



(10) **DE 11 2014 001 970 T5** 2016.01.21

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2014/171622**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2014 001 970.4**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/KR2014/001497**
(86) PCT-Anmeldetag: **25.02.2014**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **23.10.2014**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **21.01.2016**

(51) Int Cl.: **B01D 71/26** (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
10-2013-0041036 15.04.2013 KR
(71) Anmelder:
HANWHA TOTAL PETROCHEMICAL CO., LTD.,
Seosan-si, Chungcheongnam-do, KR

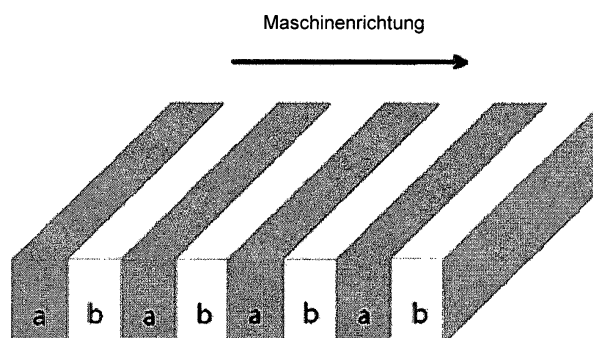
(74) Vertreter:
Lorenz Seidler Gossel Rechtsanwälte
Patentanwälte Partnerschaft mbB, 80538
München, DE

(72) Erfinder:
Park, Dae Ho, Seoul, KR; Lee, Do Hoon, Seosan-
si, Chungcheongnam-do, KR; Park, Byoung Sun,
Seoul, KR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Polypropylenharz umfassende mikroporöse Trennmembran**

(57) Zusammenfassung: Es wird eine mikroporöse Trennmembran unter Verwenden eines Polypropylenharzes und insbesondere eine mikroporöse Trennmembran, die unter Verwenden eines Polypropylenharzes erzeugt wird, dessen Schmelzindex bei 230°C unter 2,16 kg bei 0,5 bis 10 g/10 min. liegt, dessen Polydispersitätsindex bei 5 oder mehr liegt und dessen Stereoregularität (isotaktischer Index) bei 94% oder mehr liegt, vorgesehen.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine mikroporöse Trennmembran unter Verwenden eines Polypropylenharzes und insbesondere eine mikroporöse Trennmembran, die durch Enthalten von Polypropylen, dessen Schmelzindex 0,5 bis 10 g/10 min. beträgt, dessen Polydispersitätsindex 5 oder mehr beträgt und dessen Stereoregularität (isotaktischer Index) 94% oder mehr beträgt, hergestellt wird.

Technischer Hintergrund

[0002] Eine mikroporöse Trennmembran wird in verschiedenen Gebieten verbreitet genutzt, etwa eine Trennmembran für Wasserbehandlung und ein medizinisches Dialysegerät, und wird neuestens auch als Trennmembran für eine Lithiumionenbatterie verwendet. Die Trennmembran für eine Lithiumionenbatterie ist ein poröser Dünnsfilm, der zwischen einer Kathode und einer Anode vorhanden ist und bei den Prozessen des Ladens/Entladens einer Batterie zum Erleichtern der Permeation von Lithiumkationen genutzt wird. Im Allgemeinen wird er mit Blick auf Kosten, chemischer Beständigkeit, Zugfestigkeit und Ionenleitfähigkeit mit einem polyolefinbasierten Harz, wie etwa Polypropylen und Polyethylen, erzeugt.

[0003] Eine mikroporöse Trennmembran, die das polyolefinbasierte Harz verwendet, wird mithilfe eines Trockenverfahrens durch eine uniaxiale Dehnung des extrudierten Polyolefinfilms und ein Nassverfahren, das das Extrudieren und eine biaxiale Dehnung der aus flüssigem Paraffin/hochdichtem Polyethylen (HDPE)/ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) erzeugten Mischung und dann Entfernen des flüssigen Paraffins unter Verwenden eines organischen Lösungsmittels umfasst, hergestellt. Hier weist das Nassverfahren gewisse Probleme mit Blick auf Umweltaspekte und wirtschaftliche Aspekte auf, da es flüssiges Paraffin und ein organisches Lösungsmittel nutzt. Bei dem Trockenverfahren ist der Prozess verglichen mit dem Nassverfahren einfach, und daher ist der wirtschaftliche Aspekt vorteilhaft, und ist auch umweltfreundlich, da kein organisches Lösungsmittel verwendet wird. Um eine trockene mikroporöse Polymertrennmembran herzustellen, sollte in einem Extrusionserzeugungsprozess das Ausrichten einer Polymerkette in einer Maschinenrichtung (MD) induziert werden, und somit sollte sie, wie in **Fig. 1** gezeigt, induziert werden, in dem Zustand der Ausrichtung in einer Querrichtung (TD) eine Lamellenschicht zu kristallisieren und entlang der Maschinenrichtung einen laminierten Aufbau zu haben. In **Fig. 1** bezeichnet hier a eine kristallisierte Lamellenschicht, und b bezeichnet eine amorphe Schicht. Aus diesem Grund sollte die scherinduzierte Kristallisation in einem Extrusionsprozess induziert werden, und für die scherinduzierte Kristallisation sollte zusätzlich zu den Filmbearbeitungsbedingungen in dem Schritt der Wahl eines Rohmaterials die Herstellung eines optimalen Harzes zuerst entschieden werden.

