

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-530814
(P2012-530814A)

(43) 公表日 平成24年12月6日(2012.12.6)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08J 5/18 (2006.01)	C08J 5/18 CES	4 F 071
C08J 9/00 (2006.01)	C08J 9/00 A	4 F 074
B32B 27/32 (2006.01)	B32B 27/32 E	4 F 100

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 67 頁)

(21) 出願番号	特願2012-516446 (P2012-516446)
(86) (22) 出願日	平成22年6月18日 (2010.6.18)
(85) 翻訳文提出日	平成24年2月21日 (2012.2.21)
(86) 國際出願番号	PCT/CA2010/000952
(87) 國際公開番号	W02010/148492
(87) 國際公開日	平成22年12月29日 (2010.12.29)
(31) 優先権主張番号	61/219,581
(32) 優先日	平成21年6月23日 (2009.6.23)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	61/288,042
(32) 優先日	平成21年12月18日 (2009.12.18)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(71) 出願人	511312827 コーポレイション デ レコール ポリテ クニーク デ モントリール CORPORATION DE L'EC OLE POLYTECHNIQUE D E MONTREAL カナダ国 ケベック エイチ3ティー 1 ジェイ4 モントリオール シュメン ポ リテクニーク 2500
(71) 出願人	595006223 ナショナル リサーチ カウンシル オブ カナダ カナダ国、オンタリオ ケー1エー Oア ール6, オタワ, モントリオール ロード 1200

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】キャストフィルム、微孔膜及びこれらの調製方法

(57) 【要約】

キャストフィルムの形態構造を制御する方法を提供する。前記方法は、押し出し物の流量に従い、 $k\text{ g} / \text{hr}$ 当たり少なくとも約 $0.4 \text{ cm}^3 / \text{s}$ のガス冷却速度で該フィルム上にガスを吹き付けることにより該キャストフィルムの冷却速度を制御して、該キャストフィルムを押し出す工程を含む。

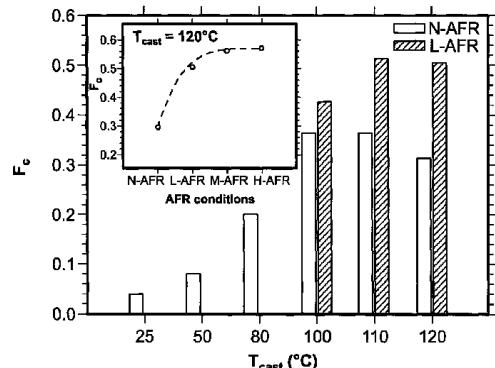


FIG. 2

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

キャストフィルムの形態構造を制御する方法であって、押し出し物の流量に従い、 $k\text{ g}/\text{h}\text{r}$ 当たり少なくとも約 $0.4\text{ cm}^3/\text{s}$ のガス冷却速度で該フィルム上にガスを吹き付けることにより該キャストフィルムの冷却速度を制御して、該キャストフィルムを押し出す工程を含む、方法。

【請求項 2】

前記ガスは空気である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

少なくとも50の延伸比でフィルムを押し出すことにより前記キャストフィルムを調製する、請求項1または2に記載の方法。 10

【請求項 4】

少なくとも60の延伸比でフィルムを押し出すことにより前記キャストフィルムを調製する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 5】

少なくとも75の延伸比でフィルムを押し出すことにより前記キャストフィルムを調製する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 6】

約50～約100の延伸比でフィルムを押し出すことにより前記キャストフィルムを調製する、請求項1または2に記載の方法。 20

【請求項 7】

約60～約90の延伸比でフィルムを押し出すことにより前記キャストフィルムを調製する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 8】

前記フィルムは、厚さが約 $20\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $60\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記フィルムは、厚さが約 $30\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $50\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記フィルムは、厚さが約 $32\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $45\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。 30

【請求項 11】

少なくとも一つのエアーナイフを用いて前記フィルム上に前記ガスを吹き付ける、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記ガス冷却速度は、押し出し物の流量に従い、 $k\text{ g}/\text{h}\text{r}$ 当たり少なくとも $0.5\text{ cm}^3/\text{s}$ である、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記ガス冷却速度は、押し出し物の流量に従い、 $k\text{ g}/\text{h}\text{r}$ 当たり少なくとも $1\text{ cm}^3/\text{s}$ である、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。 40

【請求項 14】

前記ガス冷却速度は、押し出し物の流量に従い、 $k\text{ g}/\text{h}\text{r}$ 当たり少なくとも $1.5\text{ cm}^3/\text{s}$ である、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記ガス冷却速度は、押し出し物の流量に従い、 $k\text{ g}/\text{h}\text{r}$ 当たり少なくとも $3\text{ cm}^3/\text{s}$ である、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記ガス冷却速度は、押し出し物の流量に従い、 $k\text{ g}/\text{h}\text{r}$ 当たり少なくとも $4.5\text{ cm}^3/\text{s}$ である、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。 50

【請求項 17】

前記ガス冷却速度は、押し出し物の流量に従い、kg/hr当たり少なくとも8.5cm³/sである、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記ガス冷却速度は、押し出し物の流量に従い、kg/hr当たり約0.5cm³/s～約9cm³/sである、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記ガス冷却速度は、押し出し物の流量に従い、kg/hr当たり約0.5cm³/s～約5.5cm³/sである、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

前記ガス冷却速度は、押し出し物の流量に従い、kg/hr当たり約0.7cm³/s～約4.5cm³/sである、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

前記ガス冷却速度は、少なくとも押し出し物の流量の2乗に比例する、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 22】

前記ガス冷却速度は、少なくとも押し出したフィルムの幅の逆数に比例する、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

前記フィルムは、ダイを用いて押し出され、少なくとも一つの冷却ドラム上に巻かれる、請求項1～22のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 24】

前記少なくとも一つの冷却ドラムは、温度が約20～約150である、請求項23のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

前記少なくとも一つの冷却ドラムは、温度が約40～約140である、請求項23のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 26】

前記少なくとも一つの冷却ドラムは、温度が約50～約140である、請求項23のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 27】

前記少なくとも一つの冷却ドラムは、温度が約75～約140である、請求項23のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 28】

前記少なくとも一つの冷却ドラムは、温度が約80～約130である、請求項23のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 29】

前記少なくとも一つの冷却ドラムは、温度が約85～約115である、請求項23のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 30】

前記少なくとも一つの冷却ドラムは、温度が約90～約120である、請求項23のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 31】

前記少なくとも一つの冷却ドラムは、温度が約100～約110である、請求項23のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 32】

前記フィルムは、薄層結晶構造を有する、請求項1～31のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 33】

前記フィルムは、結晶化度が少なくとも約40%である、請求項1～31のいずれか一

10

20

30

40

50

項に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記フィルムは、結晶化度が少なくとも約 50 %である、請求項 1 ~ 3 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 5】

前記フィルムは、結晶化度が少なくとも約 60 %である、請求項 1 ~ 3 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 6】

前記フィルムは、結晶化度が少なくとも約 70 %である、請求項 1 ~ 3 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 7】

前記フィルムは、結晶化度が少なくとも約 80 %である、請求項 1 ~ 3 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 8】

前記フィルムはポリプロピレンを含む、請求項 1 ~ 3 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 9】

前記フィルムは直鎖ポリプロピレンを含む、請求項 1 ~ 3 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 0】

前記フィルムはポリエチレンを含む、請求項 1 ~ 3 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 1】

前記フィルムは高密度ポリエチレンを含む、請求項 1 ~ 3 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 2】

前記フィルムは単層フィルムである、請求項 1 ~ 4 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 3】

前記フィルムは多層フィルムである、請求項 1 ~ 4 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 4】

前記フィルムは二層フィルムである、請求項 1 ~ 4 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 5】

前記フィルムは三層フィルムである、請求項 1 ~ 4 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 6】

前記キャストフィルムは三層フィルムであって、第一ポリプロピレン層、ポリエチレン層、及び第二ポリプロピレン層をこの順序で含む、請求項 1 ~ 3 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 7】

前記キャストフィルムは三層フィルムであって、第一直鎖ポリプロピレン層、高密度ポリエチレン層、及び第二直鎖ポリプロピレン層をこの順序で含む、請求項 1 ~ 3 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 8】

請求項 1 ~ 4 7 のいずれか一項に記載の方法を用いて前記キャストフィルムの形態構造を制御して該キャストフィルムを調製する工程と、該フィルムをアニールする工程と、該フィルムを延伸させる工程とを含む、微孔膜を調製する方法。

【請求項 4 9】

前記フィルムは、その融点よりも低い温度でアニールする、請求項 4 8 に記載の方法。

【請求項 5 0】

前記フィルムは、約 100 ~ 約 150 でアニールする、請求項 4 9 に記載の方法。

【請求項 5 1】

前記フィルムは、約 110 ~ 約 140 でアニールする、請求項 4 9 に記載の方法。

【請求項 5 2】

10

20

30

40

50

前記フィルムは、約 120 ~ 約 140 でアニールする、請求項 4 9 に記載の方法。

【請求項 5 3】

前記フィルムは、第一の温度で延伸し、前記フィルムは、第二の温度で延伸する、請求項 4 8 に記載の方法。

【請求項 5 4】

前記第一の温度は約 10 ~ 約 50 である、請求項 5 3 に記載の方法。

【請求項 5 5】

前記第一の温度は約 15 ~ 約 40 である、請求項 5 3 に記載の方法。

【請求項 5 6】

前記第一の温度は約 20 ~ 約 30 である、請求項 5 3 に記載の方法。

10

【請求項 5 7】

前記第二の温度は約 90 ~ 約 150 である、請求項 5 3 ~ 5 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5 8】

前記第二の温度は約 100 ~ 約 140 である、請求項 5 3 ~ 5 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5 9】

前記第二の温度は約 110 ~ 約 130 である、請求項 5 3 ~ 5 6 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 6 0】

前記フィルムは、前記第一の温度で約 20 % ~ 約 75 % 延伸し、前記フィルムは、前記第二の温度で約 40 ~ 約 200 % 延伸する、請求項 5 3 ~ 5 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6 1】

前記フィルムは、前記第一の温度で約 30 % ~ 約 70 % 延伸し、前記フィルムは、前記第二の温度で約 50 ~ 約 175 % 延伸する、請求項 5 3 ~ 5 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6 2】

前記フィルムは、前記第一の温度で約 30 % ~ 約 40 % 延伸し、前記フィルムは、前記第二の温度で約 50 ~ 約 60 % 延伸する、請求項 5 3 ~ 5 9 のいずれか一項に記載の方法。

30

。

【請求項 6 3】

前記フィルムは、前記第一の温度で約 50 % ~ 約 60 % 延伸し、前記フィルムは、前記第二の温度で約 70 ~ 約 80 % 延伸する、請求項 5 3 ~ 5 9 のいずれか一項に記載の方法。

。

【請求項 6 4】

請求項 1 ~ 4 1 のいずれか一項に記載の方法で、前記キャストフィルムの形態構造を制御することにより調製された、少なくとも二枚のキャストフィルムを含む、多層微孔膜。

【請求項 6 5】

前記少なくとも二枚のキャストフィルムは、アニールし、及び延伸した、請求項 6 4 に記載の多層微孔膜。

40

【請求項 6 6】

前記少なくとも二枚のキャストフィルムは、各フィルムの融点よりも低い温度でアニールした、請求項 6 5 に記載の多層微孔膜。

【請求項 6 7】

前記少なくとも二枚のキャストフィルムは、約 100 ~ 約 130 でアニールした、請求項 6 6 に記載の多層微孔膜。

【請求項 6 8】

前記フィルムは、約 110 ~ 約 130 でアニールした、請求項 6 6 に記載の多層微孔膜。

50

【請求項 6 9】

前記フィルムは、約 120 ~ 約 130 でアニールした、請求項 6 6 に記載の多層微孔膜。

【請求項 7 0】

前記少なくとも二枚のフィルムは、第一の温度で延伸し、その後、前記少なくとも二枚のフィルムは、第二の温度で延伸した、請求項 6 5 に記載の膜。

【請求項 7 1】

前記第一の温度は約 10 ~ 約 50 である、請求項 7 0 に記載の膜。

【請求項 7 2】

前記第一の温度は約 15 ~ 約 40 である、請求項 7 0 に記載の膜。

10

【請求項 7 3】

前記第一の温度は約 20 ~ 約 30 である、請求項 7 0 に記載の膜。

【請求項 7 4】

前記第二の温度は約 90 ~ 約 130 である、請求項 7 0 ~ 7 3 のいずれか一項に記載の膜。

【請求項 7 5】

前記第二の温度は約 100 ~ 約 130 である、請求項 7 0 ~ 7 3 のいずれか一項に記載の膜。

【請求項 7 6】

前記第二の温度は約 110 ~ 約 130 である、請求項 7 0 ~ 7 3 のいずれか一項に記載の膜。

20

【請求項 7 7】

前記少なくとも二枚のフィルムは、前記第一の温度で約 20 % ~ 約 75 % 延伸し、前記少なくとも二枚のフィルムは、前記第二の温度で約 40 ~ 約 200 % 延伸した、請求項 7 0 ~ 7 6 のいずれか一項に記載の膜。

【請求項 7 8】

前記少なくとも二枚のフィルムは、前記第一の温度で約 30 % ~ 約 70 % 延伸し、前記少なくとも二枚のフィルムは、前記第二の温度で約 50 ~ 約 175 % 延伸した、請求項 7 0 ~ 7 6 のいずれか一項に記載の膜。

【請求項 7 9】

前記少なくとも二枚のフィルムは、前記第一の温度で約 30 % ~ 約 40 % 延伸し、前記少なくとも二枚のフィルムは、前記第二の温度で約 50 ~ 約 60 % 延伸した、請求項 7 0 ~ 7 6 のいずれか一項に記載の膜。

30

【請求項 8 0】

前記少なくとも二枚のフィルムは、前記第一の温度で約 50 % ~ 約 60 % 延伸し、前記少なくとも二枚のフィルムは、前記第二の温度で約 70 ~ 約 80 % 延伸した、請求項 7 0 ~ 7 6 のいずれか一項に記載の膜。

【請求項 8 1】

前記多層膜は三枚のフィルムを含み、該多層膜は、第一直鎖ポリプロピレン層、高密度ポリエチレン層、及び第二直鎖ポリプロピレン層をこの順序で含む、請求項 6 4 ~ 8 0 のいずれか一項に記載の膜。

40

【請求項 8 2】

多層キャストフィルムを調製する工程と、該フィルムをアニールする工程と、該フィルムを延伸させる工程とを含み、該多層キャストフィルムは、第一ポリプロピレン層、ポリエチレン層、及び第二ポリプロピレン層をこの順序で含む、微孔膜を調製する方法。

【請求項 8 3】

多層キャストフィルムを調製する工程と、該フィルムをアニールする工程と、該フィルムを延伸させる工程とを含み、該多層キャストフィルムは、第一直鎖ポリプロピレン層、高密度ポリエチレン層、及び第二直鎖ポリプロピレン層をこの順序で含む、微孔膜を調製する方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、キャストフィルムの前駆体を用いて得られる微孔膜の分野に関する。より詳細には、本開示は、キャストフィルムの形態構造を制御する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

様々な樹脂の中で、ポリプロピレン(PP)は周知の半結晶性ポリマーであり、ポリエチレン(PE)と比較して、PPは融点が高く、密度が低く、耐化学性が高く、及び機械特性が良好であるため、多くの工業用途に有用となっている。10

【0003】

ポリプロピレン等の半結晶性ポリマーにおける結晶相の配向性が、それらの特性の多く、特に機械特性、衝撃特性、バリア性及び光学特性を高める[1]。PPの配向構造を得ることは、インフレーション成形、紡糸、フィルムキャスティング等の多くの工程にとって重要である。これらの工程において、ポリマーの融液は、(ダイにおける)せん断流動及び(ダイの出口での)伸長流動を受け、その流動の型付け時、またはその後に結晶化する。

【0004】

流動下における歪みによって結晶化速度が強力に高まり、球晶構造の代わりに薄層構造が形成できるようになるということは、よく知られている。結晶化における流動の影響は、流動誘起結晶化(FIC)と呼ばれ、かかる流動はせん断流動、伸長流動またはその両方とすることができる[2]。FICの分子モデルはポリマー鎖の流動誘起配向を示し、結果的に核形成速度の向上をもたらす[2-4]。流動化においては、応力の大きさに応じて、主に二種類の結晶化が起こり得る[1]:低い応力の場合にはねじれた薄層が得られる一方、高い応力の場合にはシシカバブ状構造をもたらし、薄層は、シシ部分上でねじれることなく放射状に成長する[1]。20

【0005】

せん断流動と同様に、伸長流動は、その流動方向に配向したフィブリル状構造の形成を促進し、かかる構造は、折りたたみ鎖層が応力方向と垂直に放射状に成長する核形成としての機能を果たすことも報告されている[5]。30

【0006】

PPのせん断誘起結晶化プロセスにおける材料パラメーターの影響については、その場での(in situ)小角X線散乱(SAXS)分析及び/または広角X線回折(WAXD)分析を用いて研究してきた[6-8]。Agarwalら[6]は、応力誘発結晶化における長鎖分枝の影響について研究した。特定量の分枝を与えると、その比較的長い緩和時間と分子構造により、結晶ブロックの配向性及び結晶化速度が改善される。Somaniら[7]は、種々のせん断速度の適用に基づく配向性の多様性を追究した。彼らは、特定のせん断速度において、鎖長(分子量)が臨界値(臨界配向分子量、 M_c)を超えた分子のみが安定な配向整列核(シシ部分)を形成することができることを発見した。鎖が短いと、これらの核サイトの上に薄層が作り出される。別の研究において、Somaniら[8]は、数平均分子量は同じだが分子量分布(MWD)が異なるイソタクチックなポリプロピレン(PP-A及びPP-B)の融液を、せん断流動させた状況下における配向ミクロ構造を比較した。高分子量種の量は、PP-AよりもPP-Bが多かった。この結果から、PP-Bにおけるシシ部分構造が極めて早く進展し、より明白な結晶配向とより高速な結晶化速度をもたらした。これらの結果により、高分子量の鎖の濃度の僅かな増加により、シシ部分または核サイトの形成の著しい増加がもたらされると結論付けられた。我々の近年の研究[9]においては、低分子量の成分に対して高分子量の成分を最大10重量%加えると、おそらくは核形成サイトの増加によって、核整列構造の形成が向上した。40

【0007】

半結晶性ポリマーの結晶化挙動は、その処理条件によって大きく影響される。静的等温

結晶化の状況下では、球晶の大きさ、結晶化度、及び結晶化速度は温度によって決まる一方、静的非等温条件においては、温度と冷却速度の両方が影響因子である [2]。

【 0 0 0 8 】

これまで多くの研究が、種々の処理条件下で様々な材料を用いた P E 及び P P のインフレーションフィルムの構造に注目してきた。しかしながら、出願人の知る限りでは、キャストフィルムの形態構造に影響を及ぼし得る様々なパラメーターに重点を置いた、該フィルムの製造工程に関する実証研究は、行われていない。

【 0 0 0 9 】

微孔膜は一般に、バッテリーのセパレーター及び医療用アプリケーション等の分離工程において、化学成分の透過率を調整するのに用いられる。微孔膜の製造に適した材料の候補としては、化学構造が広範にわたること、物理的性質が最適であること、及び安価であることから、ポリマー及びポリマーブレンドがよく知られている。

【 0 0 1 0 】

高分子膜を作るための二つの主要技術は、溶液キャスティング及び押し出しであり、その後に延伸が続く。高価であること及び溶媒のコンタミネーションが、溶液技術の主な欠点である。1970年代においては、一定の用途向けに、何れの溶媒も使用せずにポリマーから多孔質膜を製造する技術が開発されたが、これらの工程に関する情報のほとんどが企業に独占所有されたままであり、科学界にとって利用できるものではない。前記技術の一つは、核整列した薄層構造を含有するポリマーフィルムの延伸に基づいている [29]。また、多孔質膜を得るためにには、三つの連続的な工程が実施される：それぞれ（1）せん断誘起結晶化及び伸長誘起結晶化の機構により、核整列した薄層構造を有する前駆体フィルムを生成する工程、（2）該前駆体フィルムをその樹脂の融点に近い温度でアニールすることで、結晶相の欠陥を除去し、薄層の厚みを増加させる工程、（3）低温及び高温で延伸させることで、細孔を生成して拡張する工程、である [29, 30]。実際には、この工程において、適用する処理条件のみならず、材料の種類も、作製した微孔膜の構造及び最終的な特性を制御するパラメーターである [29]。材料の種類としては、前記ポリマーの分子量、分子量分布及び鎖構造が挙げられる。これらの因子は主に、微孔膜を形成する第一の段階での、前駆体フィルム中の核整列構造に影響を及ぼす。

【 0 0 1 1 】

いくつかの研究においては、ポリプロピレンを用い、薄層の形態構造を延伸させることによって微孔膜を作製することが調べられてきた [35 - 37]。Sadeghiら [35, 36]は、核整列した薄層構造の配向性に及ぼす分子量の影響について考察した。彼らは、分子量が、結晶相の配向性を制御する主要な材料パラメーターであることを発見した。また、分子量の高い樹脂は、分子量の低い樹脂に比べ、より大きな配向性、及びより厚い薄層をもたらすことが証明された。また、Sadeghiら [37]は、薄層構造を得るために、初期配向性が必要であることに気付いた。前駆体フィルムにおける結晶配向性は、樹脂の分子量及び処理工程の種類（即ち、キャストフィルムかインフレーション成形か）に依存していた。また、適切な結晶配向性を有する前駆体フィルムを製造するためには、インフレーション成形よりもキャストフィルム処理工程の方が有効であることが示された。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

様々な樹脂からの多孔質膜の形成に関し、かなりの数の研究者が研究してきたが、膜の形態構造及び性能の制御に関する情報は、未だ不足している。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

一形態によれば、キャストフィルムの形態構造を制御する方法を提供し、該方法は、 k g / h r 当たり少なくとも約 $0.4 \text{ cm}^3 / \text{s}$ のガス冷却速度でキャストフィルム上にガスを吹き付けることにより該キャストフィルムの冷却速度を制御し、該キャストフィルムを押し出す工程を含む。

10

20

30

40

50

【0014】

一形態によれば、キャストフィルムの形態構造を制御する方法を提供し、該方法は、押し出し物の流量に従い、 $k\ g / h\ r$ 当たり少なくとも約 $0.4\ cm^3 / s$ のガス冷却速度で該キャストフィルム上にガスを吹き付け、該キャストフィルムの冷却速度を制御することにより該キャストフィルムを押し出す工程を含む。

【0015】

別の一形態によれば、微孔膜を調製する方法を提供し、該方法は、前述の方法において示したように、キャストフィルムの形態構造を制御することにより該キャストフィルムを調製する工程と、該フィルムをアニールする工程と、該フィルムを延伸させる工程とを含む。

10

【0016】

別の一形態によれば、多層微孔膜を提供し、該多層微孔膜は、前述の方法において示したように、キャストフィルムの形態構造を制御することにより調製したキャストフィルムを少なくとも二枚含む。

【0017】

別の一形態によれば、微孔膜を調製する方法を提供し、該方法は、多層キャストフィルムを調製する工程と、該フィルムをアニールする工程と、該フィルムを延伸させる工程とを含む。

【0018】

別の一形態によれば、微孔膜を調製する方法を提供し、該方法は、多層キャストフィルムを調製する工程と、該フィルムをアニールする工程と、該フィルムを延伸させる工程とを含み、該多層キャストフィルムは、第一ポリプロピレン層、ポリエチレン層、及び第二ポリプロピレン層を、この順序で含む。

20

【0019】

別の一形態によれば、微孔膜を調製する方法を提供し、該方法は、多層キャストフィルムを調製する工程と、該フィルムをアニールする工程と、該フィルムを延伸させる工程とを含み、該多層キャストフィルムは、第一直鎖ポリプロピレン層、高密度ポリエチレン層、及び第二直鎖ポリプロピレン層を、この順序で含む。

