

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-513531
(P2025-513531A)

(43)公表日 令和7年4月24日(2025.4.24)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H O 1 M	50/403 (2021.01)	H O 1 M	50/403	E	4 J 1 0 0
C O 8 F	8/06 (2006.01)	C O 8 F	8/06		5 H 0 2 1
H O 1 M	50/417 (2021.01)	H O 1 M	50/417		
H O 1 M	50/489 (2021.01)	H O 1 M	50/489		
H O 1 M	50/494 (2021.01)	H O 1 M	50/494		
		審査請求 有	予備審査請求 未請求	(全28頁)	最終頁に続く

(21)出願番号	特願2024-562318(P2024-562318)	(71)出願人	512225379
(86)(22)出願日	令和4年4月25日(2022.4.25)		セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション
(85)翻訳文提出日	令和6年12月11日(2024.12.11)		アメリカ合衆国 テキサス州 7 5 0 3 9
(86)国際出願番号	PCT/CN2022/089024		,アーヴィング, ウェスト ラス コリナス ブールバード 2 2 2 , スウィート 9 0 0 エヌ
(87)国際公開番号	WO2023/206007	(74)代理人	100118902
(87)国際公開日	令和5年11月2日(2023.11.2)		弁理士 山本 修
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,B	(74)代理人	100106208
	最終頁に続く		弁理士 宮前 徹
		(74)代理人	100196508
			弁理士 松尾 淳一
		(74)代理人	100129458
			弁理士 梶田 剛
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化多孔質フィルム

(57)【要約】

機械的性質の悪化を引き起こすことなく酸素プラズマ処理に供される、多孔質ポリマーフィルムおよびファイバーが開示される。一態様では、プラズマ法は、マイクロ波放電を伴う低圧力プラズマ法とすることができる。暴露時間は、物理的性質を保持するために最小にすることができる。本開示に従って作製された多孔質ポリマーフィルムは、電解質溶液に対して試験されたときに劇的に改良したウィッキング性を示すことができ、これは、イオン伝導性の著しい増強を示している。

【選択図】 図 1

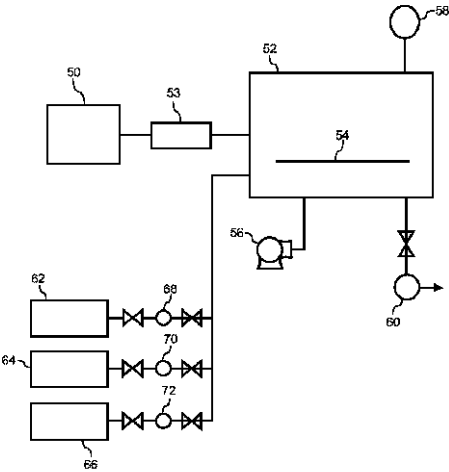


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カソードからアノードを分離するイオンセパレータであって、

多孔質ポリマーフィルムを備え、

前記多孔質ポリマーフィルムが、約 300,000 g/mol 超の数平均分子量を有する高密度ポリエチレンポリマーを含み、前記多孔質ポリマーフィルムが、第 1 の表面および第 2 の反対側の表面を有し、前記多孔質ポリマーフィルムの少なくとも前記第 1 の表面が、プラズマ酸化されて、前記高密度ポリエチレンポリマーに結合された、前記多孔質ポリマーフィルムの表面の多孔性を増強させる極性基が形成されており、

ここで、プラズマ酸化された前記極性基が、浸漬試験に供されてプロピレンカーボネートに対して試験されたとき、プラズマ酸化されていない同一の多孔質ポリマーフィルムと比べて約 50% 超、前記多孔質ポリマーフィルムのウィッキング距離を増大させるのに十分な量で存在する、

前記イオンセパレータ。

10

【請求項 2】

前記多孔質ポリマーフィルムが、水に対して測定されるとき、約 90° 未満、例えば約 80° 未満、例えば約 70° 未満の接触角を示す、請求項 1 に記載のイオンセパレータ。

【請求項 3】

プラズマ酸化された前記極性基が、浸漬試験に供されてプロピレンカーボネートに対して試験されたとき、プラズマ酸化されていない同一の多孔質ポリマーフィルムと比べて約 70% 超、例えば約 80% 超、例えば約 90% 超、例えば約 100% 超、ウィッキング距離を増大させるのに十分な量で前記多孔質ポリマーフィルム上に存在する、請求項 1 または 2 に記載のイオンセパレータ。

20

【請求項 4】

プラズマ酸化された前記極性基が、水に対して測定されるとき、プラズマ酸化されていない同一の多孔質ポリマーフィルムと比べて約 15% 超、例えば約 25% 超、例えば約 35% 超、例えば超約 45% 超、前記多孔質ポリマーフィルムの接触角を小さくするのに十分な量で前記多孔質ポリマーフィルム上に存在する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

【請求項 5】

前記多孔質ポリマーフィルムが、約 5% 超、例えば約 3% 超、例えば約 1% 超だけ前記フィルムの収縮を引き起こさずにプラズマ酸化されている、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

30

【請求項 6】

前記多孔質ポリマーフィルムが、約 10% 超、例えば約 8% 超、例えば約 5% 超で、前記フィルムの 1 方向の引張強度を低下させずに、プラズマ酸化されている、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

【請求項 7】

前記高密度ポリエチレンが、チーグラナーナッタ触媒高分子量ポリエチレンである、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

40

【請求項 8】

前記多孔質ポリマーフィルムが、約 4 ミクロン～約 25 ミクロン、例えば約 5 ミクロン～約 15 ミクロンの厚さを有し、約 20%～約 50%、例えば約 25%～約 45% の多孔度を有する、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

【請求項 9】

前記高密度ポリエチレンポリマーが、前記多孔質フィルム中に、約 60 重量%～約 99 重量%、例えば約 80 重量%～約 98 重量%の量で存在する、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

【請求項 10】

前記高密度ポリエチレンが、約 400,000 g/mol 超、例えば約 500,000

50

g/mol 超、かつ約 12,000,000 g/mol 未満の分子量を有する、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

【請求項 11】

前記高密度ポリエチレンが、約 400,000 g/mol 超、例えば約 550,000 g/mol 超、かつ約 1,200,000 g/mol 未満の分子量を有する、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

【請求項 12】

任意選択でコーティングを含みうる単層ポリマー多孔質フィルムである、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

【請求項 13】

前記単層ポリマー多孔質フィルムが、コーティングを含み、前記コーティングが、無機コーティングまたはポリマーコーティングを含む、請求項 12 に記載のイオンセパレータ。

【請求項 14】

前記多孔質ポリマーフィルムが、ポリプロピレンを含まない、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

【請求項 15】

前記多孔質ポリマーフィルムが、約 35%～約 38% の多孔度を有し、1000 mN/ミクロン超の突刺強度、および約 200 gf/g/cm² 超のピン強度を有する、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

【請求項 16】

前記多孔質ポリマーフィルムが、約 38%～約 50% の多孔度を有し、300 mN/ミクロン超の突刺強度、および約 70 gf/g/cm² 超のピン強度を有する、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

【請求項 17】

前記多孔質ポリマーフィルムが、二軸延伸されている、請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

【請求項 18】

前記多孔質ポリマーフィルムが、約 100 MPa 超、例えば約 140 MPa 超、例えば約 150 MPa 超、例えば約 160 MPa 超、例えば約 165 MPa 超、例えば約 168 MPa 超、例えば約 170 MPa 超、かつ約 250 MPa 未満の引張強度を有する、請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

【請求項 19】

前記多孔質ポリマーフィルムの前記第 2 の表面も、プラズマ酸化されて、前記高密度ポリエチレンポリマーに結合された極性基が形成されている、請求項 1 から 18 のいずれか一項に記載のイオンセパレータ。

【請求項 20】

請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載のイオンセパレータを製造する方法であって、前記多孔質フィルムの前記第 1 の表面が、約 30 秒未満、例えば約 15 秒未満、酸化プラズマに供される、前記方法。

【請求項 21】

前記多孔質フィルムの前記第 1 の表面が、マイクロ波放電を伴う酸素プラズマに供される、請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載のイオンセパレータを製造する方法。

【請求項 22】

前記多孔質フィルムの前記第 1 の表面が、約 60℃ 未満、例えば約 40℃ 未満、例えば約 35℃ 未満の温度にて、かつ約 10,000 Pa 未満、例えば約 500 Pa 未満、例えば約 100 Pa 未満の圧力において、酸素プラズマに供される、請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載のイオンセパレータを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

10

20

30

40

50

【0001】

【0001】ポリエチレンポリマーは、多数で多様な使用および用途を有する。例えば、高密度ポリエチレンは、耐摩耗性、表面滑性、耐薬品性および衝撃強度の独特の組合せを有する、有用なエンジニアリングプラスチックである。それらは、ロープおよび防弾成形物品における使用のための高強度ファイバーの製造、ならびに他の延ばされた物品、例えば電子装置用の膜の製造において用途を見出している。しかしながら、熔融状態にあるこれらの材料の流動性が、分子量が増大するにつれて低減するため、従来の技術による、例えば熔融押出による処理が、常に可能なわけではない。

【0002】

【0002】ファイバーおよび他の延ばされた構成品をポリエチレンポリマーから製造する1つの代替的な方法は、ポリマーが溶媒と組み合わされるゲル処理 (gel-processing) による。得られたゲルはファイバーまたは膜へと押出され、1方向または2方向に延伸されうる。物品が形成された後、溶媒の全てを製品から除去しうる。

【0003】

【0003】ポリエチレンポリマーからゲル加工を通じて作製されたフィルムは、多くの有益な性質を有するように形成されうる。例としては、当該フィルムは、微小孔を伴って形成されうる。ゲル処理を通じて形成される微小孔性ポリエチレンフィルムは、例としては、バッテリー、例えばリチウムイオンバッテリー中のセパレータとしての使用に特に好適である。微小孔性フィルムは、例としては、カソードからアノードを分離して活性なバッテリー部品間の短絡を阻止することができる。同時に、微小孔性フィルムは、当該材料の多孔質の性質に起因して、イオンが通ることを可能にする。微小孔性ポリエチレンフィルムのイオン透過性の性質は、材料が、バッテリー内の電気化学反応を制御するのに特に好適であるようにする。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

【0004】上記に鑑みて、リチウムイオンバッテリーフィルムの重要な特性のうちの1つは、膜と電解液との間の適合性である。この点において、本開示は、リチウムイオンバッテリー中に組み入れられうるフィルムの、ウィッキング (wicking) または浸漬適合特性を向上させる、改良した方法を対象とする。本開示はまた、電子装置、例えばリチウムイオンバッテリーの、アノードとカソードとの間に位置されるときに改良したイオン伝導性を示す、多孔質ポリマーフィルムも対象とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

【0005】一般に、本開示は、電子装置における使用に良好に適した多孔質ポリマーフィルムを対象とする。多孔質ポリマーフィルムは、アノードとカソードとの間に位置されたイオン透過性膜として使用されうる。多孔質ポリマーフィルムは、一般に、1種または複数の高密度ポリエチレンポリマーから形成され、これはまた、高い分子量も有する。本開示によれば、多孔質ポリマーフィルムの少なくとも1つの表面は、浸漬試験を通じて示されうる、フィルムのイオン伝導性を劇的に改良する酸素プラズマ処理に供される。本開示の酸素プラズマ処理は、特に、機械的性質の著しい低下を引き起こすことなくイオン伝導性を著しく改良するように構成される。

