

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4932709号
(P4932709)

(45) 発行日 平成24年5月16日 (2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日 (2012.2.24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 9/26 (2006.01)

C O 8 J 9/26 1 O 2

C O 8 J 9/26 C E S

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-520220 (P2007-520220)	(73) 特許権者	308007044
(86) (22) 出願日	平成17年4月18日 (2005.4.18)		エスケー イノベーション カンパニー
(65) 公表番号	特表2008-506003 (P2008-506003A)		リミテッド
(43) 公表日	平成20年2月28日 (2008.2.28)		SK INNOVATION CO., LTD.
(86) 国際出願番号	PCT/KR2005/001102		大韓民国 110-110 ソウル ジョ
(87) 国際公開番号	W02006/004314		ンノク ソリンドン 99
(87) 国際公開日	平成18年1月12日 (2006.1.12)	(74) 代理人	100089196
審査請求日	平成19年2月5日 (2007.2.5)		弁理士 梶 良之
(31) 優先権主張番号	10-2004-0052339	(74) 代理人	100104226
(32) 優先日	平成16年7月6日 (2004.7.6)		弁理士 須原 誠
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	リ ヨンクン
(31) 優先権主張番号	10-2004-0073452		大韓民国 305-728 デジョン ユ
(32) 優先日	平成16年9月14日 (2004.9.14)		ソンク ジョンミンドン セジョンエーピ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ーティ 102-1205

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレン微細多孔膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 重量平均分子量が $5 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ で且つ炭素数 3 ~ 8 の α -オレフィンモノマーを含有量 2 重量% 以下で含むポリエチレン (成分 I) 20 ~ 50 重量% と、希釈液 (成分 II) 80 ~ 50 重量% とを含む組成物 100 重量部に対して、0.1 ~ 2.0 重量部の過酸化物 (成分 III)、及び、0.05 ~ 0.5 重量部の抗酸化剤 (成分 IV)、が添加された樹脂混合物を 200 ~ 250 で溶融押出加工してシートに成形する段階と、
 (b) 前記シートの結晶部分の 30 ~ 80 重量% が溶ける温度範囲で前記シートをテンタータイプの同時延伸で縦方向及び横方向にそれぞれ 3 倍以上、総延伸比 25 ~ 50 倍になるように延伸してフィルムに成形する段階と、
 (c) 前記フィルムから希釈液を抽出して熱固定する段階と、を含んだポリエチレン微細多孔膜の製造方法であって、

前記ポリエチレン微細多孔膜は、 2000 cm^2 あたり 50 個以下のゲルを有しており、且つ、その穿孔強度が $0.22 \text{ N} / \mu\text{m}$ 以上で、気体透過度が 1.3×10^{-5} ダーシー (Darcy) 以上であることを特徴とする、架橋結合のための電子線照射を行わないポリエチレン微細多孔膜の製造方法。

【請求項 2】

前記成分 II は 40 動粘度が 20 ~ 200 cSt であるパラフィンオイルであることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエチレン微細多孔膜の製造方法。

【請求項 3】

前記成分IIIはペルオキシエステル系化合物、ジアシルペルオキシド系化合物、ジアルキルペルオキシド系化合物、アルキルヒドロペルオキシド系化合物、アゾ系化合物及びこれらの混合物で成り立った群から選択されることを特徴とする請求項1に記載のポリエチレン微細多孔膜の製造方法。

【請求項4】

前記成分IVはフェノール系化合物、アミン系化合物、フォスファイト系化合物、チオエステル系化合物及びこれらの混合物で成り立った群から選択されることを特徴とする請求項1に記載のポリエチレン微細多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明はポリエチレン微細多孔膜及びその製造方法に関する。より詳しくは押出混練性が優秀で高い生産性を持ち、これを使う電池の性能と安全性を高めることができるポリエチレン微細多孔膜及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン微細多孔膜 (microporous film) はその化学的安全性と優秀な物性で各種電池用隔離膜 (battery separator)、分離用フィルター及び微細濾過用分離膜 (membrane) などで幅広く利用されている。

【0003】

20

ポリオレフィンから微細多孔膜を作る方法は大きく三種類で分類される。一番目はポリオレフィンを薄い繊維 (thin fiber) で作って不織布 (non woven fabric) 形態で微細多孔膜を作る方法であり、二番目は厚いポリオレフィンフィルムを作った後、低温で延伸してポリオレフィンの結晶部分である薄板 (lamella) の間に微細クラック (micro crack) を誘発させて微細空隙を形成させる乾式法である。

【0004】

三番目はポリオレフィンを高温で希釈液と混練して単一相を作って冷却過程でポリオレフィンと希釈液を相分離させた後、希釈液部分を抽出させてポリオレフィンに空隙を作る湿式法である。

【0005】

30

この中、三番目の湿式法は他の二つの方法と比べてフィルムの厚さが薄くて均一である薄膜のフィルムを作ることができるし、物性も優秀でリチウムイオン電池など2次電池の隔離膜用で幅広く使われている。

【0006】

湿式法による一般的な多孔性フィルムの製造方法としては、アメリカ特許第4,247,498号にポリエチレンとこれに合う混成液状化合物 (compatible liquid) を使って、これら混合物を高温で混合して熱力学的単一相溶液を作った後、これを冷却させて冷却過程でポリエチレンと混成液状化合物を固体/液体又は液体/液体で相分離させて、これを利用してポリオレフィン多孔膜を製造する技術が記載されている。

【0007】

40

アメリカ特許第4,335,193号にはポリオレフィンにジオクチルフタレート (DOP: dioctylphthalate)、液状パラフィン (liquid paraffin) などの有機液状化合物 (organic liquid) と無機物 (inorganic filler) を添加して加工した後、有機液状化合物と無機物を取り除いてポリオレフィン多孔膜を製造する技術が記述されているし、この技術はアメリカ特許第5,641,565号等にも記述されている。

