

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5524849号
(P5524849)

(45) 発行日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)

(24) 登録日 平成26年4月18日 (2014. 4. 18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 9/00 (2006. 01)

B O 1 D 39/16 (2006. 01)

B O 1 D 69/12 (2006. 01)

B O 1 D 71/34 (2006. 01)

B 3 2 B 27/30 (2006. 01)

C O 8 J 9/00 C E W A

B O 1 D 39/16 C

B O 1 D 69/12

B O 1 D 71/34

B 3 2 B 27/30

D

請求項の数 5 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-528932 (P2010-528932)
 (86) (22) 出願日 平成20年9月24日 (2008. 9. 24)
 (65) 公表番号 特表2011-501773 (P2011-501773A)
 (43) 公表日 平成23年1月13日 (2011. 1. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/077458
 (87) 国際公開番号 W02009/048743
 (87) 国際公開日 平成21年4月16日 (2009. 4. 16)
 審査請求日 平成23年9月22日 (2011. 9. 22)
 (31) 優先権主張番号 60/979, 160
 (32) 優先日 平成19年10月11日 (2007. 10. 11)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 比較的大きな平均孔径を有する微多孔性膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリ(フッ化ビニリデン)ポリマーマトリックス、及び、均一に前記ポリマーマトリックス全体に分散された核剤を含む第一層(前記核剤は、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸二ナトリウム塩を含み、ここで、前記第一層は、その内部の孔が均一な分布を有し、前記孔が2.0 μm超の平均孔径を有する)を含む、微多孔性膜。

【請求項 2】

前記ポリマーマトリックスがポリマー球粒を含み、かつ前記核剤がポリマーマトリックスのポリマー球粒内に存在する、請求項 1 に記載の微多孔性膜。

【請求項 3】

前記第一層の少なくとも1つの外部主面上に第二層を更に含み、前記第二層が、その中に均一な孔分布を有するポリマーマトリックスを含み、前記第二層中の前記孔が0.05 μm ~ 15.0 μmの範囲の平均孔径を有する、請求項 1 に記載の微多孔性膜。

【請求項 4】

微多孔性膜の製造方法であって、前記製造方法が、

ポリ(フッ化ビニリデン)ポリマーマトリックス、希釈剤、及び均一に前記ポリマーマトリックス全体に分散された核剤を含む第一層を形成すること(前記核剤は、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸二ナトリウム塩を含む)、並びに
 前記第一層を少なくとも1方向に延伸する工程、を含み、
 ここで、前記方法は、2.0 μm超の平均孔径を備えた、その内部に均一な孔分布を有

する微多孔性膜をもたらし、製造方法。

【請求項 5】

前記第一層の少なくとも 1 つの外部主面上に、 $0.05\ \mu\text{m} \sim 15.0\ \mu\text{m}$ の範囲の平均孔径を備えた、その中に均一な孔分布を有するポリマーマトリックスを含む第二層を形成することを更に含む、請求項 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、比較的大きな平均孔径を有する微孔性膜及び比較的大きな平均孔径を有する微孔性膜の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

比較的大きな平均孔径を有する微多孔性膜が、当該技術分野において求められている。更に、比較的大きな平均孔径を有する微多孔性膜の製造方法が、当該技術分野において求められている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

本発明は、比較的大きな平均孔径（特に、約 $2.0\ \mu\text{m}$ マイクロメートル（ μm ）超、幾つかの実施形態では約 $3.0\ \mu\text{m} \sim 15.0\ \mu\text{m}$ の平均孔径）を有する微多孔性膜に関する。本発明の微多孔性膜は、単一層として単独で使用されてもよく、あるいは、1 種以上の追加の層と組み合わせて、多層物品を形成してもよい。

20

【0004】

本発明の代表的実施形態では、微多孔性膜は、ポリ（フッ化ビニリデン）ポリマー球顆状マトリックス及びほぼ均一にポリ（フッ化ビニリデン）ポリマー球顆状マトリックスの全体に分散された核剤であって、ここで当該核剤が、ビスクロ[2,2,1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸二ナトリウム塩を包含する第一層を含む。第一層は、ほぼ均一にポリ（フッ化ビニリデン）ポリマーマトリックス全体に分散された希釈剤を更に含んでもよい。

【0005】

30

本発明の別の代表的実施形態では、前記微多孔性膜は、ポリ（フッ化ビニリデン）ポリマーマトリックス及びほぼ均一に当該ポリマーマトリックス全体に分散された核剤を含む第一層（当該核剤は、ビスクロ[2,2,1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸二ナトリウム塩を含み、ここで、第一層は、その内部の孔がほぼ均一な分布を有し、当該孔は、約 $2.0\ \mu\text{m}$ マイクロメートル（ μm ）超の平均孔径を有し、幾つかの実施形態では、約 $3.0\ \mu\text{m} \sim 15.0\ \mu\text{m}$ の範囲の平均孔径を有する）を含む。

【0006】

本発明は更に、2 つ又はそれ以上の別個の層（ここで少なくとも 1 つ層は、微多孔性膜を含む）を含む多層物品に関する。本発明の代表的実施形態では、多層物品は、ポリ（フッ化ビニリデン）ポリマーマトリックス及びほぼ均一に当該ポリ（フッ化ビニリデン）ポリマーマトリックス全体に分散された核剤を含む第一層（当該核剤は、ビスクロ[2,2,1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸二ナトリウム塩を含み、ここで第一層は、第一層の内部の孔がほぼ均一な分布を有し、第一層の孔は、約 $2.0\ \mu\text{m}$ マイクロメートル（ μm ）超の平均孔径を有し、幾つかの実施形態では、約 $3.0\ \mu\text{m} \sim 15.0\ \mu\text{m}$ の範囲の平均孔径を有する）及び第一層の外側表面上の第二層を含む。第二層は、接着剤層、コーティング組成物、ポリマーフィルム又は金属箔層、布地層（例えば、織物、不織布若しくは織物層）別の微多孔性膜層、又はこれらの任意の組み合わせなど、種々の材料を含んでもよい。

40

【0007】

本発明の別の代表的実施形態では、多層物品は、ポリ（フッ化ビニリデン）ポリマー球

50

顆状マトリックス及びほぼ均一にポリ(フッ化ビニリデン)ポリマー球顆状マトリックスの全体に分散された核剤を含む第一層(第一層は、その内部の球粒間にほぼ均一な孔分布を有し、当該孔は、約2.0マイクロメートル(μm)超の平均孔径を有し、幾つかの実施形態では、約3.0 μm ~約15.0 μm の範囲の平均孔径を有する)並びに第一層の少なくとも1つの外部主面上の第二層(当該第二層は、第二層内部の孔がほぼ均一な分布を有する第二ポリマーマトリックスを含み、当該第二層の孔が、第一層の孔より小さい平均孔径を有し、約0.05 μm ~約15.0 μm 未満の範囲の平均孔径を有する)を含む。

【0008】

本発明は更に、微多孔性膜の製造方法に関する。微多孔性膜製造の一代表的な方法では、当該方法は、ポリ(フッ化ビニリデン)ポリマー球顆状マトリックス及びほぼ均一にポリ(フッ化ビニリデン)ポリマー球顆状マトリックスの全体に分散された核剤の第一層を形成すること(当該第一層は、その内部の球粒間にほぼ均一な孔分布を有し、当該孔は、約2.0マイクロメートル(μm)超の平均孔径を有し、幾つかの実施形態では、約3.0 μm ~約15.0 μm の範囲の平均孔径を有する)を含む。

【0009】

本発明の微多孔性膜及び多層物品は、精密濾過、粒子濾過(例えば、赤血球及び酵母菌)、並びに燃料電池用途を包含する多様な用途にて用いるのに好適であるが、これらに限定するものではない。

【0010】

本発明のこれら及びその他の特徴及び利点は、以下の開示される実施態様の詳細な説明及び添付の請求項を検討すれば明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0011】