Offenbarung

Technisches Problem

[0004] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine mikroporöse Trennmembran vorzusehen, die mithilfe eines Polypropylenharzes erzeugt wird, das sich mühelos zum Bilden einer laminierten Struktur verwenden lässt, die durch Laminieren einer Lamellenschicht vertikal zu einer Maschinenrichtung in einem Präkursor vor dem Schritt des Ausbildens von Poren durch die Dehnung bei Herstellen einer mikroporösen Trennmembran mithilfe eines Trockenverfahrens erzeugt wird.

Technische Lösung

[0005] Um die Aufgabe der vorliegenden Erfindung zu verwirklichen, wird die mikroporöse Trennmembran gemäß der vorliegenden Erfindung durch Enthalten eines Polypropylenharzes erzeugt, das ein hochstereoreguläres propylenbasiertes Homopolymerharz mit dem Schmelzindex von 0,5 bis 10 g/10 min., dem Polydispersitätsindex von 5 oder mehr und der Stereoregularität (isotaktischer Index) von 94% oder mehr ist.

[0006] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Polypropylenharz weist vorzugsweise den Schmelzindex (MI) von 0,5 bis 10 g/10 min., gemessen auf der Grundlage von ASTM D1238, auf. Wenn der Schmelzindex kleiner als 0,5 g/10 min. ist, wird die Fließfähigkeit des Harzes reduziert, was die Verarbeitbarkeit zum Zeitpunkt der Filmextrusionsverarbeitung mindert. Wenn der Schmelzindex zum Zeitpunkt der Filmextrusionsverarbeitung 10 g/10 min. übersteigt, wird die Schmelzviskosität reduziert, wodurch die Ausrichtung der Polymerkette nicht vollständig ausgebildet wird, und somit können die Poren zum Zeitpunkt der Dehnungsverarbeitung nicht

ordnungsgemäß ausgebildet werden. Bei der vorliegenden Erfindung kann die Mischung aus hochstereoregulären propylenbasierten Homopolymerharzen mit unterschiedlichen Schmelzindices verwendet werden, und innerhalb des Bereichs, der den Zweck der vorliegenden Erfindung verwirklichen kann, kann auch ein seitenketteneingebrachtes propylenbasiertes Homopolymerharz enthalten sein.

[0007] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Polypropylenharz weist bevorzugt den Polydispersitätsindex (PI) von 5 oder mehr auf, der durch ein rheologisches Verfahren mithilfe eines Rotationsviskosimeters (Rheometrisches Dynamisches Spektrometer) gemessen wird. Wenn der Polydispersitätsindex kleiner als 5 ist, lässt sich die laminierte Struktur von Lamellen, die der Zweck der vorliegenden Erfindung ist, zum Zeitpunkt der Filmextrusionsverarbeitung nicht einfach bilden.

[0008] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Polypropylenharz weist durch ein Kernmagnetresonanz-Pentade-Verfahren bevorzugt den Stereoregularitätsindex von 94% oder mehr auf. Wenn der Stereoregularitätsindex des Polypropylenharzes durch das Kernmagnetresonanz-Pentade-Verfahren unter 94% liegt, ist der Kristallisationsgrad des mikroporösen Films vor dem Dehnen, was der Zweck der vorliegenden Erfindung ist, eventuell nicht ausreichend, die laminierte Struktur kann nicht ordnungsgemäß gebildet werden und daher lassen sich auch die Poren nicht einfach bilden. Der Stereoregularitätsindex durch das Kernmagnetresonanz-Pentade-Verfahren wird hier durch Messen der Isotaktizität in einer Pentadeeinheit in einem Polypropylenmolekül, gemessen mithilfe von ^{13}C -NMR, berechnet und bezeichnet den Anteil der Propylen-Wiederholungseinheit, die sich in der Mitte der Kette befindet, die mit fünf Propylenmonomereinheiten kontinuierlich mesogebunden sind. Im Einzelnen wird die Isotaktizität, d. h. ein Stereoregularitätsindex, durch ein Pentadeverfahren, als der Flächenanteil der Mesobindungsspitze (mmmm) in der Gesamtaborptionsspitze der Methylenkohlenstofffläche des ^{13}C -NMR-Spektrums gemessen. Detaillierte Angaben dazu werden in der These von V. Busico und dergleichen (Prog. Polym. Sci. 26 443 (2001)) offenbart.