【0008】

しかし、この方法はシリカなどの無機物を使うので無機物投入及び混練過程が難しく、後工程でこれを抽出および取り除くための工程が加えられて工程が複雑になる共に延伸比を高めにくい短所がある。

【0009】

50

アメリカ特許第4,539,256号にもポリエチレンと混成液状化合物を押出加工して延伸した後、抽出して微細多孔シート (sheet) を作る基本的な方法が記載されている。

【0010】

二次電池の本格使用と共に、微細多孔膜の生産性とフィルム特性を向上させるための努力が持続的に成り立って来た。代表的な方法として重量平均分子量100万程度の超高分子量ポリオレフィン (UHMWPO) を使うとか混合して組成物の分子量を高めて多孔膜の強度を高める。

【0011】

これに関連して、アメリカ特許第4,588,633号及び第4,873,034号に重量平均分子量50万以上のポリオレフィンとポリオレフィンを高温で溶かすことができる溶媒を使って、2段階の溶媒抽出過程と延伸過程を通じて微細多孔膜を作る工程が紹介された。

10

【0012】

しかし、この方法は超高分子量ポリオレフィンの短所である希釈液との混練性及び押出加工性を向上させるために押出加工過程で過量の希釈液を使ってこれを1段階抽出して延伸した後に再び抽出する段階を経る。

【0013】

一方、日本特開平03-245457号には安全性と信頼性を向上させるためにポリオレフィンで成り立った微細多孔膜を2枚以上接合させ製造して、その中の一枚は架橋結合されたポリオレフィンを使うことに対する技術が記載されている。また日本特開平01-167344号には有機溶剤溶液に架橋剤及び架橋助剤を使って架橋することを特徴とする微細多孔膜を作る工程が示されてある。

20

【0014】

しかし、この方法で生産されたポリオレフィン微細多孔膜は引張強度が 330 kg/cm^2 以下で低いので二次電池用で使うのに相応しくなくて、押出加工過程の中に架橋結合によってポリエチレンチェーンがお互いに繋がれているので押出器内で粘度調節が難しく、ゲルが発生するなどの問題点があるので、ゲルがない均一なフィルム又はシートを得にくい短所がある。

【0015】

アメリカ特許第6,127,438号にはポリエチレンを可塑剤と共にシートを形成して延伸過程を経て可塑剤を抽出した後、電子線の照射を通じて架橋結合をしてフィルム強度が増加されたポリエチレン微細多孔膜を作る過程が記載されてある。しかし、この方法は電子線の照射の別途工程を通さなければならないので安全問題及び生産費用が上がる問題点がある。

30

【0016】

最近のリチウムイオン電池は高容量、生産性向上及び安全性の優秀な製品が要求されている。このような要求事項を満足させるために前記で言及した従来技術はフィルムの物性を増加させて電池での安全性及び信頼性を向上させるために分子量が大きい樹脂を使うとか架橋結合をさせる方法を使った。

【0017】

しかし、分子量が大きい樹脂を使うとか押出加工の時に架橋結合剤を添加して架橋結合をさせる場合、付加的に押出負荷増大、希釈液との押出混練性低下、延伸の時延伸器の負荷増加、未延伸発生、延伸速度及び延伸比減少による生産性低下などの問題が起こることになり、フィルムを作った後電子線の照射で架橋結合をさせる場合は、放射線物質を使うによる生産過程での安全性問題及び生産費用の増加をもたらすようになる。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

ここで本発明者たちは、前述したような従来技術の問題点を解決するために幅広く研究を繰り返した結果、分子量が低いポリエチレンに過酸化物を添加して押出加工することで押出加工過程に分子量が増加される事実に着目して本発明を完成した。

50

【 0 0 1 9 】

従って、本発明の目的は前記の分子量増加及び架橋結合による問題点を改善しながらも、電池用微細多孔膜で使うことができる優秀な物性及び電池安全性を持つポリエチレン微細多孔膜を提供することである。また本発明の他の目的は前記ポリエチレン微細多孔膜を経済的な工程を通じて高生産性で製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 1 】

前記目的を果たすための本発明による架橋結合のための電子線照射を行わないポリエチレン微細多孔膜の製造方法は、(a)重量平均分子量が $5 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ で且つ炭素数3～8の α -オレフィンモノマーを含有量2重量%以下で含むポリエチレン(成分I)20～50重量%と希釈液(成分II)80～50重量%を含む組成物100重量部に対して0.1～2.0重量部の過酸化物(成分III)及び0.05～0.5重量部の抗酸化剤(成分IV)が添加された樹脂混合物を200～250で熔融押出加工してシートに成形する段階と、(b)前記シートの結晶部分の30～80重量%が溶ける温度範囲で前記シートをテンタータイプ(tenter type)同時延伸で縦方向及び横方向にそれぞれ3倍以上、総延伸比が25～50倍になるように延伸してフィルムに成形する段階と、(c)前記フィルムから希釈液を抽出して熱固定する段階とを含んだポリエチレン微細多孔膜の製造方法であって、

前記ポリエチレン微細多孔膜は、 2000 cm^2 あたり50個以下のゲルを有しており、且つ、その穿孔強度が $0.22 \text{ N} / \mu\text{m}$ 以上で、気体透過度が 1.3×10^{-5} ダーシー(Darcy)以上であることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 2 2 】

後述の実施例のように、本発明の方法によって製造されるポリエチレン微細多孔膜は熔融押出加工が容易くて安定した製品生産で生産性を高めることができるし、生産された製品は高い穿孔強度及び気体透過度を持つので電池用セパレーター及び各種フィルターなどに有用に使われることができる。本発明の単純な変形ないし変更はすべて本発明の領域に属することで本発明の具体的な保護範囲は特許請求の範囲によって明確になるのである。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 3 】