【0006】

【0006】一実施形態では、本開示は、カソードからアノードを分離するためのイオンセパレータを対象とする。イオンセパレータは、高密度ポリエチレンポリマーから作製された多孔質ポリマーフィルムを含む。ポリエチレンポリマーは、約300,000 g/mol超、例えば約400,000 g/mol超、例えば約500,000 g/mol超、かつ一般に約12,000,000 g/mol未満、例えば約6,000,000 g/mol未満、例えば約2,000,000 g/mol未満、例えば約1,200,000 g/mol未満、例えば約800,000 g/mol未満の数平均分子量を有することができ

る。多孔質ポリマーフィルムは、第1の表面および第2の反対側の表面を有する。本開示によれば、多孔質ポリマーフィルムの少なくとも第1の表面は、プラズマ酸化されて、高密度ポリエチレンポリマーに結合された極性基を形成する。極性基は、多孔質ポリマーフィルムの表面の多孔性を増強させる。プラズマ酸化極性基は、浸漬試験に供されてプロピレンカーボネートに対して試験されたときに、プラズマ酸化されていない同一の多孔質ポリマーフィルムと比べて約50%超、例えば約60%超、例えば約70%超、例えば約80%超、例えば約90%超、例えばさらには約100%超、多孔質ポリマーフィルムのウィッキング距離を増大させるのに十分な量で、フィルムの第1の表面上に存在する。

【0007】

【0007】一実施形態では、多孔質ポリマーフィルムの第1の表面と第2の表面との両方がプラズマ酸化されて、高密度ポリエチレンポリマーに結合された極性基を形成しうる。

【0008】一態様では、マイクロ波放電を伴う低圧力プラズマ法が使用される。プラズマチャンバ中の圧力は、例としては、プラズマ処理の間、約10,000Pa未満、例えば約5,000Pa未満、例えば約500Pa未満、例えば約200Pa未満、例えば約150Pa未満、例えば約100Pa未満、例えば約30Pa未満とすることができる。温度はまた、プラズマ処理の間、比較的低くてもよい。例としては、酸素プラズマ法は、約60℃未満、例えば約40℃未満、例えば約35℃未満の温度にて実施されうる。低圧力を用いて比較的短時間量の間、多孔質ポリマーフィルムを酸素プラズマへ暴露するだけで、マイクロ波プラズマ法は、フィルムの機械的性質を悪化させることなしに、イオン伝導性の著しく均一な向上をもたらすことが発見された。この点において、多孔質フィルムの第1の表面は、約60秒未満、例えば約30秒未満、例えば約20秒未満、例えば約15秒未満、例えば約10秒未満の時間量の間、酸素プラズマに供されうる。

【0008】

【0009】プラズマ法の間、多孔質ポリマーフィルムは、約5%以下、例えば約3%以下、例えば約1%以下だけ1方向に収縮しうる。加えて、多孔質ポリマーフィルムは、約10%超、例えば約8%超、例えば約5%超だけ、フィルムの1方向の引張強度を低下させずに、プラズマ酸化することができる。プラズマ酸化多孔質ポリマーフィルムは、例えば、いくつかの実施形態では、約70MPa超、例えば約100MPa超、例えば約120MPa超、例えば約155MPa超、例えば約160MPa超、例えば約162MPa超、例えば約164MPa超、例えば約166MPa超、例えば約168MPa超、例えば約170MPa超、かつ一般に約250MPa未満の引張強度を有することができる。約35%～約38%の多孔度において、多孔質ポリマーフィルムは、約1000mN/ミクロン超、例えば約1200mN/ミクロン超、例えば約1450mN/ミクロン超の突刺強度、および約175gf/g/cm²超、例えば約200gf/g/cm²超、例えば約225gf/g/cm²超、例えば約250gf/g/cm²超のピン強度(pin strength)を有することができる。約38%～約50%の多孔度において、多孔質ポリマーフィルムは、約340mN/ミクロン超の突刺強度、および約70gf/g/cm²超のピン強度を有することができる。

【0009】

【0010】多孔質ポリマーフィルムはまた、水に対して試験されるとき、比較的小さい接触角も有することができる。例としては、酸化プラズマ処理は、多孔質ポリマーフィルムの接触角を、水に対して測定されるとき、プラズマ酸化されていない同一の多孔質ポリマーフィルムと比べて約15%超、例えば約25%超、例えば約35%超、例えば約45%超、小さくすることができる。多孔質ポリマーフィルムは、例えば、水に対して測定されるとき、約90°未満、例えば約80°未満、例えば約70°未満の接触角を示すことができる。

【0010】

【0011】多孔質ポリマーフィルムは、主に、1種または複数の高密度ポリエチレンポリマーから作製されうる。1種または複数の高密度ポリエチレンポリマーは、例としては、フィルム中に、約60重量%～約99.5重量%、例えば約80重量%～約98重量%の

量で含有されうる。一実施形態では、多孔質ポリマーフィルムは、単一の高密度ポリエチレンポリマーから作製され、ポリプロピレンポリマーを一切含有しない。ポリエチレンポリマーは、チーグラナッタ触媒高分子量ポリエチレンポリマーとすることができる。多孔質ポリマーフィルムはまた、任意選択でコーティングを含みうる単層多孔質ポリマーフィルムとすることもできる。フィルムに適用されうるコーティングには、無機コーティングおよび／またはポリマーコーティングが挙げられる。多孔質ポリマーフィルムは、二軸延伸されうる。

【0011】

【0012】本開示は、以下の図面への参照を伴って、より良好に理解されうる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本開示に従って多孔質ポリマーフィルムを処理するのに用いられうる酸素プラズマ法の一実施形態である。

【図2】電子装置、例えば本開示に従って作製された多孔質膜またはフィルムを組み入れたバッテリーの断面図である。

【0013】

【0013】本明細書中のおよび本図面中の参照文字の繰り返しの使用は、本発明の同一または類似の特徴または要素を表すことが意図される。

【0014】

定義

【0014】ポリマーまたはポリマー組成物のメルトフローレートは、ISO Test 1133に準拠して、190℃にて21.6 kgの負荷において測定される。

【0015】

【0015】ポリマーの密度は、ISO Test 1183に準拠して、g/cm³の単位において測定される。

【0016】平均粒径（d₅₀）は、レーザー回析／光散乱、例えば好適なHORIBA光散乱装置を用いて測定される。

【0016】

【0017】ポリマーの平均分子量は、マーゴリーズ（Margolies'）式を用いて決定される。

【0018】引張弾性率、降伏点引張応力、降伏点引張ひずみ、50%破断点引張応力、破断点引張応力および破断点引張公称ひずみは、全て、ISO Test 527-2/1Bに準拠して測定される。

【0017】

【0019】サンプルの溶融吸熱ピークの半値幅は、示差走査熱量計（DSC）で測定される。電子天秤が、サンプル8.4 gを測定するのに用いられる。サンプルは、アルミニウムサンプルパン中に配置される。アルミニウムカバーがパンに取り付けられ、これが示差走査熱量計中に設置される。サンプルおよび参照サンプルが、20 mL／分の流量において窒素パージが実施される間に、40℃にて1分間保持され、次いで10℃／分の加熱速度において40℃から180℃へ加熱され、180℃にて5分間保持され、次いで10℃／分の冷却速度において40℃に冷却される。ベースラインが、プロセスの間に得られた溶融曲線において60℃から150℃に引かれ、溶融吸熱ピークの半値幅が、分析ソフトウェア、例えば「Pyris Software（version 7）」を用いて誘導される。当該試験は、TA Instrumentsから入手可能なDSC Q2000熱量計を用いて行われうる。

【0018】

【0020】123℃における等温結晶化の間の半結晶化時間は、示差走査熱量（DSC）測定におけるピーク面積の半分に相当する、123℃における等温結晶化測定の間に測定される熱の量を必要とする時間から決定されうる。該試験は、TA Instrumentsから入手可能なDSC Q2000熱量計を用いて行われうる。

10

20

30

40

50

【0019】

【0021】接触角の測定は、K r u s s D S A 100 機器上で実施される。膜サンプル（10×40mm）は、両面接着テープを用いて顕微鏡スライドに付着される。静電気帯電は、調製したサンプルをU-電極静電気放電器を通して数回動かすことによって消散される。サンプルは測定装置内に載置され、試験流体（水またはエチレングリコール）の小滴3.5μlが膜上に置かれる。接触角は、小滴の載置後、ソフトウェアに7秒間通して（1秒当たり1回の測定）決定される。これらの7つのデータ点が平均されて、測定の点における接触角をもたらす。各サンプルは6つの異なるスポットにおいて、またはそれぞれの側の上の位置において測定され、全ての結果が報告値へと平均される。

【0020】

【0022】以下の手順に従って、浸漬試験を用いて、本開示に従って作製した膜のウィッキング特性を決定することができる。

【0023】浸漬試験のために、以下の寸法を有するガラス容器が使用される：20×10cmの（金属プレートで被覆された）上部領域／19×8cmの下部領域（底部）／高さ：10cm）。2枚のフィルター紙が、ガラス容器の内部においてテープで留められる。プロピレンカーボネート300mlが、その後、容器中に充填される（流体高さ：2cm）。容器は金属プレートで覆われ、プロピレンカーボネートに気体スペースを20分間充填させた。

【0021】

【0024】膜は、はさみで、切片へと切断される（長さ：70mm、幅：7mm）。これは、素手で膜に触れることを避けるためにニトリル手袋で行われる。切片は、磁石の助けを借りて、アノード化した金属プレート（140mm×70mm、フレーム幅：10mm、傾斜：80°）上に載せられる。膜のMD方向は上方（＝浸漬の方向）を示すようにする。

【0022】

【0025】固定した膜を有する金属フレームは、次いで、脱イオン化装置を通して40回動かされて、静電気帯電を除去する。その後、フレームが、プロピレンカーボネートを充填した容器中に室温にて載置されると、所望の時間の間、膜がプロピレンカーボネートで浸漬される。浸漬が行われている間、容器は金属プレートで閉じられる。膜の異なる浸漬距離が30分ごとに測定され、これは、写真を撮影して好適なコンピュータプログラムでその距離を測定することによる。

【0023】

【0026】試験した膜の浸漬距離を比較して、それらのバッテリー電解質親和性における結論を描く。

【0027】Gurley透過性は、Gurley Testに準拠して、Gurley透過性試験機、例えば、熊谷理機工業株式会社から市販されているGurley Densometer、Model KRK 2060cを用いて測定することができる。この試験は、ISO Test 5636に準拠して行われる。Gurley Testは、特定の圧力下で特定の領域を通る空気の特定量に必要なとされる時間の関数としての空気透過性を測定する。単位は、秒／100mlで報告する。

【0024】

【0028】多孔度（%）は、以下の手順に従って測定される。この手順の間、以下のASTM Standardsが参照物として使用される：D622 Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics¹；およびD729 Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement¹。以下の器具を使用する：Calibrated Analytical Balance（0.0001グラム）；Lorentzen & Wettre Micrometer, code 251（0.1μm）；およびDeli 2056アート

ナイフ。

【0025】

手順：

1. 1. サンプルおよびサンプル調製

試料アートナイフを用いて、各サンプル材料を、最小3つの60mm±0.5×60mm±0.5の試料へと切断する。

【0026】

1. 2. 器具および測定

3. 2. 1 L & W micrometerを用いて、それぞれ60mm×60mmの試料において、厚さを5回読み取る（5回の読み取りの平均）。この値を、この試料の厚さとして記録する。

【0027】

3. 2. 2 はかりの上で直接、試料を検量する。この値を、この試料の重量として記録する。

3. 2. 3 同じサンプルの3つの試料を一緒に載置し、ステップ3. 2. 1とステップ3. 2. 2とを繰り返して、[バルク] 厚さおよび[バルク] 重量を得る。