添付の図面を参照しながら本発明を更に説明する。

【図1】本発明の微多孔性膜を製造するのに好適な代表的装置の概略図。

【図2】本発明の代表的微多孔性膜の断面図。

【図3】本発明の代表的多層微多孔性膜の断面図。

【図4】本発明の代表的微多孔性膜の表面。

【図5】本発明の代表的多層微多孔性膜の断面図。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は、本明細書に、特定の実施形態に関して記載されているが、本発明の趣旨から逸脱することなく、さまざまな変更、再構成、及び置換を行えることは、当該技術分野の当業者には極めて明らかであろう。したがって、本発明の範囲は本明細書に付け加えられる特許請求の範囲によってのみ制限される。

【0013】

本発明は、微多孔性材料及び方法における様々な改良に関する。本発明の物品及び材料は、小線維及びポリマーマトリックス内に均一に分散された核剤によって結合されている、多数の、間隙を介した(即ち、お互い分離された)、ランダムに分散されたポリマードメイン(本明細書では、「球粒」と称する)を特徴とする微多孔性構造を有する。この構造は、有利な多孔性、強度、及び伸縮性を微多孔性材料へ提供する。

【0014】

各種用語が本明細書及び本特許請求の範囲で使用されるが、それらの一般的に理解されている意味を超えて説明が必要となる場合がある。

【0015】

このため、ポリマーが「結晶化した」ことを説明する場合、これは当該ポリマーが少なくとも部分的に結晶性であることを意味すると理解されよう。

【0016】

用語「熱可塑性ポリマー」とは、普通の溶融加工条件下にて溶融加工可能である公知の

10

20

30

40

50

ポリマーを意味することも更に理解されよう。用語「熱可塑性ポリマー」とは、熱可塑性であり得るが極限条件下でのみ熔融加工可能となるポリマーを包含することを意図するものではない。

【0017】

用語「希釈剤」とは、(1)ポリマー材料と混合できる、(2)混合物をポリマー材料の溶解温度を超えて加熱した場合に、ポリマー材料と共に溶液を形成可能である、及び(3)ポリマー材料の結晶化温度未満まで溶液を冷却した場合に、その溶液から相分離する材料を意味する。

【0018】

用語「融解温度」とは、ポリマー、希釈剤、又はこれらの組み合わせのいずれであろうとも、材料が融解する温度を意味する。

10

【0019】

用語「結晶化温度」とは、ポリマーが希釈剤と共にブレンド内に存在する場合、ポリマーが晶出する温度を意味する。

【0020】

用語「融点」とは、公開文献にて入手可能なような、一般に是認されている、純粋なポリマーの融解温度を意味する。

【0021】

I. 微多孔性膜

本発明は、多様な用途に好適な微多孔性ポリマー膜を提供する。本発明は、ポリマー、核剤及び希釈剤をブレンドして微多孔性ポリマー膜を形成するために、熱誘起相分離法(TIPS)のプロセスを適用する。熱誘起相分離法(TIPS)プロセスを使用してこのブレンドから製造される微多孔性膜は、約2 μ m超、幾つかの実施形態では約3 μ m~約15 μ mの平均孔径を包含する一連の微多孔性を有するように変更することができる。

20

【0022】

本発明の微多孔性膜は、多数の構成成分を有し、かつ微多孔性膜を多様な用途(例えば、濾過)での使用を可能にする膜特性を含む。微多孔性膜の構成成分及び物理的性質についての説明が以下でなされる。

【0023】

A. 微多孔性膜構成成分

30

本発明の微多孔性膜は、ポリマー球顆状マトリックス材料、ポリマー球顆状マトリックス材料全体にほぼ均一に分散された核剤、更に、ポリマーマトリックス材料全体にほぼ均一に分散された任意の希釈剤及びその他の任意の添加物を包含する多数の構成成分を含むが、これらに限定されない。本発明の微多孔性膜を形成するための代表的構成成分についてもまた以下で述べる。

【0024】

1. ポリマーマトリックス材料

本発明の微多孔性膜は、少なくとも1種のポリマー球顆状マトリックスを含む。好適なフッ素化ポリマーとしては、ポリ(フッ化ビニル)、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)、及びコポリマー(主要ポリマーはPVDFである)が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0025】

一代表的実施形態では、微多孔性膜は、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)を含むポリマー球顆状マトリックスを含む。PVDFは、本来的に化学物質、UV及び火災に対して耐性があり、タンパク質への結合が弱く(low protein binding)、かつ電氣的に絶縁性である。したがって、微多孔性フィルムの開発に本熱可塑性ポリマーを適用することが望ましい。

【0026】

本発明の物品及びプロセスに利用するPVDFは、単一のPVDFポリマーに限定されない。PVDFについての文献は通常、PVDF樹脂、ホモポリマー、コポリマー、及び

50

ポリマーブレンド（主要ポリマーはP V D Fである）が含まれる。本発明で使用する場合、「P V D F」は、類似のP V D F誘導体もまた意味する。本発明にて使用するのに好適なP V D F樹脂の例は、（i）ソルヴェイ・ソレクシス（Solvay Solexis）（ニュージャージー州、ソロフエア（Thorofare））から、H Y L A R（商標）及びS O L E F（商標）の商標名にて、及び（ii）アトフィナ・ケミカルズ社（AtoFina Chemicals, Inc.）（ペンシルベニア州、フィラデルフィア）から、キナール（Kynar）（商標）の商標名にて、（iii）3 M / ダイネオン（Dyneon）（ミネソタ州、セントポール）より、P V D Fホモポリマーズ、スペシャルティ・ホモポリマー又はコポリマーの商標名にて市販されている。これらのP V D F樹脂は一般に、約0.3～約0.4の結晶化度を有するが、本発明はそれほど限定されない。更に、用いられるP V D F樹脂の性質、例えば、分子量及びメルトフローは変化し得る。メルトフローインデックスは一般的に、約0.13～約6.5 g / 10分（230にて、5 kg、ASTM D1238による）で変化した。鎖がより長く、又はメルトフローがより低いほど、得られた物品の強度が増加することが知られているが、本発明ではそれほど限定されない。

10

【0027】

2. 希釈剤材料

1種以上の希釈剤材料を1種以上の上記のポリマーとブレンドしてもよい。好適な希釈剤としては、グリセロールトリアセテート、ジブチルフタレート、及びプロピレンカーボネートが挙げられるが、これらに限定されない。グリセロールトリアセテートが好ましい。TIPSプロセスにて希釈剤として機能することに加えて、グリセロールトリアセテートは、その無害性に関連した更なる利点をも有する。グリセロールトリアセテートは、以前は食品添加物として使用されてきた故、無害である。グリセロールトリアセテートは、膜内に残留するか、部分的又はほとんど完全に除去され得る。グリセロールトリアセテートは、水を溶媒として使用して、微多孔性膜から速やかに除去されることができる。更に、副生成物又は溶出液は、グリセロール及び酢酸であり、その両方は無害かつ下水に流すこともできる（sewerable）。

20

【0028】

除去プロセス中に廃棄しなければならない有機溶剤を必要としたり、あるいは生成することがないという大きな経済的及び環境的利点があるため、グリセロールトリアセテートは本発明において所望の希釈剤である。本発明において希釈剤として使用されるグリセロールトリアセテートは、例えば、トリアセチン（商標）の商標名にて、イーストマン・コダック社（Eastman Kodak Company）（ニューヨーク州、ロチェスター（Rochester））から市販されている。

30

【0029】

本発明の微多孔性膜を製造するために使用する希釈剤の量は、所望の膜特性に応じて変化し得る。典型的には、本発明のポリマー対希釈剤の重量比は、約60：40～約30：70の範囲である。

