

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4927243号
(P4927243)

(45) 発行日 平成24年5月9日(2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月17日(2012.2.17)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8J 9/00	(2006.01)
B29C 67/20	(2006.01)
HO1M 2/16	(2006.01)
BO1D 69/00	(2006.01)
BO1D 71/26	(2006.01)
CO8J 9/00	C E S A
B29C 67/20	B
HO1M 2/16	P
BO1D 69/00	
BO1D 71/26	

請求項の数 9 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-4217 (P2000-4217)
 (22) 出願日 平成12年1月13日 (2000.1.13)
 (65) 公開番号 特開2001-192487 (P2001-192487A)
 (43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)
 審査請求日 平成19年1月11日 (2007.1.11)

(73) 特許権者 510157580
 東レバッテリーセパレータフィルム合同会
 社
 栃木県那須塩原市井口1190番13
 (74) 代理人 100106596
 弁理士 河備 健二
 (72) 発明者 山口 総一郎
 神奈川県横浜市磯子区汐見台1-5-15
 O3-334
 (72) 発明者 野方 鉄郎
 神奈川県川崎市川崎区大島1-4-2-5
 O2
 (72) 発明者 開米 敦充
 神奈川県横浜市鶴見区北寺尾5-8-40

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリオレフィン微多孔膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレン(A)と重量平均分子量1万以上50万未満の高密度ポリエチレンとを含有するポリオレフィン組成物(B)からなり、透気度は、膜厚27μmで換算した値が900秒/100cc以下、25μm厚の微多孔膜を直径1mm(0.5mmR)の針にて2mm/secで突刺し、破断した時の荷重を測定した突刺強度が5500mN/25μm以上、幅10mmの短冊状試験片の破断強度をASTM D822に準拠して測定した引張強度が100MPa以上、膜を105℃の雰囲気下に8時間放置して長さの変化から求めたMD、TD両方向の熱収縮率が4%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2】

前記ポリオレフィン組成物(B)の分子量分布が10~100であることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項3】

幅10mmの短冊状試験片の破断強度をASTM D822に準拠して測定した引張伸度が150%以上であることを特徴とする請求項1または2記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項4】

重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレン(A)と重量平均分子量1万以上50万未満の高密度ポリエチレンとを含有するポリオレフィン組成物(B)と溶剤とか

20

らなる溶液を溶融混練して押出し、冷却して得られたゲル状成形物を延伸し、得られた延伸物から溶剤を除去し、乾燥後に2段以上の熱セット工程を行うことにより得られるポリオレフィン微多孔膜であって、2段以上の熱セット工程において、MD、TDの両方向を固定して、MD、TDの少なくとも一方向に延伸を行う工程(C)とし、MD、TDの少なくとも一方向に縮幅下に行う工程(D)とする熱セット工程を行い、かつ工程(C)を工程(D)に先だって行い、工程(C)において、延伸倍率が少なくとも一方向に0.1～200%、工程(D)において、縮幅率が少なくとも一方向に0.01～50%であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項5】

前記工程(D)において、ベルトコンベア、フローティング又はメッシュドラムのいずれかを用いることを特徴とする請求項4記載のポリオレフィン微多孔膜。 10

【請求項6】

前記熱セット工程が3段以上の場合において、第一段、最終段以外の熱セット工程では、少なくともMD、TDのいずれか一方向に0～20%の縮幅を行うことを特徴とする請求項4又は5に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項7】

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。

【請求項8】

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として用いた電池。 20

【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。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオレフィン微多孔膜に関するものであって、特に熱収縮率が低減され、透気度のバランスの良い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】

ポリオレフィン微多孔膜は、各種の分離膜や、電池用セパレータ、電解コンデンサー用セパレータ等に使用されている。特にリチウム電池においては、有機溶媒に不溶で電解質や電極活物質に安定なセパレータとして多用されつつある。 30

ポリオレフィン微多孔膜としては、超高分子量のポリオレフィンを用いた高強度および高弾性の微多孔膜が用いられ、例えば、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調整し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することによる微多孔膜(特開昭60-242035号公報他)、分子量分布が特定の値の超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物の高濃度溶液からの微多孔膜(特開平3-64334号公報)等が提案され、リチウム電池用セパレータ等としても用いられてきている。 40

【0003】

ところで、最近のリチウムイオン電池用セパレータとしては、高容量化、電池特性、安全性、生産性を向上させることが求められてきている。

特に、電池安全性と生産性向上をバランスさせることは非常に重要である。電池特性の向上のためには、各種電池系において用いる電池用セパレータの孔径、空孔率及び透過性等を最適にすることが要求されている。また、安全性の面では、電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時に、発火等の事故が生じるのを防止するために膜強度の向上と熱収縮率の低減がポイントとなっている。しかしながら、現状の生産設備では、孔径、空孔率、透過性及び膜強度のバランスを維持したまま熱収縮率の低減をはかるには限度があった。