【0020】

下記の図面は、本明細書の発明の多様な実施例を示すものである。

30

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】120、110及び100 のロール温度における本開示の実施例についての、キャストフィルムのDSCスキャンを示し、ここで、上の曲線は、N-AFR（空気流量なし）の条件下で作製したキャストフィルムのサーモグラムであり、下の曲線は、L-AFR（低空気流量）下で作製したフィルムのサーモグラムである；DR = 75（延伸比 = 75）。

【図2】種々のキャストロール温度の関数とした本開示による実施例の結晶配向係数を示すグラフであり、ここで、挿入図は、 $T_{cast} = 120$ における結晶配向係数対空気流量条件のプロットである；DR = 75。

40

【図3】種々のキャストロール温度における本開示による実施例の非晶配向係数を占めずグラフであり、ここで、挿入図は、 $T_{cast} = 120$ における非晶配向係数対空気流量条件のプロットである；DR = 75。

【図4】延伸比（DR）を60、75及び90とし、種々の空気流量の関数とした本開示による実施例の結晶配向係数を示すプロットである； $T_{cast} = 120$ 。

【図5】種々の空気冷却条件での本開示によるフィルムの実施例についての、2DのWAXDパターン及び110反射面の2°での方位角強度特性を示す； $T_{cast} = 120$ 、及びDR = 75。

【図6】種々の空気冷却条件下で得られた本開示による実施例についての極点図を示す。

a) N-AFR、b) L-AFR及びc) M-AFR（中空気流量）； $T_{cast} = 120$

50

0°、及び DR = 75°。ここで、概略図は、想定される結晶の配向を示す。

【図 7】本開示による実施例についての、MD、TD 及び ND 方向の結晶軸（即ち a、b 及び c）の $\cos^2(\theta)$ としての配向特性を示す； $T_{cast} = 120$ °、及び DR = 75° ここで、概略図は、フィルムの生産軸及び結晶ブロックの座標を示す。

【図 8】種々の空気流動冷却条件における本開示による実施例についての、2D の WAXD パターン及び経線の方位各強度特性を示す； $T_{cast} = 120$ °、及び DR = 75°。

【図 9】本開示による、様々な空気冷却条件下で調製した実施例におけるローレンツ補正 SAXS 強度特性を示す； $T_{cast} = 120$ °、及び DR = 75°。

【図 10】本開示による表面の実施例の SEM 顕微鏡写真を示し、ここで、フィルムは a) N-AFR 及び $T_{cast} = 120$ °、b) N-AFR 及び $T_{cast} = 110$ °、並びに c) L-AFR 及び $T_{cast} = 120$ ° の条件下で得、ここで、右側の画像は、長方形に対応する部分の高倍率の顕微鏡写真を示す； DR = 75°、MD 及び TD。

【図 11】本開示による実施例についての、典型的な応力 - 歪みの挙動曲線を示し、ここで、フィルムは、MD（上の曲線）及び TD（下の曲線）方向に、N-AFR 及び L-AFR の条件下で調製した； $T_{cast} = 120$ °、及び DR = 75°。

【図 12A】本開示による実施例についての、様々な空気流量条件におけるフィルムの MD 方向の機械特性に関する曲線を示し、ここでは、フィルムを $T_{cast} = 120$ °、及び DR = 75° の条件下で調製した。

【図 12B】本開示による実施例についての、様々な空気流量条件におけるフィルムの MD 方向の機械特性に関する曲線を示し、ここでは、フィルムを $T_{cast} = 120$ °、及び DR = 75° の条件下で調製した。

【図 12C】本開示による実施例についての、様々な空気流量条件におけるフィルムの MD 方向の機械特性に関する曲線を示し、ここでは、フィルムを $T_{cast} = 120$ °、及び DR = 75° の条件下で調製した。

【図 12D】本開示による実施例についての、様々な空気流量条件におけるフィルムの MD 方向の機械特性に関する曲線を示し、ここでは、フィルムを $T_{cast} = 120$ °、及び DR = 75° の条件下で調製した。

【図 13】本開示による実施例についての、様々な空気流量条件におけるフィルムの TD 方向の破断伸び（上の曲線）及び降伏応力（下の曲線）を示し、ここでは、フィルムを $T_{cast} = 120$ °、及び DR = 75° の条件下で調製した。

【図 14A】本開示による実施例についての、空気冷却なしのキャストフィルムにおける分子構造の提案されたピクトグラムを示す（実線は MD 方向の引裂経路を表し、破線は TD 方向の引裂経路を示す）。

【図 14B】本開示による実施例についての、空気で冷却したキャストフィルムにおける分子構造の提案されたピクトグラムを示す（実線は MD 方向の引裂経路を表し、破線は TD 方向の引裂経路を示す）。

【図 15】本開示による実施例についての、種々の融解温度における加重緩和スペクトルを示す（垂直の破線は、試験時に対象とした周波数の範囲を表す）。

【図 16A】本開示による実施例についての、N-AFR で得られたフィルムの表面の SEM 顕微鏡写真を示し、ここでは、フィルムを、次に示す条件下で調製した： $T_{cast} = 120$ °、及び DR = 75°、35% の冷延伸、続いて 55% の熱延伸、MD 及び TD。

【図 16B】本開示による実施例についての、L-AFR で得られたフィルムの表面の SEM 顕微鏡写真を示し、ここでは、フィルムを、次に示す条件下で調製した： $T_{cast} = 120$ °、及び DR = 75°、35% の冷延伸、続いて 55% の熱延伸、MD 及び TD。

【図 17】本開示による実施例についての、キャストロール温度の関数とした水蒸気透過率 (WVTR) を示すグラフであり、ここで、挿入図は、 $T_{cast} = 120$ ° における、空気流量の関数とした WVTR のプロットである。

【図 18】本開示による実施例についての、複素粘度が角周波数の関数として表される力

10

20

30

40

50

ープを示す($T = 190$)。

【図 19】本開示による実施例についての、種々の角周波数での複素粘度が PP08 の量の関数として表されるカーブを示す($T = 190$)。

【図 20】本開示による実施例についての、単体 PP 及び全てのブレンドにおける加重緩和スペクトルを示す; $T = 190$ (垂直の破線は、試験時に対象とした周波数の範囲を表す)。

【図 21】本開示による実施例についての、単体 PP 及び全てのブレンドにおけるコールコールプロットを示す($T = 190$)。

【図 22】本開示による実施例についての、延伸比の関数とした前駆体フィルムにおける結晶配向係数を示す(FTIR より得た)。

【図 23】本開示による実施例についての、様々なアニール条件でのフィルムの結晶化度を示すグラフである。(a) 140 アニール、(b) 5 % 伸長下、140 アニール、及び(c) 120 アニールであり、ここで、アニールは、30 分間行った; DR = 70 、 35 % の冷延伸、続いて 55 % の熱延伸。

【図 24】本開示による実施例についての、PP08 の量の関数とした結晶及び非晶配向パラメーターを示し、ここで、アニールは、140 で 30 分間行った(DR = 70)。

【図 25】本開示による実施例についての、PP08 の量の関数とした、前駆体フィルム、アニールしたフィルム、及び膜の結晶化度を示すグラフであり、ここでは、アニールを 140 で 30 分間行った; DR = 70 、 35 % の冷延伸、続いて 55 % の熱延伸。

【図 26 A】本開示による実施例についての、10 重量 % PP08 の前駆体フィルムの WAXD パターンを示し、ここでは、アニールを 140 で 30 分間行った; DR = 70 、 35 % の冷延伸、続いて 55 % の熱延伸。

【図 26 B】本開示による実施例についての、10 重量 % PP08 をアニールした試料の WAXD パターンを示し、ここでは、アニールを 140 で 30 分間行った; DR = 70 、 35 % の冷延伸、続いて 55 % の熱延伸。

【図 26 C】本開示による実施例についての、10 重量 % PP08 の膜の WAXD パターンを示し、ここでは、アニールを 140 で 30 分間行った; DR = 70 、 35 % の冷延伸、続いて 55 % の熱延伸。

【図 26 D】本開示による実施例についての、MD 、 TD 、及び ND 方向の結晶の \cos^2 としての配向特性を示し、ここでは、アニールを 140 で 30 分間行った; DR = 70 、 35 % の冷延伸、続いて 55 % の熱延伸。

【図 26 E】本開示による実施例についての、サークルを通じた統合を含む回折スペクトルを示し、ここでは、アニールを 140 で 30 分間行った; DR = 70 、 35 % の冷延伸、続いて 55 % の熱延伸。

【図 27】本開示による実施例についての、10 重量 % PP08 の前駆体、10 重量 % PP08 のアニール後、及び 10 重量 % PP08 の延伸後の SAXS 強度特性を示し、ここでは、アニールを 140 で 30 分間行った; DR = 70 、 35 % の冷延伸、続いて 55 % の熱延伸。

【図 28 A】本開示による実施例についての、PP28 の前駆体フィルムの SAXS パターンを示す; DR = 70 。

【図 28 B】本開示による実施例についての、10 重量 % PP08 の前駆体フィルムの SAXS パターンを示す; DR = 70 。

【図 29】本開示による実施例についての、PP08 の量の関数とした、穿孔における標準化最大エネルギーを示し、ここでは、アニールを 140 で 30 分間行った; DR = 70 、 35 % の冷延伸、続いて 55 % の熱延伸。

【図 30】本開示による実施例についての、PP08 の量の関数とした、前駆体フィルムにおける MD 方向の破断伸びを示す(DR = 70 、及び歪み速度 = 25 mm / min)。

【図 31】本開示による実施例についての、PP28 及びブレンドの前駆体フィルムにおける TD 方向の応力 - 歪み曲線を示す(DR = 70 、及び歪み速度 = 25 mm / min)。

10

20

30

40

50

【図32A】本開示による実施例についての、PP28のアニールフィルムのWAXDパターンを示し、ここでは、アニールを140°で30分間行った；DR=70。

【図32B】本開示による実施例についての、10重量%PP08のアニールフィルムのWAXDパターンを示し、ここでは、アニールを140°で30分間行った；DR=70°。

【図32C】本開示による実施例についての、フィルムの生産軸及び結晶プロックの座標を示し、ここでは、アニールを140°で30分間行った；DR=70°。

【図32D】本開示による実施例についての、フィルムの生産軸及び結晶プロックの座標を示し、ここでは、アニールを140°で30分間行った；DR=70°。

【図33A】33A1及び33A2は、開示による実施例についての、微孔膜の表面（上の画像）及び断面（下の画像）のSEM顕微鏡写真を示す。PP28で作製；DR=70°、35%の冷延伸、続いて55%の熱延伸。10

【図33B】33B1及び33B2は、本開示による実施例についての、微孔膜の表面（上の画像）及び断面（下の画像）のSEM顕微鏡写真を示す。5重量%PP08のブレンドで作製；DR=70°、35%の冷延伸、続いて55%の熱延伸。

【図33C】33C1及び33C2は、本開示による実施例についての、微孔膜の表面（上の画像）及び断面（下の画像）のSEM顕微鏡写真を示す。10重量%PP08のブレンドで作製；DR=70°、35%の冷延伸、続いて55%の熱延伸。

【図34】本開示による実施例についての、PP28、5重量%ブレンド、及び10重量%ブレンドの微孔膜における細孔径分布を示す（DR=70°、35%の冷延伸、続いて55%の熱延伸）。20

【図35】本開示による実施例についての、伸長の関数とした10重量%PP08ブレンドの膜における標準化水蒸気透過率を示す（25°及び45°で冷延伸、DR=70°、55%の熱延伸、延伸速度=50mm/min）。

【図36】本開示による実施例についての、伸長の関数とした10重量%PP08ブレンドの膜における標準化水蒸気透過率を示す（140°及び120°で熱延伸、DR=70°、35%の冷延伸、延伸速度=50mm/min）。

【図37】本開示による実施例についての、角周波数の関数とした複素粘度を示し（T=190°）、ここで、挿入図は、樹脂における加重緩和スペクトルである（垂直の破線は、試験時に対象とした周波数の範囲を表す）。30

【図38】本開示による実施例についての、単層フィルム及び多層フィルムにおけるDSC加熱サーモグラムを示す（DR=90°、及びH-AFR）。

【図39】本開示による実施例についての、PP及びHDPPEの単層フィルムにおける2DのWAXDパターン及びサークルを通じた統合を含む回折スペクトルを示す（DR=90°、及びH-AFR）。

【図40A】本開示による実施例についての、種々のDR、AFR及びアニール条件下で得られたフィルムにおける、標準化した2DのWAXDパターン及び極点図を示し（PP単層）、ここでは、アニールを120°で30分間行った。

【図40B】本開示による実施例についての、種々のDR、AFR及びアニール条件下で得られたフィルムにおける、標準化した2DのWAXDパターン及び極点図を示し（多層中のPP）、ここでは、アニールを120°で30分間行った。

【図40C】本開示による実施例についての、種々のDR、AFR及びアニール条件下で得られたフィルムにおける、標準化した2DのWAXDパターン及び極点図を示し（HDPPE単層）、ここでは、アニールを120°で30分間行った。

【図41A】本開示による実施例についての、種々のDR、AFR及びアニール条件下で得られたフィルムにおける、結晶軸（即ちa、b及びc）の $\cos^2(\theta)$ としての配向特性を示し（c軸）、ここでは、アニールを120°で30分間行った。

【図41B】本開示による実施例についての、種々のDR、AFR及びアニール条件下で得られたフィルムにおける、結晶軸（即ちa、b及びc）の $\cos^2(\theta)$ としての配向特性を示し（a軸）、ここでは、アニールを120°で30分間行った。50

【図41C】本開示による実施例についての、種々のDR、AFR及びアニール条件下で得られたフィルムにおける、結晶軸（即ちa、b及びc）の $\cos^2(\theta)$ としての配向特性を示し（b軸）、ここでは、アニールを120°で30分間行った。

【図42】本開示による実施例についての、前駆体、アニールたPP及びHDPEのフィルムにおける、ローレンツ補正SAXS強度特性を示し、ここでは、アニールを120°で30分間、DR=90、及びH-AFRにて行った。

【図43】本開示による実施例についての、エッティングした前駆体フィルム（（a）PP、（b）HDPE）の表面のSEM顕微鏡写真を示し、ここで、右側の画像は、左側の画像の高倍率の顕微鏡写真である；DR=75、H-AFR、MD及びTD。

【図44】本開示による実施例についての、エッティングしたPP/HDPE多層フィルムの異なる倍率での界面の形態構造を示す、DR=90、H-AFR、MD及びTD。

【図45】本開示による実施例についての、微孔膜（厚さ20μm）の表面のSEM顕微鏡写真を示す：（a）PP、（b）HDPE；DR=90、H-AFR、55%の冷延伸、続いて75%の熱延伸、MD及びTD。

【図46】本開示による実施例についての、三層微孔膜（厚さ20μm）の断面の異なる倍率でのSEM顕微鏡写真を示す；DR=90、H-AFR、55%の冷延伸、続いて75%の熱延伸。

【図47】本開示による実施例についての、25°での冷延伸時のPP及びHDPE膜における伸長の関数とした標準化水蒸気透過率を示す、DR=90、H-AFR、75%の熱延伸。

【図48】本開示による実施例についての、冷延伸時のアニールしたPP及びHDPEにおける応力-歪み挙動を示し、ここでは、アニールを120°で30分間、DR=90、及びH-AFRにて行った。

【図49】本開示による実施例についての、PP及びHDPEの膜における、BETにより測定した窒素吸着等温線（77K）を示す（DH=90、H-AFR、35%の冷延伸、続いて75%の熱延伸）。

【図50】本開示による実施例についての、多層微孔膜の断面のSEM顕微鏡写真を示す；DH=90、H-AFR、55%の冷延伸、続いて175%の熱延伸（矢印は、薄層に対するHDPEの薄層間ミクロフィブリルの接続を示す）。

【図51】本開示による方法の例の実施に用いた装置の概要図であり、ここではダイ出口ヒニップロールとの距離を示し、また、デルタXは、押出機と、キャストロール（冷却ドラム）の温度差（T_d-T_c）を指し、Ua及びTaは、ガス冷却速度及び該ガスの温度を示す。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下の実施形態を、非限定的な例として示す。

【0023】

前述の方法においては、前記フィルムを冷却するために使用するガスを空気とすることができます。また、その他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の市販のガスとすることもできる。

【0024】

例えば、少なくとも50、55、60、65、70、75または80の延伸比（DR）でフィルムを押し出すことにより、前記キャストフィルムを調製することができる。例えば、前記延伸比を、約50～約100または約60～約90とすることができる。

【0025】

例えば、前記フィルムは、厚さを約20μm～約60μm、約30μm～約50μm、または約32μm～約45μmとすることができます。

【0026】

一実施形態によれば、少なくとも一つのエアーナイフを用いてフィルム上にガスを吹き付けることができる。

10

20

30

40

50

【0027】

例えば、前記キャストフィルムを、単層フィルムまたは（二～十層、二～七層、二～五層、二～四層、二層または三層等の）多層フィルムとすることができます。

【0028】

例えば、前記ガス冷却速度を、押し出し物の流量に従い、kg/hr当たり少なくとも0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.2、1.5、2.0、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5または10cm³/sとすることができる。或いは、前記ガス冷却速度を、押し出し物の流量に従い、kg/hr当たり約0.5～約9.0、約0.6～約5.5、または約0.7～約4.5cm³/sとすることができる。

10

【0029】

例えば、前記ガス冷却速度を、少なくとも押し出し物の流量の2乗に比例させることができ、または、押し出したフィルムの幅の逆数に比例させることができる。

【0030】

一実施形態によれば、前記フィルムを、ダイを用いて押し出し、少なくとも一つの冷却ドラム上に巻くことができる。

【0031】

例えば、前記少なくとも一つの冷却ドラムの温度を、約20～約150、約40～約140、約50～約140、約75～約140、約80～約130、約85～約115、約90～約120、または約100～約110とすることができる。

20

【0032】

例えば、前記フィルムは、ポリプロピレン、ポリエチレンまたはそれらの混合物を含むことができる。

【0033】

例えば、前記フィルムは、直鎖ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、またはそれらの混合物を含むことができる。

【0034】

例えば、前記フィルムは、薄層結晶構造を有することができる。例えば、前記フィルムは、少なくとも40、50、60、70、80、または90%の結晶化度と/orすることができる。

30

【0035】

前述の方法に従って調製したキャストフィルムを用いて微孔膜を調製するときは、該フィルムを融点よりも低い温度でアニールすることができる。また、例えば、前記フィルムを、約100～約150、約110～約140、または約120～約140の温度でアニールすることもできる。例えば、前記フィルムを、第一の温度で延伸させることができ、該フィルムを、第二の温度で延伸させることができる。例えば、前記第一の温度を、約10～約50、約15～約40、または約20～約30とすることができる。例えば、第二の温度を、約90～約150、約100～約140、または約110～約130とすることができる。

40

【0036】

例えば、前記フィルムを、第一の温度で約20%～約75%延伸させることができ、該フィルムを、第二の温度で約40～約200%延伸させることができる。

【0037】

例えば、前記フィルムを、第一の温度で約30%～約70%延伸させることができ、該フィルムを、第二の温度で約50～約175%延伸させることができる。

【0038】

例えば、前記フィルムを、第一の温度で約30%～約40%延伸させることができ、該フィルムを、第二の温度で約50～約60%延伸させることができる。

【0039】

50

例えば、前記フィルムを、第一の温度で約50%～約60%延伸させることができ、該フィルムを、第二の温度で約70～約80%延伸させることができる。

【0040】

前述の方法において示したように、キャストフィルムの形態構造を制御することにより調製したキャストフィルムを少なくとも二枚含む多層微孔膜を調製するときは、該少なくとも二枚のキャストフィルムをアニールし、延伸させることができる。例えば、前記少なくとも二枚のキャストフィルムを、各フィルムの融点よりも低い温度でアニールすることができる。例えば、前記少なくとも二枚のキャストフィルムを、約100～約130、約110～約130、または約120～約130でアニールすることができる。

10

【0041】

例えば、前記少なくとも二枚のフィルムを第一の温度で延伸させ、その後、該少なくとも二枚のフィルムを第二の温度で延伸させることができる。例えば、前記第一の温度を、約10～約50、約15～約40、または約20～約30とすることができる。例えば、前記第二の温度を、約90～約130、約100～約130、または約110～約130とすることができる。

【0042】

例えば、前記少なくとも二枚のフィルムを、第一の温度で約20%～約75%延伸させることができ、該少なくとも二枚のフィルムを、第二の温度で約40～約200%延伸させることができる。

20

【0043】

例えば、前記少なくとも二枚のフィルムを、第一の温度で約30%～約70%延伸させることができ、該少なくとも二枚のフィルムを、第二の温度で約50～約175%延伸させることができる。

【0044】

例えば、前記少なくとも二枚のフィルムを、第一の温度で約30%～約40%延伸させることができ、該少なくとも二枚のフィルムを、第二の温度で約50～約60%延伸させることができる。

30

【0045】

例えば、前記少なくとも二枚のフィルムを、第一の温度で約50%～約60%延伸させることができ、該少なくとも二枚のフィルムを、第二の温度で約70～約80%延伸させることができる。

【0046】

例えば、前記多層膜は、三枚のフィルムを含むことができ、該多層膜は、第一直鎖ポリプロピレン層、高密度ポリエチレン層、及び第二直鎖ポリプロピレン層を、この順序で含む。

【実施例】

【0047】

1. ポリプロピレンのキャストフィルム及び微孔膜形成物の結晶配向性、形態構造及び機械特性に及ぼす、処理工程の影響

40

(材料)

エクソンモービル社によって供給される工業用の直鎖ポリプロピレン(PP5341)を選定した。これは、(230及び2.16kgのASTM条件下での)メルトフローレート(MFR)値が0.8g/10minであった。その分子量は、ゼロせん断粘度と分子量との相関から推定し[10]、約772kg/molであることがわかった。この樹脂の多分散性指数(PDI)については、140及び1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB)を溶媒としてGPC(ビスコテック社、モデル350)を用いて測定したところ、2.7を示した。融点T_m及び結晶化温度T_cは、速度を10/分とした示差走査熱量測定法により得られ、それぞれ161及び118であった。

50

【0048】

(フィルム及び膜の調製)

デイビス・スタンダード社(コネチカット州ポーカタック)の、厚さ2.8mm、幅122cmのスリットダイ及び二つの冷却ドラムを備えた工業用多層キャストフィルム設備を用い、キャストフィルムを調製した。押し出しは220で行い、また、ダイの出口とニップロールとの距離は15cmであった。ダイの温度を220に設定し、適用する延伸比を6.0、7.5及び9.0とした。ダイのちょうど出口でフィルム表面に空気を与えるため、3mm径の開口と130cmの幅を有するエアーナイフをダイに近接して装着した。可変パラメーターは、冷却ロールの温度、空気の流量及び延伸比とした。冷却ロールの温度を120、110、100、80、50及び25として、フィルムを作製した。全てのキャストロール温度において、空気冷却速度を、0L/S、1.2L/S、4.0L/S及び12L/Sとした。これらの空気冷却条件を、それぞれ、空気流量なし(N-AFR)、低空気流量(L-AFR)、中空気流量(M-AFR)、及び高空気流量(H-AFR)とした。

【0049】

膜の形成においては、厚さ、幅、長さがそれぞれ35μm、46mm、64mmの前駆体フィルムを用いた。前記フィルムを最初に140で30分間アニールし、その後、冷延伸及び熱延伸をそれぞれ25及び120で行った。アニール及び延伸の両方とも、環境槽を備えたインストロン試験機を用いて行った。冷延伸及び熱延伸の工程時は、50mm/minの延伸速度を適用した。微孔膜の作製の詳細については、他で参照することができる[9]。

【0050】

(フィルム及び膜の調製)

フーリエ変換赤外分光(FTIR) :

FTIRの計測では、サーモ・エレクション社のニコレット・マグマ・860 FTIR計測器(DTGS検出器、分解能 2 cm^{-1} 、128スキャンの累積)を用いた。サーモ・エレクション社のスペクトラ・テック セレン化亜鉛ワイヤーグリッド偏光子を用い、ビームを偏光させた。かかる計測は、分子内に存在する原子団の振動形式に対応した、特定の波長での赤外線の吸収に基づくものである。また、特定の振動が特定の相によるものであれば、かかる相内の配向性を決定することができる[11]。もし前記フィルムが配向するならば、二つの直交方向の振動、特に基準軸(MD)に対して平行な振動と垂直な振動による平面偏光放射の吸収は異なるはずである。これら二つの吸収値の比を二色比D:

