上させるための努力が継続して行われてきた。代表的な方法としては、100万程度の重量平均分子量を有する超高分子量ポリオレフィン (UHMWPO) を使用または混合して組成物の分子量を高め、延伸工程を導入することで多孔膜の強度を高めることが挙げられる。

20

【0005】

これに関して、米国特許第5,051,183号、米国特許第5,830,554号、米国特許第6,245,272号及び米国特許第6,566,012号に、50万以上の重量平均分子量を有するポリオレフィンが混合された組成物と前記ポリオレフィンを高温で溶融することができる溶媒を用いてシートを製造し、その後、順に延伸工程と溶媒抽出工程を行って微多孔膜を製造する方法が開示されている。これらの発明は延伸工程として一軸延伸法または二軸延伸法を用いて、通常のテンター、ロール、カレンダーを使用したりそれらを混合して使用する。前記二軸延伸について、これらの発明は同時二軸延伸と逐次二軸延伸の両方が可能であると広い範囲で説明している。しかし、前記発明の全ての実施例は同時二軸延伸に限定されたり、単純に二軸延伸と表されているだけであって、縦方向と横方向延伸温度を別に指定していない。即ち、ロールを用いた縦方向延伸を行ってからテンターを用いた横方向延伸を行う逐次二軸延伸の特性、同時二軸延伸の特性、及びこれらの相違点について記述していない。

30

【0006】

現在まで商業的に販売されるポリオレフィン微多孔膜のうち優れた性能を有していると認められる湿式法による製品としては、希釈剤を抽出してから延伸を行った製品と、希釈剤を抽出する前に延伸を行った製品が挙げられる。前者の場合、希釈剤の抽出過程で形成された気孔が延伸過程に変形しやすく、延伸による物性があまり向上せず、希釈剤が除去された状態であるためポリオレフィンの柔軟性が良好でないため、容易に延伸を行うことができない。後者の場合、希釈剤によるポリオレフィンの柔軟化により、延伸作業がはるかに容易であり、生産安定性に優れる。また、延伸によりフィルムの厚さが薄くなり、延伸後の抽出過程にフィルムから希釈剤をより容易に除去することができる。しかし、このような希釈剤抽出前の延伸工程により製造された商業的な製品は、ほとんどが現在まで同時二軸延伸法を用いていると業界に公知されている。

40

【0007】

同時二軸延伸法は、ポリオレフィンと希釈剤を混合して製造したシートの上表面と下表面を、まるで人の両手の親指と人差し指のような形でシートの両端をつかむチャック (係止装置) を用いて固定した後、前記チャックを縦方向及び横方向に同時に拡張させる延伸法である。このような同時二軸延伸法は延伸を行う前にはチャック間の間隔が狭いが延伸を完了した後はチャック間の間隔が延伸倍率だけ広がってチャックによって把持されていな

50

い空間が広がる(図1)。このような非把持領域は、実際の延伸比が把持領域より減少するため、把持領域と非把持領域との間の品質不均一性が発生する。このような傾向は延伸倍率を増加したり機械的強度向上のために延伸温度を下げると、延伸前のシートの厚さが厚い場合、その程度がひどくなり、同時二軸延伸法で高強度厚膜(thick film)製品を製造する時に品質均一性が低下する恐れがある。また、リチウムイオン二次電池の活用範囲が小型電子装置からノートパソコン、電動用工具、ハイブリッド自動車などに拡大されるにつれて高強度で厚い隔離膜が要求され、微多孔膜の製造時に延伸倍率を増加し、延伸前のシートの厚さを厚くしなければならない。しかし、同時二軸延伸法では品質の均一性が低下し、シートが強くて厚く、チャックからシートが離脱する現象が生じやすいため生産安定性が低下する恐れがある。

10

【0008】

また、同時二軸延伸法は、装備設計上の困難と装備価格の限界により延伸倍率を可变的に設計して商業生産設備に適用するには困難がある。即ち、延伸倍率を調整して様々な特性を有する商業製品を製造することが容易でない。

【0009】

韓国特許10-0599898号、日本特許2002-088188号、日本特許2010-00705号と日本特許2009-226736号には、縦方向と横方向延伸を順に行う逐次二軸延伸法について開示されている。韓国特許10-0599898号、日本特許2002-088188号、日本特許2010-00705号に開示された逐次二軸延伸を用いた隔離膜の製造方法は、ポリオレフィン、希釈剤、及び無機物粒子を溶融/混練してシートを製造し、溶媒を用いて希釈剤と無機物粒子を抽出して気孔を形成し、これを縦方向と横方向に順に延伸することで機械的強度と透過性を向上させる方法である。しかし、この方法は、延伸工程により機械的強度を向上するには限界があり、高強度の製品を製造することは困難である。延伸過程でポリオレフィン樹脂の配向により機械的強度が向上することより気孔が拡大する変形が生じやすく、機械的強度向上の程度は低く、気孔径及び透過性のみが過度に増加する傾向があるため、延伸倍率を所定以上に増加することには限界がある。即ち、様々な機械的強度の製品(特に穿孔強度 $0.25\text{ N}/\mu\text{m}$ 以上の高強度製品)を製造することが難しく、また、気孔径が過度に増加する場合には品質均一性を確保することが難しい。日本特許2009-226736号に開示された方法は、ポリオレフィンシートを製造して、縦方向延伸過程で乾式法を用いて結晶内部に微細クラック(micro crack)を形成し、このように形成されたクラックを横方向延伸過程で拡大して透過性を与える方法である。これは他の発明に開示された無機粒子を用いて気孔を形成する方法に比べて、気孔径を減少し、延伸倍率を高めることはできるが、乾式法で製造する隔離膜の限界である低い機械的強度と低い品質均一性の限界を解消することは困難である。

20

30

【0010】

従って、本発明では、ポリオレフィン微多孔膜を製造するために逐次二軸延伸法を適用する方法を開示することにより、製造過程で品質均一性及び生産安定性を確保し、物性、透過性、収縮特性などを調節することで様々な物性を有し、特に高強度の隔離膜を製造する方法を提供することを目的とする。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0011】**

【特許文献1】米国特許第5,051,183号

【特許文献2】米国特許第5,830,554号

【特許文献3】米国特許第6,245,272号

【特許文献4】米国特許第6,566,012号

【特許文献5】韓国特許10-0599898号

【特許文献6】日本特許2002-088188号

【特許文献7】日本特許2010-00705号

50

【特許文献8】日本特許2009-226736号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上述したように、リチウムイオン二次電池用ポリオレフィン微多孔膜を製造する過程は、透過性を与える気孔形成工程及び機械的強度を向上させる延伸工程が必須である。

【0013】

気孔を形成する方法としては、樹脂内部に微細クラックを形成したり無機物粒子を樹脂に混合して無機物と樹脂との間の界面にクラックを誘発する乾式法と、ポリオレフィン樹脂と相分離が生じる物質を用いて相分離した後、相分離された物質を抽出して気孔を形成する湿式法と、が挙げられる。上述したように、品質均一性及び品質水準を勘案すると、乾式法より湿式法が優秀である。

10

【0014】

また、機械的強度を向上するために延伸を行う工程でも、物性向上と気孔形成が同時に行われる乾式法は、延伸過程で気孔形成及び気孔拡大現象が支配的に発生し、機械的強度があまり向上しない反面、湿式法（抽出前に延伸を行う工程に限って）は樹脂が希釈剤により柔軟性を有した状態で延伸を行うことで樹脂の配向性の増加度が大きく、調節も容易であり、高い機械的強度及び様々な機械的強度の微多孔膜を製造することができる。

【0015】

また、湿式法で分離膜を製造する工程のうち、延伸工程として同時二軸延伸法を適用する方法は広く常用化された方法（常用化された湿式法を用いて製造されるリチウムイオン二次電池用分離膜のほとんどは同時二軸延伸法を適用して分離膜を製造）であるが、チャック（シート係止装置）によって把持領域と非把持領域との間の実際の延伸比の差による最終製品の品質均一性が良好でなく、高強度/厚膜製品の製造時にチャックからシートが離脱する現象が生じて生産安定性を確保することが難しく、把持領域と非把持領域との間の実際の延伸比の差も低強度/薄膜製品に比べて大きいと、品質均一性も良好でない。