【0004】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、上記物性バランスを維持あるいは向上させ、かつ熱収縮率の低減を図ったポリオレフィン微多孔膜を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を達成するため鋭意検討した結果、超高分子量ポリオレフィン又はその組成物からのポリオレフィン微多孔膜の製造工程中の熱セット工程において、延伸工程と収縮工程を導入することにより、熱収縮率の低減と物性バランスの優れたポリオレフィン微多孔膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

10

すなわち、本発明は、重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレン(A)と、重量平均分子量1万以上50万未満の高密度ポリエチレンとを含有するポリオレフィン組成物(B)からなり、透気度は、膜厚27μmで換算した値が900秒/100cc以下、25μm厚の微多孔膜を直径1mm(0.5mmR)の針にて2mm/secで突刺し、破断した時の荷重を測定した突刺強度が5500mN/25μm以上、幅10mmの短冊状試験片の破断強度をASTM D822に準拠して測定した引張強度が100MPa以上、膜を105の雰囲気下に8時間放置して長さの変化から求めたMD、TD両方向の熱収縮率が4%以下であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜である。

【0008】

20

また、本発明は、前記のポリオレフィン微多孔膜を用いた電池用セパレータ、前記ポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレータとして用いた電池、前記ポリオレフィン微多孔膜を用いたフィルターである。

【0009】

本発明の好ましい態様を以下に示す。

(イ) 前記超高分子量ポリエチレン(A)が、重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ であることを特徴とする前記ポリオレフィン微多孔膜。

(ロ) 前記ポリオレフィン組成物(B)の重量平均分子量/数平均分子量(以下、「Mw/Mn」という。)が5~300であることを特徴とする前記ポリオレフィン微多孔膜。

(ホ) 前記ポリオレフィン組成物(B)が、重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上50万未満の高密度ポリエチレンとシャットダウン機能を付与するポリオレフィンとからなり、当該シャットダウン機能を付与するポリオレフィンが、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、分子量1000~4000の低分子量ポリエチレン又は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の中から少なくとも一つ選ばれたものであることを特徴とする前記ポリオレフィン微多孔膜。

30

(ヘ) 透気度が900秒/100cc以下、MD、TD両方向の熱収縮率が3.5%以下である前記ポリオレフィン微多孔膜。

(ト) 突刺強度が5500mN/25μm以上である前記ポリオレフィン微多孔膜。

(チ) 引張伸度が150%以上である前記ポリオレフィン微多孔膜。

(リ) 前記超高分子量ポリエチレン(A)が、重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ であることを特徴とする前記ポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

40

(ヌ) 前記ポリオレフィン組成物(B)の重量平均分子量/数平均分子量(以下、「Mw/Mn」という。)が5~300であることを特徴とする前記ポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

(ワ) 前記ポリオレフィン組成物(B)が、重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上50万未満の高密度ポリエチレンとシャットダウン機能を付与するポリオレフィンとからなり、当該シャットダウン機能を付与するポリオレフィンが、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、分子量1000~4000の低分子量ポリエチレン又は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の中から少なくとも一つ選ばれたものであることを特徴とする前記ポリオレ

50

フィン微多孔膜の製造方法。

(カ) 前記熱セット工程が2段又は3段であることを特徴とする前記ポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

(ヨ) 前記熱セット工程のうち、(C)の工程において90～150にて、少なくとも一方向に0.1～200%に延伸することを特徴とする前記ポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

(タ) 前記熱セット工程のうち、(D)の工程において60～融点にて、少なくとも一方向に0.01～50%縮幅下に熱処理することを特徴とする前記ポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

(レ) 前記熱セット工程において、MD、TDの両方向ともに0%縮幅を行う工程(E)を設けることを特徴とする前記ポリオレフィン微多孔膜の製造方法。 10

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のポリオレフィン微多孔膜を、構成成分、製造方法、物性について、以下に詳細に説明する。

1. ポリオレフィン

本発明のポリオレフィン微多孔膜には、重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレン(A)と重量平均分子量1万以上50万未満の高密度ポリエチレンとを含有するポリオレフィン組成物が用いられる。上記超高分子量ポリエチレンを含有していない組成物では、延伸時に破断が起こりやすいため、好適な微多孔膜を得ることは困難である。重量平均分子量の上限は、限定的ではないが、1500万以下とすることにより、溶融押出を容易にすることができます。 20

【0011】

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-1、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレンが好適である。なお、当該他の-オレフィンの共重合量が多すぎると破断強度、突刺強度の低下を招くので注意する必要がある。

【0013】

上記高密度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-1、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレンが好適である。高密度ポリエチレンは、1種類のみ用いることもできるし、2種類以上用いることもできる。 30