以下、本発明を次のようにもっと詳しく説明する。前述したように、本発明は、分子量が大きい樹脂を使う時、押出混練性を良くするために滞留時間が長い押出加工器を使うとか、時間当り押出量を低めて混練性を増加させる方法を適用する場合、投資費を増加させたり、生産性が落ちて生産費用が上がるという従来技術の問題点を解決して、押出混練性を向上させ生産費用を低めることができるし、これと同時に比較的低分子量のポリエチレンを使っても分子量が大きい樹脂を使う場合と対応する優秀な多孔膜特性を持つポリエチレン微細多孔膜を製造することができる。

【 0 0 2 4 】

本発明で使うポリエチレンからポリエチレン微細多孔膜を作る基本理論は次のようになる。ポリエチレンと類似の分子構造を持つ低分子量有機物質(以下、希釈液とする)はポリエチレンが溶ける高温でポリエチレンと熱力学的単一相(single phase)を形成する。これら熱力学的単一相を成したポリエチレンと希釈液溶液を常温で冷凍させれば冷却過程でポリエチレンと希釈液の相分離が起こる。

【 0 0 2 5 】

相分離される各相は、ポリエチレンの結晶部分である薄板(lamella)を中心に成り立ったポリエチレン多含有相(polyethylene rich phase)と、常温でも希釈液にとけてある一部ポリエチレンと希釈液で成り立った希釈液多含有相(diluent rich phase)で成り立つ。冷却後希釈液を有機溶剤で抽出すればポリエチレン多孔膜が作られるようになる。

【 0 0 2 6 】

従って、微細多孔膜の基本構造は相分離過程で決まる。即ち、相分離後作られた希釈液

10

20

30

40

50

多含有相の大きさ及び構造によって最終的に微細多孔膜の空隙大きさ及び構造が決まることになる。また、微細多孔膜の基本物性はポリエチレン構造の決定構造に影響を受ける。

【0027】

このような基本理論によって、本発明によるポリエチレン微細多孔膜は重量平均分子量が $5 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ であるポリエチレン（成分I）20～50重量%と希釈液（成分II）80～50重量%を含む組成物100重量部に対して0.1～2.0重量部の過酸化化物（成分III）及び0.05～0.5重量部の抗酸化剤（成分IV）が添加された樹脂混合物から製造される。

【0028】

より具体的には、前記樹脂混合物を溶融押出加工してシート（sheet）形態の成形物を作った後、これを延伸して希釈液を抽出した後、乾燥及び熱処理して穿孔強度が $0.22 \text{ N} / \mu\text{m}$ 以上であり、気体透過度（Darcy permeability constant）が 1.3×10^{-5} ダーシー以上の特性を持つ同時に押出混練性が優秀なポリエチレン微細多孔膜を製造する。

【0029】

本発明では比較的到低分子量の樹脂を混練して分子量が大きい樹脂を得るために2、5-ビス（3次-ブチルペルオキシ）-2、5-ジメチルヘキサン（2、5-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-2、5-dimethylhexane）、ジ（3次-ブチル）ペルオキシド及びジクミル-ペルオキシドなどの過酸化化物を活用した反応押出（reactive extrusion）技術が使われる。

【0030】

前記過酸化化物（成分III）は押出加工器内で分解されて活性ラジカルを生成して、この活性ラジカルがポリエチレン系樹脂（成分I）のチェーン（chain）末端にある二重結合に作用してチェーンとチェーンを結合させて、結果的に押出加工中にポリエチレン樹脂の分子量を高める役割をする。

【0031】

即ち、過酸化化物が含まれたポリエチレンと希釈液の樹脂組成物を押出加工する場合、組成物の混練初期には低い分子量状態で混練が行われて組成物の混練性及び押出性を高めることができるし、組成物が最終押出される時には分子量増加が十分に進行されて結果的に高い分子量のポリエチレンを使ったことと同じ組成物を得ることができる。結果的に混練性及び押出性を増大させながら優秀な物性を持つ微細多孔膜を得ることができるようになる。

【0032】

一方、ポリプロピレンのように3次炭素（tertiary carbon）を持っている場合にはこの部分でチェーンが切断されて分子量が減少することになる。ポリエチレンでも3次炭素を持っている α -オレフィンコモノマー（ α -olefin comonomer）が存在する場合 α -オレフィンコモノマーの3次炭素でチェーンが切断されることになる。

【0033】

従って、チェーン切断による分子量減少を防止するために本発明では炭素数3～8である α -オレフィンコモノマーを2重量%以下の量で含むポリエチレンを使うのが望ましい。また、本発明で使われるポリエチレン（成分I）の重量平均分子量は $5 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ であるのが良い。

【0034】

前記分子量が 5×10^4 未満のものを使用する場合には、最終物性が優秀な微細多孔膜を得ることができる位、分子量を高めにくくて、十分な分子量を得るために過量の過酸化物を添加する場合ゲルが発生するなどの反応調節が難しく、未反応過酸化物によるおい問題及び過量の過酸化物による変色（黄変）問題が発生することもある。

【0035】

一方、分子量が 3×10^5 を超過することを使う場合は押出加工過程で粘度増加による押出器の負荷増加、希釈液との大きい点度差による押出混練性低下が発生されて、過酸化物を添加して押出混練性を良くしようとする目的に望ましくもないし、その効果も大きく