20

【0016】

現在までの逐次二軸延伸による隔離膜の製造方法は大きく3つ程度が報告されている。第一に、逐次二軸延伸を用いて乾式法で気孔を形成し、強度を与える方法がある。これは、延伸過程で気孔変形が主に生じることによって機械的強度の調節及び向上が容易でなく、気孔拡大による品質均一性の低下が深刻であり、延伸倍率を拡大することができず生産性も悪い。第二に、湿式法を用いて相分離を行ってから希釈剤を抽出して気孔が形成された厚いフィルムを製造した後、逐次二軸延伸を行う方法があり、乾式法と同様に、延伸過程で気孔拡大変形が主に生じることによって乾式法で現われる低い機械的強度、低い品質均一性、低い延伸比による低い生産性などの問題を解決することができず、希釈剤によりシート押出過程が容易であり、乾式法に比べて高い透過度を具現することができるという利点があるが、高い機械的強度を具現することができないという限界を有している。第三に、湿式法を用いて製造されたシート（相分離後のシート）を抽出する前に逐次二軸延伸を行う方法がある。既に報告された方法は縦方向延伸と横方向延伸の温度を個別に調節せずに同一の温度で延伸を行ったり、シート内樹脂のほとんどが熔融された状態のみで延伸を行う方法を採択したため物性調節の範囲が限定的であった。また、逐次二軸延伸の品質均一性、生産安定性、生産性に決定的に影響を及ぼす縦方向延伸の条件を単純に延伸倍率、延伸温度などのみにより品質均一性、生産安定性、生産性などを確認することはできないが、そのような部分を考慮せずに延伸を行ったためその水準が高くなかった。

30

40

【0017】

従って、本発明は、品質均一性及び品質水準に優れた湿式法と、物性及び収縮特性を容易に調節でき、生産安定性及び生産性に優れた抽出前の逐次延伸法を用いてポリオレフィン微多孔膜を製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0018】

50

本発明者らは、前記課題を解決するためにポリオレフィン微多孔膜を製造することにおいて、湿式法を用いて気孔を形成し、延伸により機械的強度を向上させる過程で湿式状態を維持したまま延伸を行い、物性及び熱収縮特性を調節することができ、品質均一性及び生産安定性を確保することができる逐次二軸延伸法を含む新しい製造方法を開発した。

【0019】

本発明によると、希釈剤(diluent)を抽出する前に延伸を行い、特定条件の逐次二軸延伸法を組み合わせて適用することにより、驚くほどに品質均一性及び品質水準に優れ、物性及び収縮特性を容易に調節でき、生産安定性及び生産性に優れたフィルムを製造することができる。

【0020】

即ち、本発明における逐次二軸延伸法は、ロールを用いて縦方向にシートを延伸し、テンター型延伸機を用いて横方向延伸を行うことが重要である。このような特定の延伸法を組み合わせて採択し、それぞれの特定の延伸条件下で延伸することにより、品質均一性及び生産安定性が著しく向上する方法が分かり、特に横方向延伸過程でも非把持領域がほとんど存在しない品質均一性が著しく向上した製品が得られた(図2)。

【0021】

さらに、ロールを用いた縦方向延伸後に薄くなったフィルムをテンター型横方向延伸機に引き込むことにより、横方向延伸機からフィルムが離脱する確率が著しく低下し、予想できなかった工程の安定性さえも確保することができた。

【0022】

前記目的を果たすことができる本発明によるポリオレフィン微多孔膜の製造方法についてより具体的に説明すると次の通りである。

【0023】

ポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、(a)重量平均分子量が 1×10^5 以上 1×10^6 未満であるポリオレフィン樹脂組成物(成分I)及び希釈剤(成分II)を15~50:85~50の重量比で含有するシート組成物を溶融/混練/押出し、T-ダイを用いてシート状に成形する段階と、(b)前記シートを三つ以上のロールで構成されたロール型延伸機を用いて縦方向に延伸し、前記縦方向に一軸延伸されたフィルムをテンター型延伸機を用いて横方向に延伸し、逐次二軸延伸を行ってフィルムに成形する段階と、(c)延伸されたフィルムから希釈剤を抽出し、乾燥する段階と、を含む。

【0024】

(a)~(c)段階の以前、途中、以降に他の工程が追加されることはできるが、抽出/乾燥段階の前に必ず縦方向/横方向延伸を行わなければならない。

【0025】

本発明の他の具体的な様態では、前記工程の後、即ち、前記(c)段階後に熱固定する段階をさらに含むことができる。

【0026】

以下、本発明を行うための最善の形態について詳細に説明する。本発明は以下の実施形態に限定されず、その要旨の範囲内で多様に変形して行うことができる。

【0027】

ポリオレフィン樹脂と希釈剤を混合してシートに製造する工程は以下のとおりである。

【0028】

ポリオレフィン樹脂と希釈剤を溶融/混練/押出する工程におけるシート組成物は、ポリオレフィン系樹脂組成物:希釈剤を15~50:85~50の重量比で用いることが好ましい。ポリオレフィン系樹脂の割合が15重量比未満である場合、均一なシート成形が容易でなく、シート内のオイル含量が多くてロール型延伸機で行う縦方向延伸中にスリップまたは外観不良などの問題が生じる恐れがあり、延伸過程で十分な配向が行われず、機械的強度を容易に確保できない。また、50の重量比を超える場合、押出負荷が増加して押出成形性が低下し、隔離膜の透過度が大幅に低下し、縦方向延伸過程で延伸機に加えられる負荷が大きくなり生産安定性を確保することが難しい。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明において、前記ポリオレフィン系樹脂組成物は1種以上のポリオレフィン系樹脂を単独で用いてもよく、または前記1種以上のポリオレフィン系樹脂及び無機物またはポリオレフィン系樹脂以外の他の樹脂を含む混合成分を用いてもよい。

【0030】

前記ポリオレフィン系樹脂組成物に用いられるポリオレフィン系樹脂は、エチレン、プロピレン、 α -オレフィン、4-メチル-1-ペンテンなどをモノマーとコモノマーに用いるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどから選択される1種以上のポリオレフィン系樹脂を含む。即ち、前記ポリオレフィン系樹脂を単独で用いるか、これらのコポリマーまたは混合物などを使用することができる。

10

【0031】

強度、押出混練性、延伸性、最終隔離膜の耐熱特性などからみると、適したポリオレフィン系樹脂の一例として、コモノマーの含量が2%未満である高密度のポリエチレンあるいはその混合物が好適である。使用されるポリオレフィン系樹脂は、重量平均分子量が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ であり、好ましくは $2 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ である。 1×10^5 未満の分子量は、隔離膜の強度が弱いという問題があり、 1×10^6 を超える分子量は押出混練性及び延伸性が良好でないため隔離膜の外観及び均一性が良好でなく、高透過度を具現することに問題がある。

【0032】

また、前記樹脂組成物は、分離膜の耐熱性能及び透過性能を向上するために無機物またはポリオレフィンと異なる種類の樹脂(ポリオレフィン系樹脂以外の樹脂)などを選択的に追加することができる。このよう添加物はポリオレフィン系樹脂に対して20wt%以下に追加することができる。より具体的には、0.1~20wt%を用いる。20wt%を超えると、隔離膜の機械的強度が急激に低下して縦方向延伸過程でフィルム破断の要因になり得る。

20

【0033】

前記無機物としては、炭酸カルシウム、シリカ、硫酸バリウム、タルクまたはこれらの混合物などが挙げられる。

【0034】

ポリオレフィンと異なる種類の樹脂は、ポリアミド樹脂(ナイロン系樹脂)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、ポリオキシメチレン(POM)、ポリビニルフルオライド(PVF)、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルイミドなどまたはこれらの混合物などが挙げられる。

30

【0035】

また、前記樹脂組成物には、必要に応じて、隔離膜の特性があまり低下しない範囲で酸化安定剤、UV安定剤、帯電防止剤など、特定機能を向上するための通常の添加剤をさらに追加することができる。

【0036】

本発明で用いられる希釈剤としては、押出温度で前記樹脂組成物に用いられたポリオレフィン系樹脂と単一相を成す全ての有機化合物(organic compound)が可能である。その例としては、ノナン(nonane)、デカン(decane)、デカリン(decalin)、パラフィンオイル(paraffin oil)、パラフィンワックス(paraffin wax)などの脂肪族(aliphatic)または環状炭化水素(cyclic hydrocarbon)とジブチルフタレート(dibutylphthalate)、ジオクチルフタレート(dioctylphthalate)などのフタル酸エステル(phthalic acid ester)とパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの炭素数10個~20個の脂肪酸類とパルミチン酸アルコール、ステアリン酸アルコール、オレイン酸アルコールなどの炭素数10個~20個の脂肪酸アルコール類とこれらの混合物などが挙げられる。好ましくは、人体に無害であり、沸騰点(boiling point)が高く