【数1】

$$D = \frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}} \quad (1)$$

[式中、 A_{\parallel} は基準軸に平行な吸収であり、 A_{\perp} は基準軸に垂直な吸収である]と定義する[11]。この振動のハーマン配向係数は、下式:

【数2】

$$f = \frac{D-1}{D+2} \quad (2)$$

から得られる[11]。

【0051】

ポリプロピレンにおいて、波数 998 cm^{-1} における吸収は、結晶相(c軸)に起因するものであり、波数 972 cm^{-1} における吸収は、結晶相と非晶相の両方に起因するものである。前者の吸収からは、結晶相の配向性 f_c を決定することができ、後者からは、平均配向係数 f_{av} が得られる。非晶相の配向性 f_{am} は、下式:

10

20

30

40

【数3】

$$f_{av} = X_c f_c + (1 - X_c) f_{am} \quad (3)$$

[式中、 X_c は結晶化度である]に従って算出することができる。FTIRを用いることにより、広範な結晶相及び非晶相の配向性を決定することができる。

【0052】

X線回折：

XR D の計測は、ブルカー社製の、二次元領域検出器 Hi - STAR を備えた AX S X 線ゴニオメーターを用いて行った。発生装置を 40 kV 及び 40 mA に設定し、黒鉛結晶モノクロメーターを用いて銅放射 Cu K ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) を選択した。検出器と試料との距離は、広角回折のために 9.2 cm に、小角 X 線散乱のために 28.2 cm に固定した。最大の回折強度を得るため、数枚のフィルム層を積層させて全体厚さを約 2 mm とした。

【0053】

広角 X 線回折 (WAXD) は、ポリマーの結晶相の結晶面 (h k l) による単色 X 線ビームの回折に基づくものである。極点図用アクセサリーを用い、試料をビームに対してあらゆる球面角に回転させながら、任意の h k l 面における回折放射強度を測定する。これにより、試料の方向に関する h k l 面の配向性の正規分布が得られる。

【0054】

結晶軸のハーマン配向係数は、下式：

【数4】

$$f = \frac{(3 \cos^2 \phi - 1)}{2} \quad (4)$$

[式中、 ϕ は、単位格子の軸 (a, b 及び c) と基準軸の角度である]で与えられる [12]。この計算の詳細については、他を参照することができる [12]。

【0055】

WAXD からの配向因子は主に結晶部分によるものであり、従って、非晶相の配向性についての情報は何も得られない。小角 X 線散乱 (SAXS) を用い、種々の試料の薄層形成のレベルを比較して、薄層間の長周期を推定した。

【0056】

熱分析：

TA 示差走査熱量計 (DSC) Q 1000 を用い、試料の熱的特性を分析した。10 / 分の加熱速度で 50 から 220 まで加熱することにより、フィルムの熱挙動を得た。完全結晶のポリプロピレンの融解熱である 209 J/g を用い、結晶化度の結果を得た。

【0057】

機械的解析及び引裂解析：

高温での試験用に環境槽を備えたインストロン 5500 R 機を用い、引張試験を行った。D 638 - 02a ASTM 標準に基づく手段を用いた。ASTM D 1922 に基づいたプラスチックフィルムの引裂抵抗の標準的な試験方法を用い、引裂抵抗 MD 及び TD を得た。この標準法に従い、引裂に必要な仕事量は、エンコーダーのエネルギー損失によって測定されるが、これは、引製作業中の振り子の角度位置を測定するものである。

【0058】

形態構造：

PP の結晶配列をはっきりと観察するため、エッチング法を用いて非晶部分を取り除いた。PP フィルムを、オルトリニン酸 35 容積 % と硫酸 35 容積 % の混合液に 0.7 % の過マンガン酸カリウムを溶かした溶液に溶解させた。高速攪拌下で、過マンガン酸カリウムを硫酸にゆっくりと添加した。反応時間の終わりには、試料を、Olley and Bassett [1]

10

20

30

40

50

4]に記載の通りに洗浄した。

【0059】

電界放射型走査電子顕微鏡(FESEM、Hitachi S4700)を用い、エッティングを施したフィルムの表面と微孔膜の観察を行った。この顕微鏡は、1kVの低加速電圧で2.5nmの高解像度、及び15kVと20x~500kxの倍率で1.5nmの高解像度をもたらす。

【0060】

水蒸気透過：

MOCON PERMATRAN-W モデル101Kを用い、室温での水蒸気透過率を測定した。これは、三つのチャンバーで構成される：上方のチャンバーは液状の水を有しており、二枚の多孔質膜で中央のチャンバーと隔てられている。水蒸気は第一フィルムから拡散し、フィルム間の空間を満たして相対湿度(RH)が100%に到達する。中央チャンバーは、試験フィルムによって下方のチャンバーと隔てられている。拡散した蒸気は、N₂ガスによって相対湿度(RH)センサーに押し流される。

10

【0061】

(粘弾性の特性評価)

径25mm、間隙1.5mm相当の平行板をもつ応力制御レオメータであるレオメトリック・サイエンティフィックSR5000を用い、窒素雰囲気下、180、195、210及び225での動的粘弾性測定を実施した。190で油圧プレスを用い、厚さ2mm、径25mmの成形ディスクを準備した。周波数走査試験に先立ち、周波数0.628rad/s及び種々の温度での時間走査試験を2時間実施し、試料の熱的安定性を確認した。周波数走査試験中の試験温度では、分解は観察されなかった(変化率は3%未満であった)。線形領域における動的データが得られ、加重緩和スペクトルの評価に用いた。

20

【0062】

(結果及び考察)

最初に、処理条件の影響が明確に実証された試験データを示す。より詳細には、空気冷却温度及びドラム温度が、結晶化、非晶相及び結晶相の配向性、さらには引裂特性及び機械特性に影響を及ぼす。次に、二つの形態学的ピクトグラムを提示して、観察された試験データを説明し、それらが観察された理由について考察する。最後に、種々のミクロ構造を有するPPのキャストフィルムから得られた微孔膜の構造及び特性を提示する。

30

【0063】

種々の示差走査熱量計(DSC)を用い、キャストロールの温度(T_{cast})及び空気冷却が熱挙動に及ぼす影響を実験し、その結果を図1に示す。この図における上の曲線は、空気冷却は行わず、100、110及び120の冷却ロール温度で調製したフィルムのサーモグラムを示す。これらのフィルムとしては、それぞれ163、162及び156において融解ピークが観察された。しかしながら、120のドラム温度で、空気流量なし(N-AFR)の条件で得られた試料としては、144において追加的なピークが観察された。また、110のキャストロール温度で得られた試料においても、156で小さなショルダーが見られた。これらより、二峰性結晶(薄層または球晶のいずれか)のサイズ分布(これら試料のWAXD測定では、ベータ結晶形態に対応する強度ピークを示さなかった:従って、この種の結晶の存在は除外される)の存在が示唆される。T_{cast}を100またはそれ未満に設定したときは、追加的なピーク及びショルダーのいずれもが消失した(図示せず)。フィルムのサーモグラムは、少量の空気流量及び種々のT_{cast}によるフィルムのサーモグラムでは、いずれの追加的なピークまたはショルダーもなく、比較的狭域の融解曲線を示している。これらより、L-AFRの条件で調製したフィルムは、より均一な結晶サイズの構造であることを示している。

40

【0064】

キャストフィルムにおける薄層結晶の配向性及び配列性は、製造したフィルムの最終的な特性を制御する際の影響因子である。図2及び図3はそれぞれ、FTIRから得られた

50

結晶相及び非晶相のハーマン配向係数である。N-AFRの条件では、 T_{cass} が下がると結晶相及び非晶相の両方の配向性が下がることが明らかである(図2及び図3)。空気流量なし(N-AFR)、及び極めて低い T_{cass} のときは、ポリマーフィルムの急冷が生じ、結果として球晶の結晶構造が予期され、極めて低い結晶配向性をもたらす。しかしながら、ドラム温度を上げることにより、フィルム温度は、樹脂の結晶化点 T_c に近づく;このように、分子は、高い延伸比の条件下では、拡張された形態へと結晶化する機会が比較的多い。これにより、結晶配向性が比較的高いフィルムをもたらす。さらに、フィルム表面を少量の空気冷却にさらしたとき(図2及び図3)には、空気なしで冷却したフィルムに比べ、結晶相及び非晶相の配向性に顕著な改善が観察されている。空気冷却をし、80及びそれ以下のドラム温度の条件で得られた試料において、その配向性は、100の T_{cass} における配向性に近かったが(図示せず)、その理由については後述する。図2及び図3における挿入図は、 T_{cass} を120とし、種々の空気流量で得られた試料の結晶相及び非晶相のハーマン配向係数をそれぞれ示す。少量の空気流量を適用すると、結晶相及び非晶相の配向性が向上する一方で、さらに空気流量を増加させても、顕著には影響を及ぼさない。

【0065】

近年、せん断または伸長のいずれかにおける歪みの作用量が様々な樹脂の薄層構造に与える影響について研究されている[7, 15-17]。その研究者らにより、歪みの度合いが大きくなると、配向性が良好な薄層がより多く発生することが報告された。また、延伸比が結晶相及び非晶相の配向性に与える影響についても検討されている[9, 17, 18]。PPのキャストフィルム処理工程においては、延伸比と配向因子とが、ほぼ比例関係にあることが報告された[9, 18]。延伸比が低いと、薄層は良好には流動方向に垂直に配向しないが、延伸比が高いと、薄層自身が機械方向に垂直に配列し、比較的高い配向性をもたらす。この研究において、空気流動を用いた場合及び用いない場合の、延伸比が配向係数に与える影響を、延伸比を60、75及び90として図4に示す。全ての延伸比において、低量空気の冷却を用いたときに、空気なしで冷却したフィルムに比べて配向係数の急激な上昇が確認された。さらに、空気冷却したフィルムにおいては、延伸比が配向係数に与える影響が比較的大きい。

【0066】

また、図5に示すように、空気冷却が結晶相の配向性に与える影響について、WAXDを用いて検討した。WAXDパターンにおいて、第一のリング及び第二のリングは、それぞれ110及び040結晶面のパターンを表す[12]。空気なしで冷却したフィルムの110結晶面において回折リングが確認されているが、これは、結晶相の配向性が低いことを示している。しかしながら、空気冷却した試料においては、リングの代わりに、比較的鋭角で比較的中央に集中している弧が観察され、これは配向性が比較的高いことを示唆している。かかる挙動は、強度を方位角の関数としてプロットしたときによく見られる。方位角は、赤道に対して0°または180°であり、経線に対して90°または270°である。各における110面の2($=12.6^\circ \pm 0.17^\circ$)での平均強度を2DのWAXDパターンから抽出し、種々の空気流量下で作製した)試料についての結果を図5にプロットした。少量の空気吹きつけを適用したときには、約180°、約90°及び約270°の方位角において顕著な急激な上昇が観察されるが、空気流量をさらに増加させても、劇的には方位角の強度特性に影響を及ぼしていない。空気冷却フィルムのピークが鋭角であるほど、空気流量なしの場合と比較した薄層結晶の配向性が高いことを示す。

【0067】

また、結晶の配向性は、図6に示すように、110面及び040面の極点図から定量的に分析することができる。110面の法線は、単位結晶格子のa及びb軸の二等分線であり、040面はb軸に平行である[12]。空気冷却なしで得られたフィルムにおいては、僅かな110面配向及び040面配向が、MD及びTDにおいてそれぞれ検出されている。しかしながら、L-AFRで作製したフィルムにおいては、顕著な110面配向がT

10

20

30

40

50

Dに平行に観察され、040面(b軸)配向はTD及びNDのいずれにおいても観察されている。比較的高い空気流量(即ち、M-AFR及びH-AFR)で得られたフィルムの極点図は、L-AFRのものに類似していたが、配向の強度は僅かに高かった。図6の概要図は、それらの極点図に基づく結晶の配向を表す。

【0068】

空気流量なし及びありとして120°の冷却ロール温度でキャスティングしたフィルムにおけるハーマン配向係数から得られたMD、TD及びND方向の結晶軸(即ちa、b及びc(図7の略図参照))の $\cos^2(\theta)$ の観点から、配向性の特徴を図7の三角プロットに示す。冷却量が小さいと、結晶のc軸がMDに向かって大きく変移し、a軸及びb軸は、TD及びND面に近づいていることが明らかである。このことから、FTIRデータに従い、空気冷却によってフィルムの配向性が向上することが明らかに示される。なお、FTIRを用いて得られる配向係数は、WAXDの極点図からの値よりも僅かに大きいことに言及すべきである。測定されたc軸の配向性が相違しているのは、PE及びPPについて他で考察されるように、ピークのデコンボリューションや非晶相の寄与等の種々の要因による可能性もある[1, 19]。

【0069】

WAXD及びDSCを用いて決定した試料の結晶化度(X_c)を、表1に示す。WAXDにおいては、結晶部分及び非晶部分から生じる寄与を、2°の回折パターンのピーク調製によって抽出した。DSCの結果と同様に、冷却によって結晶化度が改善されることが観察された。しかしながら、WAXDから得られた結晶化度は、DSCから得られたものよりも僅かに高かった。さらに、110及び040結晶面方向の平均結晶幅を、次式:

【数5】

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (5)$$

[式中、Kは、1に等しいとみなされる結晶の形態係数であり、λはX線の波長である]に従ったデコンボリューションした回折特性の半値幅(2°)から決定した[20]。

【0070】

この方程式は、格子歪みによる広がりを無視しているため正確でないことが知られているが、これにより様々なフィルムの結晶の有用な構造比較ができる。表1はまた、120°でキャスティングしたフィルムへの空気冷却を用いたD₁₁₀及びD₀₄₀の変数を示す。D₁₁₀及びD₀₄₀のいずれも、低量の空気冷却を用いることにより向上したが、空気流量をさらに増やしても変化していない。D₀₄₀の結晶サイズは、フィルム面に平行に配向した結晶の平均サイズに対応する。従って、D₀₄₀が増加すると、結晶サイズは結晶軸bに平行方向に大きくなる。キャストロールの温度がD₀₄₀に与える影響についても評価した(図示せず)が、顕著な影響は見られなかった。

【0071】

【表1】

種々の冷却空気流量で得られたキャストフィルムの結晶特性

	FWHM (110)	D ₁₁₀ A°	FWHM (040)	D ₀₄₀ A°	X _c (XRD)	X _c (DSC)
T _{cast} =120°C, N-AFR	1.24	72	1.06	84	42.2	42.2
T _{cast} =120°C, L-AFR	1.14	78	0.86	103	44.3	43.2
T _{cast} =120°C, M-AFR	1.13	79	0.87	102	45.7	44.4
T _{cast} =120°C, H-AFR	1.12	80	0.87	102	46.1	44.6

【0072】

図8は、種々の冷却空気流量で得られたフィルムのSAXSパターン及び方位角強度特性を示す。SAXSパターンにおける赤道ストリークは、シシカバブ状構造の形成によるものであり、経線の極大は外側の薄層またはカバブ部分によるものである[6]。経線の強度(パターンまたは方位角特性)を見ると、空気冷却した試料において、より多くの薄層が形成していることが明らかである。さらに、全ての条件において、シシ部分の結晶相への寄与は、薄層のそれよりもかなり小さいことが明らかであり、このことは、SomanらのPE及びPPにおける結果[21]を裏付けている。

【0073】

図9に示すように、長周期の距離 L_p を、ローレンツ補正強度の極大の位置から推定した($L_p = 2 / q_{max}$ [式中、qは強度ベクトルであり、 $q = 4 \sin \theta / \lambda$ である])。

10

【0074】

平行な薄層の積層体から生じる一次ピークと、薄層の周期性が高いことを示す[22]二次ピークが観察された。空気冷却により、ピークが高い値へと僅かに変移しているが、このことは長周期の間隔が低減することを示している。また、図9には、空気冷却なし及び空気冷却ありの試料における、長周期の間隔の結果が報告されている。空気冷却を受けたフィルムの L_p 値は、空気冷却を適用せずに作製したフィルムの L_p 値よりも小さく($L_p = 15.7 \text{ nm}$ に対して 14.7 nm)、AFRが増加するにつれて減少する。全てのフィルムを同一の延伸比で作製したが、かかる L_p の減少は、より多くの薄層が形成されたことと、結果としてよりコンパクトな構造になったことに起因し、これにより薄層間の距離は小さくなる。

20

【0075】

先の結果は、空気冷却なしのフィルムはそれほど整列していない結晶構造であるのに比べ、冷却ロールに加えて空気冷却を用いることにより、配向したシシカバブ状結晶構造が得られることを暗示している。これらの相違は、図10に示すように、エッティングしたフィルム(エッティングにより非晶領域が取り除かれる)のSEMの表面画像からはっきりと視覚化することができる。図10aは、空気冷却なし、 T_{cast} を120として得られたフィルムの表面の顕微鏡写真を示す。かかる状況においては、球晶、小さな列状薄層、及びいくらかのクロスハッチの結晶構造が共存する。球晶の大きさは薄層よりも極めて大きく、一方、薄層はどういうわけかMDに垂直に配向している。図10aの長方形は、球晶と列状薄層との界面を示し、その高倍率画像を右側に示す。 T_{cast} を110とし、空気冷却を使用せずに調製したフィルムにおいて、より多くの球晶及び薄層が分岐しているのが観察される(図10b)。主要な薄層からの薄層の分岐は、クロスハッチの薄層構造によるエピタキシャル成長によってもたらされるが、これはPPの結晶構造特有の性質である[1]。図10bの長方形は、球晶の衝突を示し、その右側の高倍率顕微鏡画像によってはっきりと示される。空気冷却なしの条件では、キャストロール温度を100から25に変化するにつれて、球晶の数が増加し、クロスハッチの形態構造がよりランダムとなった(図示せず)。これは、樹脂の T_c よりも極めて低い温度におけるキャストロールのクエンチング効果(及び、それによる低い結晶配向性)によるものであると説明することができる。それに対し、低量の空気冷却を受けたフィルムにおいては、より均一な整列積層薄層構造が観察され(図10c)、これはFTIR及びWAXDの結果を裏付ける(図2及び図7参照)。図10cにおいては、球晶は見られず、薄層のサイズは図10aに示す薄層よりもかなり大きく、これはXRDの結果と定量的に十分に一致している(表1参照)。図10cにおける暗斑は、エッティングによって取り除かれた、極めて小さな球晶またはいくらかの結晶部分の存在による可能性がある。より高い空気流量を適用することにより、薄層の配向性及びサイズが僅かに改善されたが、この結果の理由については本明細書では提示しない。さらに、 $L - AFR$ の条件においては、100よりも低い T_{cast} は空気冷却したフィルムの構造に顕著な影響を与えないことがわかるが、これは、ニップロールとの接触前に結晶構造が確立することを示している。言い換えれば、

30

40

50

空気冷却を適用することによって、押し出されたフィルムがニップロールに接触する前に凍結線が形成される。従って、アニール時における高い T_{cast} (即ち、 $T_{cast} = 120$ または 110) は、かかる構造に影響を与える (即ち、結晶相の不完全性を除去し、結晶のサイズ及び配向性を僅かに増加させる [8, 18, 23])。このような理由により、空気冷却及び高い T_{cast} を用いて作製したフィルムは、低い T_{cast} (即ち、 $T_{cast} = 100$ またはそれ以下) で得られたフィルムよりも僅かに高い配向性を示す。

【0076】

結晶相及び非晶相の構造は、フィルムの機械特性及び引裂特性に強い影響を及ぼすことが確立された。言い換えれば、機械的挙動及び引裂挙動は、構造の変化と密接に関連する。Zhangらは、LLDPE、LDPE及びHDPEのインフレーションフィルムのミクロ構造について研究し、配向構造の種類が、ポリエチレンの種類及びその処理条件に大いに依存していることを明らかにした [24]。これらの構造の違いは、MD及びTDの引裂強度及び引張強度の種々の比に変換して示された [24]。図11a及び11bは、それぞれMD及びTD方向の(空気冷却なし及びありで調製した試料の)典型的な応力-歪み挙動を示す。空気冷却なしの試料のMD方向の応力-歪み応答は、小さな変形では弾性応答を有する球晶構造のフィルムの典型挙動を示し、中程度の変形では可塑挙動をもたらし、高い伸長では歪み硬化をもたらしている。これに対して、空気冷却ありの試料のMD方向の応力-歪み応答は、薄層結晶の形態構造のフィルムの典型挙動を示し、小さな変形で初期の弾性応答をもたらし、それに続いて二つの歪み硬化域をもたらす。この挙動に関する広範な検討については、Samuelsにて見つけることができる [25]。空気冷却が製造フィルムの機械特性に与える影響を明確に理解するため、MD方向のヤング率、降伏応力、引張強度、引張靭性、TD方向の破断伸び、降伏応力を、全てのフィルムについて測定し、それぞれ図12及び図13に示した。フィルムが低量のAFRを受けることで、MD方向の全ての特性(図12)が顕著に改善されている。これは、空気冷却によって薄層の配向性がはるかに良くなうことによるものであると容易に説明することができる。さらに指摘すべきは、AFRをもっと増加させても、MD方向の機械特性は顕著には変化しないことであり、このことは、これらの配向性の傾向(図2及び図7)と一致している。

【0077】

しかしながら、冷却した試料MD方向の配向性が高いことによるMD方向の機械的応答の向上には、TD方向の破断伸びの大幅な低下が付随する(図13)。MD及びTD方向の引張特性の異方性は、種々のPE樹脂においても報告されており [24]、配向性の度合いが増すにつれ、かかる機械特性の異方性が増加することが示された。また、図13は、空気流量が増加するにつれてTD方向の降伏応力が大きくなることも示している。Zhou及びWilkes [26]によると、積層した薄層構造のHDPEにおいて、MDの垂直方向へ延伸させると、鎖引き抜きによって結晶薄層が破壊され、または破裂する。我々の場合には、空気冷却を適用することによって積層薄層間の連携鎖をより多く形成すると仮定しており、これはおそらく、空気流量を増加させると降伏応力が増加することに関与している。

【0078】

表2は、 T_{cast} を120、110、100とし、N-AFR及びL-AFRの条件下で作製したフィルムの、MD及びTD方向の機械特性を示す。空気冷却なしのフィルムに比べ、低量空気噴きつけが機械特性に顕著な影響を与えることが、全てのドラム温度において観察されている。MD方向のヤング率、降伏応力、引張靭性、及び引張強度は、 T_{cast} が減少するにつれて小さくなっていることが明らかである。これは、空気なしのフィルムでは、 T_{cast} が高ければより多くの薄層が形成すること(図10a及び10b参照)、及び空気冷却したフィルムでは、 T_{cast} が高ければアニール効果が呈されることによる。

【0079】

10

20

30

40

【表2】

キャストフィルムのMD及びTD方向の機械特性（丸括弧内の数字は測定の標準偏差を示す）；DR=75

	ヤング率 (MPa)	MD 方向の機械特性				TD 方向の機械特性	
		降伏 応力 (MPa)	引張韌性 (MPa)	破断 歪み	引張 強度 (MPa)	降伏 応力 (MPa)	破断 歪み
T _{cast} =120°C, N-AFR	683.5 (61.8)	14.5 (2.7)	93.2 (15.2)	5.5 (0.0) (3.1)	25.7	20.0 (1.6)	1.2 (0.4)
T _{cast} =120°C, L-AFR	967.0 (157.0)	26.1 (4.8)	122.7 (25.3)	2.8 (0.4) (7.2)	53.0	25.7 (6.1)	0.05 (0.01)
T _{cast} =110°C, N-AFR	604.4 (51.2)	12.2 (2.0)	81.3 (13.6)	6.2 (0.4) (7.6)	21.3	17.5 (1.3)	1.5 (0.1)
T _{cast} =110°C, L-AFR	890.2 (98.3)	23.5 (3.3)	106.0 (15.6)	2.7 (0.1) (2.4)	49.2	25.2 (0.6)	0.05 (0.01)
T _{cast} =100°C, N-AFR	562.9 (167.5)	10.8 (3.1)	74.6 (15.4)	6.7 (0.1) (4.3)	19.7	15.9 (0.8)	1.48 (0.1)
T _{cast} =100°C, L-AFR	853.8 (19.8)	22.1 (1.0)	97.8 (1.8)	2.4 (0.0) (0.8)	46.9	23.5 (4.9)	0.05 (0.01)