【0030】

3. 核剤

本発明の微多孔性膜は、少なくとも1種の核剤を利用するTIPSプロセスによって製造する。核剤が存在しない場合と比べて、ポリマーの結晶化が大幅に促進されるために、ある種のポリマー材料、例えばP V D Fポリマーの結晶化中に、少なくとも1種の核剤が存在することが有利である。言い換えると、溶解物からポリマーが晶出する際に形成される（that form）、数の増大した小さくなったポリマードメイン（即ち、球粒）が存在するために、これによってフィルムがより均一でより強力な微細構造となる。より小さく、より均一なポリマー微細構造は、単位体積当たりの小線維の数が増大し、材料の伸縮性がより大きくなり、従来得られたものよりも、より大きな中空多孔性及びより大きな引張り強度が得られる。核剤の使用に関する更なる詳細については、例えば、米国特許第6,632,850号及び同第4,726,989号に記載されており、その主題は、その全体が参照として本明細書に組み込まれている。

40

50

【0031】

核剤（単一又は複数）は、十分な核形成部位にてポリマーの結晶化を開始させ、好適な微多孔性材料を得られるように、延伸可能なポリマー球顆状マトリックスを生成するのに十分な量で存在する。典型的には、この量は、希釈剤／ポリマー混合物の0.1重量%未満であり得、更に典型的には希釈剤／ポリマー混合物の0.05重量%未満である。特定の実施形態においては、核剤の量は、希釈剤／ポリマー混合物の約0.01重量%（100ppm）～約2重量%であり、より典型的には、希釈剤／ポリマー混合物の約0.02重量%～約1重量%である。

【0032】

典型的には、核剤は、使用されるポリマーに基づいて選択される。核剤は、液体状態からのポリマーの結晶化を誘導し、かつポリマー結晶化部位の反応開始を促進するという重要な機能を提供し、ポリマーを溶融状態から冷却した際に、ポリマーの結晶化を促進させる。このため、核剤は、ポリマーの結晶化温度にて固体であってもよい。核剤は、核形成部位を提供することによって、ポリマー結晶化速度を増大させるので、得られたポリマードメイン又は球粒のサイズは減少する。本発明の微多孔性材料を形成するために1種以上の核剤を使用する場合、微多孔性材料を形成するポリマーに対して、より大量の希釈剤化合物を使用することができる。例えば、わずか約30～40重量%濃度の希釈剤を核剤なしでPVDfと混合することができるが、核剤があれば、約70重量%以下の希釈剤濃度がPVDfに対して可能である。

【0033】

特定の核剤をTIPSプロセスにて使用することで、比較的大きな平均孔径を有する微多孔性膜をもたらすことができ、特に、約2.0μm超平均孔径であり、かつ幾つかの実施形態では、約3.0μm超～約15.0μm超であって、孔がポリマー球粒の間にあることが判明した。PDVF TIPS膜を製造するために使用される既に同定された核剤は、例えば、米国特許第2005/0058821 A1号に記載されているようなものであって、約0.1マイクロメートル～約1.2マイクロメートルの範囲の孔径をもたらす。1つの特に有用な核剤は、ミリケン・アンド・カンパニー（Milliken & Company）（サウスカロライナ州、スパータンバーグ（Spartanburg））からハイパーフォーム（HYPERFORM）（登録商標）HPN-68Lの商標名で市販されているビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸二ナトリウム塩を含む。

【0034】

一般に、核剤は希釈剤と予め混合するか、あるいは、TIPSプロセス中に混合物を溶融混合する前に、樹脂と予め混合する。例えば、本発明における核剤（単一又は複数）は、IKAワークス社（IKA Works, Inc.）（ノースカロライナ州、ウィルミントン）からのウルトラ・タラックス（ULTRA TURRAX）（登録商標）T-25・ベーシック高剪断力ミキサーなどの回転剪断力ミキサー内にて、又はNETZSCH・USA（ペンシルベニア州、エクストン）からのミニゼータ（MiniZETA）（商標）ビードミル内にて、グリセロールトリアセートと混合してもよい。通常は、核剤を希釈剤全体に均一に分散させるのに十分な一定期間、核剤は、希釈剤と共に予め混合する。混合時間は通常、希釈剤／核剤の体積に応じて約2分～約10分の範囲で変動するが、約1リットルのバッチに対する適切な混合時間は2分であり、5リットルのバッチに対しては10分が適切な混合時間である。

【0035】

その他の実施形態では、予混合工程は、溶融ブレンド（及び最終生成物）内での核剤の均一分散体を得るために必須ではない。例えば、押出成形機アセンブリが適切な混合を提供し、押出成形中のポリマー／希釈剤の溶融物ストリーム内の核剤を均一な分布にするのであれば（例えば、二軸押し出し機上の高剪断攪拌機素を使用して）、予混合工程は省略することができる。しかし、通常は、予混合工程が好ましい。希釈剤又はポリマーマスターバッチ内にて、核剤の均一予備分散体を調製することにより、単一混合装置としての最終押出成形プロセスに依存する必要性はなくなる。

【 0 0 3 6 】

微多孔性物品の製造と共に、TIPSプロセスにて使用する多くの核剤が知られているが、既知の核剤は、(1) P V D F から製造される微多孔性膜の製造には使用できないか、あるいは(2) 約2マイクロメートル超の平均孔径を有するポリマー球粒マトリックスが得られないか、又は幾つかの実施形態では、1.1×1.3の大きさに延伸した際に約3.0～約15.0マイクロメートルの範囲の平均孔径を有するポリマー球粒マトリックスが得られないかのいずれかである。

【 0 0 3 7 】

4. 従来型添加剤

本発明の微多孔性材料には、各種追加成分が含まれてもよい。これらの成分は、ポリマーブレンド溶解物に加えられてもよく、キャスト後に材料へ加えられても、材料延伸後に材料に加えられてもよく、以下この点について説明する。

10

【 0 0 3 8 】

通常は、ポリマー及び希釈剤と共に、溶解物添加剤として、ポリマーブレンド溶解物へ任意成分を追加する。このような溶解物添加剤としては、界面活性剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、有機又は無機着色剤（例えば、染料又は色素）、安定剤、芳香剤、可塑剤、抗微生物剤、難燃剤、防汚化合物、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 3 9 】

各任意成分の量は一般的に、ポリマーブレンド溶解物の約15重量%以下であり、多くの場合、5重量%以下であるが、当該成分が、核生成又は相分離を阻害しないことが前提である。

20

【 0 0 4 0 】

B. 微多孔性膜特性及び構造特性

本発明の微多孔性膜は、使用する材料、ポリマー球粒状マトリックス内に核剤を均一に分散するための適切な混合、微多孔性膜を形成するために使用する、溶解物を加熱及び急冷するためのその他TIPSプロセス条件、並びに微多孔性膜に適用する任意の形成後処理（例えば、加熱工程、コーティング工程など）を包含する多数の因子に依存する構造特性を有するが、これらに限定されない。多数の性質及び特性について以下説明する。

【 0 0 4 1 】

1. 比較的大きな孔径

上述したように、本発明の微多孔性膜は、約2.0µm超、典型的には約3.0µm超の平均孔径を有し得る。ほとんどの実施形態では、本発明の微多孔性膜は、約3.0µm～約15.0µmの平均孔径を有する。

30

【 0 0 4 2 】

本発明の微多孔性膜の平均孔径は、様々な技術を使用して測定してもよい。本発明において、平均孔径は、ASTM - F - 316 - 80に従いマイクロメートル単位で測定してもよい。

【 0 0 4 3 】

2. 層厚み

本発明の微多孔性膜は、その使用目的に応じて変化する平均層厚みを有し得る。典型的には、各微多孔性膜層は、平均厚みが約25マイクロメートル～約500マイクロメートルの範囲である。

40

【 0 0 4 4 】

3. 流体流抵抗

本発明の微多孔性膜は、その使用目的、プロセス条件、及び使用する材料に応じて変化する、その中を通る流体流れの抵抗度を有する。微多孔性膜を通る流体流れを測定する方法は、標準条件下で、ASTM D 726 - 58、方法A（本明細書では、「ガーレイ多孔度（the Gurley porosity）」又は「ガーレイ通気抵抗（the Gurley resistance to air flow）」とも呼ばれる）に記載されているように、所与の体積の気体が微多孔性膜