40

50

、揮発性 (volatile) 成分が少ないパラフィンオイルが好適であり、より好ましくは、40 での動粘度 (kinetic viscosity) が 20 cSt ~ 200 cSt であるパラフィンオイルが好適である。パラフィンオイルの動粘度が 200 cSt を超える場合、押出工程での動粘度が高くて、負荷上昇、シート及びフィルムの表面不良などの問題が生じる恐れがあり、抽出工程では抽出が難しくなって生産性が低下し、残留したオイルによる透過度減少などの問題が生じ得る。パラフィンオイルの動粘度が 20 cSt 未満である場合、押出機内で熔融ポリエチレンとの粘度差により押出加工時に混練が困難になる。

【0037】

前記シート組成物は、樹脂組成物に用いられたポリオレフィン系樹脂と希釈剤の混練のためにデザインされた二軸コンパウンダー、混練機あるいはバンバリーミキサーなどを用いて熔融/混練し、単一相の混合物を取得する。押出温度は使用される樹脂が完全な液相で存在することができる温度 (樹脂の熔融温度に対して 30 以上) が好適であり、好ましくは 160 ~ 300 、さらに好ましくは 180 ~ 250 が好適である。この混合物を T-ダイを用いて押出して冷却することでシート状に成形し、水冷法または空冷法を用いたキャストイング (casting) あるいはカレンダーリング (calendering) 法により固相のシートに成形する。ポリオレフィンと希釈剤は事前にブレンドしてコンパウンダーに投入してもよく、分離した供給機 (feeder) からそれぞれ投入してもよい。

【0038】

このような方法で製造されたシートを三つ以上のロールで構成された縦方向延伸機を用いて縦方向に 4 ~ 12 倍の範囲、好ましくは 5 ~ 10 倍の範囲で延伸する。延伸比が 4 倍未満である場合には分離膜の機械的強度が低く、12 倍を超える場合にはシートを構成する樹脂の高い配向度により延伸過程でロールとシートとの間のスリップが発生して品質均一性が低下し、縦方向延伸後にシートの縦方向収縮がひどくなり、横方向延伸機の入口にシートがかたよる現象が生じ、生産安定性を確保することが難しい。

【0039】

縦方向延伸機は一つ以上の予熱ロール、一つ以上の延伸ロール、一つ以上の冷却ロールまたは空冷装置で構成される。

【0040】

前記予熱ロールは、ロール間の速度比 (ロール間の引込み割合、後端ロールの速度 / 前端ロールの速度) が 1.05 未満の関係にあるロールのうち後端ロールを示し、縦方向延伸機の入口の最初のロールも予熱ロールになることができる。予熱ロールは延伸前のシートの温度が延伸温度近くに至るように予熱を施す区間のものであって、予熱ロールの大きさと個数は延伸前のシートがロールによって加熱する時間 (ロールに接触する時間) によって決定されることができる。品質均一性及び生産安定性を考慮すると、予熱ロールの接触時間は 1 秒 ~ 500 秒が好適であり、好ましくは 10 秒 ~ 200 秒、さらに好ましくは 20 秒 ~ 100 秒が好適である。予熱ロールのロール接触時間が 500 秒を超える場合、シートが常温以上の温度で長時間滞留することにより、シート表面で希釈剤の排出現象がひどくなり、シートのロール表面においてスリップ現象が発生し、品質均一性及び生産安定性が低下する。予熱ロールの温度は [シート内樹脂の熔融温度 - 50] ~ [シート内樹脂の結晶 70% が熔融する温度] が好適である。[シート内樹脂の熔融温度] は、シート組成物のうち各種樹脂を混合して用いる場合には重量含量が最も多い樹脂の製造されたシートにおける熔融温度を意味し、シート内樹脂結晶もまた重量含量が最も多い樹脂の結晶を意味する。[シート内樹脂の熔融温度 - 50] は、樹脂結晶を構成する高分子鎖が外部応力に対して流動性 (mobility) を有し始める温度を意味し、この温度未満の温度では、延伸過程で樹脂の流動性が低く、延伸ロールで内部破裂が生じたりロールスリップが発生するため品質均一性が低下する。また [シート内樹脂の結晶 70% が熔融する温度] を超える温度では、高温によってロール表面におけるシートの狭窄現象が生じ、シート表面が損傷を受け、高温による希釈剤の排出現象が増加してスリップ現象が生じるため品質均一性が低下する。

【0041】

前記延伸ロールは、ロール間の速度比（ロール間の引込み割合、後端ロールの速度 / 前端ロールの速度）が 1.05 ~ 6 であるロールのうち後端ロールを示す。縦方向延伸機で行うべきほとんどの延伸は延伸ロールで行われる。延伸ロール一つの区間でロール間の速度比が 6 を超える場合、一つの延伸区間で過度な延伸を行うことによって強い張力がシートに加えられ、シートがロール表面からスリップする現象が発生して品質均一性が低下する。延伸ロールの大きさと個数は行おうとする総延伸倍率によって決定されることが出来る。延伸ロールでは、延伸により、縦方向に強い張力がシートに加えられることによるロール表面におけるスリップがあってはならず、またロール表面に十分な熱が加えられなければならない。従って、ロール表面においてシートのロール接触長さが重要である。ロール接触係数（式 1）は、ロール接触長さを簡単に測定 / 計算する数値であって、1.5 ~ 5

10

【 0 0 4 2 】

[式 1]

ロール接触係数（度 × m） = [ロールでシートが接触する角度（度）] × [ロールの半径（m）]

20

【 0 0 4 3 】

延伸ロールでは、縦方向延伸過程で横方向に収縮（neck-in）が発生する。これは、ロール間の速度比が大きいほど増加し、ロール同士の間シートがロールに接触しない区間が長いほど増加する。反面、延伸速度が速いほど横方向収縮が発生する時間が少なくてその程度が減少する。このような横方向収縮が大きく発生すると横方向に製品幅が減少して生産性が低下し、樹脂の配向程度が減少して機械的強度が減少する。また、ロール間の非接触区間ではロールに密着していない状態でシートが室温の空气中に露出して延伸が行われ、その区間の長さが長いほど延伸安定性が低下し、品質の均一性が低下する。従って、生産安定性、生産性、品質均一性などを全て考慮して延伸ロール間の間隔及び位置、また延伸速度などを決定しなければならない。これを簡単に整理比較することができる指標である

30

ロール間の非接触区間係数（式 2）は $0.1 \times 10^{-3} \sim 200 \times 10^{-3}$ 分の範囲が好ましく、さらに好ましくは $0.1 \times 10^{-3} \sim 100 \times 10^{-3}$ 分が好適であり、さらに好ましくは $0.1 \times 10^{-3} \sim 50 \times 10^{-3}$ 分が好適である。ロール間の非接触区間係数が 0.1×10^{-3} 分未満である場合には短い非接触区間において速い速度で高延伸倍率で延伸を行うことにより、シートに瞬間的に相当な張力が加えられてロールスリップが生じる可能性があり、作業空間が狭いため作業性が低下する。ロール間の非接触区間係数が 200×10^{-3} 分を超える場合には延伸過程で非接触区間が長いためにシートの収縮（neck-in）が大きくなり、生産性及び機械的強度が低下し、品質不均一性が劣化する。

【 0 0 4 4 】

[式 2]

ロール間の非接触区間係数（分） = [非接触区間の長さ（m）] × [1 / 後端ロールの速度（m / 分）] × [後端ロールの速度（m / min） / 前端ロールの速度（m / min）]

40

【 0 0 4 5 】

このような条件を満足して設計された縦方向延伸機も、生産性及び物性などを考慮すると、各延伸ロールでロール間の延伸後のシート幅維持率（後端ロール表面におけるシート幅 / 前端ロール表面におけるシート幅）が 70 ~ 99 % であり、全体の縦方向延伸後の幅維持率（縦方向延伸機の入口でのシート幅 / 縦方向延伸機出口でのシート幅）が 50 ~ 95 % であることが最も好ましい。延伸ロールの温度は [シート内樹脂の溶融温度 - 50] ~ [シート内樹脂の結晶 90 % が溶融する温度] が好適である。 [シート内樹脂の溶融温