【0080】

周知の事実であるが、引裂測定は、結晶の形態構造の種類及び配列性に非常に感受性が高い[24]。T_{cast}=120で、N-AFR、L-AFR、M-AFR及びH-AFRで得られたフィルムのMD方向の引裂抵抗値は、それぞれ0.178g/μm、0.154g/μm、0.146g/μm及び0.121g/μmと測定された：結晶相及び非晶相の配向性が高ければ、それだけMD方向の引裂抵抗は低くなる。空気冷却を受けた試料のTD方向の引裂抵抗の測定は、ほとんどの場合に引裂方向がMDに対して逸脱したため、不可能であることが観察された。実際、TDの抵抗はMDと比べた場合に高く、これによりMDにおけるクラックが生じ、再現性のないデータ（本明細書では開示しない）をもたらした。これは、空気冷却フィルムにおいては、MDに配向したシシ部分を有するシシカバブ状の薄層結晶構造が形成されることを示唆している。

【0081】

熱分析、FTIRの結果、WAXD及びSAXSのパターン、顕微鏡、機械特性及び引裂特性の観察に基づき、図14に示すように、二つのピクトグラム（一方は空気冷却なしのキャストフィルムであり、もう一方は空気冷却を用いて作製したキャストフィルムである）を提示する。

【0082】

高い冷却ロール温度及び空気冷却なしで作製したフィルムにおいては、FTIRデータ、WAXD及びSAXSのパターンから、薄層結晶構造（薄層及び/またはクロスハッチの列）の存在が示唆されるが、これは、MDに選択的に配向してはいない（図2、図7及び図8参照）。さらに、これら試料のTD方向への引裂容易性から、シシ部分は長くないことが示唆される。しかしながら、これら試料においては、MD及びTD方向の応力-歪み挙動から、球晶構造の存在も示唆される。従って、図14aに示すように、空気冷却なしで高いT_{cast}で作製したフィルムにおいては、図6、図10a及びbのSEM顕微鏡写真によって確認されるように、球晶、核整列、及びクロスハッチの薄層結晶構造が共存すると考えられる。図14aにおいて、実線はMD方向に引裂かれた試料の引裂経路を

10

20

30

40

50

表し、破線は T D 方向に引裂かれた試料の引裂経路を表す。かかる混合構造のキャストフィルムは、M D 及び T D の両方向に容易に引裂くことができる。低いキャストロール温度において（即ち、樹脂の T_c よりもはるかに低い温度において）は、結晶相及び非晶相の両方が低い配向値を示し（図 2 及び図 3 参照）、より多くの球晶形態及びランダムにクロスハッチした結晶形態が形成されることを示唆する。

【0083】

その一方、空気冷却下で作製したフィルムにおいては、FTIRデータ、WAXD 及び SAXS のパターンから、積層した薄層結晶構造の存在が示唆されるが、これは、MD に選択的に配向している（図 2、図 7 参照）。さらに、これら試料の T D 方向への引裂が不可能であることから、シシ部分のサイズは、N-AFR の条件下でキャストしたフィルムに比べ、極めて大きいことが示唆される。またさらに、空気冷却したフィルムにおいては、T D 方向への破断伸びがかなり低いことから、球晶結晶構造は存在しないか、かなり少量のみ存在することが示唆される。このことは、図 10c に示される SEM の結果によって確認される。それゆえ、図 14b に示すように、空気冷却下で作製したフィルムにおいて、均一なシシカバブ状構造が期待される。かかる構造のキャストフィルムは、MD 方向に容易に引裂くことができる。しかしながら、図 14b に示すように、長いシシ部分の存在のせいで T D 方向への引裂は不可能であり、引裂方向はいつも MD からとなる。前述の通り、空気冷却条件下では、 T_{cast} の変数はシシカバブ状構造にそれほど顕著に影響を与えない。

10

【0084】

非晶相の配向性についての FTIR 結果に基づき（図 3 参照）、図 14a 及び 14b は、空気冷却なし及びありで作製したフィルムの非晶領域として提示した構造も示す。空気冷却を適用することにより、ダイ出口における押し出しフィルムの温度は低下し、結果として、ポリマー鎖に作用する応力が増加する。これによって非晶相における局所的な組織化がもたらされるが、これは、配向性がより高いことと関連している。

20

【0085】

以下の章では、最終的な結晶のミクロ構造に関する空気冷却及びドラム温度の役割に関する根拠を示す。配向性及び形態構造の違いは、粘弾性特性及び結晶化速度に由来するものと考えられる。温度がポリマー鎖の緩和時間及び結晶化率に影響を与えることは、よく知られている。作用した応力及び分子の緩和時間に対して温度が与える影響を検討するため、線形動的粘弾性測定を実施した。図 15 は、NLR EG（非線形正則化）ソフトウェアを用いた、種々の融解温度における加重緩和スペクトルを記録している [27]（垂直の破線は、試験時に対象とした周波数の範囲を表す）。特性緩和時間 τ_c は、曲線のピークに対応すると考えられる。図 15 より、温度が低くなれば、より長い緩和時間になることが観察される（図中の凡例を参照）。ダイ出口とキャストロールニップとの間の融解フィルムの線形速度特性、及びこの領域での純粋な単軸流れを仮定すると、変形速度テンソルの第二不变量に基づく有効変形速度は、およそ 6.5 s^{-1} であると推定された。 6.5 s^{-1} 、及び種々の温度での複素せん断粘度は、融解粘度の推定値と見なされ、その値を図 15 の凡例に記録している。明らかに、温度が低ければ粘度は高く、結果として作用応力が高い。それゆえ、空気冷却を使用すると、ダイのちょうど出口での融解温度は低くなり、結果として作用応力（または緩和時間）は大幅に大きくなる。これにより、シシ部分または核サイトの数が増加し、結果的に低分子量鎖による薄層の形成確率が顕著に高くなる。

30

【0086】

一般に、結晶化率は、第一に核化によって制御され、その次に結晶の成長及び充填によって制御される [28]。本発明の場合、空気冷却により押し出しフィルム温度の大きな低減をもたらし、凍結線が形成される前に樹脂の結晶化温度に到達する。これによって核サイトの数が増加し、格段に速い結晶化率をもたらす。かかる事実は、上述の通り、緩和時間に与える温度の本質的な影響とともに、温度と流量との意義ある結合を決定づけ、高配向の新規な薄層構造を生成する。言い換えれば、キャストフィルム処理工程において、

40

50

冷却ロールとともに空気冷却を用いることは、より低い温度での流動誘起結晶化の発生に寄与する。これにより、シシ部分または核サイトの数が顕著に増加し、結果として結晶化速度が増進され、配向性が良好なシシカバブ状構造をもたらす。

【0087】

延伸技術によって微孔膜を作製するためには、結晶薄層の配向性及び配列性が適正な前駆体フィルムを必要とする[9, 18]。本研究においては、PPキャストフィルムのミクロ構造の違いが微孔膜の形態構造及び水蒸気透過に与える影響について調べた。三つの連続的な工程を実施して、多孔質膜を得た：キャストフィルムまたは前駆体フィルムの形成、アニール、及び二段階での延伸（冷却及び加熱）である。冷延伸時に細孔を生成し、その後の熱延伸でそれらを拡張した。冷却により前駆体フィルム中の結晶薄層の配向性が大幅に向ふことが、WAXD及びFTIR測定によって明確に示されている；それゆえ、空気冷却を利用するときには、より高い細孔密度及び良好なねじれをもった多孔質膜が期待される。

10

【0088】

図16は、作製した膜の表面におけるSEM顕微鏡写真を示す。空気冷却なしのフィルムから得られた多孔質膜において、かなり厚い薄層、不均質で少量の細孔が観察される（図16a）。しかしながら、低い空気冷却速度によるキャストフィルムから調製した膜においては、細孔数が顕著に増加し、また、より均一な細孔サイズ及び良好な形態構造が観察されている（図16b）。ここで留意すべきは、前者に比べ、後者により多くの薄層及びより厚い薄層が現れており、先の結果を裏付けている。

20

【0089】

図17は、作製した微孔膜の水蒸気透過率（WVTR）を示す。空気冷却なしで、種々のキャストロール温度で作製した試料においては、低いWVTRを記録した。しかしながら、興味深いことに、フィルム表面を低空気流量にさらしたときはWVTRが20倍に増加しているが、これは、多くの細孔の形成、高い多孔率及び細孔間の良好な相互接続性に起因するものである。L-AFRで調製した試料に比べ、空気冷却速度をさらに増加させても（即ち、M-AFR及びH-AFR）透過率は顕著に増加せず（図17の挿入図を参照）、このことは、空気をさらに増やして冷却させても、薄層構造に大幅な影響を与えないことを示し、先の結果と一致している（図2～図8参照）。

30

【0090】

上記を考慮すると、以下のことが言える：

- ・キャストフィルム処理工程においては、空気冷却及びキャストロール温度が、結晶相及び非晶相の配向性に関する役割を担う。
- ・延伸比を高くすると、結晶配向性（ F_c ）が高くなり、空気冷却を適用することにより、延伸比が F_c に与える影響がより強まることが観察された。
- ・低い空気冷却速度を用いることは、結晶相の完全化に大きく貢献する一方、空気冷却をさらに増強しても、結晶構造に顕著な影響を与えなかった。
- ・空気冷却を適用したときは、MD方向のヤング率、降伏応力、引張強度及び引張韌性の顕著な増加、並びにTD方向の破断伸びの大幅な低下が観察された。これらは、空気冷却したキャストフィルムにおける分子及び結晶の配向性が良好であることによって説明された。
- ・空気冷却なし、及び高いロール温度で作製したフィルムにおいては、薄層と球晶との共存が観察された。その一方で、低量の空気冷却を受けたフィルムにおいては、整列した積層薄層構造が見られた。
- ・空気冷却したフィルムにおける結晶相及び非晶相の良好な配向性は、より長い緩和時間及びより速い流動誘起結晶化に起因していた。キャストロールの使用に加え、空気冷却を適用することは、より低い温度での流動誘起結晶化の発生に寄与した。これにより、結晶化速度が大幅に増加し、良好に配向したシシカバブ状構造をもたらす。
- ・空気冷却を用いて調製したキャストフィルムの薄層分離により、高い細孔密度、高い多孔率及び高い水蒸気透過率を有する微孔膜が得られた。

40

50

【0091】

2. 延伸によってポリプロピレンブレンドから得られる微孔膜

(材料)

二種の市販の直鎖ポリプロピレン(PP28、PP08)を選定した。両方のPPは、エクソンモービル社によって供給され、(230及び2.16kgのASTM条件下での)MFR値は、それぞれ2.8g/10min及び0.8g/10minであった。かかる樹脂の主な特性を表3に示す。直鎖PPの分子量は、ゼロせん断粘度と分子量との相関を用いて推定した[39]。かかる樹脂の融点T_m及び結晶化温度T_cは、示差走査熱量測定法を用いて得られた。粘弾性特性評価のため、二軸押出機(LeistritzモデルZSE 18HP、共回転二軸押出機)を用いて2重量%、5重量%、10重量%、30重量%、50重量%及び70重量%のPP08を含有するブレンドを調製した後、水冷却及びペレット化を行った。バレル周縁の温度を、160/180/190/200/200/200/200に設定した。押し出しは、80rpmで実施した。ブレンド時には、安定化剤としてIrganox B225を3000ppm加え、ポリマーの熱劣化を防止した。全ての試料が確実に同一の熱履歴及び機械履歴を有するように、ブレンドしていない成分の押し出しを同一条件下で行った。

【0092】

【表3】

単体ポリマーの主要特性

10

20

樹脂コード	企業	MFR		η_0 (Pa·s)	M_w (kg/mol)	T_m (°C)	T_c (°C)
		230°C /2.16kg	230°C /2.16kg				
PP4712	エクソンモービル	2.8	PP28	12500	543	160	115
PP5341	エクソンモービル	0.8	PP08	41600	772	160	117

【0093】

(粘弾性の特性評価)

30

径25mm、間隙1.5mm相当の平行板をもつ応力制御レオメータであるレオメトリック・サイエンティフィックSR5000を用い、窒素雰囲気下、190での動的粘弾性測定を実施した。190で油圧プレスを用い、厚さ2mm、径25mmの成形ディスクを準備した。最初に、周波数0.628rad/sでの時間走査試験を2時間実施した。線形粘弾性形態における複素粘度、弾性率及び加重緩和スペクトルを、0.01~500rad/sの範囲の周波数で測定した。より正確なデータを得るために、この周波数走査試験を4回実施し、各回における作用応力の大きさを、応力走査試験によって測定した。

【0094】

(フィルム及び膜の調製)

40

厚さ1.9mm、幅200mmのスリットダイを用いた押し出しにより、PP28からの前駆体フィルム及び2重量%、5重量%、10重量%及び20重量%のPP08を含有するブレンドを調製した。ダイのちょうど出口でフィルム表面に空気を与えるため、エアーナイフをダイに装着した。主要パラメーターは、ダイの温度、冷却速度及び延伸比(圧延速度とダイ出口の速度との比)とした[7]。本研究においては、ダイの温度を220に設定し、最大のファン速度を適用し、こうして唯一の変数を延伸比とした。延伸比を70、80及び90として、フィルム試料を調製した。

【0095】

膜の調製では、厚さ、幅及び長さがそれぞれ35μm、46mm及び64mmの前駆体フィルムを用いた。アニール及び延伸の両方とも、環境槽を備えたインストロン試験機を用いて行った。冷延伸及び熱延伸の工程時は、50mm/minの延伸速度を適用した。

50

【0096】

(フィルム及び膜の特性評価)

フーリエ変換赤外分光(FTIR)：

FTIRの計測では、サーモ・エレクション社のニコレット・マグマ・860 FTIR計測器(DTGS検出器、分解能 4 cm^{-1} 、128スキャンの累積)を用いた。かかる計測は、分子内に存在する原子団の振動形式に対応した、特定の波長での赤外線の吸収に基づくものである。また、特定の振動が特定の相によるものであれば、かかる相内の配向性を決定することができる[36]。もし前記フィルムが配向するならば、二つの直交方向の振動、特に基準軸(MD)に対して平行な振動と垂直な振動による平面偏光放射の吸収は同等ではないはずである。これら二つの吸収値の比を二色比D：

10

【数6】

$$D = \frac{A_2}{A_1} \quad (6)$$

[式中、 A_2 は基準軸に平行な吸収であり、 A_1 は基準軸に垂直な吸収である]と定義する[40]。この振動のハーマン配向係数は、下式：

【数7】

$$f = \frac{D-1}{D+2} \quad (7)$$

20

から得られる[40]。

【0097】

ポリプロピレンにおいて、波長 998 cm^{-1} における吸収は、結晶相(c軸)に起因するものであり、波長 972 cm^{-1} における吸収は、結晶相と非晶相の両方に起因するものである。前者の吸収からは、結晶相の配向性 f_c を決定することができ、後者からは、平均配向係数 f_{av} が得られる。非晶相の配向性 f_{am} は、下式：

【数8】

$$f_{av} = X_c f_c + (1-X_c) f_{am} \quad (8)$$

30

[式中、 X_c は結晶化度である]に従って算出することができる。FTIRを用いることにより、広範な結晶相及び非晶相の配向性を決定することができる。

【0098】

X線回折：

XR Dの計測は、ブルカー社製の、二次元領域検出器Hi-STARRを備えたAXS・X線ゴニオメーターを用いて行った。発生装置を 40 kV 及び 40 mA に設定し、黒鉛結晶モノクロメーターを用いて銅放射Cu K($\lambda = 1.542\text{ \AA}$)を選択した。検出器と試料との距離は、広角回折のために 9.2 cm に、小角X線散乱のために 28.2 cm に固定した。最大の回折強度を得るために、数枚のフィルム層を積層させて全体厚さを約 2 mm とした。

40

【0099】

広角X線回折(WAXD)は、ポリマーの結晶相の結晶面(hkl)による単色X線ビームの回折に基づくものである。極点図用アクセサリーを用い、試料をビームに対してあらゆる球面角に回転させながら、任意のhkl面における回折放射強度を測定する。これにより、試料の方向に対するhkl面の配向性の正規分布が得られる。

結晶軸のハーマン配向係数は、下式：

【数9】

$$f = \frac{(3\cos^2\phi - 1)}{2} \quad (9)$$

[式中、 ϕ は、単位格子の軸(a 、 b 及び c)と基準軸の角度である]で与えられる[35]。この計算の詳細については、他を参照することができる[35]。

【0100】

WAXDからの配向因子は主に結晶部分によるものであり、従って、非晶相の配向性についての情報は何も得られない。小角X線散乱(SAXS)を利用し、薄層間の長周期の距離を推定した。10

【0101】

熱分析:

T A 示差走査熱量計(DSC) Q 1 0 0 0 を用い、試料の熱的特性を分析した。10 / min の加熱速度で、試料を 50 から 220 まで加熱した。

【0102】

BET測定:

膜の表面積及び細孔径を得るために、flowsorb Quantachrome instrument BET ASI-MP-9 を用いた。窒素およびヘリウムの混合ガスを試料のセルに連続的に送り込み、液体窒素温度に維持した。種々の圧力で、表面上に吸着した窒素ガスの全容積を測定した。吸着单分子層を生成するのに必要なガスの容積を、下式:20

【数10】

$$\frac{P}{P^*[\nu(1-\frac{P}{P^*})]} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{P}{P^*} \quad (10)$$

[式中、 P は実験圧力であり、 P^* は飽和圧力であり、 ν は吸着質の容積であり、 v_m は吸着单分子層の形成に必要なガスの容積であり、 c は定数である]の通りに算出した[41]。方程式5からの表面積の評価手順については、他を参照することができる[42]。

。

【0103】

水銀ポロシメトリー:

水銀ポロシメーター(PoreMaster PM33)を用い、細孔の平均サイズ、細孔のサイズ分布及び膜の多孔率も評価した。セルの排気後、水銀を充填し、圧力を与えて水銀を多孔質試料に導入した。水銀の導入量は、細孔のサイズ及び多孔率と関係がある。

【0104】

水蒸気透過:

MOCON PERMATRAN-W モデル101Kを用い、室温での水蒸気透過率を測定した。これは、三つのチャンバーで構成される:上方チャンバーは液体の水を有しており、二つの多孔質膜によって中央チャンバーから隔てられている。水蒸気は第一フィルムから拡散し、フィルム間の空間を満たして相対湿度(RH)が100%に到達する。中央チャンバーは、試験フィルムによって下方チャンバーと隔てられている。拡散した蒸気は、N₂ガスによってRHセンサーに押し流される。40

【0105】

機械的分析:

高温での運転試験用にチャンバーを備えたインストロン5500R機を用い、引張試験を行った。D 6 3 8 - 0 2 a ASTM 標準に基づく手段を用いた。

【0106】

10

20

30

40

50

穿刺抵抗 :

引張試験用に用いたインストロン機の 10 N ロードセルを用い、穿刺試験を実施した。半径 0.5 mm のニードルを用い、試料に穴を開けた。11.3 mm の中心孔を有するキャンピング装置内で、フィルムをピンと張った。力（ニュートン）に対するフィルムの変位、及び最大の力を穿刺強度として記録した。

【 0107 】

(結果及び考察)

(粘弾性の特性評価)

単体 PP 及びブレンドにおける、周波数の関数とした複素せん断粘度を、図 18 に示す。かかる挙動は直鎖ポリマーの融解の典型であり、ブレンドの複素粘度は、混和性成分に想定されるように、対数加法則に従う。図 19 では、種々の周波数での複素せん断粘度を、PP0.8 の量を関数としてプロットしている。対数の加法則は、下式 :

【 数 11 】

$$\log \eta^*(\omega) = \phi_{\beta} \log(\eta^*(\omega))_1 + (1 - \phi_{\beta}) \log(\eta^*(\omega))_2 \quad (11)$$

[式中、 ϕ_{β} は PP0.8 の量である] で表される [43] 。高分子量成分 (PP0.8) を加えることによって複素せん断粘度の単調増加がもたらされるが、これは、比較的大きい分子である PP0.8 の存在によるものである。全ての試料において、対数混合則との良好な一致を観察することができ、両 PP 成分の混和性を裏付けている。

【 0108 】

ブレンドの融解緩和に関し、長鎖を添加する役割を定量的に分析するため、N L R E G (非線形正則化) ソフトウェアを用いて動的弾性率 (G' 、 G'') から評価した加重緩和スペクトルを、図 20 にプロットする (垂直の破線は、試験時に対象とした周波数の範囲を表す) 。 PP0.8 を加えるとエンタングルメントの数が増加するが、これは主鎖に沿った鎖の運動を妨害し、それゆえ、曲線の最大値はより長い時間へと変移し、スペクトルの輪郭がブロードになる。ここで留意すべきは、ブレンドにおけるピークの位置が単体成分におけるそれの中間にあることであり、やはり混和性を裏付けている。曲線の下の面積は、ゼロせん断粘度と関係があり、また、予期した通り、分子量とともに増加する。

【 0109 】

せん断誘起及び / または伸長誘起結晶化の主機構は、フィブリルまたは核サイトに基づく薄層の伝播である [35, 36] 。フィブリルはほとんど長鎖から生成され [32-34] 、長鎖は緩和時間が比較的長く (図 20) 、従って、高分子量成分の添加は、十分なレベルの結晶薄層をもった前駆体フィルムの調製を促進する。

【 0110 】

また、緩和の挙動も、図 21 に示すような、 " 対 " のプロットであるコールコールプロットに示すことができる。ブレンドにおけるコールコールの半円形状は、混和性であることのもう一つの証拠である [45, 46] 。

【 0111 】

(フィルム及び膜の特性評価)

70、80、及び 90 の延伸比を押し出しフィルムに適用し、図 22 に示すように、前駆体フィルムの配向性に関する伸長比の役割を調べた。全てのブレンドにおいて、延伸比が増加すると、FTIR から得られる結晶相の配向係数が増加することが明らかである。低い延伸比では、薄層は流動方向に垂直に良好に配列しないが、延伸比が増加するにつれて薄層自身が機械方向に垂直に配列する。さらに留意すべきは、ブレンドした前駆体フィルムが、単体 PP 前駆体よりも高い結晶配向係数を示したことである。これらの結果は、樹脂の分子量が増加するにつれて前駆体フィルムの結晶相の配向性が増加することを示した Sadeghi ら [35] のポリプロピレン (PP) についての研究結果、並びに Joneson 及び Wilkes [47] のポリオキシメチレン (POM) についての研究結果と一致する。

10

20

30

40

50

【0112】

最大の結晶化度をもたらすことのできる最適なアニール条件を決定するため、伸長なしで140%、5%伸長で140%、及び伸長なしで120%でのアニールを実施し、測定した結晶化度の値を図23にプロットしている。歪みがない場合の140%でのアニールが、最も高い結晶化度となっていることがわかる。初期長さに関して5%の伸長で試料をアニールしたときに、結晶化度の大幅な低減が見られた。この低減は、高いレベルのPP008を含むブレンド（即ち、10重量%のPP08及び20重量%のPP08）においてより顕著であった。Johnson及びWilkess[48]は、種々の伸長レベルでポリオキシメチレン(POM)をアニールしたフィルムの薄層構造を調べた。その実験によれば、3%よりも高い伸長度でアニールしたPOMフィルムにおいて、薄層の変形が見られた。結果として、伸長せずにアニールしたPOM微孔膜は、延伸において非常に微孔性の高いフィルムをもたらした。後で示すように、10重量%のPP08ブレンドは、単体樹脂並びに2重量%及び5重量%のPP08ブレンドよりも多くかつ小さな薄層を含有する。従って、このブレンドは、伸長下でのアニール時により多くの薄層の変形が予想され、このことは、伸長なしでアニールした試料に比べて結晶化度が顕著に変化することを示している。長鎖を有する試料は核形成サイトの数が多いため、PP08の量が増加するにつれて結晶化度が向上することは明らかである。

