

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5064409号
(P5064409)

(45) 発行日 平成24年10月31日 (2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月17日 (2012.8.17)

(51) Int. Cl. F I
C 0 8 J 9/26 (2006.01)
 C 0 8 J 9/26 1 0 2
 C 0 8 J 9/26 C E R
 C 0 8 J 9/26 C E Z

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-541063 (P2008-541063)	(73) 特許権者	508171000
(86) (22) 出願日	平成18年3月31日 (2006.3.31)		エスケー イノベーション シーオー、 エルディーディー、
(65) 公表番号	特表2009-516046 (P2009-516046A)		大韓民国 ソウル市 110-110 ジ ョングローク ソリンードン99
(43) 公表日	平成21年4月16日 (2009.4.16)	(74) 代理人	100107984
(86) 国際出願番号	PCT/KR2006/001189		弁理士 廣田 雅紀
(87) 国際公開番号	W02007/073019	(72) 発明者	リー ヨンクン
(87) 国際公開日	平成19年6月28日 (2007.6.28)		大韓民国 デジョン市305-728 ユ ソンーク ジョンミンードン セジョンア パート102-1205
審査請求日	平成20年5月15日 (2008.5.15)	(72) 発明者	リー ジャンウォン
(31) 優先権主張番号	10-2005-0127141		大韓民国 デジョン市305-728 ユ ソンーク ジョンミンードン セジョンア パート103-1302
(32) 優先日	平成17年12月21日 (2005.12.21)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

(54) 【発明の名称】 半結晶性高分子の微多孔膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半結晶性樹脂と希釈剤の相分離によって製造されるシートにおいて、シート断面のマトリックスが3次的に連結されて前後面を貫通する気泡領域と希釈剤によって膨潤された非結晶質領域が主マトリックス状からなる樹脂シートを延伸加工し、希釈剤を抽出することによって得られ、前記気泡領域は不規則なサイズと構造を有し、断面の平均直径が0.01 μm以上2 μm以下であり、樹脂組成物の全体に対する体積率が10%以上40%以下であり、前記非結晶質領域は膨潤率が200%以上であり、延伸過程からはだけ平均直径が0.01 μm以上1 μm以下の空隙を製造し、前記樹脂シートの延伸の時、前記空隙が破れたり破壊されて互いに合い繋がらず、前記相分離は押出機内に別途の相分離ゾーンを有することを特徴とする高分子微多孔膜の製造方法。

10

【請求項 2】

半結晶性樹脂はポリエチレン及びポリプロピレンを含む半結晶性高分子の微多孔膜であることを特徴とする請求項1に記載の高分子微多孔膜の製造方法。

【請求項 3】

微多孔膜は気体透過度が 1.3×10^{-5} Darcy以上であり、穿孔強度が0.1 N/μm以上であることを特徴とする請求項1に記載の高分子微多孔膜の製造方法。

【請求項 4】

微多孔膜は延伸の前のシートの気体透過度より低い透過度を有することを特徴とする請求項1に記載の高分子微多孔膜の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は半結晶性高分子の微多孔膜及びその製造方法に関するものである。より詳しくは、自体として空隙を発生させる発泡剤やマトリックスをなす高分子樹脂との界面から延伸などの塑性変形過程を通して空隙を製造する充填剤の添加なしで、半結晶高分子樹脂と希釈剤との間の相分離過程を通して製造される気泡領域と膨潤領域及び結晶領域の延伸加工を介して製造される半結晶性高分子の微多孔膜とその製造方法に関するものである。

【背景技術】

10

【0002】

半結晶性高分子の微多孔膜は多くの産業分野において各種電池用隔離膜 (battery separator)、分離用フィルター、微細濾過用分離膜 (membrane)、及び通気防湿衣類などに広く用いられている。

【0003】

半結晶性高分子から多孔膜を製造する一般的な方法は a) 成形過程において自体として気体を発生させ空隙を製造する発泡剤を半結晶性高分子と混合して成形過程で発泡させて空隙を製造する方法、b) マトリックスをなす高分子樹脂と相溶性のない充填剤を添加した後、延伸などの塑性変形を通して 2 成分の界面を裂いたり、充填剤を抽出して充填剤が占めている空間を空隙化する方法である (この場合、充填剤としてはマトリックスをなす高分子樹脂の塑性変形段階において一定水準以上の剛性を有し、熱力学的に相分離される異種高分子樹脂或いは有 / 無機物が使用される)。

20

【0004】

この中で発泡剤を使用して微多孔膜を製造する方法は、空隙のサイズを調節し難く、空隙のサイズが小さい場合は閉空隙 (Closed Cell) が形成されて透過度が低下され、開空隙 (Open cell) が形成される場合は空隙のサイズが大き過ぎて透過度が高過ぎるという問題が生じて微多孔膜の製造方法としては広く使用されることができない。