50

の標準領域を通過するために必要な時間として表される、微多孔性膜を通る気体流れの抵抗を測定することである。ガーレイ通気抵抗は、50立法センチメートル(cc)の空気、又は別の特定体積の空気が、124mm水圧にて微多孔性膜の6.35cm²(1平方インチ)を通過するための秒単位での時間である。

【0045】

本発明の微多孔性膜は、約200秒/50cc以下のガーレイ通気抵抗を有してもよく、通常は、約0.5秒/50cc～約50秒/50ccの範囲のガーレイ通気抵抗を有する。

【0046】

4. 多孔度

本発明の微多孔性膜の多孔性は、次式を使用して、(i)延伸フィルムの測定されたバルク密度(d_{sf})及び(ii)(a)延伸前の純粋ポリマーの測定されたバルク密度(d_{pp})又は(ii)(b)延伸前の、純粋ポリマーに希釈剤を加えたものについて測定されたバルク複合材料密度(d_{cd})に基づいて計算された多孔性値(P_{cal})で表してもよい。

【0047】

$$P_{cal} = [1 - (d_{sf} / (d_{pp} \text{ 又は } d_{cd}))] \times 100\%$$

II. 微多孔性膜及びそれを含有する物品の製造方法

本発明の微多孔性膜は、熱誘起相分離法又はTIPSを使用して製造される。TIPS法は一般に、熱可塑性ポリマー又はポリマーブレンドを希釈剤及び核剤と熔融混合することを伴い、ここで希釈剤は熱可塑性ポリマー又はポリマーブレンドと、熱可塑性ポリマー又はポリマーブレンドの融解温度にて混和性であるが、熱可塑性ポリマー又はポリマーブレンドの相分離温度未満で冷却すると、相が分離する。本発明で使用する場合、用語「希釈剤」は、固体及び液体希釈剤の両方を包含するものとする。(i)熱可塑性ポリマー又はポリマーブレンドと(ii)希釈剤との間の相分離は、液体-固体である。フィルム又は物品が相分離した後、フィルム又は物品は、少なくとも1方向に配向され、至る所に相互接続微細孔の網状組織を提供する。更に、相溶性希釈剤は、配向される前又は後のいずれかにて除去してよく、あるいは、細孔構造の充填を促進するためにフィルム内に維持されてもよい。TIPSプロセスの説明は、米国特許第5,976,686号、同第4,726,989号及び同第4,539,256号、並びに米国特許出願第2005/0058821号(その主題は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる)内に見出すことができる。

【0048】

本発明において、TIPSプロセスは一般に、少なくとも1種の熱可塑性ポリマー、希釈剤及び核剤をブレンドすることを伴い、少なくとも1種の熱可塑性ポリマー及び希釈剤の熔融混合物を形成し、ここで、粒子状核剤はその中にほぼ均一に分散される。熔融混合物は通常、押し出しダイスを通して押し出され、成形され、かつフィルム(若しくはその他の形状)として基材上に、急冷浴中へ、又はキャストリングホイール(例えば、模様付きキャストリングホイール)上へとキャストされる。押し出しダイスから出た時点で、組成物の冷却及び相分離が始まる。冷却中に、熱可塑性ポリマーは溶液から結晶化して、固体ポリマー球顆状相及び液体希釈剤相の形成をもたらす。固相は、核剤(ポリマー鎖結合小線維によって一緒に保持される)を取り囲む又はそれを含有するポリマー球粒を含む。

【0049】

相分離後、フィルム様(又はその他形状の)物品は、典型的には透明であり、「希釈剤アウト(diluent-out)」又は「希釈剤イン(diluent-in)」製品のいずれかとして、微多孔性フィルム物品へと加工することができる。希釈剤アウト(Diluent-out)製品は、揮発性溶剤(例えば、水)を使用して、ほぼ全ての希釈剤をフィルム(又ははその他の成形物品)から抽出することによって製造される。次に空気の細孔(ここに希釈剤があった)を残しながら溶剤を蒸発させて、多孔質フィルム(又はその他成形物品)を作製した。空気の細孔の容積を増大させるために、次にフィルムを少なくとも1方向に、好ましくは

10

20

30

40

50

ダウンウェブ（長手方向又はマシンとも呼ばれる）及び横断（クロスウェブとも呼ばれる）方向の両方に、配向させ、又は延伸させる。希釈剤イン（Diluent-in）フィルム（又はその他成形物品）は、単純に抽出工程を省略することによって製造され、多孔性を生成するためのフィルム（又はその他成形物品）の配向に依存する。配向後に、フィルム内に残された場合、希釈剤は、ポリマーの非晶質部分及び多孔質フィルム（又はその他成形物品）を触ったときに乾燥した感じにする多孔質構造体の内部表面に捕捉される。P V D F T I P S 微多孔性材料に使用される既に表示された核剤では、約 2 . 0 マイクロメートル超の、あるいは幾つかの実施形態では約 3 . 0 ~ 約 1 5 . 0 マイクロメートルの範囲の孔径を持つポリマー球顆状マトリックスが得られなかった。しかし、例えば、ハイパーフォーム（HYPERFORM）（登録商標）H P N - 6 8 L 核剤を T I P S P V D F / 希釈剤システムにて使用する場合、大きな平均孔径を備えた膜を製造することができるようになる。

【 0 0 5 0 】

10

特に、T I P S プロセスは、以下の 4 工程を伴う：（ 1 ）熔融混合して、典型的には、約 3 0 ~ 約 6 0 重量部の 1 種以上の熱可塑性ポリマー構成成分、約 4 0 ~ 約 7 0 重量部の希釈剤構成成分（当該希釈剤構成成分は、1 種以上の熱可塑性ポリマー構成成分の融解温度より高い温度にて 1 種以上の熱可塑性ポリマー構成成分と相溶性である）及び最大約 2 重量部までの核剤を含む混合物を形成すること、（ 2 ）混合物を成形すること、（ 3 ）上記成形済み混合物を相分離させて、ポリマー球粒ドメインの網状組織を形成するためのポリマー構成成分の結晶化によって、相分離材料、即ち、ポリマー領域を形成すること、並びに（ 4 ）希釈剤を抽出すること、ポリマーマトリックスを延伸すること、又は抽出及び延伸の両方によって、材料領域に隣接した空気の領域を生成して、多孔質物品を作製すること。

20

【 0 0 5 1 】

当該構造は、少なくとも以下の 5 つのプロセス変数を操作することによって変更することができる：（ 1 ）クエンチ速度（即ち、ポリマー / 希釈剤 / 核剤混合物を冷却し相分離するための時間）、（ 2 ）クエンチタイプ、例えば、水浴、空気中、又は滑らかな若しくは模様付きキャストリングホイール、（ 3 ）ポリマー / 希釈剤 / 核剤・重量比、（ 4 ）延伸比、（ 5 ）及び / 又は希釈剤抽出。

【 0 0 5 2 】

一代表的実施形態では、P V D F 樹脂、グリセロールトリアセテート及び粒子状ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 , 3 - ジカルボン酸二ナトリウム塩核剤の混合物を含む熔融ブレンドを調製する。例えば、上述した任意の添加剤を熔融前に、各種構成成分を予備混合してもよい。用語「熔融ブレンド」とは、本発明で使用する場合、P V D F ポリマー、グリセロールトリアセテート及び核剤ブレンドを意味し、ここで、少なくとも P V D F 及びグリセロールトリアセテートが、熔融、半液体又は液体状態である。熔融ブレンドは、約 3 0 ~ 6 0 重量 % の結晶性 P V D F 熱可塑性ポリマーを、熔融ブレンドの全重量を基準にして、約 7 0 ~ 4 0 重量 % のグリセロールトリアセテート、及び加えて、約 0 . 1 ~ 約 1 %、より詳細には約 0 . 2 5 ~ 約 1 % の粒子状ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 , 3 - ジカルボン酸二ナトリウム塩核剤と混合することにより調製される。あるいは、核剤は、ポリマーの約 0 . 1 ~ 約 2 . 5 重量 % に相当する。熔融ブレンドは、少なくとも P V D F の融解温度まで加熱され、混合されて、均一混合物を形成する。熔融ブレンドの取り扱いを容易にし、かつそのキャストリングを容易にするために、P V D F の融解温度よりも約 5 ~ 約 1 0 0 の範囲だけ高い温度で混合物を加熱することにより、熔融ブレンドの形成を開始させることが便利である。