【0014】

また、本発明に用いるポリオレフィン組成物の分子量分布(Mw/Mn)は、限定的ではないが、5～300が好ましく、10～100であればさらに好ましい。Mw/Mnが5未満では高分子量成分が多くなりすぎて溶融押出が困難になり、Mw/Mnが300を超えると、低分子量成分が多くなりすぎるために強度の低下を招く。 40

【0015】

また、本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜では、リチウム電池等のセパレータとして用いた場合にメルトダウン温度を向上させるためにポリプロピレンを添加することができる。

ポリプロピレンの種類は、単独重合体のほかに、ブロック共重合体、ランダム共重合体も使用することができる。ブロック共重合体、ランダム共重合体には、プロピレン以外の他の-オレフィンとの共重合成分を含有することができ、当該他の-オレフィンとして好適なのはエチレンである。

【0016】

さらに、本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜では、電池セパレータ用途としての特性 50

を向上させるために、低温でのシャットダウン機能を付与できるポリオレフィンとして、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、重量平均分子量1000～4000の低分子量ポリエチレン、シングルサイト触媒により製造されたエチレン・-オレフィン共重合体のうち、すくなくとも一種以上選ばれたポリオレフィンを添加することができる。

【0017】

なお、上述したようなポリオレフィン組成物には、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、無機充填材など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。

【0018】

2. ポリオレフィン微多孔膜の製造

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、上記超高分子量ポリエチレン（A）と重量平均分子量1万以上50万未満の高密度ポリエチレンとを含有するポリオレフィン組成物（B）と、溶剤からなる溶液を溶融混練して押出し、冷却して得られたゲル状成形物を延伸し、得られた延伸物から溶剤を除去し、乾燥後に特定の2段以上の熱セット工程を行うことにより得られる。以下に、詳細に各工程を説明する。

【0019】

本発明のポリオレフィン微多孔膜の製法において、原料となるポリオレフィン組成物の溶液は、上述のポリオレフィン組成物を、溶剤に加熱溶解することにより調製する。この溶剤としては、ポリオレフィンを十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられるが、溶剤含有量が安定なゲル状成形物を得るためにには流動パラフィンのような不揮発性の溶剤が好ましい。

加熱溶解は、ポリオレフィン組成物が完全に溶解する温度で攪拌または押出機中で均一混合して溶解する方法で行う。その温度は、押出機中又は溶媒中で攪拌しながら溶解する場合は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えば140～250の範囲が好ましい。ポリオレフィン組成物の高濃度溶液から微多孔膜を製造する場合は、押出機中で溶解するのが好ましい。

【0020】

押出機中で溶解する場合は、まず押出機に上述したポリオレフィン組成物を供給し、溶融する。溶融温度は、使用するポリオレフィンの種類によって異なるが、ポリオレフィンの融点+20～100が好ましい（ここで、融点とは、JIS K 7121に基づき、DSCにより測定した値をいう。以下同じ）。例えば、ポリエチレンの場合は160～230、特に170～200であるのが好ましく、ポリプロピレンの場合は190～270、特に190～250であるのが好ましい。次に、この溶融状態のポリオレフィン組成物に対して、液状の溶剤を押出機の途中から供給する。

【0021】

ポリオレフィン組成物と溶剤との配合割合は、ポリオレフィン組成物と溶剤の合計を100重量%として、ポリオレフィン組成物が10～50重量%、好ましくは10～30重量%であり、溶剤が90～50重量%、好ましくは90～70重量%である。ポリオレフィン組成物が10重量%未満では（溶剤が90重量%を超えると）、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウェルやネックインが大きくシートの成形性、自己支持性が困難となる。一方、ポリオレフィン組成物が50重量%を超えると（溶剤が50重量%未満では）、厚み方向の収縮が大きくなり、成形加工性も低下する。なお、加熱溶解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。

【0022】

次に、このようにして溶融混練したポリオレフィン組成物の加熱溶液を直接に、あるいはさらに別の押出機を介して、ダイス等から最終製品の膜厚が5～100μmになるように押出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状のインフレーションダイスなども用いることができる。シートダイスを用

10

20

30

40

50

いた場合のダイスギャップは通常 $0.1 \sim 5 \text{ mm}$ であり、押出し成形温度は $140 \sim 250$ である。この際押し出し速度は、通常 $20 \sim 30 \text{ cm/min}$ ないし 10 m/min である。

【0023】

このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状成形物が得られる。冷却は少なくともゲル化温度以下までは 50 /min 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、それを形成する疑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 /min 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などを用いることができる。なお、ダイスから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に好ましくは $1 \sim 10$ 、より好ましくは $1 \sim 5$ の引き取り比で引取ってもよい。引き取り比が 10 以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【0024】

次に、このゲル状成形物を、延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンターフ法、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み合わ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、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよい。延伸温度はポリオレフィン組成物の融点 $+10$ 以下である。また延伸倍率は、原反の厚さによって異なるが、二軸延伸では面倍率で 9 倍以上が好ましく、より好ましくは $16 \sim 400$ 倍である。面倍率が 9 倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が 400 倍を超えると、延伸操作などで制約が生じる。