3つの重要な数字に対する密度を以下の通り算出する：

$$a. D \text{ フィルム} = \text{密度 (フィルム)} = \frac{\text{試料の重量}}{T H K * \text{正方形}}$$

D フィルム = 試料の密度 (mg/mm³)

W t = 試料の重量 (mg)

T H K = 試料の厚さ (mm)

正方形 = 試料の面積 (mm²)

$$b. D \text{ ポリマー} = \text{密度 (ポリマー)} 0.95 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

D ポリマー：孔のない、原材料の密度

$$c. \text{多孔度} = (1 - D \text{ フィルム} / D \text{ ポリマー}) * 100\%$$

[0029] 本明細書で使用されるとき、突刺強度は、ASTM Test D3763に準拠して測定され、異物粒子が穴または欠陥を引き起こすことからもちこたえる膜の能力を測定する。試験は、試験装置、例えばInstron CEAST 9340装置において行われる。落下高さは0.03～1.10mである。衝撃速度は0.77～4.65m/秒である。最大落下質量は37.5kgであり、最大潜在エネルギーは405Jである。突刺強度は、1.67mm/秒において、遅い速度の突刺モードにおいて測定される。突刺強度は、mN/ミクロンの単位において得られる膜の厚さで割ることにより正規化される。

【0028】

[0030] 膜の熱収縮は、膜の切片[7.62cm(3インチ)×7.62cm(3インチ)]をオープン中に105℃にて1時間入れることによって決定される。収縮は、熱処理の前後、MD方向およびTD方向のサイズを測定することによって算出される。

【発明を実施するための形態】

【0029】

[0031] 本検討が、例示の実施形態のみの記載であり、かつ本開示のより広い態様を限定することが意図されないことが、当業者によって理解されることになる。

[0032] 一般に、本開示は、フィルムの少なくとも1つの表面上で酸素プラズマ処理に供された、高密度ポリエチレンポリマーから作製された多孔質ポリマーフィルムを対象とする。多孔質ポリマーフィルムは、電子装置、例えばリチウムイオンバッテリー中のイオンセパレータとしての使用に特に良好に適する。これらのバッテリーセルは、電解質溶液で満たされる。電解質溶液は、典型的には、アルキレンカーボネート、例えばプロピレンカーボネートを、リチウム化合物、例えばリチウムヘキサフルオロホスフェートとの組合せで含有する。リチウム化合物は、電解質溶液に溶解される。高密度ポリエチレンポリマーから作製された多孔質ポリマーフィルムが優れた機械的性質および多孔質の性質を有し

10

20

30

40

50

ているものの、該フィルムは、極性電解質のために高い親和性を有していない。この不適合性は、ポリエチレンポリマーから作製された多孔質ポリマーフィルムを極性電解質で浸漬する必要がある、時間浪費性のバッテリー製造法に繋がる。多孔質ポリマーフィルムと電解質との間の不完全な電解質充填および不良な適合性が、バッテリーの低下した性能、短縮した寿命、高い内部抵抗、および低下したエネルギー密度へと至らせるおそれがある。この点において、本開示の多孔質ポリマーフィルムは、フィルムの表面の極性電解質への親和性を大きく増強させる少なくとも1つの側において、酸素プラズマ処理に供される。

【0030】

[0033]過去において、当業者は、ポリマー膜の表面を、プラズマ法を通じて親水性を高めるように改質することを提案してきた。韓国特許第100349606号（これは、参照により本明細書に組み込まれる）に記述されている通り、膜を表面処理するのにプラズマを使用することにおいて課題が経験されてきた。例としては、KR '606は、プラズマそれ自体の独特の特性に起因して、均一性を制御することが難しいと記述している。また、プラズマは、種々の望ましくない副反応を伴っている。加えて、プラズマ処理は、膜を物理的に損傷したと見出されてきた。KR '606に記述されているように、結果として、機械的性質が低下して、高レベルの物理的性質を有するセパレータを製造することを難しくする。

【0031】

[0034]しかしながら、本開示は、多孔質ポリマーフィルムの、電解質溶液との適合性を大きく改良してイオン伝導性を高めるだけでなく、フィルムの機械的性質に悪影響を及ぼすことなしにそのようにする、酸素プラズマ処理を対象とする。

【0032】

[0035]例えば、一態様では、本開示のプラズマ法は、マイクロ波放電を用いて行われる。加えて、該方法は、多孔質ポリマーフィルムの物理的性質を保つように、きわめて低い圧力および極端に短い接触時間において実施されうる。

【0033】

[0036]本開示に従って用いられうるプラズマ法の一実施形態が、図1に示される。図1を参照すると、プラズマ法は、共振空洞53を介して真空チャンバ52と連絡しているマイクロ波供給装置50を含む。共振空洞53は、インピーダンス整合系を含みうる、またはそれと関連しうる。基板ホルダー54は、真空チャンバ52内に収容されている。真空チャンバ52はまた、圧力監視装置58と関連している。

【0034】

[0037]チャンバ52を真空状態にするために、チャンバ52は、ポンプ56と連絡して載置されうる。真空チャンバ52はまた、排気装置60と連絡している。

[0038]図1に示されるように、真空チャンバ52はまた、1種または複数の気体供給装置と流体連絡して載置されうる。図1に図示されている実施形態では、3つの異なる気体供給装置が、62、64および66で示されている。それぞれの気体供給装置62、64および66は、対応する質量流速制御装置68、70および72と関連して載置されている。気体供給装置62、64および66は、単独でまたは他の気体との組み合わせで、酸素を真空チャンバ52に供給するためのものである。

【0035】

[0039]上記のように、一実施形態では、マイクロ波プラズマ反応器を用いて、酸素プラズマを多孔質ポリマーフィルムへ送達する。他のプラズマ反応器が、本開示に従って使用されてもよいが、一実施形態では、マイクロ波放電を伴う低圧力プラズマ系が好ましい。過去においては、例としては、RF発生装置を収容する、誘導結合プラズマ系が典型的に使用された。しかしながら、2つの反応器は、製造される条件および適用される方法を含む多くの異なる点において異なっている。マイクロ波反応器を用いるとき、例としては、多孔質ポリマーフィルムサンプルは、活性プラズマゾーンの外に載置され、その一方で、誘導結合プラズマ反応器中では、サンプルは顕著な量のイオン衝撃に供されうる。その

ため、サンプルに到達する荷電粒子の束は、2つの方法間で非常に大きく異なりうる。加えて、誘導結合プラズマ反応器は、プラズマ反応器中で用いられるときよりもはるかに速く基板を加熱させることができると考えられている。

【0036】

【0040】酸素プラズマ処理の間、多孔質ポリマーフィルムサンプルは、真空チャンバ52中へと載置され、該チャンバはポンプ56を用いて真空状態にされる。次いで、プラズマは、真空チャンバ52に供給され、酸素を含有する1種または複数の気体と関連してマイクロ波供給装置50によって生成される。酸素の源は、特定の用途に応じて変動しうる。一実施形態では、純粋な酸素気体が真空チャンバ52へ供給される。しかしながら、代替的な実施形態では、酸素は、他の気体、例えば不活性ガスと組み合わせうる。例としては、酸素は窒素と組み合わせらる。一実施形態では、空気がプラズマチャンバ52へ供給される。酸素の他の源には、過酸化水素、水（蒸気）、亜酸化窒素、オゾンなどが挙げられる。一実施形態では、プラズマチャンバ52へ供給される気体は、約20体積%超の酸素、例えば約30体積%超の酸素、例えば約50体積%超の酸素を含有する。

10

【0037】

【0041】酸素プラズマ処理の間、イオン化された気体が形成され、これは、多種の異なる正のイオンおよび負のイオンならびに任意選択でフリーラジカル、フォトンおよび中性種を含有する。イオン化された気体は、多孔質ポリマーフィルムの表面上で反応を開始し、これは、最終的に表面の化学的性質を改質する。例としては、ポリエチレンポリマーは、酸素の存在下で酸化されうる。プラズマ酸化表面は、例としては、多孔質ポリマーフィルムの表面の多孔性を増強させる種々の異なる極性基を含有することができる。

20

【0038】

【0042】プラズマ法の間、プラズマチャンバ52内の状態は変動しうる。一実施形態では、酸素プラズマ法は、低圧力において実施される。例としては、チャンバ内の圧力は、1気圧未満に維持されうる。例としては、チャンバ内の圧力は、約10,000pa未満、例えば約5,000pa未満、例えば約1,000pa未満、例えば約500pa未満、例えば約300pa未満、例えば約200pa未満とすることができる。一実施形態では、該方法は、きわめて低い圧力、例えば約150pa未満、例えば約130pa未満、例えば約100pa未満、例えば約80pa未満、例えば約50pa未満、例えば約30pa未満において実施される。該方法の間の温度は、一般に、約60℃未満、例えば約50℃未満、例えば約40℃未満、例えば約30℃未満、例えば約28℃未満、例えば約25℃未満、かつ一般に約15℃超、例えば約20℃超とすることができる。

30

【0039】

【0043】本開示によれば、多孔質ポリマーフィルムと酸素プラズマとの間の接触時間は、一実施形態では、比較的短くてもよい。例えば、一実施形態では、多孔質ポリマーフィルムの各側は、約30秒未満、例えば約25秒未満、例えば約20秒未満、例えば約15秒未満、例えば約12秒未満、例えば約10秒未満、例えば約8秒未満、例えば約6秒未満の時間の間、プラズマに暴露されうる。接触時間は、一般に、約1秒超、例えば約2秒超、例えば約3秒超である。きわめて短い接触時間が、特にマイクロ波が発生したプラズマを低圧力において用いるとき、フィルムの物理的性質に悪影響を及ぼすことなく、必要なイオン伝導性を付与することが発見された。

40

【0040】

【0044】本開示に従って作製された多孔質ポリマーフィルムは、優れたイオン伝導性特性を、優れた物理的性質との組合せにおいて保有する。イオン伝導性特性は、例としては、電解質流体をウィックするフィルムの能力を決定する浸漬試験において、フィルムの電解質溶液への親和性を試験することによって実証されうる。例えば、プロピレンカーボネート中で浸漬試験に供されたとき、本開示の酸素プラズマ処理は、プラズマ酸化されていない同一の多孔質ポリマーフィルムと比べて約50%超で、例えば約60%超で、例えば約70%超で、例えば約80%超で、例えば約90%超で、例えば約100%超でウィッキング距離を増大させることができる。膜の浸漬距離は、膜の多孔性および孔のサイズ等

50

の多くの要因に応じて変動しうる。

【0041】

【0045】多孔質ポリマーフィルムはまた、増大された濡れ性も有することができる。例えば、本開示のプラズマ酸化フィルムは、水に対して測定されるとき、プラズマ酸化されていない同一の多孔質ポリマーフィルムと比べて約15%超の量で、例えば約25%超の量で、例えば約35%超の量で、例えば約45%超の量で、フィルムの接触角を小さくすることができる。酸素プラズマ法に供された多孔質ポリマーフィルムは、例としては、水に対して測定されるとき、約90°未満、例えば約80°未満、例えば約70°未満、かつ一般に約20°超の接触角を示すことができる。

【0042】

【0046】一態様では、上記性質は、プラズマ酸化多孔質ポリマーフィルムの機械的性質を実質的に悪化させることなしに得られる。例としては、酸素プラズマ法は、約10%以下、例えば約8%以下、例えば約5%以下だけ、フィルムの引張強度を1方向に低下させることができる。加えて、該方法は、フィルムの収縮を阻止するように制御することができる。例えば、多孔質ポリマーフィルムは、約5%超、例えば約3%超、例えば約1%超だけフィルムの1方向の収縮を起こさずに、プラズマ酸化することができる。