50

度 - 50] は、樹脂を構成する高分子鎖の流動性 (mobility) を有する温度であって、この温度未満では樹脂の流動性が低下して、延伸過程で破断が生じたり張力によるスリップが生じ得る。[シート内樹脂の結晶 90% が溶融する温度] より高い温度では、ロール表面でシートが狭窄してロール表面が汚染されたり、高温によるシートの強度低下により延伸過程で破断が生じて生産安定性が低下する可能性があり、機械的強度の向上効果あまり現れなくなる。また、予熱ロールの最大温度である [シート内樹脂の結晶 70% が溶融する温度] より延伸ロールの最大温度が [シート内樹脂の結晶 90% が溶融する温度] になるように高く設定することができる理由は、延伸過程でシート内部の樹脂が配向することによって溶融温度が上昇し、延伸前シート内樹脂の結晶の 90% が溶融する温度にしてもロール表面での狭窄現象が生じなくなるためである。また、延伸を行うロール (ロール間の速度比が 1.05 以上であるロール) のうち最後のロールの温度は延伸ロールの温度より低く設定しても良い。最後の延伸ロール以降のロールには延伸工程がないため、延伸を行う温度より低温に設定してシート内樹脂が延伸された状態で固定 (frozen) されることができるように延伸ロールの温度を設定することができる。この温度は下記の冷却ロールの温度と同様に設定することができる。

【 0046 】

予熱ロール及び延伸ロールはそれぞれ一つ以上のロールで構成され、予熱ロール及び延伸ロールをそれぞれ組み合わせることでよく、必要に応じて予熱ロール及び延伸ロールを交互に設けてもよい。

【 0047 】

予熱ロール及び延伸ロールを用いて延伸されたフィルムは延伸ロールの温度より低い温度で冷却し、配向状態を固定 (frozen) して維持しなければならない。このような冷却工程は冷却ロールを用いてもよく、空冷により行ってもよく、冷却ロールと空冷を併合して用いてもよい。冷却ロールは延伸過程で配向された樹脂を延伸ロールの温度より低い温度で固定 (frozen) して配向状態を維持する機能を果たし、延伸ロールの温度より 5 以上低く設定する。冷却ロールの機能を果たすためにはシートを冷却する時間が必要であるため、ロール接触時間によってロールの大きさと個数が決定されることができる。冷却ロールの接触時間は 1 秒 ~ 120 秒が好適である。1 秒未満で冷却ロールに接触する場合には延伸後のフィルムが十分に冷却されず、縦方向延伸以降に緩和 (relaxation) 現象が続けられて希釈剤が排出され、生産安定性が低下する。また、冷却時間が 120 秒を超える場合には冷却が十分に行われるため好ましいが、装備価格が高く、必要以上に冷却ロール数が多いためロール管理に困難がある。また、冷却ロールの温度は [延伸ロールの温度 - 5] 以下が好ましく、より好ましくは 10 ~ [延伸ロールの温度 - 10] が好適である。冷却ロールの温度が [延伸ロールの温度 - 5] より高い場合には延伸過程で配向された樹脂が緩和 (relaxation) されることで希釈剤が排出されてスリップなどが生じ、生産安定性が低下し、樹脂の配向が緩和されて機械的強度が低下する問題がある。冷却ロールの温度が 10 以下になると配向された樹脂が固定されるには好ましいが、空気中の湿気がロールに凝結して問題を誘発し、生産安定性が低下する恐れがあり得るが、これは乾燥設備が設けられた工場では問題にならないこともある。空冷により延伸を行った後のフィルムの冷却は、大気中に露出したり、[延伸ロールの温度 - 5] 以下に設定された空気をフィルムに照射することで行うことができる。これはできるだけ短い時間でフィルムを [延伸ロールの温度 - 5] 以下にさせることが好ましい。空冷時間が長くなると配向された樹脂の緩和 (relaxation) が生じて、フィルムからオイルが排出され、生産安定性が低下する。冷却過程では所定以上の張力が加えられると樹脂の緩和 (relaxation) 現象が最小化され、生産安定性を確保することができる。前記張力については後述する。

【 0048 】

縦方向延伸機における延伸倍率は、[最後の延伸ロールの速度] / [最初の予熱ロールの速度] で決定する。縦方向の全体延伸倍率は一つの延伸ロールで全て具現してもよく、多数の延伸ロールに分けて具現してもよい。延伸安定性のためには複数のロールに分けて延伸する方法が好ましい。縦方向延伸機におけるロールは金属材質またはセラミック材質な

10

20

30

40

50

どの何れを用いてもよく、温度調節が可能である必要がある。縦方向延伸機に用いられるロール表面の粗さはシートが密着して熱伝導が容易でありシート表面に損傷を与えない程度で自由に選択することができ、金属ロールの場合には0.1 s ~ 10 s が好適である。

【0049】

横方向延伸はテンター型延伸機を横方向に4~9倍延伸する。延伸比が4倍未満である場合には横方向への樹脂の配向程度が少なく、機械的強度が低く、横方向への延伸倍率が低いため横方向の品質均一性が低下する。また、延伸比が9倍を超える場合には横方向への延伸倍率が高くて品質均一性は向上するが、横方向にフィルムに加えられる張力が大きいため横方向延伸過程中にチャックからシートが離脱する現象が生じたり、横方向延伸過程で破断などのような現象が生じ、生産安定性が低下する。横方向延伸の延伸倍率は横方向延伸機の入口のチャック間の間隔(チャックの外側端間の距離)と出口のチャック間の間隔(チャックの外側端間の距離)の割合であって、横方向延伸過程中に途中で延伸倍率以上に延伸してから緩和させる方法、延伸倍率にまで延伸する方法などの何れの方法を選択してもよい。横方向延伸は、予熱部、延伸部、熱固定部などの三つの区間に分けて行われる。予熱部は、縦方向延伸後に冷却したフィルムが延伸部で容易に延伸されるように熱を加える区間であり、フィルムに張力を加えるために、必要に応じて横方向に若干の延伸を行うこともできる。延伸部は、最大の延伸倍率に達する区間であり、熱固定部は、最大の延伸倍率から最終の延伸倍率まで延伸倍率を緩和したり維持する区間である。それぞれ区間は異なる延伸温度を設定することができる。予熱部の温度は[シート内樹脂の熔融温度+20]以下から自由に選択することができる。[シート内樹脂の熔融温度+20]を超える温度に設定すると、フィルム表面の熔融現象が発生して品質均一性及び生産安定性が低下する。延伸部は分離膜の物性を決定する重要な区間であって、この区間の温度が分離膜の物性及び品質安定性に最も大きい影響を及ぼす。この区間の温度は、[シート内樹脂の熔融温度-20]~[シート内樹脂の熔融温度+10]の範囲で分離膜の要求物性及び延伸倍率、分離膜の厚さによって自由に決定することができる。[シートの熔融温度-20]未満の温度に設定すると延伸過程中にチャックからシートが離脱したり破断が生じて生産安定性が低下し、[シートの熔融温度+10]を超える温度に設定すると延伸過程で薄くなったフィルムの部分過熱によって品質均一性が低下し、高温でフィルムの張力が足りず、フィルムの揺れが生じて生産安定性及び品質均一性が低下する。熱固定部はフィルム内部樹脂の緩和(relaxation)挙動によりフィルムの張力が弱くなる区間であって、[シート内樹脂の熔融温度]以下の温度から自由に選択することができる。[シート内樹脂の熔融温度]を超える温度ではフィルム内部のポリオレフィン樹脂が熔融された状態で存在するため、樹脂の緩和(relaxation)現象が著しく発生してフィルムの張力が急激に低下し、延伸機内部で揺れが発生して生産安定性が低下する。

【0050】

上述のように、縦方向延伸及び横方向延伸を行う場合、品質均一性及び生産安定性のために、縦方向延伸機に引き込まれるシートに加えられる張力は5~50 N/cm²である。好ましくは7~30 N/cm²である。5 N/cm²未満の張力が縦方向延伸機に引き込まれるシートに加えられるれば、縦方向延伸過程でシートにおける張力が弱くなってシートとロールとの間の密着度が低下し、シートがロールからスリップする現象が生じて品質均一性及び生産安定性が低下する恐れがあり、スリップによってロールでシートが左右に揺れたり一方にかたよるため生産安定性を確保することが難しい。また、50 N/cm²を超える張力が加えられるれば、縦方向延伸機で延伸過程中にシートに加えられる張力がそのままキャストされるシートに伝達されて、シート成形段階に影響を与えて、シートの厚さ及び形状に不均一性が生じ、厚さ及び物性に対する品質不均一性を誘発し、縦方向延伸過程でもシートの張力が高いため予熱及び延伸過程でロール同士の間隔によって延伸されず、張力によって延伸される現象が発生する。これにより延伸が全体の縦方向延伸機内で発生して延伸不均一性が増大し、ロール間隔ではなく全体の縦方向延伸機で延伸が発生して幅維持率も低下し、製品幅が減少するため生産性も低下する。また、品質均一性及び生産安定性を確保するために、縦方向延伸機の後端と横方向延伸機の入口と