[0009] Ein Polymerisationskatalysator, der zum Erzeugen des in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polypropylenharzes verwendet wird, kann ein Ziegler-Natta-Katalysator oder ein Metallocenkatalysator sein. Der Katalysator, der den Stereoregularitätsindex anheben kann und polymerisieren kann, um eine breite Verteilung der relativen Molekülmasse zu erreichen, ist bevorzugt. Als Polymerisationskatalysator zum Erreichen des Zwecks der vorliegenden Erfindung kann bevorzugt ein succinatbasierter Katalysator verwendet werden. Im Fall des Verwendens eines phthalatbasierten Katalysators kann die Verteilung der relativen Molekülmasse durch Ändern des Grads der Polymerisation bei jeder der Polymerisationen breit induziert werden.

[0010] Bei der Polymerisation zum Erzeugen des Polypropylenharzes können ein Übertragungsregler, ein Fänger oder verschiedene Zusätze verwendet werden. Im Einzelnen kann das propylenbasierte Homopolymer durch Erzeugen eines Katalysators für Propylenpolymerisation durch Reagieren von Dialkoxymagnesium mit einer Titanverbindung und einem internen Elektronendonator bei Vorhandensein eines organischen Lösungsmittels und dann Reagieren derselben mit einem Monomer bei Vorhandensein von Alkylaluminium und einem externen Elektronendonator zusammen mit dem Katalysator gebildet werden. Zum Beispiel kann das Katalysatorsystem, das durch Wählen eines geeigneten externen Elektronendonators und einer organischen Aluminiumverbindung und des Katalysators, der in den offengelegten koreanischen Patentanmeldungen Nr. 2006-0038101, 2006-0038102, 2006-0038103 und dergleichen offenbart ist, und dann Kombinieren derselben gebildet wird, genutzt werden.

[0011] Bezüglich des Polymerisationsverfahrens für das hochstereoreguläre Polypropylenharz gibt es keine näheren Einschränkungen, und das hochstereoreguläre Polypropylenharz kann durch eine Massepolymerisation, eine Lösungspolymerisation, eine Slurry-Polymerisation, eine Gasphasenpolymerisation und dergleichen polymerisiert werden, und es ist jegliche Chargenführung oder kontinuierlich möglich. Ferner können diese Polymerisationsverfahren kombiniert werden, und hinsichtlich des wirtschaftlichen Aspekts ist die kontinuierliche Gasphasenpolymerisation bevorzugt. Genauer gesagt kann es ein Verfahren zum Erzeugen eines propylenbasierten Polymers bei Vorhandensein eines Katalysatorsystems durch ein geeignetes Wählen der vorstehend beschriebenen Katalysatorkomponente, der organischen Aluminiumverbindung und eines externen Elektronendonators geben. Zum Polymerisieren eines propylenbasierten Polymerteils werden hier zum Steigern des Grads der Verteilung der relativen Molekülmasse und Steigern des Anteils des Teils hoher relativer Molekülmasse verschiedene Polymerisationschargen für die Polymerisation von Propylenhomopolymer in Reihe angeordnet, und die Polymerisationsgrade bei allen Polymerisationschargen können sich voneinander unterscheiden, und somit können die Polymerisationen ordentlich durchgeführt werden.

[0012] Die erfindungsgemäße mikroporöse Trennmembran kann mit einer Harzzusammensetzung erzeugt werden, die Polypropylenharz und allgemeine Zusätze umfasst. Als Zusätze kann es innerhalb des Bereichs,

der den Zweck der vorliegenden Erfindung verwirklichen kann, verschiedene Zusätze geben, wie etwa ein Verstärkungsmittel, ein Füllstoff, ein Wärmestabilisator, ein wetterfester Stabilisator, ein Antistatikmittel, ein Schmierstoff, ein Gleitmittel, Farbstoffe und dergleichen. Zum Sicherstellen einer langfristigen Wärme- und Oxidationsstabilität wird ferner bevorzugt ein Antioxidans zugegeben. Die Zusätze sind nicht eigens beschränkt, solange sie aus dem Stand der Technik bekannt sind.