30

40

【 0 0 5 3 】

本発明の代表的微多孔性膜は、P V D F、グリセロールトリアセテート及び粒子状核剤を含む熔融ブレンドから、シート、又は層などの成形物品をキャストリングすることにより製造される。得られた微多孔性膜の性質は、熔融ブレンド中のポリマー対希釈剤の比、用いられる核剤のタイプ及び量、冷却速度、希釈剤の任意の抽出、及びポリマー球顆状マトリックス間に細孔を付与するために使用する延伸比に依存するが、これらに限定されな

50

い。冷却中に、溶融ブレンド中のP V D Fの結晶化温度に到達するまで、溶融ブレンドから熱を除去し、P V D Fの結晶化及び相分離が開始され得る。純粋な結晶性P V D Fの平衡融点よりも約71 ~ 141 低い冷却温度は、プロセス変更なしに得ることができるが、純粋な結晶性P V D Fの平衡融点よりも82 ~ 124 低い温度が好ましい。

【0054】

一方法は、注型品を急冷浴内にて適切な温度で冷却することである。別の方法は、キャストリングホイールを使用することであるが、ここでホイール温度は急冷浴と同様に所望の冷却温度範囲内にコントロールする。典型的には、TIPSプロセスを使用して形成される本発明の微多孔性膜は、模様付きロール上へキャストリングすることによって冷却される。あるいは、微多孔性TIPS膜を滑らかなホイール上へとキャストしてもよい。所望の性能特性は、好ましい急冷方法を決定する。

10

【0055】

TIPSプロセスから形成されるキャストフィルムは一般に、任意の希釈剤を除去及び配向する前においては、固体かつ透明である。キャストフィルムの微細構造は、(i)(a)熱可塑性ポリマー(例えば、P V D F)並びに(b)ポリマー球粒内に均一に分散された粒子状核剤を含む、球粒及び球粒のアグリゲートであって、(ii)希釈剤(例えば、グリセロールトリアセテート)が球粒間の空隙を占めているとして説明され得る。ポリマー球粒のサイズは、例えば、核剤のタイプ、ポリマーマトリックス全体への核剤の分散度、及びクエンチ温度に依存する。隣接した、熱可塑性ポリマーの球粒及びアグリゲートは、異なっているが、それらは複数の連続帯を有する。熱可塑性ポリマー球粒及びアグリゲートは一般に、希釈剤(例えば、グリセロールトリアセテート)によって囲まれ又はコーティングされているが、必ずしも完全に囲まれている必要はない。隣接した熱可塑性ポリマー球粒及びアグリゲートとの間には接触領域があり、ここではこのような連続帯内に、1つの球粒/アグリゲートから次の隣接した球粒/アグリゲートへと、熱可塑性ポリマーの連続体がある。

20

【0056】

1つ以上の配向工程中に、熱可塑性ポリマー/核剤球粒及びアグリゲートは引き離され、連続帯内のポリマーが恒久的に細くされ、これにより、小線維が形成され、コーティングされた球粒とアグリゲートとの間に微小な空洞が形成され、かつ相互接続微細孔の網状組織が生成される。本発明で使用する場合、「配向」とは、物品に永久歪又は伸びをもたらす、典型的には少なくとも長さの増大が約10%又は比で表した場合に約1.1~1.0となるように、弾性限度を超えて延伸させること意味する。典型的には、約10%~約300%の伸びを1つ又は2つの方向で得るように延伸させる。延伸の実量は、フィルムの組成及び所望の多孔性の程度(例えば、平均孔径)に依存するであろう。

30

【0057】

本発明より前、TIPSプロセスを使用して形成されたような高分子膜は延伸されて、微多孔性構造を生成することができた。しかし、高分子膜内のポリマー球粒は、本発明以前においては、得られた延伸高分子膜の孔径はサイズが限定されていた。本発明において、ポリマー球粒はより大きな球粒サイズを有し、これにより、本発明の高分子膜が延伸されて、少なくとも約2マイクロメートルの平均孔径にすることが可能となり、幾つかの実施形態では、約3~約15マイクロメートルの平均孔径にすることが可能である。

40

【0058】

延伸は、少なくとも1方向で延伸を提供可能な、並びに機械及び横断方向の両方で延伸を提供可能な、任意の好適な装置により提供されてもよい。延伸は、両方向にて、逐次的に又は同時に行ってもよい。例えば、フィルムは、機械方向に逐次的に配向し、続いて横断方向に、又は機械及び横断方向の両方へ同時に配向してもよい。均一かつコントロールされた多孔性を得るように延伸しなければならない。通常、一方向に延伸させると、断面方向でフィルムが狭くなったり、「ネック」が生じ、例えば、伸び50%になるようにフィルムを伸ばすと、フィルムの表面積の増加は50%にはならない。

【0059】

50

このように永続的に細くなることは、物品を恒久的に半透明にもする。配向時には更に、希釈剤が除去されない場合には、得られた熱可塑性ポリマー／核剤粒子又は球粒の表面の少なくとも一部分に、希釈剤は、コーティングされて又は取り囲んで残存する。通常、それを熱安定温度に維持しつつ、配向フィルムを加熱するという従来の周知の技術によれば、微多孔性膜は寸法的に安定化される。これはアニーリングとも呼ばれる。

【 0 0 6 0 】

有核フィルムは、多数の間隙を介した（お互い分離された）、ランダムに分散した、小線維によって結合された熱可塑性ポリマーの等軸粒子であって、粒子内部を核剤が占めていることを特徴とする微多孔性構造を有する。本発明で使用する場合、用語「等軸の」とは、全方法にほぼ同じを寸法を有することを意味する。希釈剤を除去しない場合、熱可塑性ポリマー（例えば、P V D F）の粒子もまた、希釈剤（例えば、グリセロールトリアセテート）と共にコーティングされる。希釈剤（例えば、グリセロールトリアセテート）を微多孔性フィルムから除去する場合、核剤がその中に組み込まれた熱可塑性ポリマー（例えば、P V D F）の独特の微多孔性シートが残る。

【 0 0 6 1 】

得られた微多孔性膜（又はフィルム若しくはその他の成形物品）は、種々の材料を吸収し、様々な特定の機能のうちどれか一つを提供し、それによって独自の物品を提供してもよい。微多孔性膜（又はフィルム若しくはその他の成形物品）は、希釈剤（例えば、グリセロールトリアセテート）を除去した後に吸収されてもよく、あるいは、希釈剤（例えば、グリセロールトリアセテート）は、吸収プロセス前に微多孔性膜（又はフィルム若しくはその他の成形物品）内に残されてもよい。微多孔性膜（又はフィルム若しくはその他の成形物品）を吸収する方法としては、マルチディッピング（multiple dipping）、長時間浸漬（long soak）、真空、液圧プレス及び蒸発を含む幾つかの方法が知られているが、これらに限定されない。本発明の微多孔性膜の細孔部分を少なくとも部分的に充填するために用いることが可能な吸収材料の例としては、薬剤、香料、抗菌剤、帯電防止剤、界面活性剤、殺虫剤、及び固体粒子材料が挙げられるが、これらに限定されない。帯電防止剤又は界面活性剤などのある種の材料は、希釈剤（例えば、グリセロールトリアセテート）を予め除去することなく、吸収させてもよい。