10

20

30

40

50

ない。

【 0 0 3 6 】

本発明で使われる希釈液（成分II）は押出加工温度で樹脂と単一相を成すすべての有機液状化合物（organic liquid）なら特別な限定なしで使うことができる。

【 0 0 3 7 】

その例としてノナン（nonane）、デカン（decane）、デカリン（decalin）、パラフィンオイル（paraffin oil）などの脂肪族（aliphatic）あるいは環状炭化水素（cyclic hydrocarbon）とフタル酸ジブチル（dibutyl phthalate）、フタル酸ジオクチル（dioctyl phthalate）などのフタル酸エステル（phthalic acid ester）がある。

【 0 0 3 8 】

望ましくは人体に無害であり、沸騰点が高くて、揮発成分が少ないパラフィンオイルが良く、さらに望ましくは40℃での動粘度（kinetic viscosity）が20～200 cStであるパラフィンオイルが適当である。

【 0 0 3 9 】

前記パラフィンオイルの動粘度が200 cStを超過すれば押出加工工程での動粘度が高くて負荷上昇、シーツの表面不良などの問題が発生し、抽出工程では抽出が難しくなり、生産性が落ち、残留する希釈液によるガス透過度の減少などの問題が発生する。一方、前記パラフィンオイルの動粘度が20 cSt未満なら押出加工器内で熔融ポリエチレンとの粘度差によって押出加工の時混練が難しくなる。

【 0 0 4 0 】

前記ポリエチレンと希釈液の造成はポリエチレンが20～50重量%で希釈液が80～50重量%であるのが望ましい。前記ポリエチレンの含有量が50重量%を超過すれば空隙度が減少して空隙の大きさが小さくなるので、空隙の間の相互連結（interconnection）が少なくなって透過度が大きく落ちることになる。

【 0 0 4 1 】

一方、前記ポリエチレンの含有量が20重量%未満ならポリエチレンと希釈液の混練性が低下しポリエチレンが希釈液に熱力学的に混練できなくなってゲル形態に押出加工されて、延伸加工の時に破断及び厚さのバラ付きなどの問題を起こすことになる。

【 0 0 4 2 】

本発明で使われる過酸化物（成分III）は3次-ブチルペルオキシピバレート（tert-butylperoxy pivalate（TBPP））、3次-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート（tert-butylperoxy 2-ethylhexanoate（TBEH））、3次-ブチルパーオキシベンゾエート（tert-butylperoxy benzoate（TBPB））などのペルオキシエステル（peroxyester）系化合物、ジベンゾイルペルオキシド（dibenzoyl peroxide（BPO））、ラウロックス（dilauroyl peroxide（LPO））などのジアシルペルオキシド（diacyl peroxide）系化合物、1,1-ジ（3次-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン（1,1-di（tert-butylperoxy）-3,3,5-trimethylcyclohexane（BBTCH））、1,1-ジ（3次-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン（1,1-di（tert-butylperoxy）cyclohexane（BBCH））、ジクミルペルオキシド（dicumyl peroxide（DCP））、 α,α' -ジ（3次-ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン（ α,α' -di（tert-butylperoxy）diisopropylbenzene（DIPB））、ジ-3次-ブチルペルオキシド（di-tert-butyl peroxide（DBP））、2,5-ジ（3次-ブチルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサン（2,5-di（tert-butylperoxy）-2,5-dimethylhexane（DTBH））、ジ（3次-ブチルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキシン（di（tert-butylperoxy）-2,5-dimethylhexyne（DTBHY））などのジアルキルペルオキシド（dialkyl peroxide）系化合物、3次-ブチルヒドロペルオキシド（tert-butyl hydroperoxide（TBHP））、クミルヒドロペルオキシド（cumyl hydroperoxide（CHP））などのアルキルヒドロペルオキシド（alkyl hydroperoxide）系化合物、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシペンタンニトリル（2-phenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxypentanenitrile）などのアゾ系化合物などがある。

10

20

30

40

50

【0043】

前記過酸化物（成分III）の使用量は前記ポリエチレン（成分I）と希釈液（成分II）の混合組成物100重量部に対して0.1～2.0重量部である方が望ましい。前記過酸化物の使用量が0.1重量部未満の場合にはセパレーターの物性を十分に満足する高い分子量を得にくい。

【0044】

一方、過酸化物の使用量が2.0重量部を超過する場合、過酸化物を使いすぎてゲルが発生するなどの反応調節が難しくなり、未反応過酸化物によるにおい問題及び過量の過酸化物による変色（黄変）問題が発生することもある。

【0045】

本発明で使われる抗酸化剤（成分IV）ではテトラビス（メチレン - 3 - （3,5 - ジ - 3次 - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロピオネート）メタン（tetrakis（methylen e - 3 - （3,5 - di - tert - butyl - 4 - hydroxyphenyl）propionate）methane）、2,6 - ジ - 3次 - ブチル - p - クレゾール（2,6 - di - tert - butyl - p - cresol）、オクタデシル - 3 - （4 - ヒドロキシ - 3,5 - ジ - 3次 - ブチルフェノール）プロピオネート（octadecyl - 3 - （4 - hydroxy - 3,5 - di - tert - butylphenol）propionate）、1,3,5 - トリメチル - 2,4,6 - トリス - （3,5 - ジ - 3次 - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル）ベンゼン（1,3,5 - trimethyl - 2,4,6 - tris - （3,5 - di - t - butyl - 4 - hydroxybenzyl）benzene）、トリス - （3,5 - ジ - 3次 - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル）イソアミン（tris - （3,5 - di - t - butyl - 4 - hydroxybenzyl）isoamine）などのフェノール系化合物、フェニル - α - ナフチルアミン（phenyl - α - naphthylamine）、フェニル - β - ナフチルアミン（phenyl - β - naphthylamine）、N,N' - ジフェニル - p - フェニレンジアマン（N,N' - diphenyl - p - phenylenediamine）、N,N' - ジ - β - ナフチル - p - フェニレンジアミン（N,N' - di - β - naphthyl - p - phenylene diamine）などのアミン系化合物、トリス（2,4 - ジ - 3次 - ブチルフェニル）フォスファイト（tris（2,4 - di - t - butylphenyl）phosphite）、ジ（2,4 - ジ - 3次 - ブチルフェニル） - ペンタエリスリトールジホスフィット（di（2,4 - di - t - butylphenyl） - pentaerythritol diphosphite）などのフォスファイト系化合物、ジラウリルスルフィド（dilauryl sulfide）、ジラウリルチオジプロピオネート（dilauryl thiodipropionate）、ジステアリルチオジプロピオネート（distearyl thiodipropionate）、メタキャプトベンゾチオアゾール（metacaptobenzothioazole）、テトラメチルチウラムジスルフィド（tetramethylthiuram disulfide）などのチオエステル（thioester）系化合物などがある。