【0025】

次に、延伸された成形物を洗浄溶剤で残留する溶剤を除去して膜を得る。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの洗浄溶剤はポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶剤に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、洗浄溶剤に浸漬し抽出する方法、洗浄溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

上述のような洗浄は、延伸成形物である微多孔膜中の残留溶剤が 1重量\% 未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。

【0026】

乾燥して得られた微多孔膜は、さらに 2 段以上の熱セットを行い、ポリオレフィン微多孔膜を得る。かかる熱セット工程の時間は、特に限定されることはないが、通常は 1 秒以上 10 分以下、好ましくは 3 秒から 2 分以下で行われる。

熱セット工程は、テンターフ方式、ロール方式、圧延方式、フリー方式のいずれの方式も採用できるが、以下に示す 2 種類の熱セット工程の要件を満たさなければ、引張強度や突刺強度に優れ、透気度や熱収縮率のバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜を製造することはできない。

【0027】

(1) M D、T D 両方向を固定して、少なくとも一方向に $0.1 \sim 200\%$ 延伸下に行う熱セット工程 (C)

膜の M D、T D の両方向をテンターフ方式、ロール方式、圧延方式のいずれかにより固定して、少なくとも一方向に $0.1 \sim 200\%$ 、好ましくは $0.1 \sim 50\%$ 、さらに好ましくは $3 \sim 20\%$ の延伸を行い、熱セットを行う工程 (C) を行う必要がある。

膜の M D、T D 両方向を固定して、少なくとも一方向に $0.1 \sim 200\%$ 延伸を行うことにより、引張強度、突刺強度の高い微多孔膜を得ることができる。延伸幅が 200% を超えると破膜しやすくなるし、 0.1% 未満では引張強度、突刺強度の高い微多孔膜を得る

10

20

30

40

50

ことはできない。また、ベルトコンベア、メッシュドラム（回転ドラム）、フローティング等を利用したフリー方式で熱固定を行うと、熱収縮率は低減できるものの透気度が高くなり、極めて物性が悪くなる。

膜のMD、TDの両方向を固定した熱セット温度は、用いられる樹脂により異なるが、90～150にて行なうことが好ましい。90未満では、熱収縮率の低減効果が十分でなく、150を超えると透気度が悪化する。

なお、本工程は、2段以上あってもよいが、工程の複雑化を考慮すると1段又は2段であることが好ましい。

【0028】

(2) 少なくとも一方向に0.01～50%の縮幅下に行なう熱セット工程(D)微多孔膜の少なくとも一方向に0.01～50%、好ましくは0.01～10%の縮幅下に熱セット工程(D)を行う必要がある。

最終段の熱セット工程において、少なくとも一方向に50%以下の収縮処理を行わないといふと、熱収縮率が悪化するので、優れた物性バランスを有する微多孔膜を製造することができない。

収縮下の熱セット温度は、用いられる樹脂の種類により異なるが、60～融点の範囲であることが好ましい。

なお、工程(D)は、テンター方式、ロール方式、圧延方式の固定方式であってもよく、ベルトコンベア、フローティング、メッシュドラム（回転ドラム）、フローティング等を利用したフリー方式であってもよい。これらの中では、幅方向の物性均一化の観点からフリー方式が好ましい。

また、工程(D)は、2段以上あってもよいが、工程の複雑化を考慮すると、1段又は2段が好ましい。

【0029】

本発明においては、前述の工程(C)は、工程(D)に必ず先立って行なう必要がある。(C)工程を(D)工程よりも後に行なうと、得られたポリオレフィン微多孔膜の熱収縮率が悪化する。

なお、3段以上の熱セット工程を設ける場合には、第1段を工程(C)とし、最終段を工程(D)とすることが好ましく、工程(C)と工程(D)のいずれにも該当しない工程として、次に述べる(3)の工程を設けることができる。

【0030】

(3) MD、TDの両方向ともに0%縮幅を行う工程(E)

この工程(E)を設けることにより、大きな透気度の悪化を招くことなく熱収縮率を低下させることができる。ここで、0%縮幅とは、膜寸法を変えないようにすることを意味する(以下同じ)。工程(E)の熱セット温度は、工程(C)と同じであり、好ましくは90～150である。なお、延伸を行う場合は、固定下に行なう必要があるが、縮幅を行う場合は、工程(D)に述べたように、固定方式、フリー方式のいずれも採用できる。

なお、本工程は、第1段と最終段の工程以外の中間の工程として行なうことが好ましいが、(C)工程を(D)工程に先立って行なうのであれば、本工程は、(D)工程の後に行なってよい。