10

20

30

40

50

の間のシートの縦方向への張力は $100 \sim 700 \text{ N/cm}^2$ が好ましい。さらに好ましくは $200 \sim 600 \text{ N/cm}^2$ が好適である。 100 N/cm^2 未満の張力が加えられれば、縦方向への応力が弱くなって縦方向延伸によって配向された樹脂が緩和 (relaxation) され、冷却ロールから希釈剤が漏れ、シートのロール表面でスリップが発生して生産安定性が低下し、漏れる希釈剤の量が調節されず、品質均一性が低下する。また、 700 N/cm^2 を超える張力が加えられれば、縦方向延伸機の後端と横方向延伸機との間 (ロール同士の間の空間より長い空間) で張力による延伸が発生して品質均一性が低下し、幅維持率が低下して生産性が低下し、張力によりフィルムがかたよる現象が発生して横方向延伸機のチャックでフィルムを把持できない現象が生じて生産安定性が低下する。

【0051】

前記の段階で延伸されたフィルムは有機溶媒を用いて内部の希釈剤を抽出して乾燥する。本発明で使用可能な有機溶媒は特に限定されず、樹脂の押出に用いられた希釈剤を抽出することができる何れの溶剤を用いてもよく、好ましくは抽出効率が高く、乾燥が速いメチルエチルケトン、メチレンクロライド、ヘキサンなどが挙げられる。抽出方法は浸漬 (immersion) 法、溶剤スプレー (solvent spray) 法、超音波 (ultrasonic) 法など通常の全ての溶媒抽出法を個別に用いるか、複合的に用いてもよい。また、抽出時に残留希釈剤の含量は2重量%以下でなければならない。残留希釈剤が2重量%を超える場合には物性が低下し、フィルムの透過度が減少する。残留希釈剤の量 (抽出率) は抽出温度及び抽出時間によって大きく左右される。抽出温度は希釈剤及び溶剤の溶解度を増加するために温度が高いことが好ましいが、溶剤の沸騰 (boiling) による安定性の問題を考慮すると40

以下が好ましい。抽出時間は生産されるフィルムの厚さによって異なるが、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の厚さの一般的な微多孔膜を生産する場合2~4分が好適である。抽出過程により希釈剤が有機溶媒で置換されたフィルムは乾燥工程により有機溶媒を最終的に乾燥して微多孔膜を製造する。このような抽出/乾燥過程では張力を加えて収縮特性及び物性を調節することもできる。

【0052】

乾燥したフィルムは残留応力を除去して最終フィルムの収縮率を減少させる熱固定を行う。熱固定工程は熱を加えた状態で収縮しようとするフィルムを強制に把持して残留応力を除去することによって、熱固定温度及び固定の割合によって収縮率及び透過度などが影響を受ける。熱固定温度が高い場合には樹脂の応力が低下して収縮率が小さくなり、熱固定温度が高すぎる場合にはフィルムが部分的に溶解して形成された微細多孔が塞がって透過度が低下する。好ましい熱固定温度はフィルムの結晶部分の5~50重量%が溶解する温度範囲から選択されたことが好ましい。熱固定温度が前記フィルムの結晶部分の5重量%が溶解する温度より低い温度範囲から選択されると、フィルム内のポリオレフィン分子の再配列 (reorientation) が十分でなく、フィルムの残留応力除去の効果がない。また、フィルムの結晶部分の50重量%が溶解する温度より高い温度範囲から選択されると、部分的溶解によって微細多孔が塞がって透過度が低下する。また、熱固定時にテンター型機械を用いて段階別の熱固定を行って引張強度及び穿孔強度などの機械的物性を向上させ、収縮率を減少させる。熱固定過程の最初の段階でフィルムを20~100%ほど横方向に延伸して透過度を増加させ、引張強度及び穿孔強度を向上させる。100%を超えて延伸すると、透過度及び引張強度の向上する利点がある反面、収縮率が増加し、気孔径が過度に増加する欠点がある。二番目の段階では最初の段階で延伸されたフィルムの幅を5~50%ほど収縮させる。熱を加えた状態で横方向収縮を行って応力を緩和させ、樹脂の配向性を緩和して収縮率を減少させる。この際、50%以上に製品幅を収縮させると、透過度及び穿孔強度が過度に低下する問題があり、5%以下に収縮をさせると、応力及び樹脂配向性が緩和しないため収縮率が増加し、気孔径が大きいままに維持されて電池の安定性を確保することができない。また、熱固定時間は、熱固定温度が高い場合には相対的に短くしてもよく、熱固定温度の低い場合には相対的に長くしてもよい。好ましくは10秒~2分程度が好適である。

【0053】

延伸、抽出、熱固定段階は、連続工程で行うことが好ましい。

【発明の効果】

【0054】

本発明による抽出前の延伸と特定の延伸法を組み合わせることでその間実際の生産において多くの問題点を露出し、解決しなければならないが、品質不良の直接的原因となった品質均一性及び生産安定性を解決することができる。また、優秀な品質水準の微多孔膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】同時延伸を用いる延伸工程を示す図面である。

10

【図2】本発明による延伸工程を示す図面である。

【発明を実施するための形態】

【0056】

[実施例]

下記実施例を参照して本発明についてより具体的に説明するが、これに本発明の範疇は限定されない。

【0057】

1. 分子量

ポリオレフィン樹脂の分子量は、PolymerLaboratory社の高温GPC (Gel Permeation Chromatography) を用いて1, 2, 4-trichlorobenzene (TCB) を溶媒にして140

20

にて測定し、分子量測定の標準試料としてはポリスチレン (Polystyrene) を用いた。

【0058】

2. 熱的特性の分析

延伸のためのシート成形物と抽出後に乾燥したフィルムの熱的特性は、示差走査熱量測定 (DSC; Differential Scanning Calorimetry、Mettler Toledo社製、DSC-822E) で分析をした。シート成形物及び抽出後に乾燥したフィルムの分析条件は、サンプル重量5mgを走査速度 (scanning rate) 10 /minでシート成形物が完全に溶融するまで昇温し、これにより延伸前のシートの示差走査熱量計サーモグラム (DSC thermogram) を求めて温度によるシート内樹脂結晶の溶融程度と溶融温度を測定した。

【0059】

30

3. フィルムの厚さ

TESA社のTESA Mu-Hite Electronic Height Gaugeを用いて測定圧力を0.63Nにして最終製品の厚さを測定した。

【0060】

4. 穿孔強度

Instron社のUTM (universal testing machine) に直径1mm、曲率半径0.5mmのピンを装着し、温度23にて移動速度120mm/minで隔離膜を破断する際の隔離膜の強度を測定した。

【0061】

5. 気体透過度

40

気体透過度は空隙測定器 (porometer: PMI社製、CFP-1500-AEL) で測定された。通常、気体透過度はGurley numberで示されるが、Gurley numberは隔離膜の厚さの影響が補正されず、隔離膜自体の空隙構造による相対的透過度が分かりにくい。これを解決するために、本発明ではDarcy's透過定数を用いた。Darcy's透過定数は下記数学式から得られ、本発明では窒素を用いた。

【0062】

$$C = (8 F T V) / (D^2 (P^2 - 1))$$

ここで、C: Darcy's透過定数

F: 流速

T: サンプルの厚さ

50

V : 気体の粘度 (0 . 1 8 5 for N₂)

D : サンプルの直径

P : 圧力

本発明では 1 0 0 ~ 2 0 0 p s i 領域でDarcy's透過定数の平均値を用いた。

【 0 0 6 3 】

6 . 収縮率

隔離膜を 1 5 c m × 1 5 c m にカットした後、縦方向と横方向に 1 0 c m 間隔で表示し、紙の間に挟んで 1 2 0 に温度安定化されたオープンに入れて 6 0 分間放置した後、間隔変化を測定して収縮率を算出した。収縮率算出は下記の式に従った。