【0043】

【0047】本開示により作製された多孔質膜またはフィルムは、一般に、約5ミクロン超、例えば約6ミクロン超、例えば約7ミクロン超、例えば約8ミクロン超、例えば約9ミクロン超、例えば約10ミクロン超、例えば約11ミクロン超の厚さを有することができる。膜またはフィルムの厚さは、一般に、約20ミクロン未満、例えば約16ミクロン未満、例えば約14ミクロン未満、例えば約12ミクロン未満、例えば約10ミクロン未満、例えば約8ミクロン未満である。

【0044】

【0048】本開示に従って作製された膜またはフィルムは、優れた物理的性質を有することができる。例えば、約35%～約38%の多孔度を有する膜またはフィルムは、約1,000mN/ミクロン超、例えば約1,200mN/ミクロン超、例えば約1,400mN/ミクロン超、例えば約1,475mN/ミクロン超、例えば1,500mN/ミクロン超、例えば約1,525mN/ミクロン超、例えば約1,550mN/ミクロン超、例えば約1,575mN/ミクロン超、例えば約1,600mN/ミクロン超、例えば約1,625mN/ミクロン超、例えば約1,650mN/ミクロン超、かつ一般に約3,000mN/ミクロン未満の突刺強度を有することができる。ピン強度は、約200gf/g/cm²超、例えば約250gf/g/cm²超、例えば約252gf/g/cm²超、例えば約254gf/g/cm²超、例えば約256gf/g/cm²超、例えば約258gf/g/cm²超、例えば約260gf/g/cm²超、例えば約262gf/g/cm²超、かつ一般に約300gf/g/cm²未満とすることができる。

【0045】

【0049】約45%～約50%の膜またはフィルムの多孔度において、膜またはフィルムは、約300mN/ミクロン超、例えば約340mN/ミクロン超、例えば約350mN/ミクロン超、例えば約360mN/ミクロン超、例えば約370mN/ミクロン超、例えば約380mN/ミクロン超、例えば約390mN/ミクロン超、例えば約400mN/ミクロン超、かつ一般に約600mN/ミクロン未満の突刺強度を有することができる、かつ約60gf/g/cm²超、例えば約65gf/g/cm²超、例えば約72gf/g/cm²超、例えば約74gf/g/cm²超、例えば約76gf/g/cm²超、例えば約78gf/g/cm²超、例えば約80gf/g/cm²超、例えば約82gf/g/cm²超、かつ一般に約150gf/g/cm²未満のピン強度を有することができる。

【0046】

【0050】本開示に従って作製された膜またはフィルムはまた、機械方向または機械横断方向のいずれかにおいて、優れた引張強度の性質も有することができる。例としては、い

10

20

30

40

50

ずれかの方向において、膜またはフィルムは、約 100 MPa 超、例えば約 125 MPa 超、例えば約 140 MPa 超、例えば約 150 MPa 超、例えば約 160 MPa 超、例えば約 162 MPa 超、例えば約 164 MPa 超、例えば約 166 MPa 超、例えば約 168 MPa 超、例えば約 170 MPa 超、かつ一般に約 250 MPa 未満の引張強度を有することができる。

【0047】

【0051】本開示に従って作製されたポリマー膜またはフィルムは、約 105 秒 / 100 ml 超、例えば約 150 秒 / 100 ml 超、例えば約 200 秒 / 100 ml 超、例えば約 225 秒 / 100 ml 超、例えば約 250 秒 / 100 ml 超、例えば約 275 秒 / 100 ml 超、例えば約 300 秒 / 100 ml 超、例えば約 325 秒 / 100 ml 超、例えば約 350 秒 / 100 ml 超、例えば約 375 秒 / 100 ml 超、例えば約 400 秒 / 100 ml 超、例えば約 425 秒 / 100 ml 超、例えば約 450 秒 / 100 ml 超、例えば約 475 秒 / 100 ml 超、例えば約 500 秒 / 100 ml 超、例えば約 525 秒 / 100 ml 超、例えば約 550 秒 / 100 ml 超、例えば約 575 秒 / 100 ml 超、例えば約 600 秒 / 100 ml 超、かつ一般に約 1,000 秒 / 100 ml 未満の Gurley 透過度を有することができる。

10

【0048】

【0052】上記の通り、本開示に従って作製された多孔質ポリマーフィルムは、1 種または複数の高密度ポリエチレンポリマーから形成される。高密度ポリエチレンは、約 0.93 g / cm³ 以上、例えば約 0.94 g / cm³ 以上、例えば約 0.95 g / cm³ 以上の密度を有し、かつ一般に約 1 g / cm³ 未満、例えば約 0.96 g / cm³ 未満の密度を有する。

20

【0049】

【0053】高密度ポリエチレンポリマーは、90%を上回るエチレン由来の単位、例えば 95%超のエチレン由来の単位、または100%エチレン由来の単位から作製されうる。ポリエチレンは、ホモポリマー、または他のモノマー単位を有するターポリマーを含むコポリマーとすることができる。

【0050】

【0054】高密度ポリエチレンは、高分子量ポリエチレン、非常に高い分子量のポリエチレンおよび／または超高分子量ポリエチレンとすることができる。「高分子量ポリエチレン」は、少なくとも約 3×10^5 g / mol の平均分子量を有するポリエチレン組成物を指し、かつ本明細書で使用される場合、非常に高い分子量のポリエチレンおよび超高分子量ポリエチレンを含むことが意図される。本明細書の目的では、本明細書中で参照される分子量は、マーゴリーズ式に従って決定される（「マーゴリーズ分子量」）。

30

【0051】

【0055】「非常に高い分子量のポリエチレン」は、約 3×10^6 g / mol 未満で約 1×10^6 g / mol 超の重量平均分子量を有するポリエチレン組成物を指す。いくつかの実施形態では、非常に高い分子量のポリエチレン組成物の分子量は、約 2×10^6 g / mol から約 3×10^6 g / mol 未満の間である。

【0052】

40

【0056】「超高分子量ポリエチレン」は、少なくとも約 3×10^6 g / mol の平均分子量を有するポリエチレン組成物を指す。いくつかの実施形態では、超高分子量ポリエチレン組成物の分子量は、約 3×10^6 g / mol から約 30×10^6 g / mol の間、または約 3×10^6 g / mol から約 20×10^6 g / mol の間、または約 3×10^6 g / mol から約 10×10^6 g / mol の間、または約 3×10^6 g / mol から約 6×10^6 g / mol の間である。

【0053】

【0057】一態様では、高密度ポリエチレンは、エチレンのホモポリマーである。別の実施形態では、高密度ポリエチレンは、コポリマーであってもよい。例としては、高密度ポリエチレンは、エチレンと、3～16個の炭素原子、例えば3～10個の炭素原子、例え

50

ば3～8個の炭素原子を含有する別のオレフィンとのコポリマーであってもよい。これらの他のオレフィンには、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘブテン、1-オクテン、4-メチルペンター1-エン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセンなどが挙げられるがこれらに限定されない。本明細書でまた利用可能なのは、ポリエンコモノマー、例えば1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、4-ビニルシクロヘキサ-1-エン、1,5-シクロオクタジエン、5-ビニリデン-2-ノルボルネンおよび5-ビニル-2-ノルボルネンである。しかしながら、存在する場合、コポリマー中の非エチレンモノマーの量は、約10mol%未満、例えば約5mol%未満、例えば約2.5mol%未満、例えば約1mol%未満であってもよく、そのmol%はポリマー中のモノマーの総モルに対する。

10

【0054】

【0058】一実施形態では、高密度ポリエチレンは、単峰性の分子量分布を有しうる。あるいは、高密度ポリエチレンは、二峰性の分子量分布を呈しうる。例としては、二峰性の分布は、一般に、サイズ排除クロマトグラフィーまたはゲル浸透クロマトグラフィーの曲線上で、明瞭なより高い分子量と明瞭なより低い分子量と（例えば2つの明瞭なピーク）を有するポリマーを指す。別の実施形態では、高密度ポリエチレンは、ポリエチレンが多峰性（例えば三峰性、四峰性など）の分布を呈するような2個超の分子量分布ピークを呈しうる。あるいは、高密度ポリエチレンは、より高い分子量の成分とより低い分子量の成分とのブレンドからなることにより、サイズ排除クロマトグラフィーまたはゲル浸透クロマトグラフィーの曲線が、少なくとも2つの明瞭なピークを呈さず、代わりに個々の成分のピークよりも広い1つの明瞭なピークを呈する、広い分子量分布を呈してもよい。

20

【0055】

【0059】当技術分野で公知の任意の方法を利用して、ポリエチレンを合成することができる。ポリエチレン粉末は、典型的には、不均一触媒および共触媒としてオルガノアルミニウムまたはマグネシウム化合物を用いて、エチレンモノマーの、または任意選択で1種または複数の他の1-オレフィンコモノマーとの触媒重合で、最終ポリマー中の1-オレフィン含有量がエチレン含有量の10%以下となるように、製造される。エチレンは、通常、気相またはスラリー相において、比較的低い温度および圧力にて重合される。重合反応は、50℃から100℃の間の温度、および0.02～2MPaの範囲内の圧力にて実施しうる。

30

【0056】

【0060】ポリエチレンの分子量は、水素を添加することによって調整することができる。温度ならびに／または共触媒のタイプおよび濃度の変更も、分子量を微調整するのに使用してもよい。加えて、反応は、ファウリングおよび製品汚染を回避するために、帯電防止剤の存在下で行ってもよい。

【0057】

【0061】好適な触媒系には、チーグラナーナッタ型触媒が挙げられるがこれらに限定されない。典型的には、チーグラナーナッタ型触媒は、周期表の4族から8族の遷移金属化合物、および周期表の1族から3族の金属のアルキルまたは水素化物誘導体の組合せに由来する。使用される遷移金属誘導体は、通常、金属ハロゲン化物もしくはエステル、またはこれらの組合せを含む。例示的なチーグラナーナッタ触媒には、オルガノアルミニウムまたはマグネシウム化合物、限定されないが例えばアルキルアルミニウムまたはマグネシウムと、チタン、バナジウムまたはクロムのハロゲン化物またはエステルとの反応生成物に基づく触媒がある。不均一触媒は、担持されていないこともあり、多孔質微粒子物質、例えばシリカまたは塩化マグネシウム上に担持されていることもある。このような担体は、触媒の合成中に添加することができ、または触媒合成自体の化学反応生成物として得てもよい。

40

【0058】

【0062】一実施形態では、好適な触媒系は、不活性有機溶媒中、-40℃～100℃、好ましくは-20℃～50℃の範囲内の温度にて、チタン(IV)化合物とトリアルキルアルミニウム化合物との反応によって得られうる。出発材料の濃度は、チタン(IV)化

50

合物については $0.1 \sim 9 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ mol/L}$ の範囲内であり、トリアルキルアルミニウム化合物については $0.01 \sim 1 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.2 \text{ mol/L}$ の範囲内である。チタン成分は、 $0.1 \text{ 分} \sim 60 \text{ 分}$ 、好ましくは $1 \text{ 分} \sim 30 \text{ 分}$ にわたってアルミニウム化合物に付加され、最終混合物中のチタンとアルミニウムとのモル比は、 $1 : 0.01 \sim 1 : 4$ の範囲内にある。