【 0 0 6 2 】

微多孔性膜（又はフィルム若しくはその他の成形物品）は、希釈剤が除去される前又は後のいずれかにて、様々な既知のコーティング又は堆積技術のどれか一つを使用して、その上に様々な組成物の任意の一種を堆積することによって、更に改質してもよい。例えば、蒸着又はスパッタリング技術により、微多孔性膜（又はフィルム若しくはその他の成形物品）に金属をコーティングしてもよく、あるいは、接着剤、水性又は溶媒系コーティング組成物又は染料をコーティングしてもよい。ロールコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティングなどの従来技術又は任意のその他のコーティング技術によって、コーティングを実施してもよい。

【 0 0 6 3 】

微多孔性膜（又はフィルム若しくはその他の成形物品）は、その他のシート材料（例えば、その他の微多孔性膜、布地層（例えば、織物、不織布、編み物、又はメッシュ生地）、ポリマーフィルム層、金属箔層、発泡体層、又はこれらの任意の組み合わせ）などの様々なその他の構造体の任意の一つへと積層されて、複合構造体にしてもよい。ラミネーションは、接着剤結合、スポット溶接などの従来技術によって、又は多孔性を破壊したりあるいはそれを阻害したり、望ましくない多孔性又は穿孔を生成したりしないその他の技術によって、実施することができる。

【 0 0 6 4 】

本発明の方法を実施するための代表的装置 1 0 0 を図 1 に示す。ホッパー 1 2 及び各種ゾーン 1 4 ~ 1 6 を有する押出成形装置が図示されている。押出成形装置 1 0 のホッパー 1 2 にポリマーを導入する。ホッパー 1 2 と押出成形機出口 1 7 との間の押出成形機の壁にあるポート 1 1 を通して、押出成形機 1 0 内へと希釈剤 1 3 を供給する。その他の実施

10

20

30

40

50

形態では、ポート 11 はホッパー 12 近傍に配置されてもよい。更に、核剤は、希釈剤と共に予め混合してもよく、デバイス 13 に導入し、あるいはポリマー / 核剤マスターバッチとしてホッパー 12 へと供給してもよい。

【0065】

押出成形機 10 は、望ましくは少なくとも 3 つのゾーン 14、15 及び 16 を有し、これらは、押出成形機出口 17 へ向かって温度が徐々に下がるようにそれぞれが加熱される。約 25 ~ 約 2000 マイクロメートルのスリットギャップを有するスロットダイ 19 が、押出成形機 10 の後ろに配置される。静的ミキサー 18 などの好適な混合装置を、押出成形機出口 17 とスロットダイ 19 との間に配置して、ポリマー / 希釈剤 / 核剤混合物のブレンドを促進してよい。押出成形機 10 を通過する間に、ポリマー、希釈剤及び核剤の混合物は、溶融ブレンド（即ち、熱可塑性ポリマー）の融解温度まで又はそれよりも少なくとも約 5 高い温度（ただし、熱可塑性ポリマーの熱分解温度よりは低い）まで加熱される。混合物を混合し、熱可塑性ポリマー及び希釈剤の結晶化温度よりは低い好適な温度に維持したクエンチホイール 20 上へと、スロットダイ 19 を通過させ層 25 として押し出された溶融ブレンドを形成する。

【0066】

次に、冷却フィルムをクエンチホイール 20 から希釈剤除去装置 21 へと導いて、希釈剤（例えば、グリセロールトリアセテート）を除去可能な溶剤 27（例えば、水）へと層 25 をさらす。あるいは、冷却フィルムを直接、機械方向延伸装置 22 へ入れ、引き続いて横断方向延伸装置 23 に位置合わせし、次に巻き取りローラー 24 へ入れて、ロール 28 へ巻き取ってもよい。図 1 の代表的装置 100 に図示されているように、二方向に延伸することは当然ながら任意である。更に、機械方向延伸装置 22 及び横断方向延伸装置 23 の代わりとなる、単一二軸延伸ユニット（図示せず）内の同時二軸延伸は任意である。

【0067】

図 1 の代表的装置 100 には図示されていないが、例えば、横断方向延伸装置 23 と巻き取りローラー 24 との間にインラインコーティング・ステーション及び / 又は乾燥オープン配置して、延伸させた膜の外側表面の一方又は双方の上にコーティングすることができる。更に、希釈剤除去装置 21 を横断方向延伸装置 23 と巻き取りローラー 24 との間に配置して、1 つ以上の延伸工程後に、希釈剤を除去することができる。

【0068】

ブレンド溶解物からの膜材料の更なる形成方法としては、押出溶解物を模様付き冷却ロール上へキャストして、模様付き表面を有する実質的に均一な厚みの膜を提供するために、ブレンドが冷却ロールと接触しない領域を提供することであって、当該模様付き表面が高微多孔性の実質的にスキンレス領域及び低微多孔性のスキン領域を提供するものが挙げられる。このような方法は、米国特許第 5,120,594 号に記載されており、その主題は、その全体が参照として本明細書に組み込まれている。次に、膜材料を配向、即ち延伸することができる。

【0069】

III. 微多孔性膜の使用法

本発明の微多孔性膜（及び少なくとも 1 つの微多孔性膜を含有する物品）については、その他の物品形状が考えられ、かつ形成可能ではあるものの、一般にシート又はフィルムの形態である。例えば、物品は、シート、チューブ、フィラメント、又は中空繊維の形態であってもよい。本発明の微多孔性膜（及び少なくとも 1 つの微多孔性膜を含有する物品）は、自立型フィルム（又はその他成形物品）であってもよく、あるいは、ラミネーションなどの用途に応じて、ポリマー、金属、セルロース、セラミック、又はこれらの任意の組み合わせである材料から製造された構造体などの基材へ固定してもよい。

【0070】

微多孔性膜（及び少なくとも 1 つの微多孔性膜を含有する物品）は、イオン導電性膜、電気化学電池のセパレータ、拡散バリア、ウイルスバリア、ウイルス吸収性媒体、吸収性クロス、及びコロイド状物質の分離媒体としての使用を含む多様な用途にて使用されても

10

20

30

40

50

よいが、これらに限定されない。幾つかの実施形態では、微多孔性膜（及び少なくとも１つの微多孔性膜を含有する物品）は、低い又は高い結合能力を有してもよく、バイオテクノロジー関連用途にて有用であり得る。

【００７１】

その他の実施形態では、本発明の微多孔性膜（及び少なくとも１つの微多孔性膜を含有する物品）は、銀行券又はその他セキュリティ文書の基材として使用されてもよいが、これは、微多孔性膜（及び少なくとも１つの微多孔性膜を含有する物品）が、しわになったまま又は折りたたまれたままとなる傾向があるためである。

【００７２】

平均孔径が約 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下である場合には、本発明の微多孔性膜（及び少なくとも１つの微多孔性膜を含有する物品）は、従来の微多孔性膜（即ち、約 $1.5\ \mu\text{m}$ 未満の平均孔径を有する微多孔性膜）が適していない多数の用途での使用に適している。例えば、本発明の微多孔性膜（及び少なくとも１つの微多孔性膜を含有する物品）は、燃料電池用途で、並びに赤血球及び酵母菌などの大きな微粒子を濾過するために使用してもよい。本発明の微多孔性膜（及び少なくとも１つの微多孔性膜を含有する物品）は更に、より小さい細孔メディア（例えば、約 $2.0\ \mu\text{m}$ 未満の平均細孔サイズを有する細孔メディア）のための予備濾過として使用し、それによってより小さい細孔メディアの寿命を延ばすために使用することもできる。