[0013] Das Verfahren zum Herstellen der Harzzusammensetzung ist nicht eigens beschränkt, und es kann das Verfahren zum Herstellen der Polypropylenharzzusammensetzung, das an sich allgemein bekannt ist, oder das Verfahren, das ordnungsgemäß abgewandelt wird, verwendet werden. Das Polypropylenharz und andere Zusätze können frei gewählt und gemäß der gewünschten Reihenfolge ohne bestimmte Beschränkung der Reihenfolge gemischt werden. Die Harzzusammensetzung kann mit anderen Worten im Einzelnen zum Beispiel durch Geben des Polypropylenharzes und anderer Zusätze in den gewünschten Mengen in eine Mischvorrichtung, wie etwa eine Knetmaschine, eine Walze und einen Banbury-Mischer, oder einen Einschnellen-/Doppelschnellenextruder und dann Vermengen dieser zugegebenen Rohstoffe unter Verwenden dieser Vorrichtungen erzeugt werden.

[0014] Das Verfahren zum Herstellen der mikroporösen Trennmembran gemäß der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders beschränkt, doch umfasst das Verfahren bevorzugt (1) das Vorsehen eines Präkursorfilms durch Extrusionsverarbeitung der das Polypropylenharz umfassenden Zusammensetzung, (2) Tempern des Präkursorfilms und (3) Bilden von Mikroporen durch uniaxiales Dehnen des getemperten Präkursorfilms.

[0015] Bei dem vorstehenden Schritt (1) kann die Harzzusammensetzung zum Beispiel bei der Temperatur von 180 bis 250°C unter Verwenden einer T-Düse oder einer Ringdüse mithilfe eines Einschnellen- oder Doppelschnellenextruders geschmolzen werden, um einen Präkursorfilm zu bilden und um die Temperatur des abgegebenen Harzes zu steuern, und für einen guten Filmherstellungszustand kann Luft durch ein Luftmesser, ein Luftgebläse oder einen Lufring gesprüht werden. Eine Aufnahmewalze hat eine bestimmte Geschwindigkeit aufzuweisen, bevorzugt liegt die Geschwindigkeit aber bei 10 bis 300 m/min. Wenn die Geschwindigkeit der Aufnahmewalze unter 10 m/min. liegt, erfolgt die Ausrichtung des Harzes nicht ordnungsgemäß, und wenn sie 300 m/min. übersteigt, kann die Gleichmäßigkeit des hergestellten Films gering sein.

[0016] Bei dem vorstehenden Schritt (2) kann der in dem vorstehenden Schritt (1) erzeugte Präkursorfilm zum Beispiel bei 130 bis 160°C 10 min. bis 1 Stunde lang getempert werden, und nach dem Tempern sollte zu diesem Zeitpunkt die in einer Universalprüfmaschine (UTM) gemessene elastische Rückdehnung 85% oder mehr betragen. Wenn die elastische Rückdehnung des getemperten Präkursorfilms weniger als 85% beträgt, besteht das Problem, dass die Poren durch den folgenden Dehnungsprozess nicht gebildet werden können. Die elastische Rückdehnung wird mithilfe einer Universalprüfmaschine bei Raumtemperatur (25°C) gemessen, der getemperte Präkursorfilm mit einer Breite von 15 mm wird aber bei der Dehnungsgeschwindigkeit von 50 mm/min. nach Starten bei einer Greifentfernung von 50 mm (L_0) gedehnt, und unmittelbar nach Durchführen der Dehnung um 100% wird die Länge (L_1) an dem Punkt, der 0 Restspannung beträgt, gemessen, wenn wieder eine elastische Rückdehnung bei der Geschwindigkeit von 50 mm/min. erfolgt, und wird dann mithilfe der folgenden Gleichung berechnet.

$$ER (\%) = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100$$

[0017] Bei dem vorstehenden Schritt (3) kann zum Beispiel der getemperte Präkursorfilm bei der niedrigen Temperatur von 0 bis 80°C um 10 bis 70% uniaxial gedehnt werden, kann nach Anheben der Temperatur auf 100 bis 155°C um 50 bis 250% uniaxial gedehnt werden und kann dann gekühlt werden, um den Film für eine mikroporöse Trennmembran zu erhalten. Die Porengröße, Permeabilität, mechanischen Eigenschaften und dergleichen werden hier durch den Dehnungsgrad bei der niedrigen Temperatur und der hohen Temperatur und die Mikrosteuerung der hohen Dehnungstemperatur ermittelt, und somit gibt es keine besonders optimalen Bedingungen.