【0059】

【0063】別の実施形態では、好適な触媒系は、チタン（IV）化合物の、トリアルキルアルミニウム化合物との、不活性有機溶媒中の、 $-40^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲内の温度における1ステップまたは2ステップの反応によって得られる。第1のステップでは、チタン（IV）化合物が、トリアルキルアルミニウム化合物と、チタンのアルミナに対するモル比 $1 : 0.1 \sim 1 : 0.8$ の範囲内を用いて、 $-40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲内の温度にて反応される。出発材料の濃度は、チタン（IV）化合物については $0.1 \sim 9.1 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $5 \sim 9.1 \text{ mol/L}$ の範囲内にあり、トリアルキルアルミニウム化合物については $0.05 \sim 1 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.9 \text{ mol/L}$ の範囲内にある。チタン成分は、アルミニウム化合物に、 $0.1 \text{ 分} \sim 800 \text{ 分}$ 、好ましくは $30 \text{ 分} \sim 600 \text{ 分}$ にわたって付加される。第2のステップでは、適用される場合、第1のステップにおいて得られた反応生成物が、トリアルキルアルミニウム化合物と、チタンのアルミニウムに対するモル比 $1 : 0.01 \sim 1 : 5$ の範囲内を用いて、 $-10^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲内の温度にて処理される。

【0060】

【0064】さらに別の実施形態では、好適な触媒系は、第1の反応段階において、マグネシウムアルコレート、塩化チタンと、不活性炭化水素中、 $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の温度にて反応させる手順によって得られる。第2の反応段階において、形成された反応混合物は、 $110^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の温度にて約 $10 \sim 100$ 時間、熱処理に供すると、塩化アルキルがもはや放出しなくなるまで塩化アルキルの放出を伴い、次いで固体は、炭化水素で数回洗浄することによって可溶性反応生成物から遊離される。

【0061】

【0065】さらなる実施形態では、シリカ担持触媒、例えば市販の触媒系 Sylopol 5917 がまた使用されうる。

【0066】このような触媒系を使用して、重合は、通常、サスペンション中で、連続またはバッチの1つのまたは複数のステップにおいて、低い圧力および温度にて実施される。重合温度は、典型的には、 $30^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲内、好ましくは $50^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲内にあり、エチレンの分圧は、典型的には、 10 MPa 未満、好ましくは 0.05 MPa および 5 MPa である。例えばイソプレニルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムであるがそれらに限定されないようなトリアルキルアルミニウムは、Al : Ti（共触媒対触媒）の比が $0.01 \sim 100 : 1$ の範囲内、より好ましくは $0.03 \sim 50 : 1$ の範囲内にあるように、共触媒として使用される。溶媒は、チーグラ型重合のために典型的に使用される不活性有機溶媒である。例は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキセン、オクタン、ノナン、デカン、それらの異性体およびそれらの混合物である。ポリマーの分子量は、水素を供給することを通して制御される。水素分圧のエチレン分圧に対する比は、 $0 \sim 50$ の範囲内、好ましくは $0 \sim 10$ の範囲内にある。ポリマーは、分離されて、流動床乾燥器中、窒素下で乾燥される。溶媒は、高沸点溶媒を使用する場合に、水蒸気蒸留を通じて除去されうる。長鎖脂肪酸の塩が、安定剤として付加されてもよい。典型的な例は、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムおよびステアリン酸亜鉛である。

【0062】

【0067】任意選択で、他の触媒、例えばフィリップス触媒、メタロセンおよびポストメタロセンが利用されうる。一般に、共触媒、例えばアルモキサンまたはアルキルアルミニウムまたはアルキルマグネシウムの各化合物もまた利用される。他の好適な触媒系には、

フェノレートエーテル配位子の4族金属錯体が挙げられる。

【0063】

【0068】本開示における使用のために特に良好に適したポリエチレンポリマーは、示差走査熱量計で測定したときに、約6℃超、例えば約6.2℃超、例えば約6.4℃超、例えば約6.5℃超、例えば約6.8℃超の溶融吸熱ピークの半値幅を有し、かつ一般に約9℃未満の、溶融吸熱ピークの半値幅を有する。ポリエチレンポリマーはまた、123℃における等温結晶化の間に、約2分超、例えば約2.5分超、例えば約3.0分超、例えば約3.5分超、例えば約4.0分超、例えば約4.5分超の半結晶化時間も有することができる、かつ一般に約12分未満の半結晶化時間も有することができる。

【0064】

【0069】本開示によれば、高密度ポリエチレンポリマーは粒子へと形成され、可塑剤と組み合わせられる。一実施形態では、ポリエチレン粒子は、DIN 53466に準拠して測定して、比較的低いバルク密度を有するポリエチレンポリマーから作製される。例としては、一実施形態では、バルク密度は、一般に約0.4 g/cm³未満、例えば約0.35 g/cm³未満、例えば約0.33 g/cm³未満、例えば約0.3 g/cm³未満、例えば約0.28 g/cm³未満、例えば約0.26 g/cm³未満である。バルク密度は、一般に、約0.1 g/cm³超、例えば約0.15 g/cm³超である。一実施形態では、ポリマーは、約0.2 g/cm³～約0.27 g/cm³のバルク密度を有する。

【0065】

【0070】一実施形態では、ポリエチレン粒子は、易流動性粉末でもよい。該粒子は、200ミクロン未満の、体積メジアン粒径(d₅₀)を有することができる。例えば、ポリエチレン粒子のメジアン粒径(d₅₀)は、約150ミクロン未満、例えば約125ミクロン未満とすることができる。メジアン粒径(d₅₀)は、一般に、約20ミクロン超である。粉末の粒径は、ISO 13320によるレーザー回析法を利用して測定されうる。

【0066】

【0071】一実施形態では、ポリエチレン粒子のうちの90%は、約250ミクロン未満の粒径を有することができる。他の実施形態では、ポリエチレン粒子のうちの90%は、約200ミクロン未満、例えば約170ミクロン未満の粒径を有することができる。

【0067】

【0072】ポリエチレンポリマーの分子量は、特定の用途に応じて変化する。ポリエチレンポリマーは、例としては、マーゴリーズ等式により決定される平均分子量を有する。分子量は、最初にDIN EN ISO Test 1628に準拠して粘度数を測定することによって決定する。乾燥粉末流は、25mmのノズルを用いて測定される。次いで、分子量は、マーゴリーズ等式を用いて粘度数から算出される。平均分子量は、一般に約300,000 g/mol超、例えば約500,000 g/mol超、例えば約650,000 g/mol超、例えば約1,000,000 g/mol超、例えば約2,000,000 g/mol超、例えば約2,500,000 g/mol超、例えば約3,000,000 g/mol超、例えば約4,000,000 g/mol超である。平均分子量は、一般に約12,000,000 g/mol未満、例えば約10,000,000 g/mol未満である。一態様では、高密度ポリエチレンポリマーの数平均分子量は、約4,000,000 g/mol未満、例えば約3,000,000 g/mol未満とすることができる。

【0068】

【0073】一態様では、組成物または膜は、単一のポリエチレンポリマーのみを含むことができる。単一のポリエチレンポリマーは、500,000 g/mol以上、例えば約600,000 g/mol超、かつ一般に2,500,000 g/mol未満、例えば約1,200,000 g/mol未満、例えば約900,000 g/mol未満、例えば約800,000 g/mol未満の平均分子量を有することができる。

【0069】

【0074】ポリエチレンは、ISO 1628 part 3に準拠して0.0002 g/m

10

20

30

40

50

Lのデカヒドロナフタレン中の濃度を利用して決定して、少なくとも100 mL/g、例えば少なくとも500 mL/g、例えば少なくとも550 mL/gの粘度数から、約6,000 mL/g未満、例えば約5,000 mL/g未満、例えば約4000 mL/g未満、例えば約3,000 mL/g未満、例えば約1,000 mL/g未満の粘度数までを有しうる。

【0070】

【0075】高密度ポリエチレンは、少なくとも約40%～85%、例えば45%～80%の結晶度を有しうる。一態様では、結晶化度は、約50%超、例えば約55%超、例えば約60%超、例えば約65%超、例えば約70%超とすることができ、かつ一般に約80%未満とすることができる。

【0071】

【0076】多孔質フィルムまたは膜を形成することにおいて可塑剤と組み合わせられたとき、高密度ポリエチレン粒子は、ポリマー組成物中に、最大で約50重量%の量で存在する。例としては、高密度ポリエチレン粒子は、ポリマー組成物中に、約45重量%未満の量で、例えば約40重量%未満の量で、例えば約35重量%未満の量で、例えば約30重量%未満の量で、例えば約25重量%未満の量で、例えば約20重量%未満の量で、例えば約15重量%未満の量で存在することができる。ポリエチレン粒子は、組成物中に、約5重量%超の量で、例えば約10重量%超の量で、例えば約15重量%超の量で、例えば約20重量%超の量で、例えば約25重量%超の量で存在することができる。

【0072】

【0077】ゲル処理の間に、可塑剤は高密度ポリエチレン粒子と組み合わせられ、これは、ポリマー物品の形成中に実質的にまたは完全に除去されうる。例えば、一実施形態では、得られたポリマー物品は、高密度ポリエチレンポリマーを、約50重量%超の量で、例えば約60重量%超の量で、例えば約65重量%超の量で、例えば約70重量%超の量で、例えば約75重量%超の量で、例えば約80重量%超の量で、例えば約85重量%超の量で、例えば約90重量%超の量で、例えば約95重量%超の量で、例えば約98重量%超の量で、例えば約99重量%超の量で、例えば約99.5重量%超の量で含有することができる。

【0073】

【0078】一態様では、多孔質ポリマーフィルムは、1種または複数の高密度ポリエチレンポリマーから排他的に作製されうる。代替的な実施形態では、組成物から作製された物品の濡れ特性をさらに改良するために、1種または複数の表面張力低下剤がポリエチレンポリマーと組み合わせられうる。本開示に従って使用されうる表面張力低下添加剤は、一般に、高密度ポリエチレン粒子と溶融加工でき、ポリマー組成物から作製された物品の表面張力を下げることができる、任意の好適な添加剤を含む。表面張力低下添加剤は、例としては、親水性無機フィラー、親水性有機ポリマー粒子、ポリマー上で官能性親水性化学基を形成する親水性化学剤、またはこれらの組合せでもよい。

【0074】

【0079】一態様では、表面張力低下剤は、ポリオレフィンポリマー、特に有機酸、例えば有機酸無水物で官能化されたポリエチレンポリマーを含むことができる。例えば、ポリオレフィンポリマー、例えばポリエチレンポリマーは、親水性カルボキシル基を含むように改質しうる。カルボキシル基は、酸化によって、重合によって、またはグラフト化によって、ポリマーに付加しうる。例えば、一態様では、カルボキシル含有不飽和モノマーは、ポリオレフィンポリマー、例えばポリエチレンポリマーにグラフトしうる。カルボキシル含有不飽和モノマーは、例としては、無水マレイン酸でもよい。

【0075】

【0080】例えば、一態様では、表面張力低下添加剤は、無水マレイン酸で官能化されたポリエチレンポリマーでもよい。そのポリエチレンポリマーは、表面張力低下添加剤と組み合わせられる高密度ポリエチレンポリマーと同一でもよく、または異なるポリエチレンポリマーでもよい。例えば、無水マレイン酸で官能化されるポリエチレンポリマーは、低密

10

20

30

40

50

度ポリエチレンポリマー、例えば直鎖状低密度ポリエチレンポリマーでもよい。別法では、無水マレイン酸で官能化されたポリエチレンポリマーは、高密度ポリエチレンポリマーでもよい。高密度ポリエチレンポリマーは、約300,000g/mol超、例えば約500,000g/mol超、例えば約700,000g/mol超の分子量を有することができ、かつ一般に約2,500,000g/mol未満の分子量を有することができる。