【0031】

本発明の熱セット工程の工程数は、(C)工程が1～2段、(D)工程が1～2段であり、全行程は、2～4段、特に2段又は3段で行なうのが好ましい。熱セット工程は多くなると、製造工程が煩雑化するので3段が最も好ましい。

例えば、3段で行なう場合の熱セット工程の態様としては、第1段/第2段/第3段=(C)工程/(C)工程/(D)工程、(C)工程/(D)工程/(D)工程、(C)工程/(D)工程/(E)工程、(C)工程/(E)工程、(C)工程/(E)工程/(D)工程、(E)工程/(C)工程/(D)工程を挙げることができる。

【0032】

3. ポリオレフィン微多孔膜

10

20

30

40

50

上記の方法によって得られた本発明のポリオレフィン微多孔膜は、膜厚0.1~100μm、空孔率30~95%、平均貫通孔径0.01~0.1μm、透気度が900秒/100cc以下、突刺強度が5500mN/25μm以上、引張強度が100MPa以上、引張伸度が150%以上、MD、TD両方向の105、8hrにおける熱収縮率が4%以下という優れた物性バランスを有する。より好ましくは、透気度が900秒/100cc以下、MD、TD両方向の105、8hrにおける熱収縮率が3.5%以下のポリオレフィン微多孔膜が得られる。

このようなポリオレフィン微多孔膜は、一方向の熱収縮率が低くなるので、電池セパレータとして最も適し、さらに各種フィルターに用いることも可能である。

【0033】

10

【実施例】

以下に本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

- (1) 膜厚：断面を走査型電子顕微鏡により測定した。
- (2) 透気度：JIS P 8117に準拠して測定した。
- (3) 平均貫通孔径：窒素ガス脱着法により測定した。
- (4) 空孔率：重量法により測定した。
- (5) 突刺強度：25μm厚の微多孔膜を直径1mm(0.5mmR)の針を2mm/secで突き刺し、破断したときの荷重を測定した。
- (6) 引張強度、引張伸度：幅10mmの短冊状試験片の破断強度をASTM D 822に準拠して測定した。
- (7) 热収縮率：膜を105の雰囲気下に8時間放置し、MD方向およびTD方向のそれぞれの長さの変化から求めた。

【0034】

実施例1

重量平均分子量が200万の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)20重量%及び重量平均分子量が35万の高密度ポリエチレン(HDPE)80重量%からなる組成物(Mw/Mn=16.0)100重量部に酸化防止剤0.375重量部を加えたポリオレフィン組成物(融点135)を得た。このポリオレフィン組成物30重量部を二軸押出機(58mm、L/D=42、強混練タイプ)に投入した。また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70重量部を供給し、200rpmで溶融混練して、押出機中にてポリオレフィン溶液を調製した。

続いて、この押出機の先端に設置されたTダイから190で押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、114で5×5倍に同時2軸延伸を行い、延伸膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去し、乾燥した。乾燥して得られた膜を次の3段階の熱セットを行い、ポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) テンターに膜を保持し、TD方向にのみ10%延伸し、124、3秒間熱セット。

(2) テンターに膜を保持し、124、3秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアに載せ、MD方向とTD方向に3%縮幅し、90、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表1に示す。

【0035】

実施例2

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) テンターに膜を保持し、MD方向とTD方向に3%延伸し、124、3秒間熱セット。

(2) テンターに膜を保持し、124、3秒間熱セット。

30

40

50

(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、MD方向とTD方向に3%縮幅し、90、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表1に示す。

【0036】

実施例3

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) テンターに膜を保持し、TD方向にのみ10%延伸し、124、3秒間熱セット。

(2) テンターに膜を保持し、124、3秒間熱セット。

(3) テンターに膜を保持し、MD方向とTD方向に3%縮幅し、90、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表1に示す。

【0037】

実施例4

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) ロールに膜を挟み、TD方向にのみ10%延伸し、124、3秒間熱セット。

(2) ロールに膜を挟み、124、3秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、MD方向とTD方向に3%縮幅し、100、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表1に示す。

【0038】

実施例5

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) 圧延ロールに膜を挟み、TD方向にのみ10%延伸し、124、3秒間熱セット。

(2) 圧延ロールに膜を挟み、124、3秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、MD方向に3%縮幅、TD方向に3%縮幅し、90、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表1に示す。

【0039】

実施例6

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) テンターに膜を挟み、TD方向にのみ10%延伸し、124、3秒間熱セット。

(2) 膜をベルトコンベアーに載せ、124、3秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、MD方向とTD方向に3%縮幅し、95、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表1に示す。

【0040】

実施例7

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) ロールに膜を挟み、TD方向にのみ5%延伸し、95、3秒間熱セット。

(2) 膜をテンターに挟み、TD方向にのみ5%延伸し、124、3秒間熱セット。

(3) 膜をテンターに挟み、MD方向に5%縮幅し、TD方向に3%縮幅し、95、3

50

秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 1 】

実施例 8

実施例 1 において、熱セットを次の 3 段階で行う以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) ロールに膜を挟み、TD 方向にのみ 5 % 延伸し、95 、3 秒間熱セット。