【0005】

マトリックスポリマーと充填剤の界面裂きを用いて多孔膜を製造する方法は米国特許第 6,319,975 号に示している。この特許はポリエチレンに炭酸カルシウムを添加し延伸過程を経てポリエチレンと炭酸カルシウムとの界面を裂いて多孔膜を製造する方法である。充填剤を添加して再び充填剤を抽出して微多孔膜を製造する方法は米国特許第 4,335,193 号及び第 5,641,565 号に示している。この特許ではポリオレフィンにジオクチルフタレート (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除去してポリオレフィン多孔膜を製造する技術が叙述されている。しかし、シリカ、炭酸カルシウムなどの充填剤を用いる前記の方法は無機物の投入及び混練過程から均一な分散を得ることは難しく均一性に劣り、微細な多孔膜が得難いという欠点がある。また、無機物を除去するために工程が複雑になる欠点もある。

30

【0006】

40

米国特許第 5,853,633 号には気泡サイズ A と気泡壁面の厚手 B との割合 B/A が 0.5 未満である均一に分布される微細気泡が樹脂組成物の気泡境界を破壊することによって微多孔膜を得る方法が示されている。この発明における微細な気泡は気泡境界を破壊する塑性変形を与えなければ透過度のある多孔膜が作られないものであって、加工領域が狭くて均一な気泡サイズの微多孔膜が得難く、微多孔膜の物性も弱くなるという欠点がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明者らは前述した従来技術の問題点を解決するために広範囲な研究を

50

繰り返した結果、半結晶性高分子樹脂と希釈剤とを単一相で混合した後、相分離を押出機内で調節して、つまり、相分離のための相分離領域において相分離温度と滞留時間を幅広く調節することによって、製造したシートの断面相が多様なサイズと模様でランダムに分布される一部の気泡領域と膨潤された膨潤領域が混在する形状のシートが製造できることがわかり、これを延伸する場合、膨潤領域の隙間がはだけて気泡の境界破壊なしで微細な気泡を形成して透過性が最も均一で優秀な微多孔膜が製造できることがわかった。

【 0 0 0 8 】

即ち、発泡剤や充填剤の添加なしで、半結晶性高分子樹脂と希釈剤との間の相分離過程を経て製造される気泡領域と膨潤領域、及び結晶領域で分けるマトリックス断面相を有する透過性シートを製造し、これを実質的に気泡の破壊に伴わない延伸加工を通して半結晶性高分子の微多孔膜が製造できることがわかった。

10

【 0 0 0 9 】

より詳しくは、半結晶性高分子樹脂と希釈剤との相分離によって製造されるシートにおいて、シートを製造する樹脂組成物から半結晶性高分子と希釈剤との相分離を調節するようになると、その製造されたシートの断面 (cross-section) は不規則に分布され 3 次元的に相互連結されている気泡を有する一部のランダムに分布された気泡領域と、主マトリックス状として希釈剤によって膨潤された非結晶領域及び結晶領域が存在するようになり (ここで、気泡は抽出後、冷結乾燥過程以後に空隙に示す希釈剤多含有相であり、膨潤された非結晶領域は抽出後、冷結乾燥過程後にも空隙が形成されない相という)、この樹脂組成物のシートを延伸するようになると、膨潤された非結晶領域がはだけて透過性の有する微細気孔を形成し、延伸加工の後に希釈剤を抽出するようになると優秀な物性と均一度を有する微多孔膜を製造することができる。

20

【 0 0 1 0 】

従って、本発明の目的は半結晶性樹脂と希釈剤との間の相分離を調節することによって押出ダイを通して形成されるシート状の断面 (cross-section) の一部が不均一な形態とサイズを有する気泡領域、主マトリックス状で樹脂と希釈剤が膨潤された状態として主要部分を形成する膨潤された相を有する非結晶領域及び結晶領域を共に有する複合形状のマトリックス構造を有するシートを提供し、これを延伸して希釈剤を抽出することによって透過度に優れる微多孔膜を製造する方法を提供することである。

【 0 0 1 1 】

30

なお、本発明は、従来技術とは違って延伸時に気泡の境界を破壊する延伸を行わなくても十分優秀な透気度を有する微多孔膜を提供して気泡の均一性に優れる新しい微多孔膜の製造方法を提供することである。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、延伸前のシートの透気度 (gas permeability) と延伸した後の微多孔膜の透気度が大きな差がなかったりまたは延伸後の微多孔膜の透気度が延伸前のシートの透気度よりさらに低い微多孔膜の製造方法を提供して微多孔膜の製品の均一性を高める製造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 1 3 】

40

前記の課題を解決するために、本発明による半結晶性高分子樹脂の微多孔膜は半結晶性高分子樹脂と希釈剤間の相分離によってダイを通して押出されたシート断面の形状が一部の気泡領域と、主マトリックス状として希釈剤によって膨潤された膨潤領域の非結晶領域が存在する半結晶性高分子樹脂シートを延伸加工を行った後に希釈剤を抽出することによって得られ、

【 0 0 1 4 】

前記の気泡領域は不規則なサイズと形態を有し、平均直径は $0.01 \mu\text{m}$ 以上で $2 \mu\text{m}$ 以下であり、3次源で連結されてシートの厚手を貫通し透気度を有し、樹脂組成物の全体に対する体積率は 10 % 以上で 40 % 以下の領域であり、