【 0 0 6 4 】

収縮率 (%) = 1 0 0 × (初期の間隔 - 1 2 0 放置後の間隔) / 初期の間隔

【 0 0 6 5 】

7 . 生産安定性

最終製品を連続して 3 0 0 0 m 以上問題なく生産するか否かにより判断した。

【 0 0 6 6 】

8 . 品質均一性

最終製品で横方向に中心線と端部線の半分 (横方向に全体幅の長さで 1 / 4 の位置) の位置で縦方向に 5 0 m 間隔で 1 0 0 0 m を測定して厚さ偏差を測定した。

【 0 0 6 7 】

品質均一性 (%) = { 厚さ偏差 (standard deviation) / 平均厚さ } × 1 0 0

【 実施例 1 】

【 0 0 6 8 】

樹脂組成物は、重量平均分子量が 3 . 0 × 1 0⁵ であり、熔融温度が 1 3 5 である高密度のポリエチレンと、重量平均分子量が 5 . 7 × 1 0⁵ であり、熔融温度が 1 6 3 であるホモポリプロピレンをそれぞれ 9 7 w t % 、 3 w t % 用いた。希釈剤は 4 0 で動粘度が 1 0 0 c S t であるパラフィンオイルを用いた。シート組成物は前記樹脂組成物と希釈剤の質量組成比を 3 5 : 6 5 の重量比で使用し、T - ダイが装着された二軸コンパウンダーを用いて 2 5 0 にて混練、押出、成形し、4 0 に設定されたキャストイングロールを用いて幅が 3 0 0 m m であり、平均厚さが 1 1 0 0 μ m であるシートを製造した。

【 0 0 6 9 】

前記シートを縦方向延伸機に 1 0 . 6 N / c m² の張力を加えた状態で投入し、6 個のロールで構成され、温度が 1 1 5 に設定された予熱ロールで 7 6 秒間予熱した。延伸ロールは 4 個のロールで構成され、温度が 1 1 8 に設定され、各ロールにおけるロール接触係数が 1 3 . 5 度 × m であり、ロール間の非接触区間係数をそれぞれ 1 7 . 9 × 1 0⁻³ 分、1 4 . 9 × 1 0⁻³ 分、1 2 . 4 × 1 0⁻³ 分、1 0 . 3 × 1 0⁻³ 分にした延伸ロールにおける最大の延伸比が 3 . 2 倍に、縦方向の総延伸比が 6 倍になるように 4 個のロールで分割して延伸を行い、最終速度を 1 2 m / m i n にして延伸を行った。3 個のロールで構成され、温度が 6 0 に設定され、最後の延伸ロールと同様な速度で回転する冷却ロールで 7 秒間冷却を行った。このように縦方向に延伸されたフィルムの幅維持率は 7 4 . 6 % であった。

【 0 0 7 0 】

前記の縦方向に延伸されたフィルムを横方向延伸機に 2 8 0 N / c m² の張力を加えた状態で投入し、1 1 8 (予熱部、延伸部、熱固定部) で横方向延伸に 6 倍行き、熱固定部で熱緩和は行わなかった。

【 0 0 7 1 】

縦方向と横方向に延伸が完了したフィルムを常温でメチレンクロライドを用いて希釈剤を除去し、テンター型熱固定装置を用いて 1 2 8 で横方向に 1 4 0 % まで延長し、収縮段階で延長段階の最終幅に対して 1 4 . 3 % 収縮した。

【 0 0 7 2 】

このように得られた分離膜の穿孔強度、透過度、収縮率、縦方向の平均厚さと厚さ偏差、

10

20

30

40

50

生産安定性を下記表 1 に示す。

【 0 0 7 3 】

[実施例 2]

シート組成物は、重量平均分子量が 3.0×10^5 であり、熔融温度が 135 である高密度のポリエチレンと、希釈剤として 40 で動粘度が 100 cSt であるパラフィンオイルをそれぞれ $30 : 70$ の重量比で用いた。前記シート組成物を T - ダイが装着された二軸コンパウンダーを用いて 250 にて混練、押出、成形し、 40 に設定されたキャストイングロールを用いて幅が 600 mm であり、平均厚さが $2000 \mu\text{m}$ であるシートを製造した。

【 0 0 7 4 】

前記シートを縦方向延伸機に 16.7 N/cm^2 の張力を加えた状態で投入し、8 個のロールで構成され、温度が 110 に設定された予熱ロールで 50 秒間予熱した。延伸ロールは 6 個のロールで構成され、温度が 108 に設定され、各ロールにおけるロール接触係数は $13.5 \text{ 度} \times \text{m}$ であり、ロール間の非接触区間係数をそれぞれ 8.42×10^{-3} 分、 7.66×10^{-3} 分、 6.37×10^{-3} 分、 4.83×10^{-3} 分、 3.33×10^{-3} 分、 2.15×10^{-3} 分にした延伸ロールにおける最大の延伸比が 1.7 倍に、縦方向の総延伸比が 7.5 倍になるように 6 個のロールで分割して延伸を行い、最終速度を 30 m/min にして延伸を行った。3 個のロールで構成され、温度が 80 に設定され、最後の延伸ロールと同様な速度で回転する冷却ロールで 5 秒間冷却を行った。予熱ロール、延伸ロール、冷却ロールなど総 17 個のロールでピンチロールを用いた。このように縦方向に延伸されたフィルムの幅維持率は 72.3% であった。

【 0 0 7 5 】

前記の縦方向に延伸されたフィルムを横方向延伸機に 392 N/cm^2 の張力を加えた状態で投入し、予熱部 124 、延伸部 120 、熱固定部 116 に設定した横方向延伸機で最大の延伸幅が 8.4 倍 (120%) になるように延伸し、熱固定部で 7 倍に熱緩和して最終横方向延伸比が 7 倍になるように延伸した。

【 0 0 7 6 】

縦方向と横方向に延伸が完了したフィルムを常温でメチレンクロライドを用いて希釈剤を除去し、テンター型熱固定装置を用いて 129 にて横方向に 145% まで延長し、収縮段階で延長段階の最終幅に対して 17.2% 収縮した。

【 0 0 7 7 】

このように得られた分離膜の穿孔強度、透過度、縦方向の平均厚さと厚さ偏差、生産安定性を下記表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

[実施例 3]

樹脂組成物は、重量平均分子量が 3.0×10^5 であり、熔融温度が 135 である高密度のポリエチレンと、平均粒子大きさが $0.8 \mu\text{m}$ である炭酸カルシウムをそれぞれ $90 \text{ wt}\%$ と $10 \text{ wt}\%$ 用いた。希釈剤として 40 で動粘度が 100 cSt であるパラフィンオイルを用いた。シート組成物は前記樹脂組成物と希釈剤の質量組成比を $40 : 60$ の重量比で使用し、T - ダイが装着された二軸コンパウンダーを用いて 250 にて混練、押出、成形し、 40 に設定されたキャストイングロールを用いて幅が 800 mm であり、平均厚さが $640 \mu\text{m}$ であるシートを製造した。

【 0 0 7 9 】

前記シートを縦方向延伸機に 19.5 N/cm^2 の張力を加えた状態で投入し、9 個のロールで構成され、温度が 110 に設定された予熱ロールで 91 秒間予熱した。延伸ロールは 4 個のロールで構成され、温度が 95 に設定され、各ロールにおけるロール接触係数は $13.5 \text{ 度} \times \text{m}$ であり、ロール間の非接触区間係数をそれぞれ 13.9×10^{-3} 分、 11.6×10^{-3} 分、 8.27×10^{-3} 分、 5.27×10^{-3} 分にした延伸ロールにおける最大の延伸比が 2.7 倍に、縦方向の総延伸比が 8.5 倍になるように 4 個のロールで分割して延伸を行い、最終速度を 20 m/min にして延伸を行った。4 個の口

10

20

30

40

50

ールで構成され、温度が40に設定され、最後の延伸ロールと同様な速度で回転する冷却ロールで5秒間冷却を行った。このように縦方向に延伸されたフィルムの幅維持率は67.7%であった。

【0080】

前記の縦方向に延伸されたフィルムを横方向延伸機に427N/cm²の張力を加えた状態で投入し、予熱部114、延伸部110、熱固定部105に設定した横方向延伸機で最大の延伸幅が7.7倍(110%)になるように延伸し、熱固定部で7倍に熱緩和して最終の横方向延伸比が7倍になるように延伸した。

【0081】

縦方向と横方向に延伸が完了したフィルムを常温でメチレンクロライドを用いて希釈剤を除去し、テンター型熱固定装置を用いて130にて横方向に150%まで延長し、収縮段階で延長段階の最終幅に対して20%収縮した。