(2) 膜をテンターに挟み、TD 方向にのみ 5 % 延伸し、120 、3 秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、MD 方向と TD 方向に 5 % 縮幅し、90 、3 秒間熱セット。

10

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 2 】

実施例 9

実施例 1 において、熱セットを次の 3 段階で行う以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) テンターに膜を挟み、TD 方向にのみ 5 % 延伸し、124 、3 秒間熱セット。

(2) 膜をテンターに挟み、TD 方向にのみ 5 % 延伸し、124 、3 秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、MD 方向に 5 % 縮幅し、TD 方向に 3 % 縮幅し、90 、3 秒間熱セット。

20

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 3 】

実施例 10

実施例 1 において、熱セットを次の 3 段階で行う以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) 膜をテンターに挟み、TD 方向にのみ 5 % 延伸し、95 、3 秒間熱セット。

(2) 膜をテンターに挟み、TD 方向にのみ 5 % 延伸し、120 、3 秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、MD 方向に 5 % 縮幅し、TD 方向に 5 % 縮幅し、90 、3 秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 4 】

30

実施例 11

実施例 1 において、熱セットを次の 3 段階で行う以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) ロールに膜を挟み、TD 方向にのみ 15 % 延伸し、124 、3 秒間熱セット。

(2) 膜をテンターに挟み、TD 方向と MD 方向に 5 % 縮幅し、95 、3 秒間熱セット。

(3) 膜をテンターに挟み、90 、3 秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 5 】

実施例 12

40

実施例 1 において、熱セットを次の 3 段階で行う以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) 膜をテンターに挟み、TD 方向にのみ 20 % 延伸し、120 、3 秒間熱セット。

(2) 膜をロールに挟み、TD 方向と MD 方向に 5 % 縮幅し、90 、3 秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、90 、3 秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

実施例 13

実施例 1 において、熱セットを次の 3 段階で行う以外は、実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

50

(1) 膜をテンターに挟み、TD方向にのみ10%延伸し、124、3秒間熱セット。
 (2) 膜をテンターに挟み、TD方向とMD方向に5%縮幅し、90、3秒間熱セット。
 (3) 膜をベルトコンベアに載せ、90、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表2に示す。

【0047】

実施例14

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) 膜を圧延ロールに挟み、TD方向にのみ10%延伸し、124、3秒間熱セット 10
 (2) 膜をテンターに挟み、TD方向とMD方向に5%縮幅し、95、3秒間熱セット。
 (3) 膜をベルトコンベアに載せ、90、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表2に示す。

【0048】

実施例15

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) 膜をロールに挟み、TD方向とMD方向に10%延伸し、124、3秒間熱セット。 20
 (2) 膜をテンターに挟み、TD方向とMD方向に3%縮幅し、100、3秒間熱セット。
 (3) 膜をテンターに挟み、TD方向とMD方向に5%縮幅し、90、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表3に示す。

【0049】

実施例16

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。 30

(1) 膜をテンターに挟み、TD方向とMD方向に10%延伸し、124、3秒間熱セット。
 (2) 膜をロールに挟み、TD方向とMD方向に3%縮幅し、95、3秒間熱セット。
 (3) 膜をベルトコンベアに載せ、TD方向とMD方向に5%縮幅し、90、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表3に示す。

【0050】

実施例17

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。 40

(1) 膜をテンターに挟み、TD方向とMD方向に10%延伸し、120、3秒間熱セット。
 (2) 膜をテンターに挟み、TD方向とMD方向に3%縮幅し、95、3秒間熱セット。
 (3) 膜をベルトコンベアに載せ、TD方向とMD方向に5%縮幅し、90、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表3に示す。

【0051】

実施例18

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレ 50

フィン微多孔膜を得た。

(1) 膜を圧延ロールに挟み、TD方向とMD方向に10%延伸し、120、3秒間熱セット。

(2) 膜をテンターに挟み、TD方向とMD方向に3%縮幅し、100、3秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアに載せ、TD方向とMD方向に5%縮幅し、90、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表3に示す。

【0052】

実施例1 9

10

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) 膜をテンターに挟み、TD方向にのみ20%延伸し、124、3秒間熱セット。

(2) 膜をテンターに挟み、124、3秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアに載せ、TD方向とMD方向に4.5%縮幅し、100、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表3に示す。

【0053】

実施例2 0

20

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) 膜をテンターに挟み、TD方向にのみ20%延伸し、124、3秒間熱セット。

(2) 膜をロールに保持し、124、3秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアに載せ、TD方向とMD方向に4.5%縮幅し、100、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表3に示す。

【0054】

実施例2 1

30

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) 膜をロールに保持し、TD方向にのみ20%延伸し、124、3秒間熱セット。