【 0 0 1 5 】

50

前記膨潤された非結晶領域は膨潤率が200%以上であり、延伸過程からはだけて空隙を形成して平均直径が $0.01\mu\text{m}$ 以上で $1\mu\text{m}$ 以下の微細空隙を製造する領域である。

【0016】

このように製造された微多孔膜は、延伸過程で空隙の裂きや破れなどがなくても気体透過度 1.3×10^{-5} Darcy以上の気体透過性を有する同時に穿孔強度が $0.1\text{N}/\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする。本発明で使用される半結晶性高分子と希釈剤の樹脂組成物から半結晶性高分子の微多孔膜を製造する基本理論は次の通りである。

【0017】

半結晶性高分子とその半結晶性高分子と温度に応じて部分的に相溶性のある低分子
量有機物質（以下、希釈剤という）は半結晶性高分子が溶解する温度より高い高温で熱力学的単一相（single phase）を形成する。これらの熱力学的単一相をなす半結晶性高分子と希釈溶液を徐々に冷却させると、冷却過程で半結晶性高分子と希釈剤間の相分離が生じる。この際、生じられる相分離メカニズムは大きく2つに分類する。つまり、半結晶性高分子と希釈剤ともが液体状態で熱力学的に相分離が生じる液-液相分離現象と、半結晶性高分子の結晶化温度まで熱力学的な相分離がなくて液-液相分離せず単一相をなしてしてから半結晶性高分子の結晶化温度以下で半結晶性高分子が結晶をなす時に固体相の半結晶性高分子と液相の希釈剤が分離される固-液相分離現象である。

【0018】

半結晶性高分子と希釈剤の相分離が生じると、その相は3つに分ける。つまり、希釈剤に溶解されている極少量の半結晶性高分子と希釈剤からなる希釈剤多含有相（diluent rich phase）と希釈剤が半結晶性高分子の非結晶部分を膨潤させた膨潤相形態の膨潤相（swelled phase）、そして希釈剤が存在しない半結晶性高分子の結晶相（crystalline phase）である。ここで、希釈剤多含有相は抽出後に冷結乾燥過程で空隙に観察されるため気泡領域といい、膨潤された相は延伸前には抽出後冷結乾燥過程の後にも空隙が形成されない相であって、延伸過程を経てその間がはだけて延伸後の抽出過程を経れば空隙に残っている相をいう。結晶相は延伸/抽出などの過程を経ても空隙が形成されなく微多孔膜のマトリックスを形成する相である。

【0019】

本発明において微多孔膜を製造する基本理論は上述した3つの相を有し、半結晶性高分子と希釈剤からなる、樹脂組成物を延伸過程で結晶相がマトリックスをなして延伸し、この過程から結晶相間の膨潤された相がはだけて新しい空隙を形成して微細空隙を作る。この過程で空隙の曲折した程度（Tortuosity）が大きくなり、微多孔膜としての機能を有するようになる。

【0020】

従って、半結晶性高分子と希釈剤の樹脂組成物から製造される微多孔膜の特性は冷却された樹脂組成物の形状によって異なる。つまり、冷却された樹脂組成物の希釈剤多含有相（以下、気泡領域という）と膨潤された相、そして結晶相がある割合と形状からなっているかが微多孔膜の特性を決め付ける。

【0021】

冷却された樹脂組成物の形状は上述した相分離メカニズムによっても異なる。つまり、液-液相分離が生じる場合、希釈剤多含有相が熱力学的に分離されて熱力学的な割合で存在するようになり、固-液相分離の場合は固-液相分離過程での希釈剤の拡散（Diffusion）速度の影響を受ける動力学（Kinetics）によって決定される。しかし、前記の2つの相分離メカニズム共は3つの相が存在する根本的な形状は同一であり、各相の組成及び割合のみが異なるだけである。従って、下記の条件を満たせば相分離メカニズムの差異は大事ではないが、適当な気泡領域形成及び膨潤効果を得るためには相分離程度の調節が容易な液-液相分離メカニズムが有利である。

【0022】

本発明において、微細で均一な半結晶性高分子の微多孔膜を製造するための樹脂組

10

20

30

40

50

成物は半結晶性高分子の樹脂と希釈剤間の相分離によって不規則に分布され3次元的に相互連結されている気泡を有する気泡領域と、希釈剤によって膨潤された非結晶からなり；気泡領域は不規則なサイズと構造を有して断面の平均直径が $0.01\mu\text{m}$ 以上で $2\mu\text{m}$ 以下であり、3次元に連結されて樹脂組成物を貫通し、樹脂組成物全体に対する体積率は10%以上40%以下である領域であり、膨潤された非結晶部分は膨潤率が200%以上の樹脂組成物である。

【0023】

本発明において、マトリックスをなす結晶部分と希釈剤と膨潤された非結晶領域を有するためには使用される高分子樹脂は半結晶性高分子でなければならない。半結晶性高分子としては共重合体ではエチレン、プロピレン、及びアルファオレフィンを使用するポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン単独或いは共重合体及びその混合物、ナイロン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルフロライド、ポリエチレンテレフタレートなどが使用される。この中で加工性、耐薬品性及び経済性に優れるポリオレフィン系樹脂及びその混合物が最も望ましい。また、本発明では前記半結晶性高分子樹脂の分子量には本発明で目的とする断面形状を提供する限りでは制限はないが、ポリオレフィンの場合は分子量が20万乃至45万の重量平均分子量を有するのが加工や混練及び相分離温度における押出に適合である。