Vorteilhafte Wirkungen

[0018] Wenn ein Präkursorfilm unter Verwenden des erfindungsgemäßen Polypropylenharzes hergestellt wird, lässt sich ein Präkursorfilm zum Herstellen eines porösen Films durch ein Trockenverfahren leicht herstellen, und eine mikroporöse Trennmembran mit ausgezeichneter Permeabilität kann durch Extrudieren (Extrusion), Tempern und Dehnen des Präkursorfilms (Streckprozess) ebenfalls effektiv vorgesehen werden.

[0019] Ferner kann die mithilfe des erfindungsgemäßen Polypropylenharzes hergestellte mikroporöse Trennmembran als Trennmembran für eine Lithiumionenbatterie sinnvoll verwendet werden.

Beschreibung der Zeichnungen

[0020] Fig. 1 ist eine Ansicht, die die Struktur zeigt, bei der eine Lamellenschicht zu einer Maschinenrichtung in dem Präkursor ('Film') vertikal laminiert wird, bevor durch Dehnung Poren gebildet werden (a bezeichnet eine kristallisierte Lamellenschicht und b bezeichnet eine amorphe Schicht).

[0021] Fig. 2(a) ist eine Ansicht, die ein Diffraktionsmuster in einer 2D-WAXS-Analyse von Beispiel 1 zeigt.

[0022] Fig. 2(b) ist eine Ansicht, die ein Diffraktionsmuster in einer 2D-WAXS-Analyse von Vergleichsbeispiel 2 zeigt.

[0023] Fig. 3(a) ist eine Ansicht, die eine Spitze zweiter Ordnung in dem Meridian von 2D-SAXS von Beispiel 1 zeigt.

[0024] Fig. 3(b) ist eine Ansicht, die eine Spitze zweiter Ordnung in dem Meridian von 2D-SAXS von Vergleichsbeispiel 2 zeigt.

[0025] Fig. 4(a) ist eine Ansicht, die die Porenverteilung in der mikroporösen Polymertrennmembran von Beispiel 1 zeigt.

[0026] Fig. 4(b) ist eine Ansicht, die die Porenverteilung in der mikroporösen Polymertrennmembran von Vergleichsbeispiel 2 zeigt.

Formen der Erfindung

[0027] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele näher beschrieben, doch ist die Reichweite der vorliegenden Erfindung nicht auf die folgenden Beispiele beschränkt.

Messung physikalischer Eigenschaften/Evaluationspunkte und Testverfahren dafür

[0028] Die Verfahren zum Messen verschiedener physikalischer Eigenschaften für jedes der Beispiele und Vergleichsbeispiele sind wie folgt.

(1) Schmelzindex (MI)

[0029] Er wurde bei 230°C unter der Last von 2,16 kg auf der Grundlage von ASTM D1238 gemessen.

(2) Polydispersitätsindex (PI)

[0030] Der Polydispersitätsindex wurde unter Verwenden des so genannten Crossover-Moduls (Modul am Schnittpunkt), der ein Schnittpunkt eines Speichermoduls und eines Verlustmoduls ist, durch ein rheologisches Verfahren anhand der folgenden Gleichung gemessen.

$$PI = \frac{10^6}{G_c \left(\frac{\text{dynes}}{\text{cm}^2} \right)} = \frac{10^5}{G_c (\text{Pa})}$$

(3) Stereoregularitätsindex

[0031] Er wurde als Flächenanteil einer Mesobindungsspitze (mmmm) in der Gesamtabsorptionsspitze der Methylkohlenstofffläche im ¹³C-NMR-Spektrum von Polypropylen gemessen.

(4) Dicke

[0032] Die Dicke des Films wurde auf der Grundlage von ASTM D374 gemessen.

(5) Zugfestigkeit

[0033] Sie wurde mit einer Universalprüfmaschine (UTM), hergestellt von Instron, auf der Grundlage von ASTM D3763 gemessen.