【0076】

【0081】無水マレイン酸で官能化されたポリエチレンは、無水マレイン酸を、一般に約1.5重量%超の量で、例えば約1.8重量%超の量で、例えば約2重量%超の量で、例えば約2.5重量%超の量で、例えば約3重量%超の量で、例えば約3.5重量%超の量で、例えば約4重量%超の量で、例えば約4.5重量%超の量で含有することができる。無水マレイン酸で官能化されたポリエチレンは、一般に、無水マレイン酸を、約20重量%未満の量で、例えば約10重量%未満の量で、例えば約8重量%未満の量で、例えば約5重量%未満の量で含有することができる。無水マレイン酸で官能化されたポリエチレンは、高密度ポリエチレン粒子と組み合わせられるまたはコンパウンド化される、粉末または粒子の形態をとることができる。

【0077】

【0082】他の実施形態では、表面張力低下添加剤は、脂肪アルコールグリコールエーテル、例えばエチレンービニルアルコールコポリマーでもよい。表面張力低下添加剤はまた、エチレンアクリル酸コポリマーとすることもできる。エチレンアクリル酸コポリマーは、一般に5重量%超、例えば約8重量%超、例えば約10重量%超のアクリル酸含有量を有することができ、かつ一般に約30重量%未満、例えば約20重量%未満、例えば約15重量%未満、例えば約12重量%未満のアクリル酸含有量を有することができる。

【0078】

【0083】表面張力低下添加剤は、オレフィンを含有する任意の好適なアクリレートポリマーおよび／またはグラフトコポリマーでもよい。オレフィンポリマー、例えばポリエチレンは、グラフトベースとして働くことができ、かつ少なくとも1種のビニルポリマーまたは1種のエーテルポリマーにグラフトしうる。

【0079】

【0084】上記のような表面張力低下添加剤の例には、エチレンーアクリル酸コポリマー、エチレンー無水マレイン酸コポリマー、エチレンーアルキル（メタ）アクリレートー無水マレイン酸ターポリマー、エチレンーアルキル（メタ）アクリレートーグリシジル（メタ）アクリレートターポリマー、エチレンーアクリルエステルーメタクリル酸ターポリマー、エチレンーアクリルエステルー無水マレイン酸ターポリマー、エチレンーメタクリル酸ーメタクリル酸アルカリ金属塩（イオノマー）ターポリマーなどが挙げられる。一実施形態では、例としては、表面張力低下添加剤には、エチレンとメチルアクリレートとグリシジルメタクリレートとのランダムターポリマーを挙げることができる。該ターポリマーは、グリシジルメタクリレート含有量を、約5%～約20%、例えば約6%～約10%有してもよい。該ターポリマーは、メチルアクリレート含有量を、約20%～約30%、例えば約24%有してもよい。

【0080】

【0085】表面張力低下添加剤は、エポキシ官能基、例えば末端エポキシ基、骨格オキシラン単位、および／またはペンダントエポキシ基を含有する、直鎖状または分枝状のホモポリマーまたはコポリマー（例えばランダム、グラフト、ブロックなど）であってよい。例としては、表面張力低下添加剤は、エポキシ官能基を含む少なくとも1種のモノマー成分を含めたコポリマーであってよい。表面張力低下添加剤のモノマー単位は、多様であってよい。例えば、表面張力低下添加剤には、エポキシ官能性メタクリルモノマー単位を挙げることができる。本明細書で使用されるとき、用語「（メタ）アクリル」は、一般に、アクリルモノマーとメタクリルモノマーとの両方、ならびにその塩およびそのエステル、例えばアクリレートモノマーおよびメタクリレートモノマーを指す。表面張力低下添加剤

中に組み入れうるエポキシ官能性（メタ）アクリルモノマーには、１，２－エポキシ基を含有するもの、例えばグリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートが挙げられるがこれらに限定されない。他の好適なエポキシ官能性モノマーには、アリルグリシジルエーテル、グリシジルエタクリレートおよびグリシジリタコネートが挙げられる。

【００８１】

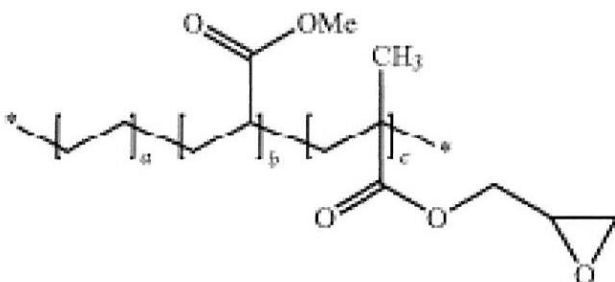
【００８６】他のモノマーの例には、例えば、エステルモノマー、オレフィンモノマー、アミドモノマーなどが挙げられる。一実施形態では、表面張力低下添加剤には、少なくとも１種の直鎖状または分枝状のα－オレフィンモノマー、例えば２～２０個の炭素原子、または２～８個の炭素原子を有するものを挙げることができる。特定の例には、エチレン；プロピレン；１－ブテン；３－メチル－１－ブテン；３，３－ジメチル－１－ブテン；１－ペンテン；１つまたは複数のメチル、エチルまたはプロピルの各置換基を有する１－ペンテン；１つまたは複数のメチル、エチルまたはプロピルの各置換基を有する１－ヘキセン；１つまたは複数のメチル、エチルまたはプロピルの各置換基を有する１－ヘプテン；１つまたは複数のメチル、エチルまたはプロピルの各置換基を有する１－オクテン；１つまたは複数のメチル、エチルまたはプロピルの各置換基を有する１－ノネン；エチル、メチルまたはジメチル－置換１－デセン；１－ドデセン；およびスチレンが挙げられる。

【００８２】

【００８７】一実施形態では、表面張力低下添加剤は、エポキシ官能基を含むターポリマーでもよい。例としては、表面張力低下添加剤には、エポキシ官能基を含むメタクリル成分、α－オレフィン成分、およびエポキシ官能基を含まないメタクリル成分を挙げることができる。例えば、表面張力低下添加剤は、ポリ（エチレン－ｃｏ－メタクリレート－ｃｏ－グリシジルメタクリレート）であってもよく、これは構造：

【００８３】

【化１】



【００８４】

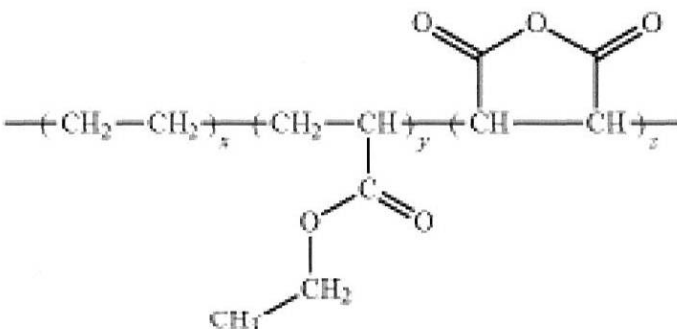
（式中、a、bおよびcは、１以上である）

を有する。

【００８８】別の実施形態では、表面張力低下添加剤は、エチレンとアクリル酸エチルと無水マレイン酸とのランダムコポリマーとすることができ、構造：

【００８５】

【化２】



10

20

30

40

50

【0086】

(式中、 x 、 y および z は、1 以上である)
を有する。

【0089】コポリマーの表面張力低下添加剤の多種のモノマー成分の相対的割合は、特に限定されない。例としては、一実施形態では、エポキシ官能性メタクリルモノマー成分は、コポリマーの表面張力低下添加剤のうちの約 1 wt. % ~ 約 25 wt. %、または約 2 wt. % ~ 約 20 wt. % を形成することができる。 α -オレフィンモノマーは、コポリマーの表面張力低下添加剤のうちの約 55 wt. % ~ 約 95 wt. %、または約 60 wt. % ~ 約 90 wt. % を形成することができる。利用されるとき、他のモノマー成分（例えば、非エポキシ官能性メタクリルモノマー）は、コポリマーの表面張力低下添加剤のうちの約 5 wt. % ~ 約 35 wt. %、または約 8 wt. % ~ 約 30 wt. % を構成しうる。

10

【0087】

【0090】上記の表面張力低下添加剤の分子量は、広く変化する。例えば、表面張力低下添加剤は、1 mol 当たり約 7,500 ~ 約 250,000 グラム、いくつかの実施形態では 1 mol 当たり約 15,000 ~ 約 150,000 グラム、かついくつかの実施形態では 1 mol 当たり約 20,000 ~ 100,000 グラムの数平均分子量を有することができ、多分散指数は典型的には 2.5 ~ 7 の範囲である。

【0088】

【0091】なおも別の実施形態では、表面張力低下添加剤は、高密度ポリエチレン樹脂と溶融加工しうる界面活性剤でもよい。例えば、界面活性剤は、23℃にて固体の形態の非イオン性界面活性剤でもよい。一態様では、例としては、表面張力低下添加剤は、アルキルポリエチレングリコールエーテルでもよい。アルキルポリエチレングリコールエーテルは、直鎖状の飽和の C10 ~ C28、例えば C16 ~ C18 脂肪アルコールから作製することができる。例えば、界面活性剤は、脂肪アルコールの、酸化エチレンとの反応生成物でもよい。界面活性剤は、約 8 mol 超、例えば約 10 mol 超、例えば約 20 mol 超、例えば約 30 mol 超、例えば約 40 mol 超のエトキシ化度を含有することができ、かつ一般に約 100 mol 未満、例えば約 80 mol 未満、例えば約 60 mol 未満のエトキシ化度を含有することができる。

20

【0089】

【0092】なおも別の実施形態では、表面張力低下添加剤は、酸化アルミニウムまたは水酸化アルミニウム等の親水性無機フィラーでもよい。酸化アルミニウムは、例としては、約 85 m²/g 超、例えば約 90 m²/g 超、例えば約 100 m²/g 超の BET 表面積を有することができ、かつ一般に約 500 m²/g 未満、例えば約 200 m²/g 未満の BET 表面積を有することができる。

30

【0090】

【0093】親水性無機フィラーは、一般に、約 30 ミクロン未満、例えば約 20 ミクロン未満、例えば約 15 ミクロン未満、例えば約 10 ミクロン未満の D50 粒径を有することができ、かつ一般に約 0.1 ミクロン超、例えば約 0.5 ミクロン超、例えば約 1 ミクロン超、例えば約 3 ミクロン超、例えば約 5 ミクロン超の D50 粒径を有することができる。

40

【0091】

【0094】別の態様では、表面張力低下添加剤は、得られた物品の濡れ特性を増大させるために、溶融加工中、またはインサイチュでポリマーの形成中、ポリエチレンポリマーにカップリングする親水性化学剤でもよい。親水性化学剤は、例としては、ポリマーの極性を高める官能性化学基を有するポリエチレンポリマーに化学的にグラフトすることができる。別法では、親水性化学剤は、表面張力を低減するために、ポリエチレンポリマー上で他の極性分子との化学反応を受けることができる。

【0092】

【0095】一態様では、例としては、表面張力低下添加剤は、溶融加工中にポリエチレン

50

ポリマーと組み合わせられる、上記のような有機酸無水物でもよい。例としては、有機酸無水物は、無水マレイン酸を含むことができる。別法では、表面張力低下剤は、アクリレートまたはメタクリレート、例えばグリシジルメタクリレートでもよい。なおも別の代替的な実施形態では、表面張力低下剤は、融解形態にあるポリエチレンポリマーと接触し、かつ該ポリマーと結合するアクリル酸を含むことができる。