【0024】

希釈剤は使用される半結晶性高分子の加工温度で単一相をなし、第3の溶媒で抽出ができるあらゆる有機液状化合物が可能であるが、適当な気泡領域形成及び膨潤効果を得るためには半結晶性高分子との熔融混練温度では半結晶性高分子と単一相をなしているが、押出温度では液-液相分離ができるものが良い。ポリオレフィンの場合、その例としてはジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなどのフタル酸エステル類；ジフェニルエーテル、ベンジルエーテルなどの芳香族エーテル類；パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノレ酸などの炭素数10乃至20の脂肪酸類；パルミチン酸アルコール、ステアリン酸アルコール、オレイン酸アルコールなどの炭素数10乃至20の脂肪酸アルコール類；パルミチン酸モノ-、ジ-、またはトリエステル、ステアリン酸モノ-、ジ-、またはトリエステル、オレイン酸モノ-、ジ-、またはトリエステル、リノレ酸モノ-、ジ-、またはトリエステルなどの脂肪酸グループの炭素元素数が4乃至26の飽和及び不飽和脂肪酸のうち1つ或いは2つ以上の脂肪酸が、ヒドロキシ基が1乃至8であり、炭素数が1乃至10であるアルコールとエステル結合された脂肪酸エステル類がある。これらの希釈剤には熱安定性向上などを目的としてパラフィンオイルなどの脂肪族或いは環状炭化水素類を混合して使用しても良い。

【0025】

前記の半結晶性高分子樹脂と希釈剤は混練過程で熱力学的単一相を製造するために組成物の液-液相分離温度より高温で混練される。樹脂の混練時は必ず熱力学的単一相をなす完全な混練状態をなしていなければならない。組成物が熔融混練の過程で熱力学的単一相をなしていなければ混練が不良となり、気泡領域のサイズが大きくなって微多孔膜をなすことができない。混練押出のためには混練のためにデザインされた二軸コンパウンダー、混練機などが用いられる。このように混練された熔融物をダイを通して押出させて冷却すればシート形態に成形する。半結晶性高分子樹脂と希釈剤は事前にブランディングされてコンパウンダーに投入されるか、分離された供給機(feeder)からそれぞれ投入される。組成物の加工温度は半結晶性高分子と希釈剤の液-液相分離させるために液-液相分離温度以上の温度で熱力学的単一相を製造した後、液-液相分離温度未満の温度を保持して押出する相分離区間をおいたほうが良い。特に、押出機内で混練ゾーンと相分離させるゾーンを別途に備える場合は相分離ゾーンで液-液相分離をさせると、気泡領域のサイズと割合を調整することができる。つまり、通常押出の場合のようにダイから押出された後冷却によって相分離する場合、相分離の時間が短過ぎて相分離を調節することが難しいが、押出機内で相分離する場合には容易に相分離の程度の調節が可能である。液-液相分離の温度が低くてその時間が長いほど気泡領域のサイズと割合が増加するようになる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

例えば、ポリオレフィンと液 - 液相分離をするジブチルフタレートを使用する場合、溶融混練温度は 2 0 0 乃至 2 4 0 、ダイからの押出温度は 1 5 0 乃至 1 7 0 が適当であり、液 - 液相分離区間の滞留時間は 1 分以下でなければならない。滞留時間が 1 分を超えると気泡領域のサイズが微多孔膜としては適当でなく大きくなる。

【 0 0 2 7 】

前記組成物には必要に応じて酸化安定剤、UV 安定剤、帯電防止剤などの特定機能向上のための一般的添加剤がさらに添加される。

【 0 0 2 8 】

溶融物からシート形態の成形物を製造する方法には水冷、空冷式を用いた一般的なキャストイング (casting) 或いはカレンダーリング (calendaring) の方法が全て使用できる。冷却されたシート成形物の形状は冷却速度によっても異なる。つまり、冷却速度が速すぎると気泡領域の割合及びサイズが小さくなり、冷却速度が遅すぎると特に液 - 液相分離システムの場合気泡領域のサイズがあまりにも大きくなって微多孔膜をなすことができない。従って、適当な冷却速度は使用される半結晶性高分子と希釈剤によって異なり、ポリオレフィンとジブチルフタレートなどを使用する場合に適当な冷却速度は 2 0 0 / 分乃至 5 0 0 / 分である。

【 0 0 2 9 】

このようにして製造されるシート形状の半結晶性高分子と希釈剤の組成物は 3 つの相で分ける。つまり、希釈剤に溶解されている極少量の半結晶性高分子と希釈剤からなる希釈剤多含有相 (diluent rich phase) と希釈剤が半結晶性高分子の非結晶部分を膨潤させた形態の膨潤相 (swelled phase)、そして希釈剤が存在しない半結晶性高分子の結晶相 (crystalline phase) である。ここで、希釈剤多含有相は抽出後に冷結乾燥過程で空隙に観察されるため気泡領域といい、膨潤された相は延伸前には抽出後冷結乾燥過程の後にも空隙が形成されない相であって、延伸過程を経てその間がはだけて延伸後の抽出過程を経れば空隙に残っている相をいう。結晶相は延伸 / 抽出などの過程を経ても空隙が形成されなく微多孔膜のマトリックスを形成する相である。