【0046】

前記抗酸化剤（成分IV）の使用量は前記ポリエチレン（成分I）と希釈液（成分II）の混合組成物100重量部に対して0.05～0.5重量部であることが望ましい。前記抗酸化剤の使用量が0.05重量部未満の場合溶融押出過程での高い剪断力（shear force）によってポリエチレンチェーンが壊れて過酸化物の添加にもかかわらず逆にポリエチレンの分子量の減少する現象が発生するので、0.5重量部を超過する場合過酸化物によるポリエチレンの分子量増加効果を落として製造原価のみを上昇させる問題点が生ずるようになる。

【0047】

前記樹脂混合組成物には必要な場合UV安定剤、帯電防止剤など特定機能向上のために一般的な添加剤が添加されることができる。

【0048】

前記樹脂混合組成物は希釈液とポリエチレンとの混練のためにデザインされた二軸コンパウンダー、混練器あるいはバンベリーミキサーなどを利用して溶融押出加工してシート形態の成形物を作る。

【0049】

ポリエチレンと過酸化物及び酸化防止剤は必ず先に混合されコンパウンドに投入されな

10

20

30

40

50

ければならず、希釈液は先にブルレンディングされコンパウンドに投入されるとか分離された供給器からそれぞれ投入されることができる。押出加工温度は200～250 が望ましい。

【0050】

押出温度が200 未満なら押出加工中、過酸化物の反応が充分でないので過酸化物の効果が落ちて未反応過酸化物によるおい問題などが発生することになる。押出加工温度が250 を超えると熱酸化によるポリエチレンの分子量低下及び変色の問題が発生することもある。

【0051】

このような溶融物からシート形態の成形物を作る方法には一般的にキャストイング (casting) 又はカレンダーイング (calendering) などの方法が使われている。次に、延伸過程はテンタータイプの同時延伸器で遂行された方が望ましい。ロールタイプの延伸は延伸過程でフィルム表面に傷ができるなどの欠点がある。ここで延伸比は縦方向、横方向それぞれ3倍以上であり、総延伸比は25～50倍である。

【0052】

片方方向の延伸比が3倍未満の場合は片方方向の配向が十分ではなくて同時に縦方向及び横方向間の物性均衡が割れて引張強度及び穿孔強度などが低下されることになる。また、総延伸比が25倍未満であれば未延伸が発生して、50倍を超過すると延伸中に破断が発生する可能性が高く、最終的にフィルムの収縮率が増加する短所がある。

【0053】

この時、前記延伸温度は使われたポリエチレンの溶ける温度及び希釈液の濃度及び種類によって変わる。最適延伸温度はシート成形物内ポリエチレンの結晶部分の30～80重量%が溶ける温度範囲で選択されることが望ましい。

【0054】

前記延伸温度が前記シート成形物内ポリエチレンの結晶部分の30重量%が溶ける温度より低い温度範囲で選択される場合シートの延伸性 (softness) がないので、延伸時破断が発生する可能性が高い同時に未延伸も発生する。

【0055】

一方、結晶部分の80重量%が溶ける温度より高い温度範囲で選択される場合は延伸が易しくて未延伸発生は少ないが、部分的な過延伸で厚さ偏差が発生して、樹脂の配向効果が小さいので物性が大きく落ちるようになる。一方、温度による結晶部分の溶ける程度はフィルム成形物の示差走査熱量計 (DSC、differential scanning calorimetry) 分析から得られることができる。

【0056】

このように延伸されたフィルムは有機溶媒を使って抽出及び乾燥する。本発明で可能な有機溶媒は特別に限定されずに樹脂押出に使われた希釈液を抽出し出すことができる。どんな溶剤も使用可能だが、望ましくは抽出効率が高くて乾燥が早いメチルエチルケトン、メチレンクロライド、ヘキサンなどが望ましい。

【0057】

抽出方法は沈積 (immersion) 方法、溶剤スプレー (solvent spray) 方法、超音波 (ultrasonic) 法など一般的溶媒抽出方法がそれぞれあるいは複合的に使われることができる。抽出の時、残留希釈液の含有量は1重量%以下でなければならない。残留希釈液が1重量%を超過すれば物性が低下されてフィルムの透過度が減少する。

【0058】

乾燥されたフィルムは最後に残留応力をとり除いて最終フィルムの収縮率を減少させるために熱固定段階を経る。熱固定はフィルムを固定させ熱を加えて、収縮しようとするフィルムを強制で取ることによって残留応力をとり除くことになる。熱固定温度は高い方が収縮率を低めることには有利だが、あんまり高い場合にはフィルムが部分的にとけて形成された微細多孔が塞がって透過度が低下されることになる。