【００７３】

更に、本発明の微多孔性膜（及び少なくとも１つの微多孔性膜を含有する物品）より小さい孔径の膜の形成において有益であり、ここでは、粒子及び／又はコーティング材が、本発明の微多孔性膜（及び少なくとも１つの微多孔性膜を含有する物品）の多孔質構造体内へ導入され、本発明の微多孔性膜（及び少なくとも１つの微多孔性膜を含有する物品）の外側及び／又は隙間表面へと官能性が付与される。例えば、局所コーティング材、外側及び／又は隙間表面処理剤又はゲルが、本発明の微多孔性膜（及び少なくとも１つの微多孔性膜を含有する物品）中へと組み込まれて、本発明の微多孔性膜（及び少なくとも１つの微多孔性膜を含有する物品）へと、官能性（例えば、親水性、選択性低結合特性、又は選択性高結合特性）を付与してもよい。大孔径膜から始めることによって、本発明の微多孔性膜（及び少なくとも１つの微多孔性膜を含有する物品）は、適切なコーティング／隙間充填材料を有する種々の特殊な、官能化微多孔性膜（及び少なくとも１つの微多孔性膜を含有する物品）を製造するための工程に柔軟性を持たせることができ、更には、微多孔性膜（及び少なくとも１つの微多孔性膜を含有する物品）を通る流体流量を許容可能なものとすることができる。本発明の膜内に官能化表面を提供するための代表的技術及び材料は、米国特許出願第 $11/611,301$ 号、米国特許出願公開第 $2007/0154703$ 号（ウォーラー（Waller）ら）に記載されており、その開示全体が参考として本明細書に組み込まれている。

【００７４】

本発明は、以下の例によって更に例示されるが、それらの範囲によっていかなる意味でも限定されると解すべきではない。一方、本明細書の説明を読んだ後、当業者自らが本発明の趣旨及び／又は添付の特許請求の範囲から離れることなく提案できる多種多様な他の実施形態、改造、及びその同等品に対する手段を有することは、明確に理解されなければならない。

【実施例】

【００７５】

以下の例は、本発明に従って製造された微多孔性材料を示すためのものである。しかし、以下の例は例示のためだけのものであり、本発明に従って製造された多くの異なる微多孔性材料を網羅したものではないと理解されたい。

【００７６】

使用する材料：

実施例においては、以下の材料を用いた。

【 0 0 7 7 】

P V D F ポリマー類：

3 M / ダイネオン (Dyneon) 1 0 1 2 P V D F ポリマー、溶解温度 1 7 1 、メルト
フロインデックス 6 . 5 (3 M (ミネソタ州、セントポール))

希釈剤：

トリアセチン (TRIACETIN) (登録商標) グリセロールトリアセテート (イーストマン
・コダック社 (Eastman Kodak Co.) (ニューヨーク州、ロチェスター (Rochester)))

核剤：

ハイパーフォーム (HYPERFORM) (登録商標) H P N - 6 8 L、ビシクロ [2 . 2 . 1
] ヘプタン - 2 , 3 - ジカルボン酸二ナトリウム塩 (ミリケン・ケミカル社 (Milliken C
hemical Co.) (サウスカロライナ州、スパータンバーグ (Spartanburg))) クロモフ
タル・ブルー (Chromophthal Blue) 色素 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (Ciba Sp
ecialty Chemicals) (ニューヨーク州、ホーソーン (Hawthorne)))

10

試験方法

実施例にて製造したフィルムの特性を決定するために、以下の試験方法を使用した。

【 0 0 7 8 】

ガーレイ多孔度：

ガーレイとは、膜の気体流れ抵抗の指標であって、A S T M D 7 2 6 - 5 8、方法 A
にて明記されているように、一定容積の気体が標準条件下で膜の標準面積を通過するのに
必要な時間として表される。ガーレイは、5 0 立法センチメートル (c c) の空気、又は
別の特定体積の空気が、1 2 4 m m 水圧にて膜の 6 . 3 5 c m ² (1 平方インチ) を通過
するための秒単位での時間である。フィルムサンプルを円筒リングの間に取り付け、その
最上部には、ピストンが収容され、一定量の空気が放出された際に、ピストンから、その
自重によって上部シリンダー内の空気に圧力が加えられ、一定量の空気が膜を通過するの
にかかった時間が計測された。

20

【 0 0 7 9 】

バブルポイント：

バブルポイント孔径は、A S T M - F - 3 1 6 - 8 0 に従ってマイクロメートル単位で
測定された最大有効孔径を表すバブルポイント値である。

【 0 0 8 0 】

通水抵抗：

通水抵抗試験とは、約 7 7 . 3 k P a (5 8 0 m m H g) の減圧下にて、脱イオン水
1 0 0 c c が 4 7 m m ディスクの膜を通過するのに要した秒単位での時間を測定するもの
である。必要であれば、膜はアルコールにて予め濡らしておき、水による濡れを開始させ
る。低い値は、大きな水分流動率を示す。

30

【 0 0 8 1 】

実施例 1：

微多孔性 P V D F フィルムは、以下説明する方法を使用し、図 1 に示したものと同様の
装置を使用して製造した。図 1 を参照すると、P V D F ポリマーペレット (3 M / ダイネ
オン (Dyneon) 1 0 1 2) をスクリー速度 1 5 0 R P M の 4 0 m m 二軸押し出し機を備
えたホッパー 1 2 内に導入した。粉末形態の核剤 (ハイパーフォーム (HYPERFORM) (登
録商標) H P N - 6 8 L) を、2 リットルバッチ内でグリセロールトリアセテート希釈剤
(トリアセチン (TRIACETIN) (登録商標) グリセロールトリアセテート) と共に、I K
A ワークス社 (IKA Works, Inc.) (ノースカロライナ州、ウィルミントン (Wilmington
)) からのウルトラ・タラックス (ULTRA TURRAX) (登録商標) T - 2 5、ベーシック高
剪断力ミキサーを用いて、約 5 分間予備混合し (ユニットに対して 1 つの速度のみを用い
た)、アグロメレート化していない、ザラザラしていない、手触りが滑らかな状態に、粉
末を均一に分布して、次に、追加の希釈剤を用いて、供給装置 1 3 によってポート 1 1 を
通して押出成形機 1 0 内へと供給した。P V D F ポリマー / 希釈剤 / 核剤の重量比は、各
々 4 2 . 6 5 / 5 7 . 0 0 / 0 . 3 5 であった。総押し出し速度は、毎時約 1 1 . 3 キロ

40

50

グラム (k g / 時間) であった。

【 0 0 8 2 】

押出成形機 1 0 には、 8 つのゾーン (図示せず) があり、ゾーン 1 ~ 8 の温度特性は 1 8 8 ° C であった (図 1 にてゾーン 1 4 ~ 1 6 として示す) 。続いて、均一に混合したポリマー / 希釈剤 / 核剤溶解物を、 1 8 2 ° C に維持した二重クロムコーディングハンガースロットフィルムダイ (a double-chromed coat-hanger slot film die) 1 9 を通してポンプで送り、ホイール温度を 7 1 ° C に維持した模様付きキャストリングホイール 2 0 上へ、毎分 3 . 0 メートル (m / 分) の速度でキャストし、フィルム 2 5 を形成した。フィルム 2 5 は、洗浄ステーション 2 1 にて脱イオン水中でインライン洗浄し、空気乾燥させた。洗浄したフィルム 2 5 は、長さ方向配向機へと連続的に供給し、 1 3 2 ° C にて 1 . 1 : 1 に延伸し (2 2) 、テンターオープン 2 3 内、 1 3 2 ° C で 1 . 3 : 1 でクロスストレッチさせた。

10

【 0 0 8 3 】

フィルムサンプルを評価し、以下の特性を有することが見出された。 0 . 7 4 mm の平均フィルム厚、 4 . 0 μ m のバブルポイント孔径、 2 . 5 秒 / 5 0 c c のガーレイ通気抵抗、及び 8 . 2 秒 / 1 0 0 c c の通水抵抗。図 2 は、実施例 1 で得られたフィルムの断面構成を詳細に示す、倍率 6 0 0 倍での (S E M) 顕微鏡写真を提供する。

【 0 0 8 4 】

実施例 2 :