【 0 0 3 0 】

本発明による気泡領域は不規則なサイズと構造を有して断面の平均直径が 0 . 0 1 μm 以上で 2 μm 以下であり、延伸前にも十分な透過度 (permeability) を有することからみて 3 次元に連結されて樹脂組成物を貫通し、樹脂組成物全体に対する体積率は 1 0 % 以上 4 0 % 以下である。気泡領域は延伸過程の以前のシート形態から 3 次元に連結されてシートに透過度を有させる領域であって、微多孔の曲折程度 (Tortuosity) を低めて微多孔膜が高い透過度を有するようにする。しかし、その直径が 0 . 0 1 μm 以下である場合は空隙のサイズが小さすぎてこのような効果がなく、2 μm 以上である場合はかえって微多孔膜の欠点として作用して物性を低下させ微多孔の均一性を落とす。この気泡領域のシート成形物の全体に対する体積率は 1 0 % 以上 4 0 % 以下であるものが良い。気泡領域が 1 0 % 以下であればシートの透過度がなくなり延伸工程以後の微多孔膜の透過度も非常に低くなる。気泡領域が 4 0 % を超えると、空隙率が大きく増加すると同時に微多孔の曲折程度 (Tortuosity) も大きくなり、同時に直径 2 μm を越える巨大気泡が発生するようになって微多孔膜の欠点を増加させて物性を低下させ微多孔の均一性を落とす。

【 0 0 3 1 】

本発明による膨潤された非結晶部分は膨潤率が 2 0 0 % 以上であり、延伸過程からはだけて 3 次元に連結された空隙を形成して断面の平均直径が 0 . 0 1 μm 以上 1 μm 以下である微細空隙を製造する領域である。

【 0 0 3 2 】

膨潤された領域は延伸過程からはだけて微細空隙を作り、同時に既に存在した気泡領域と連結するようになる。この過程で空隙の連結と共に空隙の曲折程度 (Tortuosity) が大きくなり、延伸されたフィルムの平均空隙サイズも小さくなる。多孔膜の透過度は一定な空隙率を有する場合、空隙のサイズに比例し曲折程度 (Tortuosity) の 2 升到反比例

10

20

30

40

50

する。このような理由で多孔膜の実質的な透過度は延伸過程から大きく変化しなく、場合によって小さくなることもある。延伸過程は反結晶性高分子の方向性を増加させて多孔膜の物性を向上させ均一な空隙のサイズ、そして必要な曲折程度 (Tortuosity) を付与する役割をするようになる。

【0033】

膨潤された領域の膨潤率が200%未満である場合は延伸過程で膨潤された部分がはだけないで結晶相と同じくマトリックス相に残って延伸過程に空隙が形成されない。従って、微多孔膜の透過度は非常に低くなって微多孔膜としての機能を有することができない。膨潤された領域がはだけて製造される微細空隙のサイズは膨潤率のみならず延伸条件によっても大きく影響を受ける。延伸温度が低すぎる場合は、膨潤領域がはだけられなく結晶相と同じくマトリックス相に延伸されて空隙を作られないか破れるようになる。また、延伸温度が高すぎる場合は膨潤領域がはだけると同時に溶けて破れてしまっかえって空隙を塞がったり部分的に大きな空隙が形成されて微多孔膜としての機能がなくなる。このような条件を満たす膨潤領域によって製造される空隙のサイズは0.01 μm以上1 μm以下である。これに適当な延伸温度は樹脂組成物シートの結晶部分が溶解する温度より3乃至15 低いものが良い。

10

【0034】

このように、本発明による気泡領域と膨潤領域の条件を満たせば、延伸過程に空隙の裂きや破れなどがなくても気体透過度 1.3×10^{-5} Darcy以上の気体透過性を有し、同時に穿孔強度が0.1 N/μm以上である優秀な物性と十分な気体透過度を有する半結晶性高分子の微多孔膜を製造することができる。

20

【0035】

混練/押出/冷却されて作られたシートの延伸はロール方式またはテント方式 (tenter type) の逐次或いは同時延伸で行われる。ここで、延伸比は縦方向及び横方向にそれぞれ4倍以上であり、総延伸比は25乃至50倍であるものが良い。片方向の延伸比が4倍未満である場合は片方向の配向が十分でなく同時に縦方向及び横方向間の物性均衡が合わなく引張強度及び穿孔強度などが低下される。また、総延伸比が25倍未満であれば未延伸が生じ、50倍を超えると延伸中に破断が生じる可能性が高い。