【0059】

熱固定温度はフィルムの結晶部分の10～30重量%が溶ける温度範囲で選択されることが望ましい。前記フィルムの結晶部分の10重量%が溶ける温度より低い温度範囲で熱固定温度が選択されればフィルム内ポリエチレン分子の再配列(reorientation)の不備でフィルムの残留応力除去効果がないし、フィルムの結晶部分の30重量%が溶ける温度より高い温度範囲で選択されれば部分的熔融によって微細多孔が塞がって透過度が低下されることになる。熱固定時間は1分から20分位が適当である。

【0060】

前述したように製造された本発明のポリエチレン微細多孔膜は次のような物性を持つ。

(1) 穿孔強度が0.22 N/μm以上である。

穿孔強度はシャープな物質に対するフィルムの強度を現わすことで、電池用セパレーターに使われる場合穿孔強度が十分でなければ電極の表面異常や電池使用中に電極表面から発生するデンドライト(dendrite)によってフィルムが破れて短絡(short)が発生する。

商業的に使われる電池用セパレーターは破断点の重さが350g以下である場合短絡による安全性が問題になる。本発明による穿孔強度が0.22 N/μmを超えるフィルムは、現在商業的に広く使われているセパレーターフィルムの中で一番薄い16μm厚さのフィルムが使われる場合、破断点の重さが350g以上なので安全に使われることができる。

【0061】

(2) 気体透過度(Darcy's permeability constant)が 1.3×10^{-5} ダーシー(Darcy)以上である。

気体透過度が 1.3×10^{-5} ダーシー未満の場合は多孔膜としての効率が大きく落ちることになる。特に気体透過度が 1.3×10^{-5} ダーシーを超えなければ、電池用セパレーターとして使われる場合電池の充放電特性が悪くなって寿命が短くなる。本発明による気体透過度が 1.3×10^{-5} ダーシー以上のフィルムは電池の高効率充放電など充放電特性と低温特性及び寿命が優秀である。

【0062】

このような物性的特性以外にも本発明のポリエチレン微細多孔膜は押出混練性及び電池の安全性が優秀である。以下、次のような実施例を通じて本発明をもっと具体的に説明するがこの実施例に本発明の範囲が限定されるのではない。

【0063】

[実施例]

ポリエチレンの分子量はポリマーラブ(Polymer Lab.)社の高温GPC(Gel Permeation Chromatography)で測定された。そして希釈液の粘度はキャノン社のCAV-4自動粘度計(Automatic Viscometer)で測定した。

【0064】

過酸化物としてはデ-アルキルペルオキシド(Dialkylperoxide)系2,5-ジ(3次-ブチルパーオキシ)2,5-ジメチルヘキサンが使われた。抗酸化剤としてはフェノール系抗酸化剤でテトラビス(メチルレン-3-(3,5-ジ-3次-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸エステル)メタン(tetrakis(methylene-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate)methane)、ホスフィット系抗酸化剤でトリス(2,4-ジ-3次-ブチルフェニル)ホスフィット(tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite)を1:1で混合して使った。

【0065】

ポリエチレン、希釈液、過酸化物及び抗酸化剤の混合物はφ=30mmでL/Dが40:1である二軸コンパウンダーで混練された。混合物は事前に混合されホッパー(hopper)に投入され、過酸化物の分散性を高めるために過酸化物はアセトンに20倍希薄して混合された。

【0066】

押出加工温度は200～240、スクリーンの速度rpmは200だったし、押出量

10

20

30

40

50

を変化させて混練不良によるゲルを測定して押出混練性を評価した。押出混練性評価のためにT字形台で押出物をキャストイングロール(casting roll)によって200 μ m厚さのシートを別に製作して2000 cm^2 面積中のゲルの数を数えた。

【0067】

微細多孔膜の品質に影響を与えないためには2000 cm^2 当ゲルの数が50個以下でなければならないので、2000 cm^2 当ゲルの数が50個以下になる最大押出量を測定し、同時に時間当たり押出量が10 kg/hr である時の2000 cm^2 当ゲルの数を測定したし、これを表1に示した。

【0068】

延伸のためのシートは時間当たり押出量を10 kg/hr にして等しいT字形台で押出加工されて厚さ600~1200 μ mのシートで成形した。成形されたシートは温度による結晶部分が溶ける現象を分析するために示差走査熱量計分析を行った。分析条件は試料の重さが5 mg で昇温速度(scanning rate)が10 $^{\circ}\text{C/min}$ であった。

【0069】

シートの延伸はテンタータイプのラブ延伸器(lab. Stretcher)から延伸比、延伸温度、延伸速度を変化させて同時延伸で進行されたし、延伸温度は示差走査熱量計結果を参考してシート成形物内のポリエチレン結晶部分の30~80重量%が溶ける温度範囲で決めた。希釈液の抽出はメチレンクロライドを使って沈積方法で6分間実施したし、熱固定は希釈液が抽出されたフィルムを空気なかで乾燥させた後、フィルムをフレームに固定させて熱風オーブン(convection oven)からの120 $^{\circ}\text{C}$ で90秒間実施した。製造されたフィルムは微細多孔膜で一番重要な物性である穿孔強度及び気体透過度を測定して、その結果を下記の表1に示した。

【0070】

物性測定方法

(1) 穿孔強度は直径0.5 mm のピンが12 mm/min の速度でフィルムを破断させる時の強度として測定された。

(2) 気体透過度は空隙測定機(porometer: PMI社のCFP-1500-AEL)から測定された。一般的に気体透過度はGurley numberで表示されるが、Gurley numberはフィルム厚さの影響が補正されていないのでフィルム自らの空隙構造による相対的透過度が分かりにくい。これを解決するために本発明ではDarcy's透過度定数を使った。Darcy's透過度定数は下記の数1から得られ、本発明では窒素を使った。