10

【0113】

図24は、全てのブレンドの前駆体フィルム及びアニールしたフィルムにおける、結晶相及び非晶相のハーマン配向係数を表す。最大で10重量%のPP08を加えることによって、結晶相及び非晶相の両方の配向性が向上することが明らかである。さらに、焼きなまらないフィルムと比較して、アニールした試料においては、全範囲の組成において、配向性の顕著な改善が観察されている。結晶構造において流動性が発現する温度(T_g)に近い温度でアニールを行うときは、アニール時に薄層がねじれ、及び機械方向に垂直に配向すると仮定されている。また、小さな薄層の融解、及び配向性が良好なその再結晶も起こり得る[36]。非晶相の配向性の改善は、非晶相における分子の僅かな動き、及びいくらかの組織領域の形成によるものかもしれない。アニール時の僅かな伸長により配向性が向上することが報告されている[49]が、我々の場合には、劇的な改善は観察されなかつた。

20

【0114】

30

アニール及び延伸が結晶化度に与える影響について、示差走査熱量計(DSC)を用いて調べ、その結果を図25に示す。試料の融点に近い温度での鎖の再構築に起因して、アニールは、全てのブレンドにおける結晶量を向上させる。延伸後には、結晶化度に僅かな変化が検出された。アニールした試料の融解曲線(本明細書では示さず)において、アニール温度の近くで小さなピークが確認されたが、これは二峰性の薄層厚さ分布に起因するものである。このことは、他の研究者によっても観察された[36, 50]。また、図26a-cに示すように、アニールが結晶化及び結晶相の配向性に与える影響についても、WAXDを用いて検討した。アニールした試料においては、弧が比較的鋭角で比較的中央に集中しており、配向性が比較的高いことを示唆している。前駆体フィルム、アニールしたフィルム、及び延伸したフィルムにおけるハーマン配向係数から得られたMD、TD及びND方向の結晶軸（即ちa、b及びc（図29参照））の $\cos^2(\theta)$ としての配向性の特徴を、図26dの三角プロットに示す。アニールすると、結晶のc軸がMDに向かって大きく移動し、a軸及びb軸は、TD-ND面に近づいていることが明らかである。このことから、FTIRデータに従い、アニールによってフィルムの配向性が改善することが明らかに示される。明らかに、延伸は、単位格子の配向性に大幅な影響を与えない。延伸工程時には、薄層分離のみ生じることが予想され、結晶ブロックにおける変化は何も起きない。試料について2%での回折強度のグラフを、図26eに示す。ピークをデコンボリューションした後、曲線の下の面積から、試料の結晶化度を算出したが、DSCの結果と同様に、アニールによって結晶化度が大幅に改善されることがわかった。しかしながら、WAXDから得られた結晶化度は、DSCを用いて得られたものよりも僅かに高かつ

40

50

た。

【0115】

薄層の間隔に関するアニールと延伸の役割を調べるために、SAXS測定を実施した。図27に示すように、長周期の距離 L_p を、最大強度の位置から推定した($L_p = 2/q_m$ _{a x} [式中、qは強度ベクトルであり、 $q = 4 \sin \theta / \lambda$ である])。アニールでは、ピークがより低い値に移動し、長い間隔が増加していることを示している。また、図27には、10重量%のPP08を含有するブレンドにおける前駆体フィルム、アニールしたフィルム、及び延伸させたフィルムにおいて、長い間隔となった結果が報告されている。アニールしたフィルムの L_p 値は、前駆体フィルムの L_p 値よりも小さい($L_p = 102 \text{ nm}$ に対して 68 nm)。アニール中には全く伸長が生じなかったため、この増加は薄層の厚さの増加に起因するものである。WAXDの結果とは対照的に、延伸に関し、SAXSの強度特性に与える顕著な効果が観察されている。上述の通り、SAXSによって薄層間の距離を検出することができ、延伸時には薄層が分離して細孔を生成しており、SAXSパターンにおいて延伸の顕著な影響が観察されている。

10

【0116】

図28は、PP28のフィルム及び10重量%のPP08ブレンドのフィルムの2DのSAXSパターンを示す。SAXSパターンにおける赤道ストリークはシシカバブ状構造の形成によるものであり、経線の極大は薄層またはカバブ部分によるものである[3]。経線の強度を見ると、10重量%のPP08を含有するブレンドにおいて、より多くの薄層が形成していることが明白である。

20

【0117】

アニールがフィルムの引張応答に顕著に影響を与えることが示されている[35]。Sadeghiら[35]によれば、アニールした試料は平面的な形態構造であることから、アニールしたフィルムにおけるMD方向の破断は、アニールしないフィルムにおけるそれよりも、より小さい歪みで発生する。試料のND方向の機械特性に与えるアニールの影響を調べるために穿刺試験を実施し、結果を図29に示す。各点は、10回を超えて行った試験の平均である。PP08を加えても、顕著な変化は検出されなかった。しかしながら、アニールした試料は薄層が比較的厚いことから、アニールしたフィルムは、最大穿孔エネルギーに関して、前駆体フィルムに比べて顕著な増加が観察された。

30

【0118】

前駆体フィルムのMD及びTD方向の機械特性に与えるブレンドの影響を、それぞれ図30及び図31に示す。図30は、ピークを示す5重量%PP08の試料を除き、ブレンドすることによって前駆体フィルムのMD方向の破断伸びが小さくなることを示している。5重量%PP08における破断伸びがピークとなっている理由は、今のところ不明である。もっと多くのPP08を含有する前駆体フィルムの破断伸びがここから減少するのは、おそらくこれら試料の非晶相及び結晶相の配向性がより高いためである(図24参照)。PP08のレベルが増加するにつれ、薄層間の連携鎖がより配向し、より多くのフィブリル化が起こり得る。MD方向への配向性が良好だと破断時の変形がより小さくなることは、よく知られている。横軸方向においては、最大応力及び破断伸びの量が小さくなることも観察されている(図31)。このことは、ブレンドしたフィルムにおけるより多くのフィブリル数及びより小さい薄層によるものであると説明することができる。

40

【0119】

作製した膜の最終的な構造を制御するためには、十分に配向し、結晶薄層が配列した前駆体フィルムを得ることが必要である。図32に示すように、WAXD測定を実施して、ブレンドが配向性のレベルに与える影響について検討した。極点図の第一のリング及び第二のリングは、それぞれ110及び040結晶面のパターンを表す[51]。110面の法線は、単位結晶格子のa及びb軸の二等分線であり、040面はb軸に平行である[38]。ブレンド試料において、経線の領域及び赤道の領域に比較的密な弧があるのが明らかであり、結晶薄層における良好な配向性を示している[51]。

【0120】

50

図33は、PP28並びに5重量%のPP08を含有するブレンド及び10重量%のPP08を含有するブレンドにおいて作製した膜の、表面及び断面のSEM顕微鏡写真を示す。図33a1は、PP28（即ち、低分子量成分）におけるかなり厚い薄層及び少数の細孔を表す。しかしながら、PP08（即ち、高分子量成分）を加えると、細孔数が増加し、より均一な細孔サイズ及び良好な形態構造も観察される（図33b1及び33c1）。この挙動は、次の通りに説明することができる。高分子量成分の量が増加すると、フィブリルまたは核サイトの数が増加し、より小さな薄層及びより多くの細孔が生じる。さらに、図20に示したように、長鎖は緩和時間が比較的長い；これにより、伸長したフィブリルにおける低分子量鎖によって薄層を形成する可能性が増える。また、留意すべきは、ブレンド試料の多孔質膜表面のSEM顕微鏡写真から、良好な薄層配向性が明らかなることであり、WAXDの結果を裏付けている。Yu[49]は、低分子量樹脂及び高分子量樹脂を用いたPEインフレーションフィルムの薄層構造を調べた。両方のポリエチレンとも、平面的な薄層形態構造を示したが、 M_w が高いPEは伸びきり鎖の核を示した一方、 M_w が低いフィルムは、明白な伸びきり鎖の核を有していなかった。結果として、 M_w が低いフィルムにおける外側の薄層の寸法はより大きいものであった。これらの研究結果は、図33に示す我々の結果と一致している。

10

20

30

40

【0121】

単体PP28の膜は、前駆体フィルムにおいて比較的厚い薄層を含有し、困難な薄層分離により配向性が低く、相互接続性が弱い（図33a2）。10重量%のPP08ブレンドの膜は、細孔が比較的多く薄層が比較的厚いため、良好な細孔の相互接続性をもたらす（図33c2）。さらに、膜の厚さに対する平均的な細孔の長さで定義される[52]膜のねじれば、PP28の膜よりも10重量%のPP08ブレンドの膜の方が小さいよう見える。冷延伸及び熱延伸させたフィルム表面のSEM顕微鏡写真を比較すると（冷延伸させたフィルムのSEM顕微鏡写真は示さず）、熱延伸させた試料の方が細孔数が多いことがわかった。このことは、Sadeghiらの研究結果[36]を裏付けており、熱延伸工程時において相互接続性の架け橋状の薄層のいくらかが、融解及び再結晶したことによって説明された。

【0122】

ブレンド及びそれらの単体成分から作製した膜の特性を、表4に示す。5重量%PP08を含有する膜及び10重量%PP08を含有する膜は、PP28膜に比べ、それぞれ約2倍及び4倍の細孔密度を示している。PP08の微孔膜は、10重量%PP08膜よりもずっと低い細孔密度を示している。また、この表は、BET及び水銀ポロシメトリーによって測定した、膜の比表面積及び平均細孔サイズに関する結果を比較している。BET及び水銀ポロシメトリーから得られた細孔径は、ほとんど同一である。比表面積は、PP08の量によって5.9~26.2 m²/gに変化する。10重量%のPP08ブレンドの微孔膜において、細孔径が比較的小さいものの比表面積の値が比較的大きいのは、細孔密度が比較的大きいためである。PP28の膜、5重量%PP28の膜、及び10重量%PP28の膜における平均細孔径は、0.12 μmであると測定された。留意すべきは、単体PP08の微孔膜は10重量%PP08の微孔膜に比べ、表面積はずっと低いが細孔は多いことであり、この理由については、次の段落で検討する。

【0123】

【表4】

微孔膜（厚さ $2.8\text{ }\mu\text{m}$ ）の特性。140°Cで30分間アニールを実施した；D R = 70、35%の冷延伸、続いて55%の熱延伸（各試料につき5回以上の試験を行い、値を平均化している）

	細孔径 (細孔数／平方ミクロン)	比表面積 m^2/g	細孔径 (μm)		水蒸気透過率 (WVTR) ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$) ($\pm 10\%$ 誤差)	ヤング率 (GPa)	10
			BET 技術	水銀ポロシメ トリー			
PP28	19	5.9	0.13	0.11	3200	0.92	
5重量% PP08	37	13.9	0.12	0.11	5300	1.01	
10重量% PP08	77	26.2	0.11	0.12	9800	1.05	
PP08	45	14.3	0.21	0.23	16700	1.10	

【0124】

また、表4は、微孔膜から得られた水蒸気透過率も表している。PP28に10重量%のPP08を加えると、透過率が3倍に増加した。高分子量成分を加えると透過率が向上するが、これは、最大10重量%のPP08を含有するブレンド試料において、細孔がより多く、細孔密度がより高く、細孔間での相互接続性がより良好であることに起因している。単体PP08の微孔膜を除き、PP08をさらに加えても、顕著な透過率の増加は観察されなかった。ブレンドに対して10重量%以上のPP08を加えれば、おそらく薄層形態構造を破壊し、透過率は変化しないか、さらに低下する。単体PP08で作製した微孔膜は、10重量%PP08の微孔ブレンドよりも薄層の数が小さいフィブリル構造を示した（本明細書には示さず）。これは、PP08中に、より多数の長鎖が存在することによるものであった。PP08の細孔膜の細孔密度は10重量%PP08の膜よりもずっと小さいが、細孔数はずっと多く、良好な細孔の相互接続性及び高いW V T R をもたらす。単体PP08の膜の透過率は、全てのブレンドの膜よりも高いが、前述の通り、この機能の目的は、ポリマーブレンドを用いて微孔膜の性能を制御することである。

20

【0125】

また、表4に示すように、膜のヤング率は、高いM_wのPPの量が増加するにつれて僅かに増加する（表4）。これは、ブレンドフィルムにおける薄層の配向性が、単体PP28に比べて良好であることによるものであると説明することができる。

30

【0126】

図34は、微孔性の単体PP並びに5重量%のPP08を含有する膜及び10質量%のPP08を含有する膜における細孔径分布を示す。ブレンドしても、細孔サイズ分布曲線におけるピーク位置への大幅な影響はなく、三種全ての試料が約0.11 μm のピークを示している。しかしながら、PP08を加えると、曲線の下の面積が顕著に大きくなり、多孔率が増加することを示している。PP28の膜、5重量%ブレンドの膜、及び10重量%ブレンドの膜において、多孔率の値はそれぞれ30%、35%、及び44%であると推定された。単体PPの膜の多孔率が比較的低いのは、薄層が比較的厚いこと、及び、結果として薄層分離に対する耐性が比較的強いことに起因する。2重量%の長鎖分岐ポリブロピレン（L C B - P P ）と直鎖ポリブロピレン（P P ）とのブレンドは多孔率が向上することも、Sadeghiらにより報告された[38]。これは、ブレンド試料における結晶ブロックの配向性が良好であることにより説明された。

40

【0127】

延伸技術を用いた多孔質膜の調製においては、冷延伸によって空洞が核化され、その後の熱延伸によってそれが拡張される[1, 2]。Johnsonによれば[2]、この方法によって生成したミクロボイド形態構造は、薄層間分離の結果であり、これは特定の半結晶性

50

ポリマーの T_g よりも低い温度で起こる。これは、それぞれの T_g よりも低い温度での変形において空洞（即ちクレーズであり、この過程をクレージングと呼ぶ）を形成すると報告されている非晶性ポリマーとは対照的である。Sadeghiら [8] は、異なる M_w の PP 樹脂から得られる冷延伸したフィルムの細孔サイズは、大幅には変わらないことを発見した。しかしながら、薄層の厚さの違いは観察された。最適な冷延伸条件を見つけるため、所定の伸長量で、25及び45で冷延伸を実施し、熱延伸量は一定に維持した。図35は、10重量%PP08の多孔質膜における、適用した伸長度を関数とした、膜厚で標準化した（乗じた）水蒸気透過率（WVTR）を示す。冷延伸時において20%伸長では、細孔形成が十分に起きなかったことが明らかである。しかしながら、30%伸長を適用したときに最大値が観察され、さらに延伸させると標準化WVTRは下がった。冷延伸時に高いレベルの伸長とすると、フィブリルが互いに近接し、細孔の破壊をもたらすことが考えられる。Chu及びKimura [25] は、二軸延伸によって調製されるポリプロピレンの微孔フィルムにおいて、延伸が多孔率及び透過率に与える影響を調べた。その研究結果は、我々の結果と一致し、延伸比を最適値まで増加させることで延伸フィルムの多孔率及び透過率は増加し、さらに延伸させるとそれらは低下することが示されている。これは、高い延伸比でのフィブリルの伝播による細孔の破壊及び密接に充填された構造であることにより説明された。また、我々の場合は、25での冷延伸において、より高い透過率を生み出すことも発見した。

10

【0128】

同様の実験を実施し、熱延伸の影響を調べた。冷延伸とは対照的に、フィルムを種々のレベルで延伸させても、最大値が観察されなかった（図36）。前述の通り、冷延伸で生成した細孔は、熱延伸工程時に拡張される。高い温度では薄層がより柔軟になることは、延伸比を増加させると細孔サイズが大きくなることの理由とすることができる。しかしながら、120での熱延伸では、140での延伸に比べ、かなり高いWVTR値が得られる。

20

【0129】

この研究においては、直鎖の低分子量PPと高分子量PPとのブレンドから作製した微孔膜の構造及び性能を調べた。さらに、アニールの条件が結晶化度に与える影響、及び延伸変数が水蒸気透過率（WVTR）に与える影響を調べた。我々の研究結果は、次のように要約することができる：

30

- ・全てのブレンドにおいて、複素粘度の対数混合則との良好な一致が観察され、両PP成分の混和性を裏付けている。
- ・伸長なしで140でのアニールは、結晶相の完全化に顕著に寄与する。さらに、伸長なしでアニールしたフィルムに比べて、少し伸長させてアニールすると、結晶化度が大幅に低減する。
- ・膜表面のSEM顕微鏡写真により、高分子量種の量を増やすにつれて、より均一な細孔及び良好な分布が得られることが示された。
- ・ M_w が高いPPのレベルを増加させると、細孔におけるより強い相互接続性が観察された。これは、ブレンド膜における細孔数が多くなり、薄層が厚くなつたことによって説明された。
- ・熱延伸時に適用する伸長を増加させることにより水蒸気透過率は増加したが、冷延伸時では逆効果だった。

40

【0130】

穿刺試験を用い、高分子量種を加えても、前駆体フィルムのND方向の機械特性には劇的に影響を与えないことが示された。しかしながら、引張試験により、MD及びTD方向の機械特性が僅かに低減することが明らかになった。

【0131】

3. 延伸によってPP/HDPE多層フィルムから得られる微孔膜

市販のリチウム電池のセパレーターは、ポリプロピレン（PP）及びポリエチレン（PE）等のポリオレフィンから作製される。これらの材料は、セルの化学物質と相溶性があ

50

り、特性が大幅に悪化することなく何サイクルも使用することができる [54]。リチウム (Li) 電池は、誤って過充電すると、熱が発生する可能性がある。セパレーターのシャットダウンは、Li 電池において熱反応を制限するための有用な安全機能である [54, 55]。シャットダウンは、ポリマーの融点に近づくと発生し、細孔の破壊と、セル内の電流の通過制限をもたらす。PP セパレーターは、約 160 °で融解し、一方、PE セパレーターのシャットダウン温度は 120 ~ 130 °である。もし、電池内の熱放散が遅く、さらにシャットダウンした後には、セルの温度は、冷却の開始前に上昇し続けることがある [54]。近年、製造業者は、多孔質 PE 層を二つの多孔質 PP 層で挟んだ三層のセパレーターの製造を開始した。このような場合には、PE 層のシャットダウン温度が低くなる一方、PP により、シャットダウン温度及びそれよりも高い温度における機械安定性がもたらされる [54]。

10

【0132】

微孔膜の作製には、三つの工業プロセスを使用する：溶液キャスティング（抽出プロセスとしても知られる）、粒子延伸、及び乾燥延伸である [56]。抽出プロセスにおいては、ポリマー原材料をプロセスオイルまたは可塑剤と混合し、この混合物を押し出し、抽出プロセスを介して可塑剤を除去する [57]。粒子延伸プロセスにおいては、ポリマー材料を粒子と混合し、この混合物を押し出し、延伸時にポリマーと固体粒子との界面に細孔を形成する [58]。費用のかかるプロセスであること、及び溶媒と微粒子のコンタミネーションを扱うのが難しいことが、かかる方法の主な欠点である。しかしながら、乾燥延伸プロセスは、核整列した薄層構造を含有するポリマーフィルムの延伸に基づいている [59]。この技術によって多孔質膜を得るためにには、三つの連続的な工程が実施される：それぞれ（1）分子量及び分子量分布が適切なポリマーのせん断誘起結晶化及び伸長誘起結晶化を介して、核整列した薄層構造を有する前駆体フィルムを生成する工程、（2）該前駆体フィルムをその樹脂の融点に近い温度でアニールすることで、結晶相の欠陥を除去し、薄層の厚みを増加させる工程、（3）低温及び高温で延伸させることで、細孔を作り出して拡張する工程、である [59, 60]。

20

【0133】

実際には、この工程において、材料の変数の他に、適用した処理条件も、作製した微孔膜の構造及び最終的な特性を制御するパラメーターである [59]。材料の変数としては、前記ポリマーの分子量、分子量分布及び鎖構造が挙げられる。これらの因子は主に、微孔膜を形成する第一の段階における、前駆体フィルム中の核整列構造に影響を及ぼす。Sadeghiら [61, 62]によれば、分子量が、核整列した薄層構造の配向性を制御する主要な材料パラメーターであった。分子量の高い樹脂は、分子量の低いそれに比べ、より大きな配向性、及びより厚い薄層をもたらした。我々の最近の研究 [63]においては、最大で 10 重量 % の高分子量成分を低分子量樹脂に加えることで、核サイトが増加することによって核整列した構造の形成が向上した。Sadeghiら [64]においては、少量の長鎖分岐ポリプロピレン (LCB-PP) を直鎖ポリプロピレン (PP) に加えることにより、優れた透過率が確認された。出願人らは、延伸比 (DR)、空気流量 (AFR) 及びキャストロール温度等のプロセス条件が PP のキャストフィルム及び微孔膜の構造に与える影響について検討した [65]。空気冷却を適用し、DR を増加させることによって、配向性の大幅な向上が観察された。低量の空気冷却を受けたフィルムにおいては、整列した積層薄層構造が見られたが、空気冷却なしで作製したフィルムは、球晶構造を示した。

30

【0134】

フィルムの作製においては、二つの主要な工業プロセスがある：インフレーション成形及びキャストフィルムの押し出しである。インフレーションフィルムにおける厚さのバリエーションは、キャストフィルムに比べてかなり多い。多孔質膜の調製においては、優れた膜圧均一性を有する前駆体フィルムを得ることが強く推奨されるが、任意の不均一性があれば、次に行う延伸プロセスにおいて応力分布のムラをもたらす。さらに、キャストフィルムプロセスは、インフレーション成形に比べ、両方の側からの空気冷却の供給における柔軟性があり、これにより、より均一な薄層構造を両方の表面にもたらす。

40

50

【0135】

市販の直鎖ポリプロピレン(PP)及び市販の高密度ポリエチレン(HDPE)を選定した。PP5341E1は、エクソンモービル社によって供給され、(230及び2.16kgのASTM D1238条件下での)メルトフローレート(MFR)値が0.8g/10minであった。HDPE19Aは、NOVAケミカル社によって供給され、(190及び2.16kgのASTM D1238条件下での)MFR値は0.72g/10minであった。この樹脂の主な特性を表5に示す。HDPEの分子量(M_w)及び多分散性指数(PDI)は企業によって提供され、PPのそれらについては、140のカラム温度及び1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB)を溶媒としてGPC(ビスコテック社、モデル350)を用いて測定した。この樹脂の融点 T_m 及び結晶化温度 T_c は、速度を10/分とした示差走査熱量測定法により得られ、これも表5に示す。

【0136】

【表5】

単体ポリマーの主要特性

樹脂 コード	企業	MFR	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	T_m (°C)	T_c (°C)	
PP5341E1	エクソンモービル	230°C /2.16kg	361	2.7	162	112	20
HDPE 19A	NOVA ケミカル	230°C /2.16kg	126	7.8	129	118	

【0137】

(粘弾性の特性評価)

径25mm、間隙1.5mm相当の平行板をもつ応力制御レオメータであるレオメトリック・サイエンティフィックSR5000を用い、窒素雰囲気下、190での動的粘弾性測定を実施した。190で油圧プレスを用い、厚さ2mm、径25mmの成形ディスクを準備した。周波数走査試験に先立ち、周波数0.628rad/s及び190での時間走査試験を2時間実施し、試料の熱的安定性を確認した。周波数走査試験中、分解は観察されなかった(変化率は3%未満であった)。線形粘弾性形態における複素粘度及び加重緩和スペクトルを、0.01~500rad/sの範囲の周波数で測定した。より正確なデータを得るために、この周波数走査試験を4回実施し、各回における作用応力の大きさを、応力走査試験によって測定した。

【0138】

(フィルム及び膜の調製)