(2) 膜をテンターに挟み、124、3秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアに載せ、TD方向とMD方向に4.5%縮幅し、100、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表3に示す。

【0055】

実施例2 2

40

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) 膜をテンターに挟み、TD方向にのみ20%延伸し、124、3秒間熱セット。

(2) 膜をロールに挟み、124、3秒間熱セット。

(3) 膜をテンターに挟み、TD方向とMD方向に4.5%縮幅し、100、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表4に示す。

【0056】

実施例2 3

50

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) 膜をテンターに挟み、MD方向とTD方向に4.5%延伸し、124、3秒間熱セット。

(2) 膜をテンターに挟み、124、3秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアに載せ、TD方向とMD方向に4.5%縮幅し、100、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表4に示す。

【0057】

実施例24

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) 膜をロールに保持し、TD方向にのみ50%延伸し、124、3秒間熱セット。

(2) 膜をテンターに挟み、124、3秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアに載せ、TD方向とMD方向に5%縮幅し、105、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表4に示す。

【0058】

実施例25

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) 膜をテンターに挟み、MD方向とTD方向に7%延伸し、124、3秒間熱セット。

(2) 膜を圧延ロールに挟み、124、3秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアに載せ、TD方向とMD方向に5%縮幅し、105、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表4に示す。

【0059】

比較例1

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) テンターに膜を保持し、124、3秒間熱セット。

(2) テンターに膜を保持し、124、3秒間熱セット。

(3) テンターに膜を保持し、124、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表4に示す。

【0060】

比較例2

実施例1において、熱セットを次の3段階で行う以外は、実施例1と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

(1) 膜をベルトコンベアに載せ、124、3秒間熱セット。

(2) 膜をベルトコンベアに載せ、124、3秒間熱セット。

(3) 膜をベルトコンベアに載せ、124、3秒間熱セット。

得られたポリオレフィン微多孔膜の組成、製造条件、物性評価の結果を表4に示す。

【0061】

【表1】

10

20

30

40

【 0 0 6 2 】
【 表 2 】

【0063】

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
ホリオレ フィン 組成	UHMWPE	分子量 (M _w)	2.0 × 10 ⁶					
	PE	分子量 (M _w) 含量 (wt%)	20	20	20	20	20	20
		分子量 (M _w) 含量 (wt%)	3.5 × 10 ⁵					
溶液中の PE 組成物濃度 (%)		80	80	80	80	80	80	80
延伸条件	温度 (°C)	114	114	114	114	114	114	114
	(MD × TD)	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5
熱セット温度	第一段 (°C)	95	124	95	124	120	124	124
	第二段 (°C)	120	124	124	95	90	90	95
	第三段 (°C)	90	90	90	90	90	90	90
熱セット拡幅率	第一段 MD(%)	0	0	0	0	0	0	0
	第二段 TD(%)	5	5	5	15	20	10	10
	第三段 MD(%)	0	0	0	-5	-5	-5	-5
	第一段 TD(%)	5	5	5	-5	-5	-5	-5
	第二段 MD(%)	-5	-5	-5	0	0	0	0
	第三段 TD(%)	-5	-3	-3	0	0	0	0
熱セット方式	第一段 ノーリー	テンタ-	テンタ-	ノーリー	テンタ-	テンタ-	テンタ-	テンタ-
	第二段 テンタ-	テンタ-	テンタ-	テンタ-	テンタ-	テンタ-	テンタ-	テンタ-
	第三段 ノーリー	ノーリー	ノーリー	ノーリー	ノーリー	ノーリー	ノーリー	ノーリー
ホリオレ フィン微 多孔膜の 物性	膜厚 (μm)	27	27	27	27	27	27	27
	平均孔径 (μm)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	透気度 (sec)	700	700	702	699	685	689	690
	空孔率 (%)	36	36	36	36	36	36	36
	突刺強度 (mN/25μm)	5502	5530	5530	5456	5594	5594	5685
	引張強度 MD(MPa)	136	136	136	132	132	132	136
	引張強度 TD(MPa)	119	118	120	119	117	118	119
	引張伸度 MD(%)	185	188	185	199	195	190	195
	引張伸度 TD(%)	305	295	299	305	304	304	289
	熱収縮率	3.0	2.9	2.9	3.2	3.3	3.1	3.1
	TD(%)	2.9	2.9	3.1	3.2	3.0	3.0	2.9