【0071】

(数1)

$$C = (8FTV) / (\pi D^2 (P^2 - 1))$$

ここでC = Darcy's透過度定数、F = 流速、T = 試料厚さ、V = 気体の粘度(0.185 for N_2)。D = 試料直径、P = 圧力

本発明では100~200 psi 領域でDarcy's透過度定数の平均値を使った。

【0072】

[実施例1]

成分Iで重量平均分子量が3.0 $\times 10^5$ でコモノマーがないポリエチレンが使われたし、成分IIでは40 cSt 動粘度が95 cSt であるパラフィンオイルが使われた。成分Iと成分IIの割合はそれぞれ30重量%、70重量%だった。

【0073】

前記成分Iと成分IIの混合組成物100重量部に対して成分IIIは0.7重量部、成分IVは0.4重量部がそれぞれ使われた。延伸はポリエチレンの結晶部分が30%溶ける温度である115 $^{\circ}\text{C}$ で、延伸比25倍(縦方向 $\times$ 横方向=5 $\times$ 5)で成り立った。

【0074】

[実施例2]

成分Iで重量平均分子量が5.0 $\times 10^4$ でコモノマーがないポリエチレンが使われたし、成分IIでは40 cSt 動粘度が120 cSt であるパラフィンオイルが使われた。成分I

と成分IIの割合はそれぞれ40重量%、60重量%だった。前記成分Iと成分IIの混合組成物100重量部に対して成分IIIは2.0重量部、成分IVは0.2重量部がそれぞれ使われた。延伸はポリエチレンの結晶部分が50%溶ける温度である119で、延伸比36倍(縦方向×横方向=6×6)で成り立った。

【0075】

[実施例3]

成分Iで重量平均分子量が 3.0×10^5 でモノマーがないポリエチレンが使われ、成分IIでは40動粘度が120cStであるパラフィンオイルが使われた。成分Iと成分IIの割合はそれぞれ40重量%、60重量%だった。

【0076】

前記成分Iと成分IIの混合組成物100重量部に対して成分IIIは1.0重量部、成分IVは0.2重量部がそれぞれ使われた。延伸はポリエチレンの結晶部分が40%溶ける温度である118で、延伸比49倍(縦方向×横方向=7×7)で成り立った。

【0077】

[実施例4]

成分Iで重量平均分子量が 3.0×10^5 でモノマーがないポリエチレンが使われたし、成分IIでは40動粘度が30cStであるパラフィンオイルが使われた。成分Iと成分IIの割合はそれぞれ20重量%、80重量%だった。

【0078】

前記成分Iと成分IIの混合組成物100重量部に対して成分IIIは0.3重量部、成分IVは0.1重量部がそれぞれ使われた。延伸はポリエチレンの結晶部分が40%溶ける温度である117で、延伸比36倍(縦方向×横方向=6×6)で成り立った。

【0079】

[実施例5]

成分Iで重量平均分子量が 2.5×10^5 で、モノマーでブテン-1が1.5重量%含有されたポリエチレンが使われ、成分IIでは40動粘度が95cStであるパラフィンオイルが使われた。

【0080】

成分Iと成分IIの割合はそれぞれ30重量%、70重量%だった。前記成分Iと成分IIの混合組成物100重量部に対して成分IIIは0.5重量部、成分IVは0.5重量部がそれぞれ使われた。延伸はポリエチレンの結晶部分が30%溶ける温度である114で、延伸比36倍(縦方向×横方向=6×6)で成り立った。

【0081】

[比較例1]

成分Iで重量平均分子量が 5.7×10^5 で、モノマーでブテン-1が0.8重量%含有されたポリエチレンが使われ、成分IIでは40動粘度が10cStであるパラフィンオイルが使われた。成分Iと成分IIの割合はそれぞれ30重量%、70重量%だった。

【0082】

成分IIIは使われず、成分IVは前記成分Iと成分IIの混合組成物100重量部に対して0.2重量部が使われた。延伸はポリエチレンの結晶部分が30%溶ける温度である114.5度で、延伸比36倍(縦方向×横方向=6×6)で成り立った。

【0083】

[比較例2]

成分Iで重量平均分子量が 2.5×10^5 で、モノマーでブテン-1が1.5重量%含有されたポリエチレンが使われ、成分IIでは40動粘度が95cStであるパラフィンオイルが使われた。成分Iと成分IIの割合はそれぞれ30重量%、70重量%だった。成分IIIは使われず、成分IVは前記成分Iと成分IIの混合組成物100重量部に対して0.4重量部が使われた。延伸はポリエチレンの結晶部分が40%溶ける温度である116で、延伸比36倍(縦方向×横方向=6×6)で成り立った。

【0084】

10

20

30

40

50

[比較例 3]

成分Iで重量平均分子量が 3.0×10^5 で、モノマーがないポリエチレンが使われ、成分IIでは40 動粘度が95 cStであるパラフィンオイルが使われた。成分Iと成分IIの割合はそれぞれ40重量%、60重量%だった。前記成分Iと成分IIの混合組成物100重量部に対して成分IIIは2.5重量部、成分IVは0.4重量部がそれぞれ使われた。延伸はポリエチレンの結晶部分が30%溶ける温度である115 で、延伸比2.5倍(縦方向×横方向 = 5×5)で成り立った。

【 0 0 8 5 】

[比較例 4]

成分Iで重量平均分子量が 4.7×10^5 で、モノマーが含有されていないポリエチレンが使われ、成分IIでは40 動粘度が120 cStであるパラフィンオイルが使われた。成分Iと成分IIの割合はそれぞれ60重量%、40重量%だった。成分IIIは使われず、成分IVは前記成分Iと成分IIの混合組成物100重量部に対して0.2重量部が使われた。延伸はポリエチレンの結晶部分が20%溶ける温度である116 で、延伸比3.6倍(縦方向×横方向 = 6×6)で成り立った。