デイビス・スタンダード社(コネチカット州ポーカタック)の、開口2.8mm、幅122cmのスリットダイ及び二つの冷却ドラムを備えた工業用多層キャストフィルム設備を用い、キャストフィルムを調製した。押し出しは220で行い、また、ダイの出口とニップロールとの距離は15cmとした。ダイの温度を220に設定し、適用した延伸比を60、75及び90とした。ダイのちょうど出口でフィルム表面に空気を与えるため、3mm径の開口と130cmの幅を有するエアーナイフをダイに近接して装着した。可変パラメーターは、延伸比及び空気の流量でとした。冷却ロールの温度を50として、フィルムを作製した。空気冷却速度を、1.2L/S及び12L/Sとした。これらの空気冷却条件を、それぞれ、低空気流量(L-AFR)、及び高空気流量(H-AFR)とした。

【0139】

10

20

30

40

50

膜の作製では、厚さ、幅、長さがそれぞれ $32 \mu\text{m}$ 、 46mm 、 64mm の前駆体フィルムを用いた。前記フィルムを最初に 120°C で 30 分間アニールし、その後、冷延伸及び熱延伸をそれぞれ 25°C 及び 120°C で行った。アニール及び延伸の両方とも、環境槽を備えたインストロン試験機にて行った。冷延伸及び熱延伸の工程時は、それぞれ 500 mm/min 及び 25 mm/min の延伸速度を適用した。

【0140】

(フィルム及び膜の調製)

熱分析 :

T A 示差走査熱量計 (DSC) Q 1000 を用い、試料の熱的特性を分析した。 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で 50°C から 220°C まで加熱することにより、フィルムの熱挙動を得た。完全結晶の PP 及び HDPE の融解熱である 209 J/g 及び 280 J/g を用い、結晶化度の結果を得た。

10

【0141】

フーリエ変換赤外分光 (FTIR) :

FTIR の計測では、サーモ・エレクション社のニコレット・マグマ・860 FTIR 計測器 (DTGS 検出器、分解能 2 cm^{-1} 、128 スキャンの累積) を用いた。サーモ・エレクション社のスペクトラ・テック セレン化亜鉛ワイヤーグリッド偏光子を用い、ビームを偏光させた。かかる計測は、分子内に存在する原子団の振動形式に対応した、特定の波長での赤外線の吸収に基づくものである。また、特定の振動が特定の相によるものであれば、かかる相内の配向性を決定することができる [61]。もし前記フィルムが配向するならば、二つの直交方向の振動、特に基準軸 (MD) に対して平行な振動と垂直な振動による平面偏光放射の吸収は異なるはずである。これら二つの吸収値の比を二色比 D :

20

【数12】

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (12)$$

[式中、 A_{\parallel} は基準軸に平行な吸収であり、 A_{\perp} は基準軸に垂直な吸収である] と定義する [11]。この振動のハーマン配向係数は、下式 :

30

【数13】

$$F = \frac{D-1}{D+2} \quad (13)$$

から得られる [61]。

【0142】

ポリプロピレンにおいて、波数 998 cm^{-1} における吸収は、結晶相 (c 軸) に起因するものであり、 972 cm^{-1} におけるそれは、結晶相と非晶相の両方に起因するものである。前者の吸収からは、結晶相の配向性 F_c を決定することができ、後者からは、平均配向係数 F_{avg} が得られる。非晶相の配向性 F_a は、下式 :

40

【数14】

$$F_{avg} = X_c F_c + (1-X_c) F_a \quad (14)$$

[式中、 X_c は結晶化度である] に従って算出することができる。

【0143】

ポリエチレンにおいて、波数 730 cm^{-1} における吸収は、単位結晶格子の a 軸に起因するものであり、波数 720 cm^{-1} における吸収は、b 軸に起因するものである。法線 (N) スペクトルと横軸 (T) スペクトルが類似していることにより、配向性がほとんど一軸性であることが裏付けられた [68]。このような場合に、傾斜フィルム技術を用

50

いる必要はない。a 軸及び b 軸の配向係数は、方程式 13 から得られ、一方、c 軸の配向係数は、直交方程式：

【数 15】

$$F_a + F_b + F_c = 0 \quad (15)$$

に従って算出される。

【0 1 4 4】

X 線回折：

XRD の計測は、ブルカー社製の、二次元領域検出器 Hi - STAR を備えた AXS・X 線ゴニオメーターを用いて行った。発生装置を 40 kV 及び 40 mA に設定し、黒鉛結晶モノクロメーターを用いて銅放射 Cu K ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) を選択した。検出器と試料との距離は、広角回折のために 9.2 cm に、小角 X 線散乱のために 28.2 cm に固定した。最大の回折強度を得るため、数枚のフィルム層を積層させて全体厚さを約 2 mm とした。

【0 1 4 5】

広角 X 線回折 (WAXD) は、ポリマーの結晶相の結晶面 (hkl) による単色 X 線ビームの回折に基づくものである。極点図用アクセサリーを用い、試料をビームに対してあらゆる球面角に回転させながら、任意の hkl 面における回折放射強度を測定する。これにより、試料の方向に関する hkl 面の配向性の正規分布が得られる。

基準軸 j に関する結晶軸 i のハーマン配向係数 F_{ij} は、下式：

【数 16】

$$F_{ij} = \frac{(3\cos^2 \phi_{ij} - 1)}{2} \quad (16)$$

[式中、 ϕ_{ij} は、単位格子の軸 i (a、b または c) と基準軸 j の角度である] で与えられる [69]。

【0 1 4 6】

ハーマン配向係数は、PPにおいては 110 及び 040 の極点図、HDP Eにおいては 110 及び 200 の極点図に由来した。PPにおける算出についての詳細は、Sadeghiら [61] を参照可能である。HDP Eにおいては、単位格子の a 軸が 200 面に垂直であるため、機械方向に対する配向性は、次のように直接測定することができる：

【数 17】

$$F_a = F_{200} = \frac{3\cos^2 \phi_{200} - 1}{2} \quad (17)$$

【0 1 4 7】

一方、MD に関する F_c (c 軸の配向性) は、HDP Eにおける 110 及び 200 の二つの面のデータの組み合わせにより測定することができる [69] :

【数 18】

$$\cos^2 \phi_c = 1 - 1.435 \cos^2 \phi_{110} - 0.565 \cos^2 \phi_{200} \quad (18)$$

【0 1 4 8】

b 軸における配向パラメーターは、直交関係から算出することができる：

【数 19】

$$\cos^2 \phi_b = 1 - \cos^2 \phi_a - \cos^2 \phi_c \quad (19)$$

【0 1 4 9】

WAXD からの配向因子は主に結晶部分によるものであり、従って、非晶相の配向性に

10

20

30

40

50

についての情報は何も得られない。小角X線散乱(SAXS)を用い、種々の試料の薄層形成のレベルを比較して、薄層間の長周期を推定した。

【0150】

機械的解析及び引裂解析：

引張試験は、高温での試験用に環境槽を備えたインストロン5500R機を用いて行った。D638-02a ASTM標準に基づく手段を用いた。穿刺試験は、引張試験用に用いたインストロン機の10Nロードセルを用いて実施した。半径0.5mmのニードルを用い、試料に穴を開けた。11.3mmの中心孔を有するキャンピング装置内で、フィルムをピンと張った。力(ニュートン)に対するフィルムの変位、及び最大の力を穿刺強度として記録した。引張試験及び穿刺試験中は、それぞれ50mm/min及び25mm/minの歪み速度を利用した。

【0151】

形態構造：

前駆体フィルムの結晶配列をはっきりと観察するため、エッチング法を用いて非晶部分を取り除いた。フィルムを、オルトリニン酸35容積%と硫酸35容積%の混合液に0.7%の過マンガン酸カリウムを溶かした溶液に溶解させた。高速攪拌下で、過マンガニ酸カリウムを硫酸にゆっくりと添加した。反応時間の終わりには、試料を、Olley and Bassett[70]に記載の通りに洗浄した。

【0152】

電界放射型走査電子顕微鏡(FESEM、Hitachi S4700)を用い、エッチングを施した前駆体フィルムと微孔膜の表面及び断面の観察を行った。この顕微鏡は、1kVの低加速電圧で2.5nmの高解像度、及び15kVと20x~500kxの倍率で1.5nmの高解像度をもたらす。

【0153】

水蒸気透過：

MOCON PERMATEAN-W モデル101Kを用い、室温での水蒸気透過率を測定した。これは、三つのチャンバーで構成される：上方のチャンバーは液状の水を有しており、二枚の多孔質膜で中央のチャンバーと隔てられている。水蒸気は第一フィルムから拡散し、フィルム間の空間を満たして相対湿度(RH)が100%に到達する。中央チャンバーは、試験フィルムによって下方のチャンバーと隔てられている。拡散した蒸気は、N₂ガスによって相対湿度(RH)センサーに押し流される。

【0154】

BET測定：

膜の表面積を得るため、Micromeritics社製、BET TriStar 3000を用いた。窒素およびヘリウムの混合ガスを試料のセルに連続的に送り込み、液体窒素温度に維持した。種々の圧力で、表面上に吸着した窒素ガスの全容積を測定した。吸着単分子層を生成するのに必要なガスの容積を、下式：

【数20】

$$\frac{P}{P^*[V(1-\frac{P}{P^*})]} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P^*} \quad (20)$$

[式中、Pは実験圧力であり、P*は飽和圧力であり、vは吸着質の容積であり、v_mは吸着単分子層の形成に必要なガスの容積であり、cは定数である]の通りに算出した[41]。方程式20からの表面積の評価手順については、他を参照することができる[72]。

【0155】

この樹脂における、周波数を関数とした複素せん断粘度を、図37に示す。ニュートン領域(低周波数)では、HDPPEに比べてPPの粘度が高いことが明らかである一方、べき関数領域(高周波数)ではデータが重なっている。多層フィルムの製造において、界面

10

20

30

40

50

の不安定性及び不均一性を防ぐため、互いの単体ポリマーが近い粘度であるべきということは、よく知られている。我々の場合には、PP及びHDPPEの粘度は、加工変形速度（大きな周波数）ではほとんど同じである。図37の挿入図は、NLR EG（非線形正則化）ソフトウェアを用いて動的弾性率（G'、G''、）から評価した樹脂の加重緩和スペクトルを比較するものである[73]（垂直の破線は、試験時に対象とした周波数の範囲を表す）。スペクトル曲線の下の面積は、融解物のゼロせん断粘度を表し、予想通り、HDPPEに比べてPPの方が大きい。特性緩和時間 τ_c は曲線のピークに対応するとみなすことにより、HDPPEはPPよりも僅かに長い緩和時間を示していることがわかる。

【0156】

図38は、PP及びHDPPEの単層フィルム及びそれらの多層フィルムにおけるDSC加熱サーモグラムを示す。PP及びHDPPEは、それぞれ約162 $^{\circ}$ C及び129 $^{\circ}$ Cで融解ピークを示しており、一方、多層フィルムは、単層と同じ温度で二つの融解ピークを示している。DR=90及びH-AFRの条件下で調製したPP単層フィルムは、44.2%の結晶化度を示し、同一条件下で調製したHDPPE単層フィルムは、結晶化度が74.0%であった。多層フィルム中の構成部分の結晶化度は、単層フィルムにおいて測定したものよりも僅かに低かった。

【0157】

延伸技術によって微孔膜を作製するためには、結晶薄層の配向性及び配列性が適正な前駆体フィルムが必要である[62, 63]。前駆体における結晶の配列性が高ければ、それだけ良好な薄層分離が期待され、また、結果として、微孔膜の多孔性及び透過率がそれだけ高くなる。本研究においては、単層フィルム及び多層フィルム中の構成部分の結晶の配列性に関する延伸比(DR)、冷却空気流量(AFR)及びアニールの役割について、WAXD及びFTIRを用いて調べた。

【0158】

文献より、PEにおいては、流動応力の大きさによって二つの主要なタイプの結晶化が生じ得る[74]：小さい応力では、ねじれたリボン形状のカバブ部分を作り出し、軸外の110及び経線の200回折をもたらす。その一方、大きい応力では、平坦なカバブ部分(平面的な結晶構造)を作り出し、赤道上の110及び200回折の出現をもたらす。流動の大きさが中間のときは、中間的配置を形成し、軸外の200及び110回折をもたらす[74]。しかしながら、流動下のPPは通常、流動の大きさにあまり依存せずに平面的な薄層携帯構造を生成する[65]。

【0159】

図39に示すPP及びHDPPEにおけるWAXDパターン及び回折強度特性から、それ四つ及び二つの回折が明らかであり、これらは表示された結晶面に対応している。前述のように、PPにおいては110及び040の結晶面を、HDPPEにおいては110及び200の結晶面を用い、MD、TD及びNDに関する単位結晶格子軸(a, b及びc)の配向性を得た。しかしながら、PPの111結晶面及びHDPPEの110面及び200面の両面が重なるため、多層フィルムにおけるHDPPEの相の配向性測定にWAXDを用いることはできない。PP及びHDPPEにおける赤外線の吸収ピークは全く異なるので、FTIRによってWAXDのかかる不都合を埋め合わせる。

【0160】

図40は、AFR、DR及びアニールが、PP及びHDPPEの単層フィルム並びに三層フィルム中のPPの回折パターン及び極点図に与える影響を示す。110面の法線は、a及びb軸の二等分線であり、040及び200は、それぞれ単位結晶格子のb軸及びa軸に平行である[69]。PPの単層のWAXDパターン(図40a)から、DR及びAFRまたはアニールを増加させることにより、弧が比較的鋭角で中央に集中するようになっているのが明らかであり、このことは、配向性がより高いことを示唆している。DR=60及びL-AFRの条件下で得られたPPの単層の極点図は、MD及びNDにおいて、それぞれ110面及び040面の僅かな配向性を示した。DR=60及びH-AFRの状況下で作製したPP前駆体は、TD方向の110面の顕著な配向性を示している。さらに、

10

20

30

40

50

D R を増加させると（即ち、D R = 9 0）、T D 方向の 1 1 0 面の配向性が改善され、0 4 0 面の配向性（b 軸）は、T D 及びN D の両方に配列する。その上、アニールによって 1 1 0 面が T D に配列するようになる。同様の傾向が、D R 、A F R 及びアニールが三層フィルム中のP P の構成部分の結晶配列に与える影響において観察されている（図 4 0 b）。しかしながら、D R = 6 0 及びH - A F R で作製した多層中P P の 1 1 0 面は T D へ移動せず、このことは、同一条件下で作製したP P の单層よりも配向性が小さいことを示唆している。高いD R （即ち、D R = 9 0 ）の条件下で作製したフィルム及びそれをアニールしたフィルムにおいては、单層におけるP P に比べ、多層におけるP P の配列性の方が低いことも観察されており、このことは後述する。図 4 0 c において、H D P E の 1 1 0 面において四つの軸外の弧が観察されているが、これは、a 軸が b 軸のまわりを回転するP E のねじれた薄層構造の典型的な挙動であり、1 1 0 面の相反ベクトルの回転をもたらす。D R = 6 0 及びL - A F R の条件下で得られたH D P E 单層の極点図は、2 0 0 面（a 軸）がM D 方向に顕著に配向し、また、1 1 0 面がT D 及びN D の両方向に顕著に配向していることを示している。フィルム表面の空気冷却を増加させると（即ち、H - A F R ）、1 1 0 面のT D 方向の配向性が改善され、2 0 0 面のM D 方向の配列性が大幅に低減される。さらに、D R およびアニールを増加させると、H D P E 单層の結晶面の配向性が僅かに向上する。前述のように、多層フィルム中のH D P E 層の配向性を測定するため、F T I R 技術を用い、次の段落で結果を考察している。しかしながら、結果を提示する前に、F T I R を用いて得られたH D P E 单層における配向係数は、W A X D の極点図から得られたものよりも僅かに大きかったことに言及すべきである。測定したc 軸の配向性の値におけるこれら不一致は、P E 及びP P について他で考察しているように [7 5 , 7 6] 、ピークのデコンボリューション、非晶相の寄与等の種々の因子による可能性がある。

【 0 1 6 1 】

P P 及びH D P E の单層、並びに多層フィルム中の構成部分におけるハーマン配向係数から得られたM D 、T D 及びN D 方向の結晶軸（即ちa 、b 及びc ）の $\cos^2(\theta)$ の観点からの配向性の特徴を、図 4 1 に示す。予想通り、M D 方向のc 軸の配向特性（図 4 1 a ）は、A F R 及びD R を増加させるか、アニールすることにより改善されている。さらに、明らかに、（单層及び多層の両方における）H D P E のc 軸の配列性は、P P のそれよりも大幅に低く、また、多層中のP P 及びH D P E のM D 方向のc 軸の配向性は、同一の条件下で作製した单層におけるそれよりも低く、図 4 0 に示す結果と一致している。上述のように、H D P E は、P P と比べて結晶化度がずっと高く、融解熱が大きく、結晶化時に多大な放熱をもたらす。これは、三層中のP P 構成部分が、P P 单層よりも配向性が低いことを説明することができる。a 軸の配向特性を見ると（図 4 1 b ）、H D P E においては、M D 方向の顕著な配向性が見られる一方、P P はずっと低い値を示し、これにより、P P に比べてH D P E において、種々の核整列した薄層結晶形態構造の存在が裏付けられる。前で指摘したように、a 軸のM D 方向への高い配列性は、ねじれた薄層形態構造の典型的な挙動である。しかしながら、A F R 及びD R を増加させると、a 軸のM D 方向への配向性が大幅に低減することも留意すべきである。このことにより、H D P E においては、ねじれたカバブ部分と平坦なカバブ部分の中間構造の存在が示唆されるが、これは、W A X D パターン及び極点図における軸外の赤道上の1 1 0 及び2 0 0 回折の存在によって裏付けられた（図 4 0 c 参照）。b 軸のM D 方向への配向特性は、P P 及びH D P E の両方においてかなり小さく（図 4 1 c ）、処理条件によっても大幅な変化はない。

【 0 1 6 2 】

図 4 2 は、前駆体、並びにD R = 9 0 及びH - A F R の条件下で得られたアニール单層フィルムにおけるS A X S パターン及びローレンツ補正強度特性を示す。S A X S パターンにおける赤道ストリークはシシカバブ状構造の形成によるものであり、経線の極大は外側の薄層またはカバブ部分によるものである [7 7] 。経線の強度を見ると、H D P E において、より多くの薄層が形成していることが明らかである。さらに、シシ部分の結晶相への寄与は、薄層のそれよりもかなり小さいことが明らかであり、このことは、Somanil 10
20
30
40
50

の P E 及び P P における結果 [78] を裏付けている。図 4 2 に示すように、長周期の距離 L_p を、最大のローレンツ補正強度の位置から推定した ($L_p = 2 / q_{\max}$ [式中、 q は強度ベクトルであり、 $q = 4 \sin / \pi$ である])。アニールによって、 P P 前駆体のピークがより低い値に移動し、長周期の間隔の増加を示唆している。しかしながら、アニールは、 H D P E のピーク位置には影響を与えることなく、 L_p は主に不变のままであることを示唆している。薄層の厚さ l_c は、 L_p と結晶割合とを掛け合わせることにより算出することができた (図中の凡例を参照)。P P 前駆体フィルムにおける L_p 及び l_c の値は、 H D P E におけるそれよりもずっと小さく、アニールにより増加する。

【 0163 】

前駆体フィルムの結晶の構造及び配置における違いは、図 4 2 に示すように、エッティングしたフィルム (エッティングにより非晶領域が取り除かれる) の S E M の表面画像からはっきりと可視化することができる。P P 及び H D P E のフィルムにおいては、それぞれ、均一に整列した積層構造及び均一なねじれ薄層形態構造が見られ (より高倍率の画像を右側に示す) 、図 4 0 及び 4 1 の X R D の結果を裏付けている。

10

【 0164 】

結晶相の構造がフィルムの機械特性に強く影響を与えていることは、十分に実証されている。Zhangら [79] は、 L L D P E 、 L D P E 及び H D P E のインフレーションフィルムのミクロ構造を研究し、配向した構造のタイプは、ポリエチレンの種類及び処理条件に大いに依存していることが示された。我々の過去の研究 [65] では、空気冷却を受けたポリプロピレンのキャストフィルムにおいて、 M D 方向のヤング率、降伏応力、引張強度、及び引張靭性の顕著な増加、並びに T D 方向の破断伸びの大幅な減少を観察した。表 6 に、 $D R = 60$ 及び 90 のフィルムにおける、 M D 及び T D 方向の機械特性に関する結果を示す。 $D R$ を増加させると、 M D 方向の全ての特性が向上し、 T D 方向の破断伸びは減少しているが、これは、良好な結晶配列性によるものである。さらに、三層フィルムの機械特性が、単層フィルムの機械特性の間にあることに注目すべきである。

20

【 0165 】

一般に、 P P と H D P E とのブレンドは、不混和系であることが知られている。エッティングした多層フィルムにおける界面形態構造を、図 4 4 に示す。界面付近に、いくらかのトランス結晶領域を容易に識別することができる ; それらは P P 上に核化した P E 薄層である。言い換えれば、 P E の結晶化が界面で過成長している。界面上で多数の核が形成され、結晶が界面に垂直に成長せざるを得ない場合、及び結晶化温度に大きな違いが存在する場合 [79] 、つまり H D P E と P P の場合 (表 5 参照) に、トランス結晶層を形成する。また、界面では、 H D P E 薄層が P P 相に入り込んでいることも注目すべきである。ZhangとAijiによると、 P P と L L D P E との界面にも若干のトランス結晶化が、さらに観察されている [76] 。しかしながら、その場合、 L L D P E 薄層は P P に拡散できなかった。この挙動は、 L L D P E の結晶化温度 (即ち、 104 °C) が、 P P (即ち、 112 °C) よりもずっと低いことにより、初期に結晶化した P P 層への L L D P E 薄層の入り込みを阻むためであると説明された。しかしながら、我々の場合には、 H D P E の T_c (即ち、 118 °C) は P P の T_c (即ち、 112 °C) よりも高く、それゆえ、 H D P E の結晶は、融解した P P 層の内部に拡散することができる。

30

【 0166 】

40

【表6】

キャストフィルムのMD及びTD方向の機械特性（丸括弧内の数字は測定の標準偏差を示す）；H-AFR

	ヤング率 (MPa)	MD 方向の機械特性			TD 方向の機械特性		10
		引張強度 (MPa)	引張韌性 (MPa)	破断歪み	引張強度 (MPa)	破断歪み	
PP-DR=60	898.0 (35.5)	46.7 (5.2)	106.7 (3.3)	4.0 (0.1)	16.2 (1.9)	0.456 (0.191)	
PP-DR=90	956.5 (34.2)	60.7 (3.3)	154.0 (16.8)	3.7 (0.3)	16.6 (1.4)	0.065 (0.005)	
HDPE-DR=60	973.7 (90.0)	51.0 (1.5)	88.6 (4.2)	2.9 (0.1)	16.5 (1.6)	0.014 (0.003)	
HDPE-DR=90	1138.8 (69.8)	51.7 (2.3)	96.0 (5.1)	3.2 (0.2)	21.6 (0.4)	0.021 (0.002)	
PP/HDPE/PP-DR=60	920.0 (85.2)	55.0 (5.1)	140.4 (20.0)	5.2 (0.4)	15.6 (1.2)	0.024 (0.003)	20
PP/HDPE/PP-DR=90	1037.3 (126.0)	60.4 (3.4)	164.5 (18.9)	4.0 (0.5)	18.7 (3.0)	0.036 (0.004)	

【0167】

作製した前駆体フィルムは、冷延伸及び熱延伸の前に、適切な温度でアニールするべきである。結晶構造において流動性が発現する温度(T_g)よりも高い温度でアニールを行うときは、アニール時に薄層がねじれ、機械方向に垂直に配向すると仮定されている。また、小さな薄層の融解、及び配向性が良好なその再結晶も起こり得る[63]。我々の過去の研究[63]では、PPにおいては、伸長なし及び140でのアニールが、最適なアニール条件であることを示した。しかしながら、HDPEの T_m は約129であるため、三層フィルムのアニール温度を HDPE の融点よりも低く、PP の転移温度 T_g ($T_g, PP = 110$ 、動的機械熱分析より得られる)よりも高くすべきである。従って、我々は、三層フィルムのアニールにおいて、120を選択した。結果を比較できるように、単層の前駆体フィルムを同一の温度でアニールした。