(6) Elastische Rückdehnung (ER)

[0034] Sie wurde mithilfe einer Universalprüfmaschine (UTM) bei Raumtemperatur (25°C) gemessen, der getemperte Präkursorfilm mit einer Breite von 15 mm wurde aber bei der Dehnungsgeschwindigkeit von 50 mm/min. nach Starten bei einer Greifentfernung von 50 mm (L_0) gedehnt, und unmittelbar nach Durchführen der Dehnung um 100% wurde die Länge (L_1) an dem Punkt, der 0 Restspannung betrug, gemessen, als wieder die elastische Rückdehnung bei der Geschwindigkeit von 50 mm/min erfolgte, und wurde dann mithilfe der folgenden Gleichung berechnet.

$$ER (\%) = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100$$

(7) Permeabilität (Gurley)

[0035] Die Zeit (Sekunde) zum Leiten von 100 ml Luft durch einen 1 Zoll² großen mikroporösen Film unter dem bestimmten Druck von 4,8 Zoll H₂O bei Raumtemperatur wurde nach dem Messverfahren der japanischen Industrienorm (JIS) Gurley gemessen.

(8) Porosität

[0036] Der poröse Film wurde auf eine Länge und Breite von 50 mm zugeschnitten, und dann wurde die Dicke und das Gewicht desselben gemessen, um eine Dichte zu berechnen. Das Volumen wurde mit anderen Worten als Breite × Länge × Dicke gemessen, und die Dichte (ρ_1) wurde durch Dividieren des gemessenen Gewichts durch das Volumen berechnet. Die Porosität (P) wurde mit der folgenden Gleichung durch die wahre Dichte (ρ_0) und die vorstehend gemessene Filmdichte (ρ_1) berechnet. Die in der vorliegenden Erfindung bestätigte wahre Dichte des Polypropylens betrug 0,905 g/cm³.

$$P (\%) = (\rho_0 - \rho_1) / \rho_0 \times 100$$

Beispiele und Vergleichsbeispiele

[0037] Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendeten Polypropylenharze sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefasst. Als in der folgenden Tabelle 2 aufgeführte Zusammensetzungen wurden sowohl das Polypropylenharz als auch ein Zusatz (i-1010, i-168 und Calciumstearat (CaSt) als Antioxidans) auf einmal in einem Doppelschneckenextruder (32 mm Doppelschneckenextruder, hergestellt von HanKOOK E.M. Ltd.) zugegeben und wurden dann vermengt, um eine Polypropylenharzzusammensetzung herzustellen.

[Tabelle 1]

	Propylenba- sirtes Ho- mopolymer 1	Propylenba- sirtes Ho- mopolymer 2	Propylenba- sirtes Ho- mopolymer 3	Propylenba- sirtes Ho- mopolymer 4	Propylenba- sirtes Ho- mopolymer 5	Propylenba- sirtes Ho- mopolymer 6
Schmelzin- dex (g/10 min.)	3,1	3,3	3	3,2	0,2	15
PI	6,7	9,8	4,3	6,2	6,2	6,2
Stereoregu- larität (%)	96	95	96	91	95	97

[0038] Unter Verwenden der Polypropylenharzzusammensetzung wurde die Extrusion bei 200°C durch einen Doppelschneckenextruder (L/D 40) mit einer von Dr. Collin hergestellten T-Düse durchgeführt (im Fall von Vergleichsbeispiel 3 wurde die Extrusion bei dieser Bedingung nicht ordnungsgemäß durchgeführt und wurde daher bei 240°C durchgeführt). Zu diesem Zeitpunkt wurde der Film bei dem Düsenpalt von 2,0 mm, der Aufnahmegeschwindigkeit von 30 m/min. und der Gusswalzentemperatur von 80°C hergestellt. Jeder der Filme

wurde bei 155°C 30 min. lang getempert und wurde dann bei 30°C um 25% und bei 150°C um 175% in der MD auf eine Dehnung von insgesamt 200% uniaxial gedehnt.

[0039] Die Messergebnisse der physikalischen Eigenschaften der wie vorstehend hergestellten Filme sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt.

[Tabelle 2]

		Beispiel 1	Beispiel 2	Ver- gleichsbei- spiel 1	Ver- gleichsbei- spiel 2	Ver- gleichsbei- spiel 3	Ver- gleichsbei- spiel 4
Harzzu- sammen- setzung (Gewichts- teile)	Propylen- basiertes Homopoly- mer 1	100					
	Propylen- basiertes Homopoly- mer 2		100				
	Propylen- basiertes Homopoly- mer 3			100			
	Propylen- basiertes Homopoly- mer 4				100		
	Propylen- basiertes Homopoly- mer 5					100	
	Propylen- basiertes Homopoly- mer 6						100
	i-1010 (ppm)	500	500	500	500	500	500
	i-168 (ppm)	500	500	500	500	500	500
	CaSt (ppm)	500	500	500	500	500	500
Physika- lische Ei- genschaft des Prä- kursors	Dicke (Mi- krometer)	24	24	24	24		24
	Elastische Rückdeh- nung (%)	94	95	87	83		81
Physika- lische Ei- genschaft des Deh- nungsfilms	Dicke (Mi- krometer)	20	21	14	11		12
	Permeabi- lität (s/100 ml)	192	168	910	3200		3500
	Porosität (%)	53	55	12	6		3