10

【0082】

このように得られた分離膜の穿孔強度、透過度、縦方向の平均厚さと厚さ偏差、生産安定性を下記表1に示す。

【0083】

[比較例1]

シート組成物は、重量平均分子量が 3.0×10^5 であり、熔融温度が135である高密度のポリエチレンと、希釈剤として40で動粘度が100cStであるパラフィンオイルをそれぞれ40:60の重量比で用いた。前記シート組成物をT-ダイが装着された二軸コンパウンダーを用いて250にて混練、押出、成形し、40に設定されたキャストイングロールを用いて幅が200mmであり、平均厚さが1600 μ mであるシートを製造した。

20

【0084】

前記シートを同時延伸機を用いて117にて縦方向と横方向にそれぞれ7倍ずつ延伸した後、最終速度が5m/minになるように延伸を行ったが、延伸が行われるにつれてフィルムに張力が加えられ、チャックからシートが離脱して延伸を行うことができなかった。

【0085】

[比較例2]

シート組成物は、重量平均分子量が 3.0×10^5 であり、熔融温度が135である高密度のポリエチレンと、希釈剤として40で動粘度が100cStであるパラフィンオイルをそれぞれ35:65の重量比で用いた。前記シート組成物をT-ダイが装着した二軸コンパウンダーを用いて250にて混練、押出、成形し、40に設定されたキャストイングロールを用いて幅が200mmであり、平均厚さが1400 μ mであるシートを製造した。

30

【0086】

前記シートを同時延伸機を用いて118にて縦方向と横方向にそれぞれ6.5倍ずつ延伸した後、最終速度が5m/minになるように延伸を行った。

【0087】

縦方向と横方向に延伸が完了したフィルムを常温でメチレンクロライドを用いて希釈剤を除去し、テンター型熱固定装置を用いて127にて横方向に135%まで延長し、収縮段階で延長段階の最終幅に対して11.1%収縮した。

40

【0088】

このように得られた分離膜の穿孔強度、透過度、縦方向の平均厚さと厚さ偏差、生産安定性を下記表1に示す。

【0089】

[比較例3]

シート組成物は、重量平均分子量が 3.0×10^5 であり、熔融温度が135である高密度のポリエチレンと、希釈剤として40で動粘度が100cStであるパラフィンオ

50

イルをそれぞれ35 : 65の重量比で用いた。前記シート組成物をT - ダイが装着された二軸コンパウンダーを用いて250にて混練、押出、成形し、40に設定されたキャストイングロールを用いて幅が700mmであり、平均厚さが1200 μ mであるシートを製造した。

【0090】

前記シートを縦方向延伸機に17.9N/cm²の張力を加えた状態で投入し、8個のロールで構成され、温度が115に設定された予熱ロールで75秒間予熱した。延伸ロールは2個のロールで構成され、温度が115に設定され、各ロールにおけるロール接触係数は13.5度 \times mであり、ロール間の非接触区間係数をそれぞれ14.3 \times 10⁻³分、13.4 \times 10⁻³分にした延伸ロールにおける最大の延伸比が6.9倍に、縦方向の総延伸比が8.5倍になるように2個のロールで分割して延伸を行い、最終速度を20m/minにして延伸を行った。3個のロールで構成され、温度が50に設定され、最後の延伸ロールと同様な速度で回転する冷却ロールで4秒間冷却を行った。

10

【0091】

6.9倍の延伸を行う延伸ロールでスリップが生じ、縦方向延伸後のフィルムの厚さと幅が不安定であったため横方向延伸を行うことができなかった。

【0092】

[比較例4]

シート組成物は、重量平均分子量が3.0 \times 10⁵であり、熔融温度が135である高密度のポリエチレンと、希釈剤として40で動粘度が100cStであるパラフィンオイルをそれぞれ30 : 70の重量比で用いた。前記シート組成物をT - ダイが装着された二軸コンパウンダーを用いて250にて混練、押出、成形し、40に設定されたキャストイングロールを用いて幅が600mmであり、平均厚さが1800 μ mであるシートを製造した。

20

【0093】

前記シートを縦方向延伸機に3.7N/cm²の張力を加えた状態で投入し、8個のロールで構成され、温度が116に設定された予熱ロールで94秒間予熱した。延伸ロールは6個のロールで構成され、温度が110に設定され、各ロールにおけるロール接触係数は13.5度 \times mであり、ロール間の非接触区間係数をそれぞれ15.7 \times 10⁻³分、12.1 \times 10⁻³分、9.30 \times 10⁻³分、7.10 \times 10⁻³分、5.46 \times 10⁻³分、3.90 \times 10⁻³分にした延伸ロールにおける最大の延伸比が1.5倍に、縦方向の総延伸比が7倍になるように6個のロールで分割して延伸を行い、最終速度を15m/minにして延伸を行った。3個のロールで構成され、温度が40に設定され、最後の延伸ロールと同様な速度で回転する冷却ロールで6秒間冷却を行った。

30

【0094】

縦方向延伸過程に予熱ロールでシートスリップが発生し、シートが一方にかたよって横方向延伸を行うことができなかった。

【0095】

[比較例5]

シート組成物は、重量平均分子量が3.0 \times 10⁵であり、熔融温度が135である高密度のポリエチレンと、希釈剤としてジオクチルフタレートを用いてそれぞれ25 : 75重量比で用いた。前記シート組成物をT - ダイが装着された二軸コンパウンダーを用いて250にて混練、押出、成形し、40に設定されたキャストイングロールを用いて幅が300mmであり、平均厚さが1350 μ mであるシートを製造した。

40

【0096】

前記シートを縦方向延伸機に14.8N/cm²の張力を加えた状態で投入し、10個のロールで構成され、温度が117に設定された予熱ロールで338秒間予熱した。延伸ロールは4個のロールで構成され、温度が117に設定され、各ロールにおけるロール接触係数は13.5度 \times mであり、ロール間の非接触区間係数をそれぞれ244 \times 10⁻³分、174 \times 10⁻³分、113 \times 10⁻³分、66.8 \times 10⁻³分にした延伸ロー

50

ルにおける最大の延伸比が2.0倍に、縦方向の総延伸比が9倍になるように4個のロールで分割して延伸を行い、最終速度を6 m/minにして延伸を行った。3個のロールで構成され、温度が50 に設定され、最後の延伸ロールと同様な速度で回転する冷却ロールで1.4秒間冷却を行った。予熱ロールのうち縦方向延伸機の入口に位置する一つのロールと冷却ロールの3個のロールにピンチロールを用いた。このように縦方向に延伸されたフィルムの幅維持率は44.7%であった。

【0097】

前記の縦方向に延伸されたフィルムを横方向延伸機に525 N/cm²の張力を加えた状態で投入し、予熱部125.5、延伸部125.5、熱固定部118 に設定した横方向延伸機で横方向延伸に5倍行き、熱緩和は行わなかった。

10

【0098】

縦方向と横方向に延伸が完了したフィルムを常温でメチレンクロライドを用いて希釈剤を除去し、テンター型熱固定装置を用いて128 にて横方向に150%まで延長し、収縮段階で延長段階の最終幅に対して23.3%収縮した。

【0099】

このように得られた分離膜は実施例1の製品に比べて、縦方向延伸後に60% (= 134 mm / 224 mm) 程度の幅を有し、最終製品の幅も60%以下の生産性を示した。分離膜の幅の穿孔強度、透過度、縦方向の平均厚さと厚さ偏差、生産安定性を下記表1に示す。

【0100】

20

[比較例6]

シート組成物は、重量平均分子量が 3.0×10^5 であり、熔融温度が135 である高密度のポリエチレンと、希釈剤として40 で動粘度が100 cStであるパラフィンオイルをそれぞれ30:70の重量比で用いた。前記シート組成物をT-ダイが装着された二軸コンパウンダーを用いて250 にて混練、押出、成形し、40 に設定されたキャストイングロールを用いて幅が650 mmであり、平均厚さが1500 μmであるシートを製造した。