【0168】

(膜の特性評価)

図45は、それぞれ55%及び75%伸長で冷延伸及び熱延伸させて作製した単層微孔膜の表面におけるSEM顕微鏡写真を示す。最適な冷延伸及び熱延伸レベルについての詳細は、後述する。前駆体フィルムにおける薄層間の連携鎖分布は、均一ではない場合がある[80]。従って、細孔が最初にその領域で少量の鎖とともに成長するものと考えられる。HDPEの微孔膜における細孔のサイズが、PP膜のそれよりもずっと大きいことは明らかである。PPの多孔質膜に比べ、HDPEの多孔質膜の方が薄層間のミクロフィブリル(ブリッジ)が長いのは、HDPEの方が前駆体フィルムにおける連携鎖が長いからであると考えられている。PP/HDPE/PPの膜表面の形態構造(図示せず)が、図45に示すPP単層の表面構造と少し似ていたことに言及すべきである。

【0169】

図46は、多層多孔質膜の断面のSEM顕微鏡写真を示す。図46aにおいては、多孔質HDPE層が二つの多孔質PP層に挟まれ、三層の厚さがほとんど同じであることが明らかである。図46b及び46cは、種々の倍率での層間の界面を示す。表面の顕微鏡写

10

20

30

40

50

真と同様に、H D P E 層は、P P 層よりも細孔がずっと多いことが明確に認識される。さらに、層の間には相当な接着が見られるが、これは、トランク結晶と、図44に示す三層の前駆体フィルムの断面図に観察されるP P 層へのH D P E 薄層の入り込みによるものであると説明することができる。

【0170】

表7は、微孔膜における、M D 及びT D 方向の機械特性並びにN D 方向の穿刺抵抗を表す。明らかに、微孔膜はM D の引張応答が類似し、予想通り、T D 方向の引張特性はM D よりもかなり小さい。しかしながら、P P の微孔膜のT D 方向の破断時歪みは、H D P E 及び多層膜よりもずっと小さいことが示されている。さらに、微孔膜には伸長した薄層間のミクロフィブリルが存在するため、前駆体フィルムと比較して、該膜における引張強度の顕著な増加及び破断伸びの大幅な減少が観察されている(表6及び7参照)。前駆体フィルムと比べて膜の弾性率が減少しているのは、おそらく、細孔の形成時に連携鎖が引き出された結果として、膜における薄層間の相互接続性が弱くなつたためである。また、表7に示すように、最大穿孔エネルギーはH D P E 膜よりもP P 膜の方がかなり大きいが、これは、P P 膜の方が細孔が小さく、多孔率が低いことによるものであると説明することができる。従って、P P / H D P E / P P の膜においては、側面の層(即ち、P P)によって穿刺抵抗が大幅に改善されると結論付けることができた。

(冷延伸と熱延伸の影響)

【0171】

【表7】

10

20

微孔膜(厚さ $20\ \mu m$)の機械特性(厚さ $20\ \mu m$)。120°Cで30分間アニールを実施した; DR = 70、55%の冷延伸、続いて75%の熱延伸(丸括弧内の数字は測定の標準偏差を示す)

	MD方向の機械特性			TD方向の機械特性		標準化 最大穿孔 エネルギー (N/ μm)
	ヤング率 (MPa)	引張強度 (MPa)	破断歪み	引張強度 (MPa)	破断歪み	
P P	335.0 (69.5)	119.0 (25.1)	0.62 (0.07)	10.9 (1.5)	0.07 (0.01)	0.14 (0.02)
H D P E	315.8 (39.9)	127.3 (11.1)	0.79 (0.14)	7.5 (0.2)	2.70 (0.36)	0.08 (0.01)
P P / H D P E / P P	320.7 (46.0)	121.7 (21.5)	0.82 (0.09)	11.1 (1.0)	1.80 (0.51)	0.12 (0.01)

30

【0172】

(冷延伸及び熱延伸の効果)

延伸技術を用いた多孔質膜の調製においては、冷延伸によって空洞が形成され、その後の熱延伸によってそれが拡張される[59, 60]。Johnsonによれば[60]、この方法によって生成したミクロボイド形態構造は、薄層間分離の結果であり、これは特定の半結晶性ポリマーのT_gよりも低い温度で起こる。Sadeghiら[62]は、異なるM_wのP P樹脂から得られる冷延伸したフィルムの細孔サイズは、大幅には変わらないことを発見した。しかしながら、薄層の厚さの違いは観察された。我々の過去の研究[63]においては、冷延伸させたP P フィルムの水蒸気透過率(W V T R)は、延伸比を最大30%まで増加させれば高くなるが、さらに延伸させるとW V T Rは減少することを示した。P P 及びH D P E における最適な冷延伸伸長度を見つけるため、所定の伸長レベルで冷延伸を実施し、熱延伸量は一定に維持した。図47は、P P 及びH D P E の単層多孔質膜における、適用した伸長度を関数とした、膜厚で標準化した(乗じた)水蒸気透過率(W V T R)を示す。冷延伸時において25%伸長では、H D P E 及びP P における細孔形成が十分

40

50

に起きなかったことが明らかである。冷延伸時にさらに伸長させた後は、H D P E 膜のW V T R の単調増加が観察された。その一方、P P 膜のW V T R は、30%伸長を適用したときに顕著な向上が観察され、さらに延伸させると標準化W V T R は下がった。さらに、P P 及びH D P E は両方とも、55%冷延伸での透過率がほとんど同じであるのが明らかである。従って、多層膜の作製における最適な冷延伸伸長度は、55%であることがわかった。

【 0 1 7 3 】

第一延伸段階において、P P とH D P E とが相反する伸長依存性を示した理由を明確に理解するため、我々は、図48に、冷延伸時のM D 方向の応力 - 歪み応答、及び形態構造の進化を表す略図を示す。P P における応力 - 歪み応答は、小さな変形では弾性応答を示し、中程度の変形では可塑挙動をもたらし、高い伸長では歪み硬化をもたらす。P P に比べ、H D P E はより広い塑性変形領域と、傾斜がかなり緩やかな歪み硬化領域を示す。弾性域では、伸長によって細孔形成が十分に起きないが、塑性域では、薄層が分離し始め、伸長を増加させることによって細孔径が拡張する[67]。Zueら[81]によれば、低温のP P においては、鎖の流動性が比較的低く、エンタングルメントからの連携鎖によって、延伸時に近隣の結晶薄層の断片化が起きことがある。実際、歪み硬化領域においては、負荷は連携鎖に伝達され[82]、それゆえ、応力の連続的な増加によって薄層の断片化をもたらす(図48の概略図参照)。図48においては、35%伸長がP P の歪み硬化の発現であることが明らかである。従って、35%を超えてP P を冷延伸させると、結晶配列性が低下し、より低い透過率をもたらす。しかしながら、H D P E は、P P よりも塑性変形領域が広く、おそらく連携鎖が長いことから、伸長レベルを増加させることによって薄層が破壊されることなく単調に薄層分離が促進され、伸長の増加とW V T R の向上をもたらす。これらの結果を裏付けるため、我々は、B E T を用い、35%の冷延伸、続いて75%の熱延伸として得られた膜の細孔容積及び比表面積をさらに測定した。その結果を図49に示す。明らかに、試験圧力の全範囲でP P 膜の方が多くの窒素を吸収しているが、これは、H D P E 膜に比べてP P 膜の方が多孔率が高いことを示唆している。P P 膜及びH D P E 膜の比表面積は、それぞれ $43.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 及び $19.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ と記録され、35%の冷延伸で作製したP P 膜の多孔率の方が良好であることを裏付けている。

【 0 1 7 4 】

同様の実験を行い(データは図示せず)、熱延伸のレベルの影響を調べた。冷延伸でのP P の挙動とは対照的に、冷延伸させたフィルムを種々の熱延伸レベルで延伸させても、最大値は観察されなかった。冷延伸において生成した細孔は、熱延伸段階で拡張し、結果としてW V T R が向上する。高温において薄層の柔軟性が高いことは、伸張比を増加させると細孔径も大きくなることの理由とすることができる。図50は、55%の冷延伸、続いて175%の熱延伸で調製した多層フィルム膜の界面の形態構造を示す。これは、図46に示すものよりも、全体の延伸が100%高いものである。特にH D P Eにおいて、かなり大きな細孔が見られるが、これは、熱延伸を増加させしたことによるW V T R の向上によるものと説明することができる。図50における矢印は、H D P E 層における薄層間のミクロフィブリルと薄層の間の接続を示す。このような高いレベルの伸長では、ミクロフィブリルが、小さなブロックの束によって周囲の薄層と結合していることが明らかである。Yu[80]によれば、高い延伸度では、ミクロフィブリルの先端に位置する薄層は、分解して小さなブロックとなり、延伸方向に沿って傾斜する。

【 0 1 7 5 】

最後に、55%の冷伸長、続いて75%の熱伸長で得られた三層の微孔膜は、同一条件下で得られた单層のP P 及びH D P E よりも、W V T R 値が約30%低いことが示された。この要因としては、界面が存在すること、及び三層フィルムにおけるP P とH D P E の構成部分の配向性が、单層としての配向性よりも低いことが可能性として挙げられる(図40及び図41参照)。

【 0 1 7 6 】

10

20

30

40

50

本研究においては、PPとHDPEの単層フィルム及び三層フィルムから作製した微孔膜の構造及び特性を調べた。出願人の研究結果は、次のように要約することができる：

- ・冷却空気流量（AFR）、延伸比（DR）、及びアニールは、PP及びHDPEの単層フィルム並びに多層における構成部分の結晶配向性に顕著な影響を与えることが観察された。

- ・低いAFRでは、HDPEはねじれた薄層形態構造を示す一方、高いAFRでは、ねじれたカバブ部分と平坦なカバブ部分の中間構造が検出された。

- ・多層フィルムの界面で、PPに入り込むHDPEのトランス結晶が観察され、これは、樹脂の結晶化温度の違いによるものと説明された。

- ・冷延伸の伸長が大きいと、HDPE膜の細孔径及び多孔率は、同一条件下で作製したPP由来のものに比べて、いずれも非常に高い値を示した。これは、HDPE膜の連携鎖が、PPと比べて長いことに起因していた。

- ・多孔質多層膜の界面での良好な接着は、前駆体フィルムの界面で観察されるトランス結晶に起因していた。

- ・前駆体フィルムと比較して、前記膜におけるMD方向の引張強度の顕著な増加及び弾性率と破断伸びの大幅な減少が観察された。

- ・冷延伸時に適用する伸長を増加させると、HDPEにおいては水蒸気透過率（WVT）が単調に増加したが、PPにおいてはWVTが最初に大幅に増加し、その後減少した。

- ・三層の微孔膜は、単層膜よりも低い透過率を示したが、これはおそらく、界面が存在すること、及び三層フィルムにおけるPPとHDPEの構成部分の配向性が単層フィルムに比べて低いことによる。

【0177】

参考文献

[1] Ajiji A, Zhang X, Elkoun S. Polymer 2005;46:3838-3846.

[2] Coppola S, Balzano L, Gioffredi E, Maffettone PL, Grizzuti N. Polymer 2004;45:3249-3256.

[3] Doufas AK, Dairanich IS, McHugh AJ. J Rheol 1999;43:85-109.

[4] Doufas AK, McHugh AJ. J Non-Newtonian Fluid Mech 2000;92:81-103.

[5] Swartjes FHM. Stress induced crystallization in elongational flow, PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2001.

[6] Agarwal PK, Somani RH, Weng W, Mehta A, Yang L, Ran S, Liu L, Hsiao B. Macromolecules 2003;36:5226-5235.

[7] Somani RH, Hsiao BS, Nogales A, Srinivas S, Tsou AH, Sics I, Balta-Calleja FJ, Ezquerro TA. Macromolecules 2000;33:9385-9394.

[8] Somani RH, Yang L, Hsiao BS. Polymer 2006;47:5657-5668.

[9] Tabatabaei SH, Carreau PJ, Ajji A. J Membr Sci 2008;325:772-782.

[10] Fujiyama M, Inata H. J Appl Polym Sci 2002;84:2157-2170.

[11] Sadeghi F, Ajji A, Carreau PJ. Polym Eng Sci 2007;47:1170-1178.

[12] Alexander LE. X-ray diffraction methods in polymer science, Wiley Inter Science, New York, 1969.

[13] Arroyo M, Lopez-Manchado MAM. Polymer 1997;38:5587-5593.

[14] Olley RH, Bassett DC. Polymer 1982;23:1707-1710.

[15] Koerner H, Kelley JJ, Vaia RA. Macromolecules 2008;41:4709-4716.

[16] Kawakami D, Burger C, Ran S, Avila-Orta C, Sics I, Chu B, Chiao S, Hsiao BS, Kikutani T. Macromolecules 2008;41:2859-2867.

[17] Macro Y, Chevalier L, Chaouche M. Polymer 2002;43:6569-6574.

[18] Sadeghi F, Ajji A, Carreau PJ. J Membr Sci 2007;292:62-71.

[19] Ajji A, Zhang X, Elkoun S. Polymer 2005;46:3838-3846.

[20] Klug HP, Alexander LE. X-ray diffraction procedures, John Wiley & Sons, N

10

20

30

40

50

ew York, 1954.

- [2 1] Soman RH, Yang L, Zhu L, Hsiao BS. Polymer 2005;46:8587-8623.
- [2 2] Guinier A, Fournet G. Small-angle scattering of X-rays, New York: Wiley, 1955.
- [2 3] Hedesiu C, Demco DE, Kleppinger R, Buda AA, Blumich B, Remerie K, Litvinov VM. Polymer 2007;48:763-777.
- [2 4] Zhang XM, Elkoun S, Ajji A, Huneault MA. Polymer 2004;45:217-229.
- [2 5] Samuels RJ. J Polym Sci Polym Phys Ed 1979;17:535-568.
- [2 6] Zhou H, Wilkes GL. J Mater Sci 1998;33:287-303.
- [2 7] Honerkamp J, Weese J. Rheol Acta 1993;32:65-73. 10
- [2 8] Tian J, Yu W, Zhou C. J Appl Polym Sci 2007;104:3592-3600.
- [2 9] F. Sadeghi, Developing of microporous polypropylene by stretching, Ph. D thesis, Ecole Polytechnique, Montreal, 2007.
- [3 0] M.B. Johnson, Investigations of the processing-structure-property relationship of selected semi crystalline polymers, Ph. D thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2000.
- [3 1] P.K. Agarwal, R.H. Soman, W. Weng, A. Mehta, L. Yang, S. Ran, L. Liu, B. Hsiao, Shear-induced crystallization in novel long chain branched polypropylenes by in situ rheo-SAXS and WAXD, Macromolecules 36 (2003) 5226.
- [3 2] R.H. Soman, B.S. Hsiao, A. Nogales, Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: in situ wide-angle X-ray diffraction study, Macromolecules 33 (2000) 9385. 20
- [3 3] R.H. Soman, L. Yang, B.S. Hsiao, Effects of molecular weight species on shear-induced orientation and crystallization of isotactic polypropylene, Polymer 47 (2006) 5657.
- [3 4] M. Seki, D.W. Thurman, P.J. Oberhauser, J.A. Kornfield, Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: the role of long chain-long chain overlap, Macromolecules 35 (2002) 2583.
- [3 5] F. Sadeghi, A. Ajji, P.J. Carreau, Orientation analysis of row nucleated lamellar structure of polypropylene obtained from cast film, Polym. Eng. Sci. 47 (2007) 1170. 30
- [3 6] F. Sadeghi, A. Ajji, P.J. Carreau, Analysis of microporous membranes obtained from polypropylene films by stretching, J. Membr. Sci. 292 (2007) 62.
- [3 7] F. Sadeghi, A. Ajji, P.J. Carreau, Study of polypropylene morphology obtained from blown and cast film processes: initial morphology requirement for making porous membrane by stretching, J. Plastic Film Sheet. 21 (2005) 199.
- [3 8] F. Sadeghi, A. Ajji, P.J. Carreau, Microporous membranes obtained from polypropylene blends with superior permeability properties, J. Polym. Sci., Polym. Phys. 46 (2008) 148.
- [3 9] M. Fujiyama, H. Inata, Rheological properties of metallocene isotactic polypropylenes, J. Appl. Polym. Sci. 84 (2002) 2157. 40
- [4 0] I.M. Ward, P.D. Coates, M.M. Dumoulin, Solid Phase Processing of Polymers, Hanser, 2000.
- [4 1] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [4 2] J. Li, B.D. Favis, Characterizing co-continuous high density polyethylene/polystyrene blends, Polymer 42 (2001) 5047.
- [4 3] L.A. Utracki, B. Schlund, Linear low density polyethylene and their blends: Part 4 shear flow of LLDPE blends with LDPE, Polym. Eng. Sci. 27 (1987) 1512. 50

- [4 4] J. Honerkamp, J. Weese, A non linear regularization method for the calculation of relaxation spectra, *Rheol. Acta* 32 (1993) 65.
- [4 5] H. Kwang, D. Rana, K. Cho, J. Rhee, T. Woo, B.H. Lee, S. Choe, Binary blends of metallocene polyethylene with conventional polyolefins: rheological and morphological properties, *Polym. Eng. Sci.* 40 (2000) 1672.
- [4 6] L.A. Utracki, in *Two Phase Polymer Systems*, Hanser Publisher, New York, 1991.
- [4 7] M.B. Johnson, G.L. Wilkes, Microporous membranes of polyoxymethylene from a melt-extrusion process: (I) Effects of resin variables and extrusion condition, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2000) 2944. 10
- [4 8] M.B. Johnson, G.L. Wilkes, Microporous membranes of polyoxymethylene from a melt-extrusion process: (II) Effects of thermal annealing and stretching on porosity, *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002) 1762.
- [4 9] T.H. Yu, Processing and structure-property behavior of microporous polyethylene: From resin to final film, PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1996.
- [5 0] D. Ferrer-Balas, M.L.L. Maspoch, A.B. Martinez O.O. Santana, Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films, *Polymer* 42 (2001) 1697.
- [5 1] L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Wiley Interscience, New York, 1969. 20
- [5 2] W.B. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2004.
- [5 3] F. Chu, Y. Kimura, Structure and gas permeability of microporous film prepared by biaxial drawing of the beta-form polypropylene, *Polymer* 37 (1996) 573.
- [5 4] Venugopal G, Moore J, Howard J, Pendalwar S. *J Power Sourc* 1998; 77: 34-41.
- [5 5] Dahn JR, Fuller EW, Obrovac M, van Sacken U. *Solid State Ionics* 1994;69: 265-270.
- [5 6] Wei X, Haire C. 20070196638A1, 2007 US Patent. 30
- [5 7] Gozdz AS, Schmitz CN, Tarascon JM, Warren PC. 5607485, 1997 US Patent.
- [5 8] Okazaki MA, Kuwana MI, Nagoya ST, Kasugai TI. 4921653, 1990 US Patent.
- [5 9] Sadeghi F. Developing of microporous polypropylene by stretching, Ph. D thesis, Ecole polytechnique de Montreal, 2007.
- [6 0] Johnson MB. Ph.D thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2000.
- [6 1] Sadeghi F, Ajji A, Carreau PJ. *Polym Eng Sci* 2007; 47: 1170-1178.
- [6 2] Sadeghi F, Ajji A, Carreau PJ. *J Membr Sci* 2007; 292: 62-71.
- [6 3] Tabatabaei SH, Carreau PJ, Ajji A. *J Membr Sci* 2008; 325: 772-782.
- [6 4] Sadeghi F, Ajji A, Carreau PJ. *J Polym Sci Polym Phys* 2008; 46: 148-157. 40
- [6 5] Tabatabaei SH, Carreau PJ, Ajji A. Submitted to Polymer.
- [6 6] Arroyo M, Lpez-manchado MA. *Polymer* 1997; 38: 5587-5593.
- [6 7] Ajji A, Sammut P, Huneault MA. *J Appl Polym Sci* 2003; 88: 3070-3077.
- [6 8] Ward IM, Coates PD, Dumoulin MM. *Solid Phase Processing of Polymers* 2000 Hanser publisher.
- [6 9] Alexander LE. *X-ray diffraction methods in polymer science*, Wiley Interscience, New York, 1969.
- [7 0] Olley RH, Bassett DC. *Polymer* 1982; 23: 1707-1710.
- [7 1] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. *J Am Chem Soc* 1938; 60: 309-319.
- [7 2] Li J, Favis BD. *Polymer* 2001; 42: 5047-5053. 50

- [7 3] Honerkamp J, Weese J. *Rheol Acta* 1993; 32: 65-73.
- [7 4] Keum JK, Burger C, Zuo F, Hsiao BS. *Polymer* 2007; 48: 4511-4519.
- [7 5] Ajji A, Zhang X, Elkoun S. *Polymer* 2005; 46: 3838-3846.
- [7 6] Zhang X, Ajji A. *Polymer* 2005; 46: 3885-3893.
- [7 7] Agarwal PK, Somani RH, Weng W, Mehta A, Yang L, Ran S, Liu L, Hsiao B, *Macromolecules* 2003; 36: 5226-5235.
- [7 8] Somani RH, Yang L, Zhu L, Hsiao BS. *Polymer* 2005; 46: 8587-8623.
- [7 9] Zhang XM, Elkoun S, Ajji A, Huneault MA. *Polymer* 2004; 45: 217-229.
- [8 0] Yu TH. Ph. D thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1996.
- [8 1] Zuo F, Keum JK, Chen X, Hsiao BS, Chen H, Lai SY, Wevers R, Li J. *Polymer*; 2007: 6867-6880.
- [8 2] Samuels RJ. *J Polym Sci Polym Phys Ed* 2003; 17: 435-568.