[0040] Wie in Tabelle 2 aufgeführt erfüllten Beispiele 1 und 2 die Bedingungen der vorliegenden Erfindung, und somit hatte der Präkursorfilm eine hohe elastische Rückdehnung. Im Fall von Beispiel 1 war bei der 2D-WAXS-Analyse (**Fig. 2(a)**) das Diffraktionsmuster klarer, und bei der 2D-SAXS-Analyse (**Fig. 3(a)**) wurde eine Spitze zweiter Ordnung in dem Meridian bestätigt. Daher wurde bestätigt, dass die Ausrichtung der Lamellenschicht ordnungsgemäß ausgebildet wurde.

[0041] Vergleichsbeispiel 1 wies einen niedrigen Polydispersitätsindex auf, und die elastische Rückdehnung war niedriger als in Beispiel 1.

[0042] Vergleichsbeispiel 2 wies eine geringe Stereoregularität auf, und wie bei Vergleichsbeispiel 1 war die elastische Rückdehnung geringer als bei Beispiel 1. Bei der 2D-WAXS-Analyse (**Fig. 2(b)**) war verglichen mit Beispiel 1 das Diffraktionsmuster dispergierter, und bei der 2D-SAXS-Analyse (**Fig. 3(b)**) wurde keine Spitze zweiter Ordnung in dem Meridian bestätigt.

[0043] Vergleichsbeispiel 4 wies einen hohen Schmelzindex auf, und wie bei den Vergleichsbeispielen 1 und 2 war die elastische Rückdehnung geringer als bei Beispiel 1.

[0044] Infolge der Dehnung jedes der Präkursorfilme war im Fall von Beispiel 1 die Abnahme der Dicke relativ gering verglichen mit dem Zustand vor der Dehnung, und der Gurley-Wert war niedrig, wodurch eine ausgezeichnete Permeabilität aufgewiesen wurde. Ferner wurde bestätigt, dass die Porosität hoch war. Weiterhin wurde bestätigt, dass wie in **Fig. 4(a)** gezeigt die Poren an dem gesamten Film gleichmäßig verteilt waren.

[0045] Die Vergleichsbeispiele 1, 2 und 4 wiesen nach Dehnung eine beträchtliche Abnahme der Dicke auf, und es wurde bestätigt, dass aufgrund eines hohen Gurley-Werts die Permeabilität gering und die Porosität gering war. Ferner waren, wie in **Fig. 4(b)** gezeigt, die Poren ungleichmäßig verteilt.

[0046] Das Vergleichsbeispiel 3 wies einen niedrigen Schmelzindex auf, und die Fließfähigkeit der Schmelze des Harzes war gering, wodurch das Harz beim Extrusionsprozess instabil abgegeben wurde. Daher konnte kein guter Präkursorfilm zum Herstellen eines in der vorliegenden Erfindung erwünschten porösen Films erhalten werden.

Patentansprüche

1. Mikroporöse Trennmembran, die durch Umfassen eines Polypropylenharzes hergestellt wird, wobei das Polypropylenharz ein Propylenhomopolymer ist, dessen Schmelzindex bei 230°C unter 2,16 kg 0,5 bis 10 g/10 min. beträgt, dessen Polydispersitätsindex 5 oder mehr beträgt und dessen Stereoregularität 94% oder mehr beträgt.

2. Mikroporöse Trennmembran nach Anspruch 1, wobei die mikroporöse Trennmembran durch Herstellen eines Präkursorfilms durch Extrudieren einer Harzzusammensetzung, die das Polypropylenharz umfasst, Tempern des Präkursorfilms und dann uniaxiales Dehnen des getemperten Präkursorfilms hergestellt wird.

3. Mikroporöse Trennmembran nach Anspruch 2, wobei eine elastische Rückdehnung des Präkursorfilms, die nach Tempern des Präkursorfilms bei 130 bis 160°C über 10 min. bis 1 Stunde gemessen wird, 85% oder mehr beträgt.