【0093】

【0096】例えば、一実施形態では、表面張力低下添加剤は、アクリル酸とグラフトされたポリエチレンポリマーを含むことができる。ポリエチレンポリマーにグラフトされたアクリル酸の量は、一般に、約0.5重量%超、例えば約1重量%超の量、例えば約2重量%超の量、かつ一般に約25重量%未満の量、例えば約15重量%未満の量、例えば約10重量%未満の量、例えば約8重量%未満の量とすることができる。アクリル酸グラフトポリエチレンポリマーは、次いで、非修飾または非グラフト高密度ポリエチレンポリマーと組み合わせられて、多孔質ポリマーフィルムを形成することができる。得られたフィルムは、アクリル酸基を、約0.01重量%超の量で、例えば約0.1重量%超、例えば約0.5重量%超、例えば約2重量%超の量で、かつ一般に約15重量%未満の量で、例えば約10重量%未満の量で含有することができる。

10

【0094】

【0097】一実施形態では、アクリル酸が一旦ポリエチレンポリマーにグラフトされると、アクリル酸は鹸化されうる。鹸化は、ポリマー樹脂またはポリマー粒子上で起こることがあり、または物品が形成された後に起こることがある。一態様では、アクリル酸基は、アクリル酸基を、塩基、例えば水酸化ナトリウムと接触させることによって鹸化されうる。

20

【0095】

【0098】グラフトポリエチレンポリマーは、任意選択で非修飾高密度ポリエチレンポリマー粒子とブレンドされた粒子の形態にあることができる。粒子は、例えば、約400ミクロン未満、例えば約300ミクロン未満、例えば約200ミクロン未満、例えば約170ミクロン未満、例えば約150ミクロン未満、例えば約125ミクロン未満の、体積による平均粒径（ d_{50} ）を有することができる。平均粒径は、約20ミクロン超、例えば約30ミクロン超、例えば約40ミクロン超、例えば約50ミクロン超とすることができる。

30

【0096】

【0099】本開示に従って多孔質ポリマーフィルムを形成することにおいて、高密度ポリエチレン粒子は可塑剤と組み合わせられ、次いでゲル押出される。

【00100】可塑剤は、例としては、炭化水素油、アルコール、エーテル、エステル、例えばジエステル、またはこれらの混合物を含んでもよい。例としては、好適な可塑剤には、鉱油、パラフィン系油、デカリンなどが挙げられる。他の可塑剤には、キシレン、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、 n -デカン、 n -ドデカン、オクタン、ノナン、ケロシン、トルエン、ナフタレン、テトラリンなどが挙げられる。一実施形態では、可塑剤は、ハロゲン化炭化水素、例えばモノクロロベンゼンを含んでもよい。シクロアルカンおよびシクロアルケンがまた使用されてもよく、例えばカンフェン、メタン、ジペンテン、メチルシクロペンタンジエン、トリシクロデカン、1, 2, 4, 5-テトラメチル-1, 4-シクロヘキサジエンなどである。可塑剤は、上記のうちのいずれかの混合物および組合せもまた含んでもよい。

40

【0097】

【00101】可塑剤は、一般に、ポリマー物品を形成するのに使用される組成物中に、約50重量%超の量で、例えば約55重量%超の量で、例えば約60重量%超の量で、例えば約65重量%超の量で、例えば約70重量%超の量で、例えば約75重量%超の量で、例えば約80重量%超の量で、例えば約85重量%超の量で、例えば約90重量%超の量で、例えば約95重量%超の量で、例えば約98重量%超の量で存在する。事実、可塑剤

50

は、約 99.5 重量%までの量で存在することができる。

【00098】

【00102】高密度ポリエチレン粒子は、可塑剤とブレンドして、均質なゲル様材料を形成する。

【00103】本開示によるポリマー物品を形成するために、高密度ポリエチレン粒子は可塑剤と組み合わせられ、所望の形状のダイを通して押出される。一実施形態では、組成物は、押出機内で加熱されうる。例えば、可塑剤は、粒子混合物と組み合わせられて、押出機中に供給されうる。本開示によれば、可塑剤および粒子混合物は、均質なゲル様材料を形成し、その後、押出機に、不純物がほとんどないポリマー物品から不純物がまったくないポリマー物品までを形成させる。

10

【00099】

【00104】一実施形態では、延ばされた物品が、ゲル紡糸法または押出法の間に形成される。ポリマー物品は、例としては、ファイバーまたはフィルム、例えば膜の形態であってもよい。

【0100】

【00105】該方法の間、可塑剤のうちの少なくとも一部が、最終製品から除去される。可塑剤除去の方法は、比較的揮発性の可塑剤が使用されるときに、蒸発に起因して起こりうる。さもなければ、抽出液体が、可塑剤を除去するのに使用されうる。抽出液体は、例としては、炭化水素溶媒を含んでもよい。抽出液体の1つの例は、例としては、ジクロロメタンである。他の抽出液体には、アセトン、クロロホルム、アルカン、ヘキセン、ヘプテン、アルコール、またはこれらの混合物が挙げられる。

20

【0101】

【00106】所望であれば、得られたポリマー物品は、ポリエチレンポリマーの融点未満の昇温にて延伸されて、強度および弾性を増強しうる。延伸のための好適な温度は、およそ周囲温度から約 155℃の範囲内である。延伸比は、一般に約 4 超、例えば約 6 超、例えば約 8 超、例えば約 10 超、例えば約 15 超、例えば約 20 超、例えば約 25 超、例えば約 30 超とすることができる。一定の実施形態では、延伸比は、約 50 超、例えば約 100 超、例えば約 110 超、例えば約 120 超、例えば約 130 超、例えば約 140 超、例えば約 150 超とすることができる。延伸比は、一般に約 1,000 未満、例えば約 800 未満、例えば約 600 未満、例えば約 400 未満である。一実施形態では、より低い延伸比が用いられ、例えば約 4～約 10 である。ポリマー物品は、一軸で伸ばされてもよく、または二軸で伸ばされてもよい。

30

【0102】

【00107】本開示に従って作製されたポリマー物品は、数多くの使用および用途を有する。例えば、一実施形態では、膜を製造する方法が用いられる。膜またはフィルムは、例としては、バッテリーセパレータとして使用されうる。あるいは、膜は、マイクロフィルタとして使用されうる。ファイバーを製造するとき、ファイバーは、不織布の布帛、ロープ、ネットなどを製造するのに使用されうる。一実施形態では、ファイバーは、防弾衣料における充填材料として使用されうる。

【0103】

40

【00108】図 2 を参照すると、本開示に従って作製されるリチウムイオンバッテリー 10 の一実施形態が示されている。バッテリー 10 は、アノード 12 およびカソード 14 を備える。アノード 12 は、例としては、リチウム金属から作製されうる。他方、カソード 14 は、硫黄から、または挿入されているリチウム金属酸化物から作製されうる。本開示によれば、バッテリー 10 は、多孔質膜 16、またはアノード 12 とカソード 14 との間に配置されたセパレータをさらに備える。多孔質膜 16 は、イオン、例えばリチウムイオンの通過を可能にしながら、2つの電極間の電氣的短絡を最小化する。図 2 に示されるように、一実施形態では、多孔質膜 16 は単一層ポリマー膜であり、多層構造を含まない。一態様では、単一層ポリマー膜はまた、コーティングを含んでもよい。コーティングは、例としては、酸化アルミニウムまたは酸化チタンから作製される無機コーティングとする

50

ことができる。あるいは、単一層ポリマー膜はまた、ポリマーコーティングも含んでもよい。該コーティングは、増強した耐熱性を付与することができる。

【0104】

【00109】本開示に従って作製されるポリマー組成物およびポリマー物品は、多様な他の添加剤、例えば熱安定剤、光安定剤、UV吸収剤、酸捕捉剤、難燃剤、滑剤、着色剤などを含有してもよい。

【0105】

【00110】一実施形態では、熱安定剤が、組成物中に存在しうる。熱安定剤には、ホスファイト、アミン抗酸化剤、フェノール抗酸化剤、またはこれらの任意の組合せが挙げられるがこれらに限定されない。

【0106】

【00111】一実施形態では、抗酸化剤が、組成物中に存在しうる。抗酸化剤には、第2級芳香族アミン、ベンゾフラノン、立体障害フェノール、またはこれらの任意の組合せが挙げられるがこれらに限定されない。

【0107】

【00112】一実施形態では、光安定剤が、組成物中に存在しうる。光安定剤には、2-(2'-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-アルコキシベンゾフェノン、ニッケル含有光安定剤、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、立体障害アミン(HALS)、またはこれらの任意の組合せが挙げられるがこれらに限定されない。

【0108】

【00113】一実施形態では、UV吸収剤が、組成物中に、光安定剤の代わりにまたは光安定剤に加えて存在しうる。UV吸収剤には、ベンゾトリアゾール、ベンゾエート、またはこれらの組合せまたはこれらの任意の組合せが挙げられるがこれらに限定されない。

【0109】

【00114】一実施形態では、ハロゲン化難燃剤が、組成物中に存在しうる。ハロゲン化難燃剤には、テトラブロモビスフェノールA(TBBA)、テトラブロモフタル酸無水物、デデカクロロペンタシクロオクタデカジエン(デクロラン)、ヘキサブロモシクロデカン、塩素化パラフィン、またはこれらの任意の組合せが挙げられるがこれらに限定されない。

【0110】

【00115】一実施形態では、非ハロゲン化難燃剤が、組成物中に存在しうる。非ハロゲン化難燃剤には、レゾルシノールニリン酸テトラフェニルエステル(RDP)、ポリリン酸アンモニウム(APP)、ホスフィン酸誘導体、リン酸トリアリール、トリクロロプロピルホスフェート(TCPP)、水酸化マグネシウム、三水酸化アルミニウム、三酸化アンチモニーが挙げられるがこれらに限定されない。

【0111】

【00116】一実施形態では、滑剤が、組成物中に存在しうる。滑剤には、シリコーン油、ワックス、二硫化モリブデン、またはこれらの任意の組合せが挙げられるがこれらに限定されない。

【0112】

【00117】一実施形態では、着色剤が、組成物中に存在しうる。着色剤には、無機および有機ベースの色顔料が挙げられるがこれらに限定されない。

【00118】一態様では、酸捕捉剤が、ポリマー組成物中に存在しうる。酸捕捉剤は、例としては、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を含みうる。該塩は、脂肪酸の塩、例えばステアリン酸塩を含むことができる。他の酸捕捉剤には、カーボネート、酸化物または水酸化物が挙げられる。ポリマー組成物中に組み入れられうる特定の酸捕捉剤には、ステアリン酸金属、例えばステアリン酸カルシウムが挙げられる。さらに他の酸捕捉剤には、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、およびこれらの混合物が挙げられる。

。

10

20

30

40

50

【0113】

【00119】これらの添加剤は、単独で使用されてもよく、またはそれらの任意の組合せで使用されてもよい。一般に、各添加剤は、少なくとも約0.05wt. %、例えば少なくとも約0.1wt. %、例えば少なくとも約0.25wt. %、例えば少なくとも約0.5wt. %、例えば少なくとも約1wt. %の量で存在することができ、かつ一般に約20wt. %未満、例えば約10wt. %未満、例えば約5wt. %未満、例えば約4wt. %未満、例えば約2wt. %未満の量で存在することができる。ポリマー組成物中で利用される、存在する場合に任意の添加剤を含む成分のうちの全てのwt. %の和は、100wt. %となる。

【0114】

【00120】多孔質ポリマーフィルムが本開示に従って形成され、任意選択で延伸法に供された後、フィルムは、上記の酸素プラズマ法に暴露される。一実施形態では、フィルムの一側の側のみが、酸素プラズマ処理に供される。代替的な実施形態では、フィルムの各側が、酸素プラズマ処理に供されうる。