【0036】

延伸されたフィルムは有機溶媒を使用して抽出及び乾燥する。本発明で使用可能である有機溶媒としては特別に限らなく樹脂押出に使用された希釈剤を抽出する如何なる溶剤も使用可能であるが、望ましくは抽出効率が高く乾燥が速いメチルエチルケトン、メチレンクロライド、ヘキサンなどが適当である。抽出方法は浸漬 (immersion) 方法、溶剤スプレー (solvent spray) 方法、超音波 (ultrasonic) 法などの一般的なあらゆる溶媒抽出方法が夫々或いは複合的に使用される。抽出時に残留希釈剤の含量は2重量%以下でなければならない。残留希釈剤が2重量%を超えると物性が低下されフィルムの透過度が減少する。残留希釈剤の量 (抽出率) は抽出温度と抽出時間によって大きく左右される。抽出温度は希釈剤と溶剤の溶解度増加のために温度が高いものが良いが溶剤の沸騰 (boiling) による安全性の問題を考えると40 以下が良い。抽出温度が希釈剤の凝固点以下であれば抽出効率が大きく劣るため希釈剤の凝固点よりは必ず高くななければならない。抽出時間は生産されるフィルムの厚さによって異なるが、10乃至30 μmの厚さの一般的な微多孔膜を生産する場合は2乃至4分が適当である。

30

40

【0037】

前述したように製造される本発明の半結晶性高分子の微多孔膜は発泡剤や充填剤の添加なしでも半結晶性高分子樹脂と希釈剤間の相分離過程を通して製造される気泡領域と膨潤領域の延伸加工を通じて製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

以下、下記の実施例を通して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲が下記の実施例に限られるものではない。

50

【 0 0 3 9 】

< 実施例 >

半結晶性高分子の分子量及び分子量分布の測定はPolymer Laboratory社の高温 GPC (Gel Permeation Chromatography) で測定された。

【 0 0 4 0 】

希釈剤の粘度はCannon社のCAV - 4自動粘度計で測定した。

【 0 0 4 1 】

半結晶性高分子と希釈剤は $\phi = 46\text{ mm}$ の二軸押出機で混練された。二軸押出機の最初から最後ダイまでの区間は全て20個であり、最後のダイ部分を除いては全て同じ長さで構成されている。押出機全体の滞留時間は組成によって若干差はあるが、約6分であって、液-液相分離を押出機の内部で誘導するためには最後の5つ区間の温度を変化させながら実験した。

10

【 0 0 4 2 】

押出された溶融物はT字形ダイから押出されてキャストイングロールによって厚さ600乃至1200 μm のシートで成形され、これらは延伸に使用された。シートの気泡領域の体積率を確認するためには500 μm のシートが別途製作された。また、延伸前のシートの透過度を調べるためには50 μm のシートが別途製作された。

【 0 0 4 3 】

シートの延伸温度、結晶度及び膨潤された割合を計算するためにDSCが使用された。分析条件は試料重量5 mg、スキャン速度10 /minであった。

20

【 0 0 4 4 】

延伸のために製作されたシートの延伸はテンタータイプの連続式延伸機で延伸比、延伸温度を変化させながら同時延伸で行われた。延伸速度は2.0 m/minで保持した。

【 0 0 4 5 】

希釈剤の抽出はメチレンクロライドを使用して浸漬方式で行った。厚さ50 μm シートの抽出は24時間浸漬した後冷結乾燥した。延伸されたフィルム及び厚さ50 μm のシートは浸漬抽出の6分後に空気中で乾燥し、フレームにフィルムを固定させた後120の熱風オープン (convection oven) で90秒間エージングした。

【 0 0 4 6 】

製造されたシート及びフィルムの特性は下記の方法で測定された。

30

【 0 0 4 7 】

物性測定方法

【 0 0 4 8 】

(1) 引張強度はASTM D882で測定された。

【 0 0 4 9 】

(2) 穿孔強度は直径0.5 mmのピンが120 mm/minの速度でフィルムを破断させるときの強度で測定された。

【 0 0 5 0 】

(3) 気体透過度は空隙測定器 (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なくてフィルム自体の空隙構造による相対的透過度がわかりにくい。これを解決するために本発明ではDarcy's透過度常数を使用した。Darcy's透過度常数は下記数学式1から得られ、本発明では窒素を使用した。

40

【 0 0 5 1 】

[数学式 1]

$$C = (8 F T V) / (D^2 (P^2 - 1))$$

ここで、C = Darcy透過度常数

F = 流速

T = サンプル厚さ

V = 気体の粘度 (0.185 for N_2)

50

D = サンプル直径

P = 圧力

【 0 0 5 2 】

本発明では 1 0 0 乃至 2 0 0 psi 領域で Darcy ' s 透過度常数の平均値を使用した。

【 0 0 5 3 】

(4) 空隙率は水銀ポロシメーター (Mercury porosimeter, Poremaster 社 model 6 1037051) と電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) で測定した。延伸前のシートの空隙率は気泡領域の割合である。