微多孔性 P V D F フィルムは、 P V D F ポリマー / 希釈剤 / 核剤重量比が各々 3 8 . 7 5 / 6 1 . 0 0 / 0 . 2 5 であった以外は、実施例 1 に記載されている装置及び手順を使用して製造した。総押し出し速度は、約 1 3 . 6 k g / 時であり、キャスト速度は、 1 . 3 7 m / 分であり、インライン延伸比は、 1 3 2 ° C で 1 . 1 × 1 . 2 であった。

20

【 0 0 8 5 】

フィルムサンプルを評価し、以下の特性を有することが見出された。 2 . 2 mm の平均フィルム厚、 1 0 . 0 μ m のバブルポイント孔径、 0 . 8 秒 / 5 0 c c のガーレイ通気抵抗、及び 3 . 0 秒 / 1 0 0 c c の通水抵抗。

【 0 0 8 6 】

実施例 3 :

微多孔性 P V D F フィルムは、全ての原材料のスループット率が 1 3 . 6 k g / 時であり、キャストリングホイール温度が 5 9 ° C に維持され、キャスト速度が 1 . 8 3 m / 分であり、インライン延伸比が 1 3 2 ° C で 1 . 3 5 × 1 . 3 5 であった以外は、実施例 1 に記載されている装置及び手順を使用して製造した。

30

【 0 0 8 7 】

フィルムサンプルを評価し、以下の特性を有することが見出された。 1 . 1 mm の平均フィルム厚、 2 . 5 μ m のバブルポイント孔径、 1 0 . 4 秒 / 5 0 c c のガーレイ通気抵抗、及び 1 7 . 1 秒 / 1 0 0 c c の通水抵抗。

【 0 0 8 8 】

比較実施例 1 :

微多孔性フィルムは、ガスト・マニュファクチャリング社 (GAST Mfg. Corp.) (ミシガン州、ベントンハーバー (Benton Harbor)) 製、型式 1 A M - N C C - 1 2、エアモーター / プロペラ・ブレードミキサーを 5 分間使用して、 H P N - 6 8 L 核剤及びグリセロールトリアセテート希釈剤 2 リットルプレミックス分散体バッチを調製した以外は実施例 1 のようにして製造した。実施例 1 のようにして、分散体を押出成形機内に供給した。しかし、フィルムは、希釈剤除去及びフィルム延伸の更なる処理をするために取り扱うには弱すぎる (例えば、フィルムは触ると粉々になった) ことが判明した。 H P N - 6 8 粉末は、グリセロールトリアセテート希釈剤中では、アグロメレート化し、手触りがザラザラしていることが判明したが、これはプレミックス分散体の不適切な混合によるものである。

40

【 0 0 8 9 】

50

比較実施例 2 :

微多孔性 P V D F フィルムは、0.35 重量%のハイパーフォーム (HYPERFORM) (登録商標) H P N - 6 8 L の代わりに、0.25 重量%の核剤、クロモフタル・ブルー (Chromophthal Blue) 色素を使用した以外は、実施例 1 に記載されている装置及び手順を使用して製造した。総押し出し速度は、約 9.0 kg / 時であり、キャスト速度が 2.0 m / 分であり、かつ延伸比は 1.4 × 1.5 であった。

【0090】

フィルムサンプルを評価し、以下の特性を有することが見出された。0.79 mm の平均フィルム厚、0.80 μm のバブルポイント孔径、194 秒 / 50 cc のガーレイ通気抵抗、及び 900 秒 / 100 cc の通水抵抗。

10

【0091】

実施例 4 :

実施例 1 に記載されているような装置及び手順に以下の変更を加えて使用することで、多層フィルムを製造した。実施例 1 の P V D F ポリマー / 希釈剤 / 核剤・組成物を、3 ゾーン・フィードブロック・ネックチューブアダプターの最上部及び底部ゾーン内に、11.3 kg / 時の供給速度にて供給した。第二押出成形機、特に 25 mm 二軸押し出し機を使用して、3 ゾーン・フィードブロック・ネックチューブアダプターの中央ゾーンへと、比較実施例 2 の組成物を 1.5 kg / 時の供給速度にて押し出した。

【0092】

連続三層フィルムを、32 に維持した模様付きキャストリングホイール上に、3.0 m / 分のキャスト速度にてキャストし、脱イオン水中で約 20 分洗浄して、グリセロールトリアセテート希釈剤を除去し、空気乾燥させ、次に、1.1 × 1.3 の延伸比にて 132 で延伸した。

20

【0093】

フィルムサンプルを評価し、以下の特性を有することが見出された。0.79 mm の平均フィルム厚、0.76 μm のバブルポイント孔径、38 秒 / 50 cc のガーレイ通気抵抗、及び 196 秒 / 100 cc の通水抵抗。予想通り、中心層は、バブルポイント孔径、ガーレイ通気抵抗、及び得られた三層フィルムの通水抵抗性をコントロールした。

【0094】

図 3 は、実施例 3 で得られた三層フィルムの断面構成を詳細に示す、倍率 1000 倍での (SEM) 顕微鏡写真を提供する。図 3 に示すように、フィルム 30 の外層 31 及び 32 は、中心層 33 (フィルム 30 全体の多孔性をコントロールした) より大きな孔径を有していた。

30

【0095】

実施例 5 :

微多孔性 P V D F フィルムの連続ロールは、P V D F ポリマー / 希釈剤 / 核剤重量比が各々 39.85 / 60.00 / 0.15 であった以外は、実施例 1 に記載されている装置及び手順を使用して製造した。総押し出し速度は、約 13.6 kg / 時であり、キャスト速度は、1.6 m / 分であり、フィルムダイは、166 に維持され、インラインフィルム延伸比は、132 で 1.6 × 2.2 であった。

40

【0096】

膜ロールを評価し、以下の特性を有することを見出した。1.17 mm の平均フィルム厚、11.8 μm のバブルポイント孔径、0.4 秒 / 50 cc のガーレイ通気抵抗、及び 1.4 秒 / 100 cc の通水抵抗。

【0097】

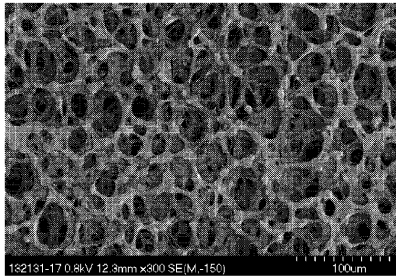
図 4 は、実施例 5 の P V D F フィルムの、空気でクエンチした側の表面を詳細に示す、倍率 300 倍での (SEM) 顕微鏡写真を提供する。図 5 は、実施例 5 のフィルム断面構成を詳細に示す、倍率 600 倍での (SEM) 顕微鏡写真を提供する。

【0098】

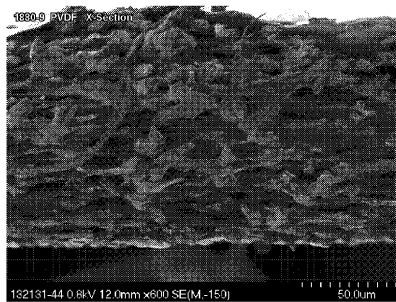
特定の実施形態を基準として、明細書は詳細に説明されているが、前述の理解によれば

50

【 図 4 】

*FIG. 4*

【 図 5 】

*FIG. 5*

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 3 2 B 5/32 (2006.01) B 3 2 B 5/32

(74)代理人 100102990
弁理士 小林 良博

(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知

(72)発明者 ムロジンスキー, ジェイムズ エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

審査官 前田 知也

(56)参考文献 特開昭 6 3 - 1 6 1 0 3 5 (J P , A)
特表 2 0 0 6 - 5 2 1 2 2 5 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 4 0 2 1 5 (J P , A)
特開昭 6 3 - 2 9 6 9 4 0 (J P , A)
特表 2 0 0 7 - 5 0 5 1 8 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0