		実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
ホリオレ フィン 組成	UHMWPE	分子量 (Mw) 2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶					
	PE	分子量 (Mw) 3.5×10 ⁵	3.5×10 ⁵					
溶液中の PE 組成物濃度 (%)	分子量 (wt%) 20	20	20	20	20	20	20	20
	分子量 (wt%) 80	80	80	80	80	80	80	80
延伸 条件	温度 (°C) (MD×TD)	114 5×5	114 5×5	114 5×5	114 5×5	114 5×5	114 5×5	114 5×5
	第一段 (°C)	124	124	120	120	124	124	124
熱セット 温度	第二段 (°C)	100	95	95	100	100	100	100
	第三段 (°C)	90	90	90	90	100	100	100
熱セット 拡幅率	第一段 MD (%)	10	10	10	10	0	0	0
	第一段 TD (%)	10	10	10	10	20	20	20
熱セット 第二段	MD (%)	-3	-3	-3	-3	0	0	0
	TD (%)	-3	-3	-3	-3	0	0	0
第三段	MD (%)	-5	-5	-5	-5	-4.5	-4.5	-4.5
	TD (%)	-5	-5	-5	-5	-4.5	-4.5	-4.5
熱セット 方式	第一段 ロール	テンタ- テンタ-	テンタ- ロ-ル	テンタ- テンタ-	テンタ- テンタ-	テンタ- フリ-	テンタ- ロ-ル	テンタ- テンタ-
	第二段	テンタ-	ロ-ル	テンタ-	テンタ-	フリ-	フリ-	フリ-
ホリオレ フィン微 多孔 膜の 物性	第三段 膜厚 (μm)	27	27	27	27	27	27	27
	平均孔径 (μm)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	透気度 (sec)	685	690	684	693	655	655	655
	空孔率 (%)	36	36	36	36	38	38	38
ホリオレ フィン微 多孔 膜の 物性	突刺強度 (mN/25 μm)	5777	5685	5685	5685	5713	5713	5713
	MD(MPa)	136	135	135	136	135	135	135
	TD(MPa)	118	118	118	118	100	100	100
	引張強度 MD (%)	199	195	199	198	185	185	185
	引張強度 TD (%)	298	300	298	300	266	266	266
	熱収縮率 MD (%)	2.4	2.0	2.1	1.9	2.3	2.3	2.3
	熱収縮率 TD (%)	2.4	1.9	1.8	1.9	2.3	2.3	2.3

【0064】
【発明】

		実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	比較例 1	比較例 2
ポリオレ フィン 組成	UHMWPE	分子量 (M _w) 分子量 (wt%)	2.0 × 10 ⁶ 20				
	PE	分子量 (M _w) 分子量 (wt%)	3.5 × 10 ⁵ 80				
溶液中 の PE 組成物濃度 (%)		30	30	30	30	30	30
	延伸 条件	温度 倍率 (MD × TD)	114 5 × 5				
熱セッ ト 温度	第一段 (°C)	124	124	124	124	124	124
	第二段 (°C)	124	124	124	124	124	124
熱セッ ト 拡幅 率	第三段 (°C)	100	100	105	105	124	124
	第一段 MD(%)	0	4.5	0	7	0	0
	TD(%)	20	4.5	50	7	0	0
	第二段 MD(%)	0	0	0	0	0	0
	TD(%)	0	0	0	0	0	0
	第三段 MD(%)	-4.5	-4.5	-5	-5	0	0
熱セッ ト 方式	TD(%)	-4.5	-4.5	-5	-5	0	0
	第一段 ロール	テント-	ロール-	テント-	テント-	テント-	テント-
	第二段	テント-	テント-	テント-	テント-	テント-	テント-
	第三段	フリ-	フリ-	フリ-	フリ-	フリ-	フリ-
ポリオレ フィン微 多孔 膜の物 性	膜厚 (μm)	27	27	27	27	27	27
	平均孔径 (μm)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	透気度 (sec)	655	662	521	589	632	2903
	空孔率 (%)	38	38	40	40	38	30
	突刺強度 (mN/25 μm)	5712	5676	5860	6006	5594	5860
	MD(MPa)	135	134	137	134	134	153
	TD(MPa)	100	114	117	118	106	119
	引張強度 TD(%)	185	177	194	188	170	202
	引張伸度 MD(%)	266	251	240	254	280	299
	熱収縮率 TD(%)	2.3	3.4	2.4	3.5	5.9	0.8
		2.3	3.1	2.4	3.2	5.9	0.5

【0065】

【発明の効果】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、透気度のバランスに優れ、熱収縮率が低減され、電池セパレータとして適し、さらに各種フィルターに用いることも可能である。また、本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、幅広の微多孔膜を製造するのに特に適している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 K 23/00 (2006.01) B 2 9 K 23:00
B 2 9 K 105/04 (2006.01) B 2 9 K 105:04

(72)発明者 滝田 耕太郎
神奈川県横浜市磯子区岡村4-17-21
(72)発明者 河野 公一
埼玉県朝霞市三原3-29-10-404

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開平11-060789 (JP, A)
特開平10-298325 (JP, A)
特開平10-298324 (JP, A)
特開平07-188440 (JP, A)
国際公開第00/049073 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/00- 9/42
B01D 69/00
B01D 71/26
B29C 67/20
H01M 2/16