4. Mikroporöse Trennmembran nach Anspruch 2, wobei die Dehnung durch Dehnen bei einer niedrigen Temperatur, 0 bis 80°C, und dann Dehnen bei einer hohen Temperatur, 100 bis 155°C, durchgeführt wird, um eine Porenerzeugung zu induzieren.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

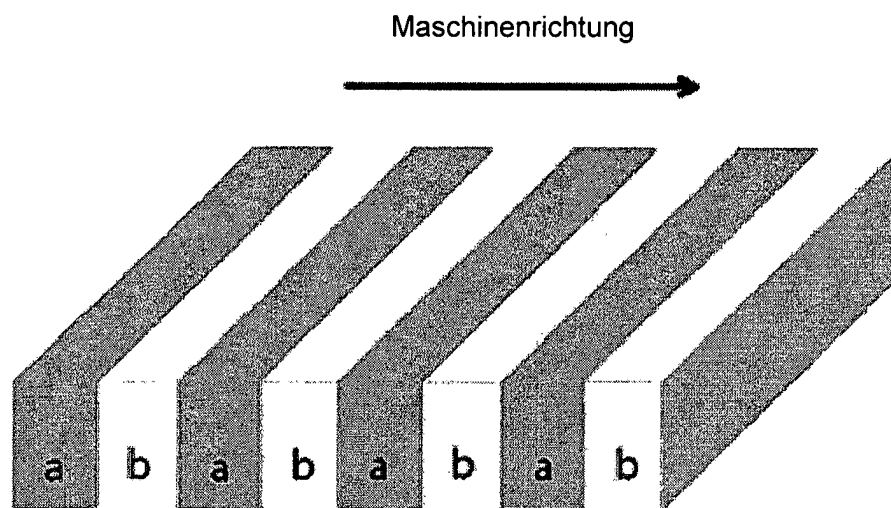


FIG. 2

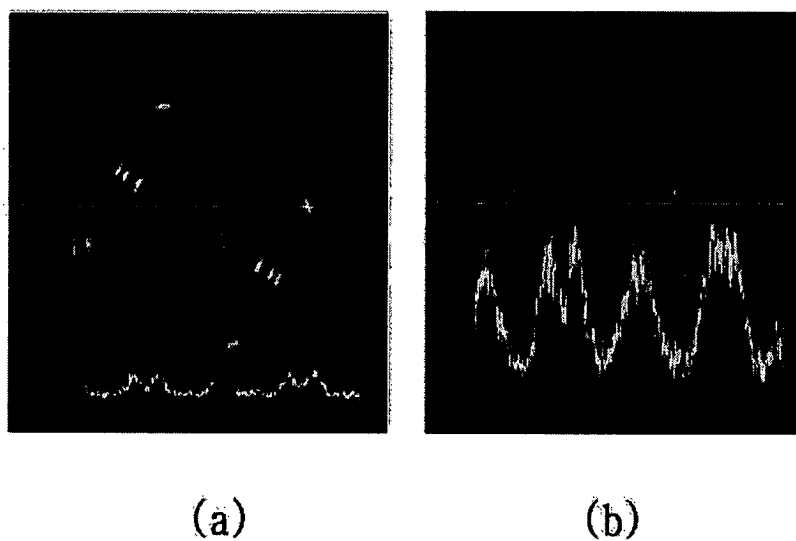


FIG. 3

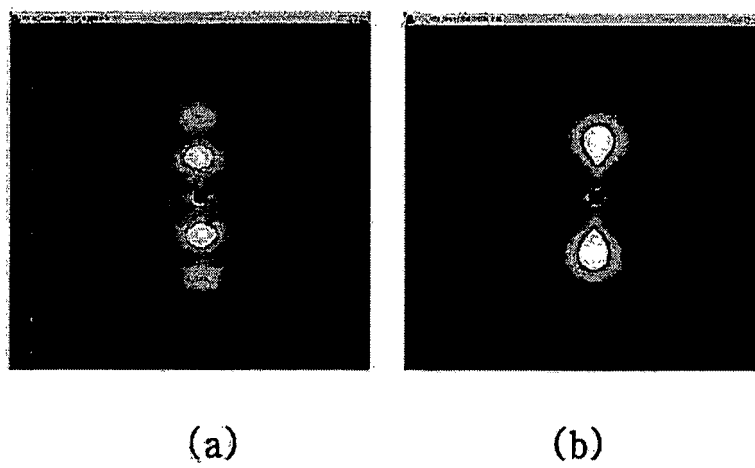


FIG. 4