【 0 0 8 6 】

[比較例 5]

成分Iで重量平均分子量が 3.0×10^5 でモノマーが含有されていないポリエチレンが使われ、成分IIでは40 動粘度が30 cStであるパラフィンオイルが使われた。成分Iと成分IIの割合はそれぞれ50重量%、50重量%だった。成分IIIは前記成分Iと成分IIの混合組成物100重量部に対して2.0重量部が使われたし、成分IVは使われなかった。延伸はポリエチレンの結晶部分が40%溶ける温度である118 で、延伸比3.6倍(縦方向×横方向 = 6×6)で成り立った。

【 0 0 8 7 】

[比較例 6]

成分Iで重量平均分子量が 3.0×10^4 でモノマーが含有されていないポリエチレンが使われ、成分IIでは40 動粘度が95 cStであるパラフィンオイルが使われた。成分Iと成分IIの割合はそれぞれ30重量%、70重量%だった。前記成分Iと成分IIの混合組成物100重量部に対して成分IIIは2.0重量部、成分IVは0.2重量部がそれぞれ使われた。延伸はポリエチレンの結晶部分が85%溶ける温度である124 で、延伸比1.6倍(縦方向×横方向 = 4×4)で成り立った。

【 0 0 8 8 】

10

20

30

【表 1】

実施例							
製造条件		単位	1	2	3	4	5
ポリエチレン (成分Ⅰ)	Mw	g/mol	3.0×10^5	5.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	2.5×10^5
	コモノマー	wt%	0	0	0	0	1.5
	含量	wt%	30	40	40	20	30
パラフィン オイル (成分Ⅱ)	粘度 (°C)	CSt	95	120	120	30	95
	含量	wt%	70	60	60	80	70
過酸化物 (成分Ⅲ) 含量	含量	重量部*	0.7	2	1	0.3	0.5
抗-酸化剤 (成分Ⅳ) 含量	含量	重量部*	0.4	0.2	0.2	0.1	0.5
最大圧出量		Kg/hr	14	15.5	16.5	12	17
ゲルの数(10kg/hr)		#/2000cm ²	9	14	10	5	7
シート表面(10kg/hr)		—	良好	良好	良好	良好	良好
延伸	温度	°C	115	119	118	117	114
	結晶が とける程度	%	30	50	40	40	30
	比率 (縦方向 × 横方向)	比率	5×5	6×6	7×7	6×6	6×6
フィルムの厚さ		μm	22	20	19	19	21
穿孔強度		N/μm	0.22	0.22	0.25	0.22	0.23
気体透過度		10 ⁻⁵ × Darcy	1.8	1.7	1.3	1.9	1.4

*成分Ⅰと成分Ⅱの組成物100重量部に対する重量部

【 0 0 8 9 】

【表 2】

比較例								
製造条件		単位	1	2	3	4	5	6
ポリエチレン (成分Ⅰ)	Mw	g/mol	5.7×10^5	2.5×10^5	3×10^5	4.7×10^5	3×10^5	3×10^4
	コモノマー	wt%	0.8	1.5	0	0	0	0
	含量	wt%	30	30	40	60	50	30
パラフィン オイル (成分Ⅱ)	粘度 (°C)	CSt	10	95	95	120	30	95
	含量	wt%	70	70	60	40	50	70
過酸化 物 (成分Ⅲ) 含量	含量	重量部*	-	-	2.5	-	2	2
抗-酸化剤 (成分Ⅳ) 含量	含量	重量部*	0.2	0.4	0.4	0.2	-	0.2
最大圧出量		Kg/hr	7.5	17	8.5	9	14	16
ゲルの数(10kg/hr)		#/2000cm ²	95	6	60	65	12	9
シート表面(10kg/hr)		-	不良	良好	不良	不良	良好	良好
延伸	温度	°C	114.5	116	115	116	118	124
	結晶が [※] とける程度	%	30	40	30	20	40	85
	比率 (縦方向 × 横方向)	比率	6×6	6×6	5×5	6×6	6×6	4×4
フィルムの厚さ		μm	19	20	21	18	19	19
穿孔強度		N/μm	0.22	0.15	0.18	0.27	0.15	0.10
気体透過度		10 ⁻⁵ × Darcy	1.4	1.5	1.3	0.8	0.9	1.7

*成分Ⅰと成分Ⅱの組成物100重量部に対する重量部

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 リ ジャンウォン
大韓民国 305-728 デジョン ユソク ジョンミンドン セジョンエーピーティ 10
3-1302
- (72)発明者 チョ ウォンヨン
大韓民国 305-728 デジョン ユソク ジョンミンドン セジョンエーピーティ 11
0-806
- (72)発明者 ソン ジュンムン
大韓民国 143-769 ソウル クワンジング クワンジャンドン ヒュンダイ10チャエー
ピーティ 1010-1501
- (72)発明者 ジョ ビョンチョン
大韓民国 305-761 デジョン ユソク ジョンミンドン エクスポエーピーティ 30
6-1202
- (72)発明者 リ チョルホ
大韓民国 302-776 デジョン ソグ トウンサンドン ヒャンチョンエーピーティ 11
9-501
- (72)発明者 チョン インハ
大韓民国 305-728 デジョン ユソク ジョンミンドン セジョンエーピーティ 10
5-104
- (72)発明者 チョン ビョンレ
大韓民国 305-728 デジョン ユソク ジョンミンドン セジョンエーピーティ 11
0-1106

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開平10-017694(JP,A)
特開2002-358944(JP,A)
特開2002-194132(JP,A)
特開平10-067870(JP,A)
特開平06-329823(JP,A)
特開平09-003238(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/00-9/42

C08L23/00-23/36