【0101】

前記シートを縦方向延伸機に18.5 N/cm²の張力を加えた状態で投入し、8個のロールで構成され、温度が122 に設定された予熱ロールで6.1秒間予熱した。延伸ロールは6個のロールで構成され、温度が123 に設定され、各ロールにおけるロール接触係数は13.5度×mであり、ロール間の非接触区間係数をそれぞれ 10.1×10^{-3} 分、 7.49×10^{-3} 分、 5.50×10^{-3} 分、 4.05×10^{-3} 分、 2.98×10^{-3} 分、 2.19×10^{-3} 分にした延伸ロールにおける最大の延伸比が1.4倍に、縦方向の総延伸比が7.5倍になるように6個のロールで分割して延伸を行い、最終速度を25 m/minにして延伸を行った。3個のロールで構成され、温度が40 に設定され、最後の延伸ロールと同様な速度で回転する冷却ロールで3秒間冷却を行った。

30

【0102】

縦方向延伸過程で、延伸ロールと異なり、予熱ロールの表面でシート狭窄が生じ、ロールに異物が析出されて延伸後のフィルムの外観が良好でなかったため延伸を中断した。

40

【0103】

[比較例7]

シート組成物は、重量平均分子量が 3.0×10^5 であり、熔融温度が135 である高密度のポリエチレンと、希釈剤として40 で動粘度が100 cStであるパラフィンオイルをそれぞれ40:60の重量比で用いた。前記シート組成物をT-ダイが装着された二軸コンパウンダーを用いて250 にて混練、押出、成形し、40 に設定されたキャストイングロールを用いて幅が500 mmであり、平均厚さが1300 μmであるシートを製造した。

【0104】

前記シートを縦方向延伸機に23.1 N/cm²の張力を加えた状態で投入し、7個の口

50

ールで構成され、温度が105 に設定された予熱ロールで53秒間予熱した。延伸ロールは3個のロールで構成され、温度が105 に設定され、各ロールにおけるロール接触係数は13.5度×mであり、ロール間の非接触区間係数をそれぞれ 11.3×10^{-3} 分、 7.09×10^{-3} 分、 3.90×10^{-3} 分にした延伸ロールにおける最大の延伸比が2.0倍に、縦方向の総延伸比が6.5倍になるように3個のロールで分割して延伸を行い、最終速度を20m/minにして延伸を行った。3個のロールで構成され、温度が80 に設定され、最後の延伸ロールと同様な速度で回転する冷却ロールで4秒間冷却を行った。このように縦方向に延伸されたフィルムの幅維持率は73.6%であった。

【0105】

前記の縦方向に延伸されたフィルムを横方向延伸機に 859 N/cm^2 の張力を加えた状態で引き込んだが、フィルムが一方にかたよって横方向延伸機の一方向のチャックで把持が行われず、延伸が不可能であった。

【0106】

[比較例8]

シート組成物は、重量平均分子量が 3.0×10^5 であり、熔融温度が135 である高密度のポリエチレンと、希釈剤として40 で動粘度が100cStであるパラフィンオイルをそれぞれ30:70の重量比で用いた。前記シート組成物をT-ダイが装着された二軸コンパウンダーを用いて250 にて混練、押出、成形し、40 に設定されたキャストイングロールを用いて幅が300mmであり、平均厚さが1500 μm であるシートを製造した。

【0107】

前記シートを縦方向延伸機に 12 N/cm^2 の張力を加えた状態で投入し、8個のロールで構成され、温度が112 に設定された予熱ロールで149秒間予熱した。延伸ロールは6個のロールで構成され、温度が112 に設定され、各ロールにおけるロール接触係数は13.5度×mであり、ロール間の非接触区間係数をそれぞれ 24.8×10^{-3} 分、 22.5×10^{-3} 分、 18.8×10^{-3} 分、 14.4×10^{-3} 分、 9.6×10^{-3} 分、 6.01×10^{-3} 分にした延伸ロールにおける最大の延伸比が1.85倍に、縦方向の総延伸比が9倍になるように6個のロールで分割して延伸を行い、最終速度を12m/minにして延伸を行った。3個のロールで構成され、温度が100 に設定され、最後の延伸ロールと同様な速度で回転する冷却ロールで7秒間冷却を行った。このように縦方向に延伸されたフィルムの幅維持率は73.3%であった。

【0108】

前記の縦方向に延伸されたフィルムを横方向延伸機に 43.3 N/cm^2 の張力を加えた状態で引き込んだが、冷却ロールから希釈剤が排出されてロールに積層され、シートが一方にかたより、横方向延伸機チャックからシートが離脱して延伸を行うことができなかった。

【0109】

10

20

30

【表 1】

	厚さ (μm)	穿孔強度 ($\text{N}/\mu\text{m}$)	透過度 ($\text{Darcy} \times 10^{-5}$)	収縮率 (%)		生産安定性	品質均一性
				MD	TD		
実施例 1	26	0.35	2.5	7	7	Pass	1.3%
実施例 2	33	0.45	2.1	8	4	Pass	1.5%
実施例 3	8	0.30	4.9	5	6	Pass	1.1%
比較例 1	—	—	—	—	—	Fail	—
比較例 2	25	0.32	2.8	10	14	Pass	2.5%
比較例 3	—	—	—	—	—	Fail	—
比較例 4	—	—	—	—	—	Fail	—
比較例 5	25	0.27	3.8	8	10	Pass	2.3%
比較例 6	—	—	—	—	—	Fail	—
比較例 7	—	—	—	—	—	Fail	—
比較例 8	—	—	—	—	—	Fail	—

10

【0110】

20

本発明による抽出前の延伸と特定の延伸法を組み合わせることで採択し、特定の条件下で熱固定法を用いることでその間実際の生産において多くの問題点を露出し、解決しなければならないが、品質不良の直接的原因となった品質均一性及び生産安定性を解決することができると共に、優秀な品質水準の微多孔膜を提供することができる。

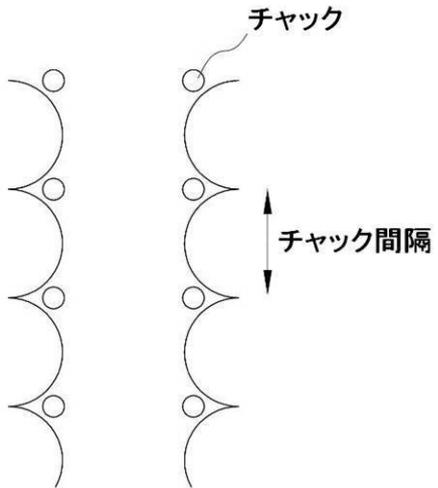
【産業上の利用可能性】

【0111】

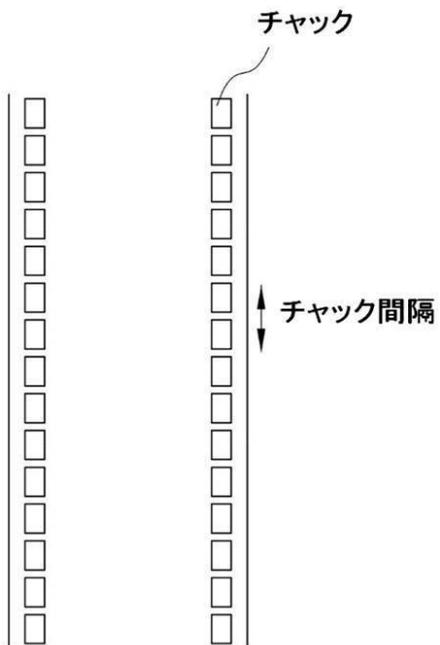
本発明による抽出前の延伸と特定の延伸法を組み合わせることで採択し、特定の条件下で熱固定法を用いることでその間実際の生産において多くの問題点を露出し、解決しなければならないが、品質不良の直接的原因となった品質均一性及び生産安定性を解決することができると共に、優秀な品質水準の微多孔膜を提供することができる。

30

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 カン ギグオン
大韓民国 デジョン305-793 ユソン-グ グァンピョン-ドン デドクテクノヴァレー1
0ダンジ #1014-1001
- (72)発明者 リー ジャンウォン
大韓民国 デジョン302-120 ソ-グ ドウンサン-ドン モクリョンアパートメント #
105-1006
- (72)発明者 ジュン インファ
大韓民国 チュンチョンナム-ド330-854 チョナン-シ ヨンゴク-ドン 583 ヨン
ゴクメウルセグァン2チャ エヌリッチタワー #206-1402

審査官 横島 隆裕

- (56)参考文献 国際公開第2006/107125(WO, A1)
特開2003-211534(JP, A)
特表2000-514372(JP, A)
特開昭48-055971(JP, A)
特開2009-249480(JP, A)
特開2009-132904(JP, A)
特公昭39-017446(JP, B1)
特公昭45-026000(JP, B1)
特公昭46-004680(JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/00-9/42
B01D 71/26
H01M 2/16