【0115】

【00121】本開示は、以下の実施例を参照して、より良く理解されうる。以下の実施例は、例示によって以下に付与され、限定によって付与されるのではない。以下の実験は、本発明の有益性および利点のうちのいくつかを示すために行った。

【実施例】

【0116】

実施例1

【00122】多孔質ポリマーフィルムを製造し、本開示に従った酸素プラズマ処理に供した。フィルムをウィッキング距離および濡れ性について試験し、酸素プラズマ処理に供さなかったフィルムと比較した。

【0117】

【00123】単一の高密度ポリエチレンポリマーを使用してフィルムを製造した。ポリエチレンポリマーは、600,000g/molの分子量、および115ミクロンの平均粒径(d50)を有していた。ポリエチレンポリマーは、950kg/m³の密度を有し、1.1g/10分のメルトフローレート(10MFR)を有していた。

【0118】

【00124】ポリエチレンポリマーを可塑剤と組み合わせ、従来通りに、ゲル抽出、二軸延伸および溶媒抽出を介して多孔質ポリマーフィルムへと形成した。抽出したゲル組成物は、パラフィン油中に30wt. %樹脂の固体含有量を有していた。ゲル抽出は、190℃~240℃の温度にて、かつ200rpmのスクリュウ速度にて行った。抽出後、得られた多孔質ポリマーフィルムを、40℃に設定したチルローラー上で固化した。延伸を、120℃の温度にて7×7比(MD/TD)において実施した。延伸したフィルムの抽出をアセトン中で実施した。多孔質ポリマーフィルムを130℃にて10分間、アニールした。

【0119】

【00125】次いで、上記の多孔質ポリマーフィルムのサンプルを、本開示に従って酸素プラズマ法に供した。1つのフィルムを製造し、それを1つの側において酸素プラズマ処理に供した。別のサンプルを製造し、そこで、フィルムの両側を酸素プラズマ処理に供した。

【0120】

【00126】次いで、フィルムを、プロピレンカーボネートと共に、上記の浸漬試験に供した。プラズマ処理に供さなかったフィルムもまた試験した。以下の結果を得た。

【0121】

10

20

30

40

50

【表 1】

サンプル No.	プラズマ処理	ウィッキング距離 (mm)	比較 (対照からの 増大率)
1	非処理	5	-
2	一方の側を処理	10.5	110%
3	両方の側を処理	17	240%

10

【0122】

【00127】上に示した通り、多孔質ポリマーフィルムを酸素プラズマ処理に供することは、ウィッキング距離を100%超、増大させ、10mm超（および一般に30mm未満）のウィッキング距離を示した。フィルムの両側を処理したとき、ウィッキング距離は、225%超、増大した。加えて、機械的性質が目立った悪化はなかった。フィルムが上記の範囲内で機械的性質を有することが、見出された。

【0123】

【00128】上記のサンプルNo. 1およびNo. 2をまた、水に対する接触角について試験した。プラズマ処理サンプルを、異なる時間の間プラズマ処理に供して効果を決定した。具体的には、サンプルを製造し、そこで、プラズマ処理を5秒、10秒、30秒または60秒続けた。以下の結果を得た。

20

【0124】

【表 2】

サンプル No.	プラズマ処理時間(秒)	接触角
1	0	118°
2	5	59°
2	10	59°
2	30	59°
2	60	58°

30

【0125】

【00129】上に示したように、プラズマ処理サンプルの接触角は、非処理サンプルに対して、50%超小さくなった。また上に示したように、暴露時間は、接触角に有意な影響を一切及ぼさなかった。しかしながら、暴露時間がフィルムの物理的性質に影響することがあり、フィルムの収縮を引き起こしうる。そのため、一態様では、本開示は、約30秒未満、例えば約20秒未満、例えば約10秒未満、例えばさらには約5秒未満の暴露時間を有していたプラズマ酸化フィルムを製造することを対象とする。

40

【0126】

【00130】本発明に対するこれらのおよび他の変更ならびに変形は、添付の特許請求の範囲においてより詳細に示されている本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、当業者によって実践されうる。加えて、様々な実施形態の態様が、全体または一部の両方において互換しうるということが理解されるべきである。さらに、当業者であれば、先行する説明

50

が例のみを介するものであり、このような添付の特許請求の範囲においてさらに説明されているような本発明を限定することは意図されていないことを認めることになる。

【図面】

【図 1】

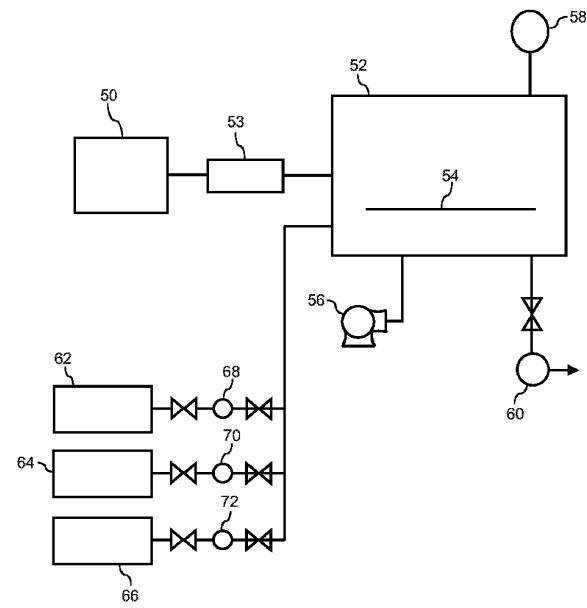


FIG. 1

【図 2】

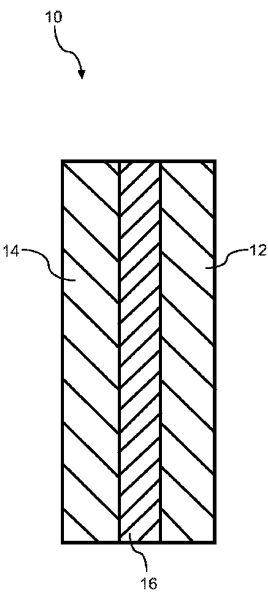


FIG. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2022/089024																					
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/02(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																							
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, CNTXT, DWPL, SIPOABS, USTXT, EPTXT, WOTXT, JPTXT, CNKI, ISI Web of Knowledge:CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION, ion separator, lithium ion battery film?, plasma, oxid+, polyethylene, polar, wicking distance, contact angle																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 5597659 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO., LTD.) 28 January 1997 (1997-01-28) abstract, example 2</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2016043371 A1 (MITSUBISHI PLASTICS INC.) 11 February 2016 (2016-02-11) paragraphs 44-47, 90</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2020014011 A1 (INNOLITH ASSETS AG) 09 January 2020 (2020-01-09) the whole document</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108550769 A (ZHUHAI COSLIGHT BATTERY CO., LTD.) 18 September 2018 (2018-09-18) the whole document</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2021344079 A1 (PIERSICA INC.) 04 November 2021 (2021-11-04) the whole document</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2015188109 A1 (HYUNDAI MOTOR CO., LTD.) 02 July 2015 (2015-07-02) the whole document</td> <td>1-22</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5597659 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO., LTD.) 28 January 1997 (1997-01-28) abstract, example 2	1-22	X	US 2016043371 A1 (MITSUBISHI PLASTICS INC.) 11 February 2016 (2016-02-11) paragraphs 44-47, 90	1-22	A	US 2020014011 A1 (INNOLITH ASSETS AG) 09 January 2020 (2020-01-09) the whole document	1-22	A	CN 108550769 A (ZHUHAI COSLIGHT BATTERY CO., LTD.) 18 September 2018 (2018-09-18) the whole document	1-22	A	US 2021344079 A1 (PIERSICA INC.) 04 November 2021 (2021-11-04) the whole document	1-22	A	US 2015188109 A1 (HYUNDAI MOTOR CO., LTD.) 02 July 2015 (2015-07-02) the whole document	1-22
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	US 5597659 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO., LTD.) 28 January 1997 (1997-01-28) abstract, example 2	1-22																					
X	US 2016043371 A1 (MITSUBISHI PLASTICS INC.) 11 February 2016 (2016-02-11) paragraphs 44-47, 90	1-22																					
A	US 2020014011 A1 (INNOLITH ASSETS AG) 09 January 2020 (2020-01-09) the whole document	1-22																					
A	CN 108550769 A (ZHUHAI COSLIGHT BATTERY CO., LTD.) 18 September 2018 (2018-09-18) the whole document	1-22																					
A	US 2021344079 A1 (PIERSICA INC.) 04 November 2021 (2021-11-04) the whole document	1-22																					
A	US 2015188109 A1 (HYUNDAI MOTOR CO., LTD.) 02 July 2015 (2015-07-02) the whole document	1-22																					
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																							
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																							
Date of the actual completion of the international search 15 December 2022		Date of mailing of the international search report 28 December 2022																					
Name and mailing address of the ISA/CN National Intellectual Property Administration, PRC 6, Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer JIA, Junlin Telephone No. 86-(10)-53962919																					

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/089024

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	5597659	A	28 January 1997	CA	2117730	A1	08 April 1995
				US	5691005	A	25 November 1997
				DE	69404602	D1	04 September 1997
				EP	0651455	A1	03 May 1995
US	2016043371	A1	11 February 2016	JP	2016037047	A	22 March 2016
US	2020014011	A1	09 January 2020	EP	3367483	A1	29 August 2018
				KR	20190120297	A	23 October 2019
				EP	3586389	A1	01 January 2020
				ES	2881640	T3	30 November 2021
				JP	2020508555	A	19 March 2020
				CN	110352517	A	18 October 2019
				HU	E055555	T2	28 December 2021
				RU	2718112	C1	30 March 2020
				WO	2018153683	A1	30 August 2018
				PL	3586389	T3	22 November 2021
CN	108550769	A	18 September 2018	None			
US	2021344079	A1	04 November 2021	WO	2021222527	A1	04 November 2021
US	2015188109	A1	02 July 2015	None			

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 M	50/491 (2021.01)	H 0 1 M	50/491		
H 0 1 M	50/449 (2021.01)	H 0 1 M	50/449		
H 0 1 M	50/451 (2021.01)	H 0 1 M	50/451		
H 0 1 M	50/434 (2021.01)	H 0 1 M	50/434		
		H 0 1 M	50/403	B	
B,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW					
(72)発明者	ディッター, ダーフィット ドイツ国 6 5 8 4 3 ズルツバハ・アム・タウヌス, アム・ユニシシュパーク 1, セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション				
(72)発明者	オーム, クリスティアン ドイツ国 6 5 8 4 3 ズルツバハ・アム・タウヌス, アム・ユニシシュパーク 1, セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション				
(72)発明者	タオ, ファンファン 中華人民共和国 2 0 1 2 0 3 シャンハイ, プードン・ニュー・エリア, ジャンジアン ジンケ・ロード 4 5 6 0, セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション				
(72)発明者	バルケンホルスト, ライナー ドイツ国 6 5 8 4 3 ズルツバハ・アム・タウヌス, アム・ユニシシュパーク 1, セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション				
(72)発明者	スン, インイン 中華人民共和国 2 0 1 2 0 3 シャンハイ, プードン・ニュー・エリア, ジャンジアン ジンケ・ロード 4 5 6 0, セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション				
F ターム (参考)	4J100 AA02P CA01 DA01 DA03 DA15 EA13 HA01 HE29 JA44 5H021 BB05 BB12 BB15 BB20 EE04 EE17 HH00 HH01 HH02 HH06 HH07 HH10				