【 0 0 5 4 】

(5) 電子顕微鏡 (SEM) を使用したシートの内部形状 (Morphology) 観察はシートを - 1 2 0 ° でガラス刃を用いて切断 (Microtoming) した後、2 4 時間メチレンクロライドを使用した希釈剤を抽出し、冷結乾燥した後施した。電子顕微鏡の写真の空隙領域の割合を計算して空隙率 (気泡領域の割合) もを計算した。膨潤率の計算には前記 (4) の水銀ポロシメーターで測定された気泡領域の割合が使用され、電子顕微鏡で観察された気泡領域の割合は水銀ポロシメーターに対する確認資料として使用された。2 つの方法で測定された気泡領域の割合は実験誤差範囲内で一致する傾向を示した。

【 0 0 5 5 】

(6) シートの膨潤率 (S R) は次のように計算された。

【 0 0 5 6 】

[数学式 2]

【 数 1 】

$$\begin{aligned} SR(\text{体積}\%) &= \frac{\text{希釈剤混練後作られたシートの非結晶領域の体積}}{\text{投入された半結晶性高分子の非結晶領域の体積}} \times 100 \\ &= \frac{R_1 * (1 - \delta_a) + (R_2 - P_0)}{R_1 * (1 - \delta_b)} \times 100 \end{aligned}$$

ここで、 R_1 = シート内の半結晶性高分子の体積率

R_2 = シート内の希釈剤の体積率

δ_b = 半結晶性高分子の結晶度

δ_a = シート内における半結晶性高分子の結晶度

P_0 = シートの空隙率 (気泡領域の割合)

【 0 0 5 7 】

高分子樹脂の結晶度は D S C で測定される樹脂の熱含量と 1 0 0 % 結晶の熱含量との割合から計算した。一例として、ポリエチレンの場合、1 0 0 % 結晶の熱含量は 2 9 5 J/g であり、ポリプロピレンの場合は 1 4 5 J/g である。

【 0 0 5 8 】

< 実施例 1 >

半結晶性高分子として重量平均分子量が $3.0 \times 10^5 \text{ g/mol}$ の高密度ポリエチレンが使用され、希釈剤としてはジブチルフタレートが使用された。半結晶性高分子と希釈剤の重量比は 4 0 / 6 0 であり、体積率は 4 2.4 / 5 7.6 であった。この組成物は液 - 液相分離が生じる組成物であり、押出機内で相分離以下の温度における滞留時間は 1 0 0 秒であった。この際の押出温度は 2 5 0 ° であり、押出機内の相分離温度は 1 8 0 ° であった。使用された高密度ポリエチレンの熱含量は 1 9 0 J/g で結晶度は 6 4.4 % であり、押出されたシート内での熱含量は 9 1 J/g で希釈剤を除いては結晶度は 7 7.1 % であった。希釈剤の影響でポリエチレン自体の結晶度は高くなったことがわかった。延伸は前記シートを 1 1 9 ° で同時延伸で縦方向、横方向の夫々 6 倍に施した。抽出、乾燥及びエージングの後得られた微多孔膜の厚さは 1 6 μm であった。気泡領域及び膨潤領域の割合そして製造されたフィルムの特性を表 1 に整理した。製造された微多孔膜の断面の写真を観察し

10

20

30

40

50

た結果、実質的に気孔の境界面の破壊が観察されないことがわかり、延伸前のシートは主要領域が膨潤領域であって一部の気泡領域が存在し、延伸後の微多孔膜は全体として気泡境界面が気泡 (pore) のサイズより平均的に大きな微多孔膜が形成された。

【 0 0 5 9 】

< 実施例 2 >

半結晶性高分子として重量平均分子量が $4.0 \times 10^5 \text{g/mol}$ でモノマーとしてブテン - 1 が 0.5 重量%含まれた高密度ポリエチレン 90 重量%と重量平均分子量が 4.5×10^5 のホモポリプロピレン 10 重量%が使用された。希釈剤としてはジブチルフタレートが使用された。半結晶性高分子と希釈剤の重量比は 35 / 65 であり、体積率は 37.6 / 62.4 であった。使用された高密度ポリエチレンの熱含量は 15.5 J/g で結晶度は 52.5 % であり、シート内での熱含量は 58.5 J/g で希釈剤とポリプロピレンを除いては結晶度は 63.0 % であった。使用されたホモポリプロピレンの熱含量は 8.5 J/g で結晶度は 59 % であり、シート内での熱含量は 3.8 J/g で希釈剤とポリエチレンを除いては結晶度は 74.9 % であった。従って、使用された半結晶性高分子樹脂の平均結晶度は 53.1 % であり、シート内における平均結晶度は 60.9 % であった。その他の製造条件は実施例 1 と同一に行った。延伸は 118 で同時延伸で縦方向、横方向の夫々 6 倍に施した。抽出、乾燥及びエージングの後得られたフィルムの厚さは 16 μm であった。気泡領域及び膨潤領域の割合そして製造されたフィルムの特性を表 1 に整理した。

【 0 0 6 0 】

< 比較例 1 >

半結晶性高分子として重量平均分子量が $2.0 \times 10^5 \text{g/mol}$ でモノマーとしてオクテン - 1 が 8.5 重量%の線形低密度ポリエチレンが使用され、平均粒子サイズが 1.5 μm であり、ステアリン酸 (Stearic acid) でコーティングされた炭酸カルシウムが使用された。2つの成分の割合は 50 / 50 であった。相分離の過程なしで押出冷却されたシートは 80 で機械的方向に 2 倍延伸した。最終フィルムの厚さは 40 μm であった。

【 0 0 6 1 】

< 比較例 2 >

半結晶性高分子として重量平均分子量が $3.0 \times 10^5 \text{g/mol}$ の高密度ポリエチレンが使用され、希釈剤としては 40 動粘度が 9.5 cSt であるパラフィンオイルが使用された。半結晶性高分子と希釈剤の重量比は 60 / 40 であり、体積率は 57.8 / 42.2 であった。使用された高密度ポリエチレンの熱含量は 19.0 J/g で結晶度は 64.4 % であり、シート内での熱含量は 11.9 J/g で希釈剤を除いては結晶度は 67.2 % であった。延伸は 118 で同時延伸で縦方向、横方向の夫々 6 倍に施した。抽出、乾燥及びエージングの後得られたフィルムの厚さは 16 μm であった。

【 0 0 6 2 】

< 比較例 3 >

半結晶性高分子として重量平均分子量が $4.0 \times 10^5 \text{g/mol}$ でモノマーとしてブテン - 1 が 0.5 重量%含まれた高密度ポリエチレンが使用され、希釈剤としては 40 動粘度が 9.5 cSt であるパラフィンオイルが使用された。半結晶性高分子と希釈剤の重量比は 15 / 85 であり、体積率は 13.9 / 86.1 であった。使用された高密度ポリエチレンの熱含量は 15.5 J/g で結晶度は 52.5 % であり、シート内での熱含量は 3.3 J/g で希釈剤を除いては結晶度は 74.5 % であった。延伸は 115 で同時延伸で縦方向、横方向の夫々 6 倍に施した。抽出、乾燥及びエージングの後得られたフィルムの厚さは 16 μm であった。

【 0 0 6 3 】

【表 1】

			実施例		比較例		
原料			1	2	1	2	3
高密度ポリエチレン(Mw=3.0x10 ⁵ g/mol)			40	-	-	60	-
高密度ポリエチレン (ブテン-1=0.5 重量%, Mw=4.0x10 ⁵ g/mol)			-	31.5	-	-	15
線形低密度ポリエチレン (オクテン-1=8.5 重量%, Mw=2.0x10 ⁵ g/mol)			-	-	50	-	-
ホモポリプロピレン(Mw=4.5x10 ⁵ g/mol)			-	3.5	-	-	-
パラフィンオイル(95cSt at 40℃)			-	-	-	40	85
ジブチルフタレート			60	65	-	-	-
炭酸カルシウム(ステアリン酸 coating, 1.5 μm)			-	-	50	-	-
特性		単位					
気泡領域	ポロシメーター	体積%	24.3	29.0	-	6.0	56.0
	SEM		14.7	23.8	-	-	47.0
気体透過度	シート	10 ⁻⁵ Darcy	1.6	2.4	-	0.3	6.5
	微多孔膜(Film)		1.3	1.6	3.0	0.5	5.2
空隙の 平均直径	シート	μm	0.09	0.11	-	0.04	0.21
	微多孔膜(Film)		0.06	0.08	0.8	0.05	0.12
膨潤率(SR)		体積%	285	324	0.0	268	509
穿孔強度(Film)		N/μm	0.27	0.25	0.03	0.29	0.07
外観		-	優秀	優秀	不良	優秀	優秀
シート成形性		-	優秀	優秀	良好	良好	良好

【産業上利用可能性】

【0064】

前記のように本発明は、自体的に空隙を誘発させる発泡剤やマトリックスをなす高分子樹脂との界面で延伸などの塑性変形過程を通して空隙を製造する充填剤の添加なしでも、半結晶性高分子樹脂と希釈剤間の相分離過程を通して気泡領域、膨潤領域の非結晶質領域と結晶質領域を容易に調節された断面を有するシートを製造し、これを延伸することによって十分な穿孔強度と透気度を有する微多孔膜を製造することができ、また、これを用いることによって多様な物性を有する分離膜を具現することができるということがわかった。

【0065】

また、本発明の断面形状を調節する製造方法で製造時、延伸前後のシートの透気度が大きく変化しなくて全体的に安定した物性を有する均一な微多孔膜を連続的に製造することができる。

【0066】

本発明の単純な変形乃至変更は全て本発明の領域に属するものであって、本発明の具体的な保護範囲は添付された特許請求範囲によって明らかになる。

フロントページの続き

- (72)発明者 カン ギゴン
大韓民国 デジョン市 305 - 810 ユソン - ク ジョンミン - ドン 286 - 14 パークヴィ
ル 204ホ
- (72)発明者 ジュン インハ
大韓民国 チュンチョンナムド 330 - 795 チョナン シンブ - ドン デアアパート 104 -
1604
- (72)発明者 リー ジェアン
大韓民国 デジョン市 305 - 301 ユソン - ク ボンミョン - ドン 463 - 15 ファングム
ビルディング 301ホ

審査官 和田 勇生

- (56)参考文献 特開 2000 - 017100 (JP, A)
特表 2002 - 522610 (JP, A)
特開 2000 - 204188 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 9/00-42