【 0 1 7 8 】

全ての参考文献を、その全体を参照することにより本明細書に組み込む。

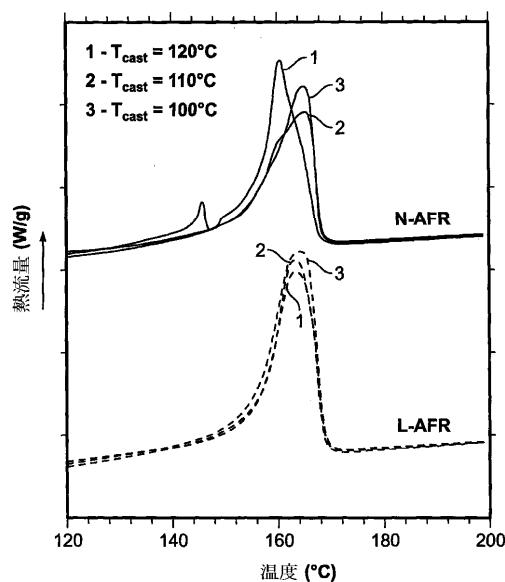
【 0 1 7 9 】

本開示は、特定の実施例に関して記載されている。かかる記載は、その範囲を制限するためというよりも、むしろ本開示の理解を助けるために意図したものである。本明細書に記載された開示の範囲から逸脱することなく、本開示に様々な変更を施してもよいことは、当業者にとって明らかであり、かかる変更は本書によって包含されることを意図している。

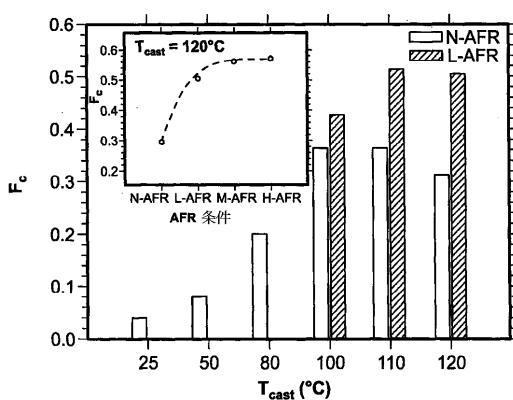
10

20

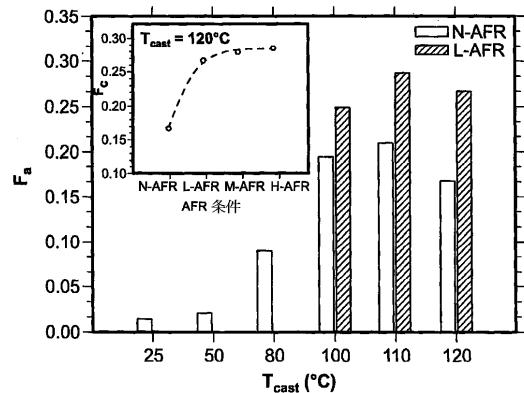
【 図 1 】



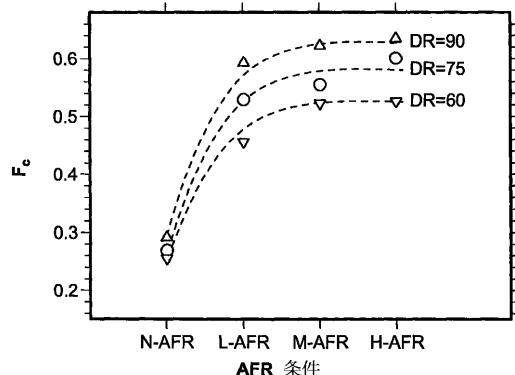
【 図 2 】



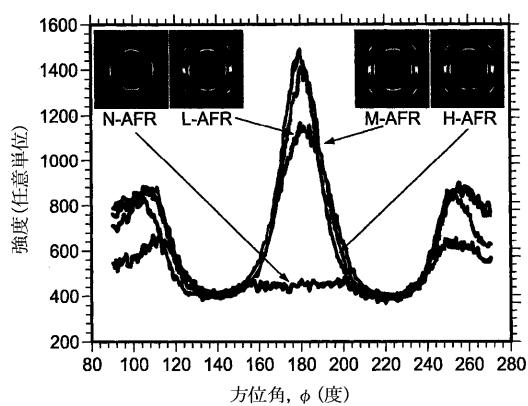
【図3】



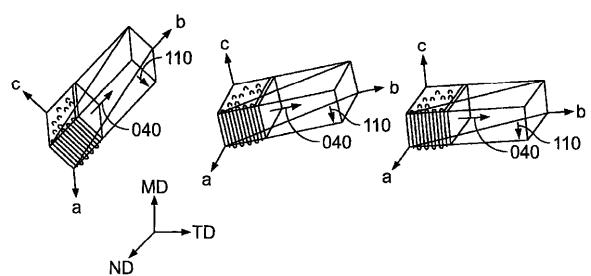
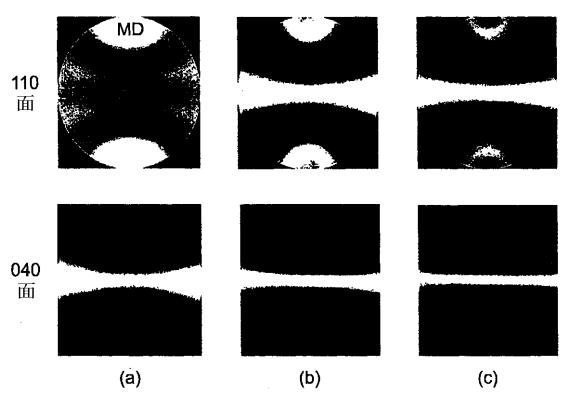
【図4】



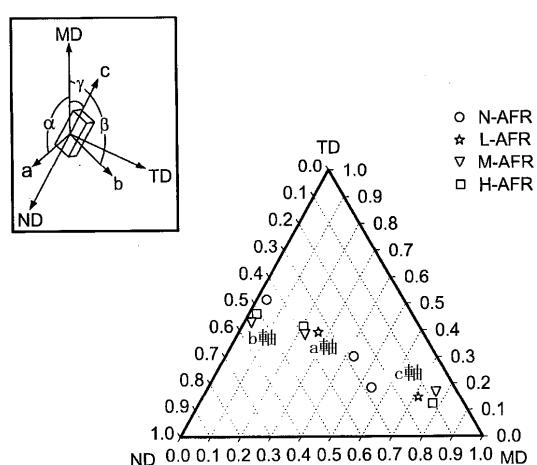
【図5】



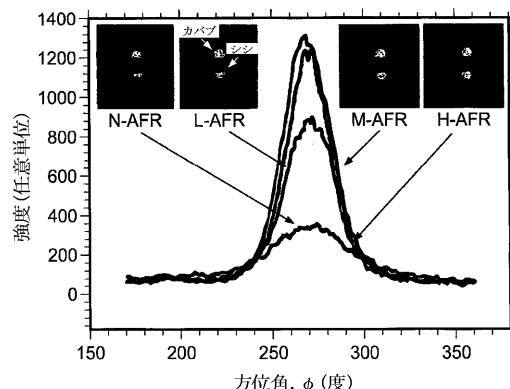
【図6】



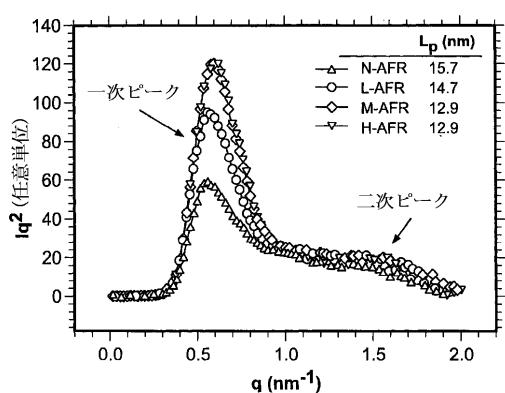
【図 7】



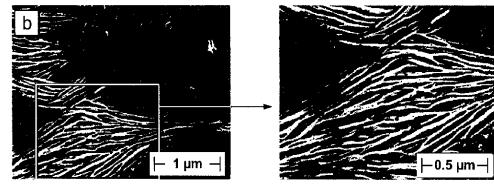
【図 8】



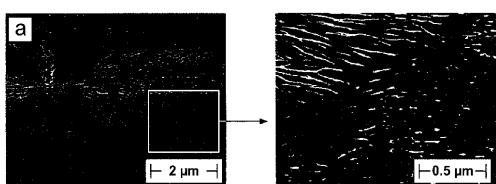
【図 9】



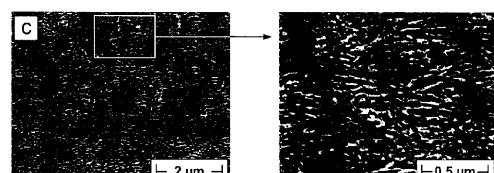
【図 10 b】



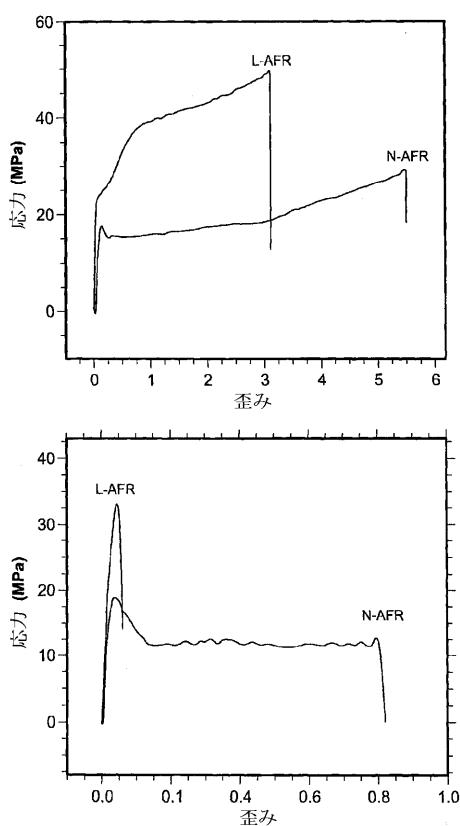
【図 10 a】



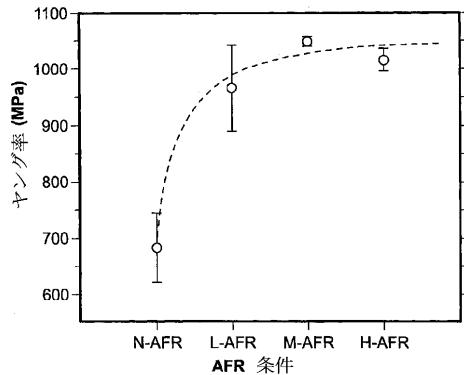
【図 10 c】



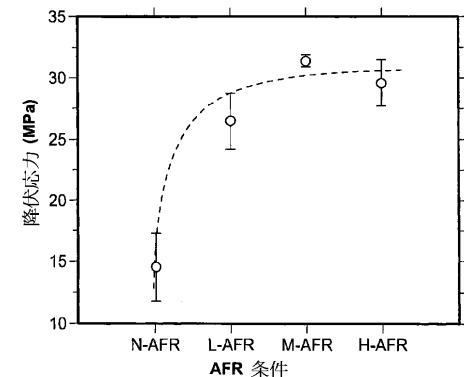
【図 1 1】



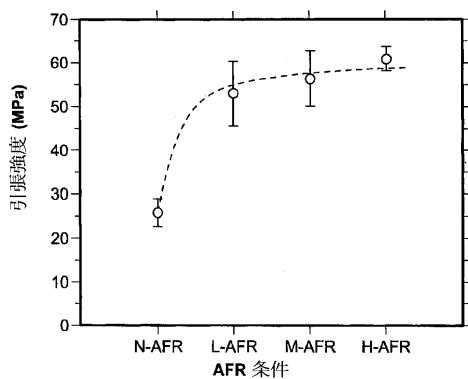
【図 1 2 A】



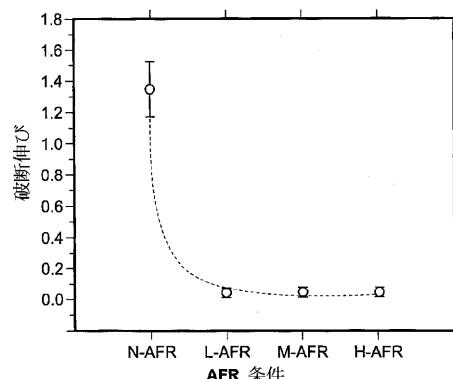
【図 1 2 B】



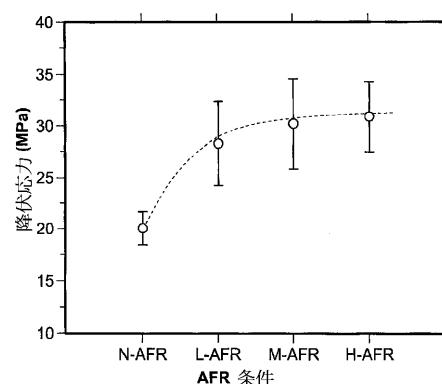
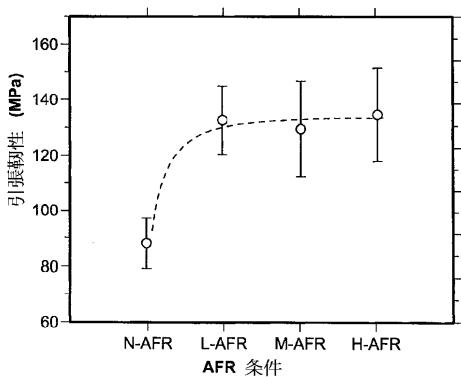
【図 1 2 C】



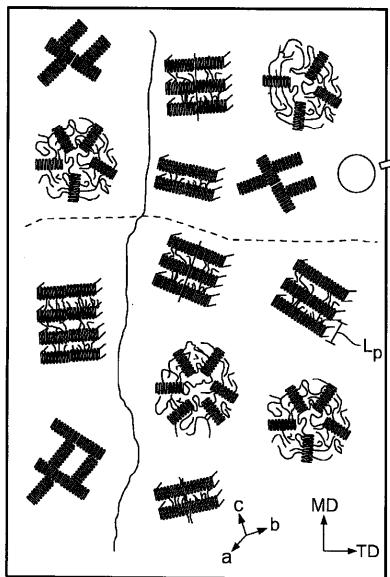
【図 1 3】



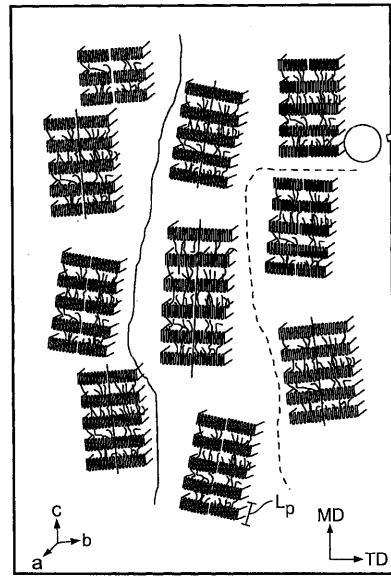
【図 1 2 D】



【図 14 A】



【図 14 B】



【図 15】

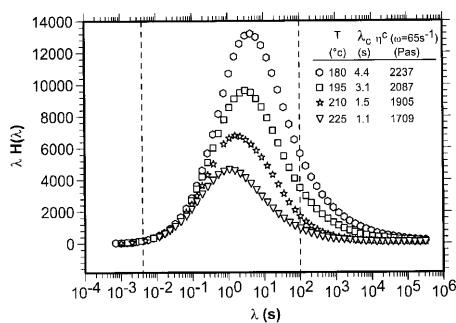


FIG. 15

【図 16 B】

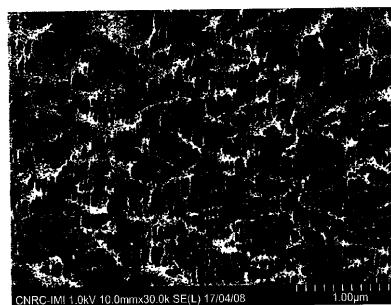


FIG. 16B

【図 16 A】

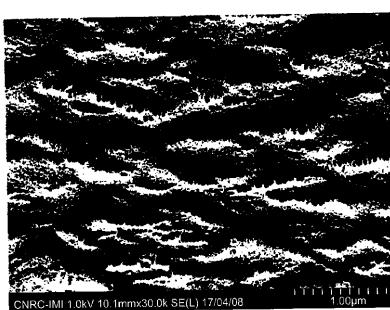
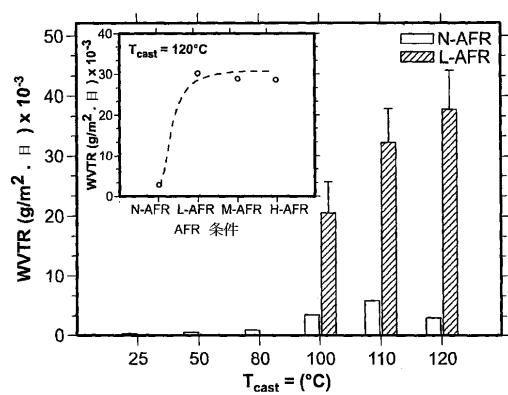
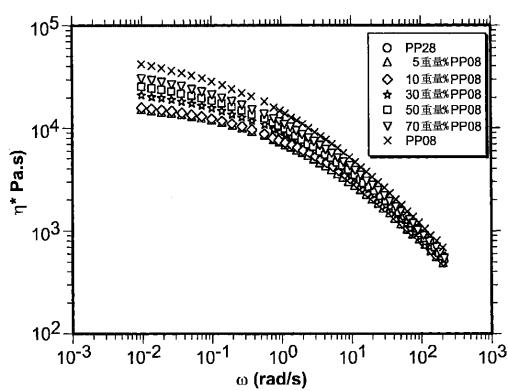


FIG. 16A

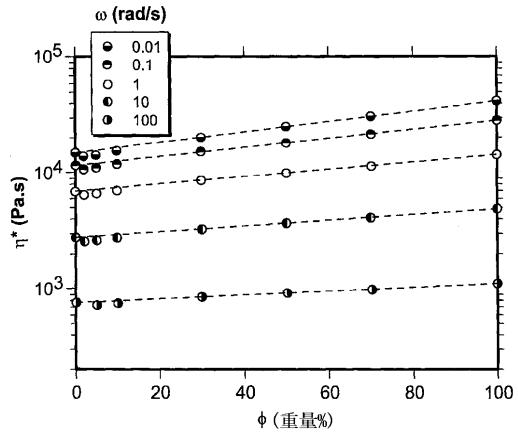
【図 17】



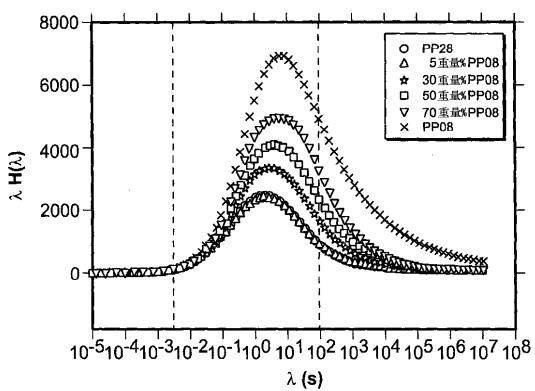
【図 18】



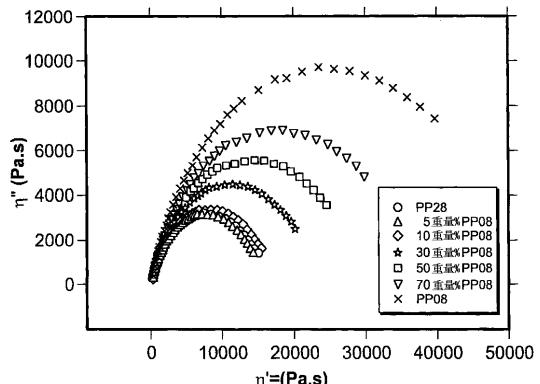
【図 19】



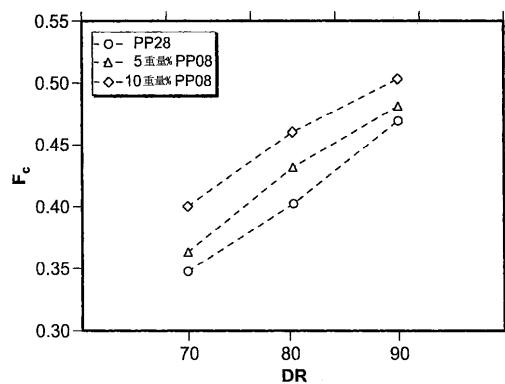
【図 20】



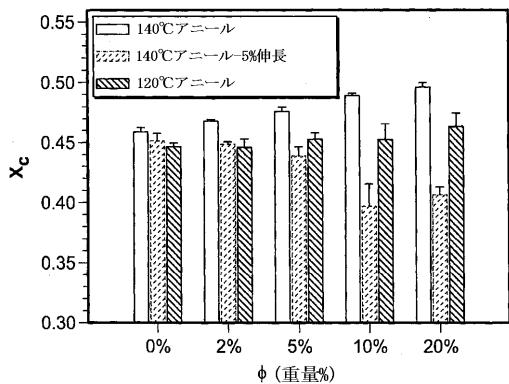
【図 21】



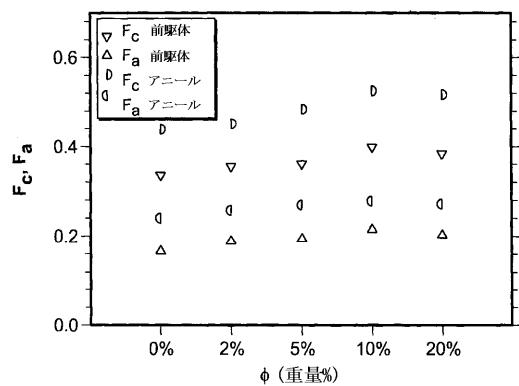
【図2-2】



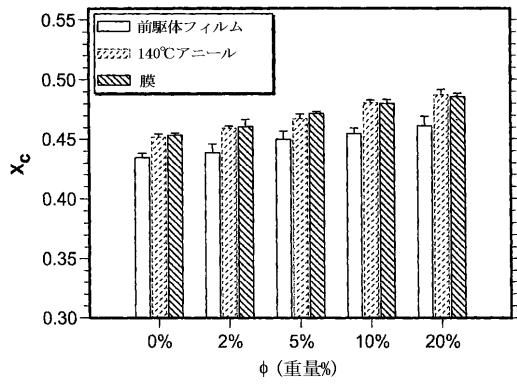
【図2-3】



【図2-4】



【図2-5】



【図 26A】

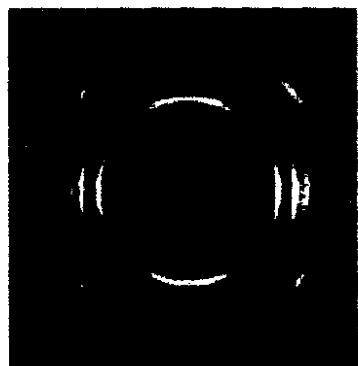


FIG. 26A

【図 26B】

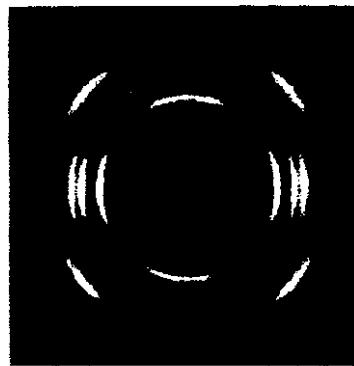


FIG. 26B

【図 26C】

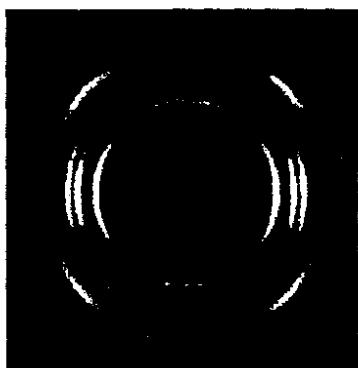
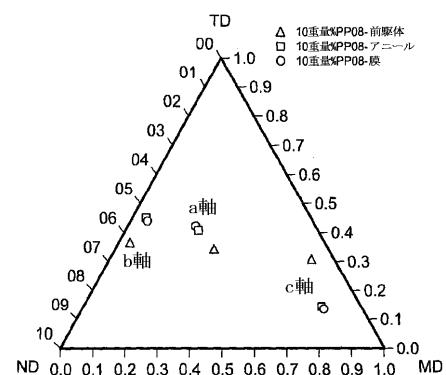
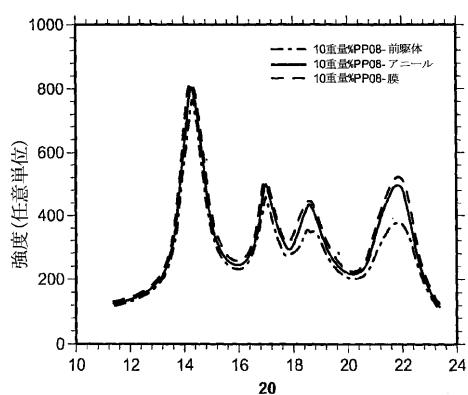


FIG. 26C

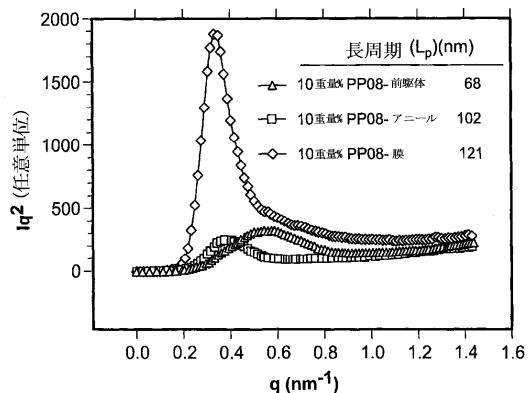
【図 26D】



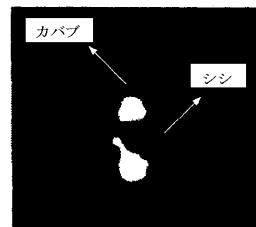
【図 26E】



【図 2 7】



【図 2 8】

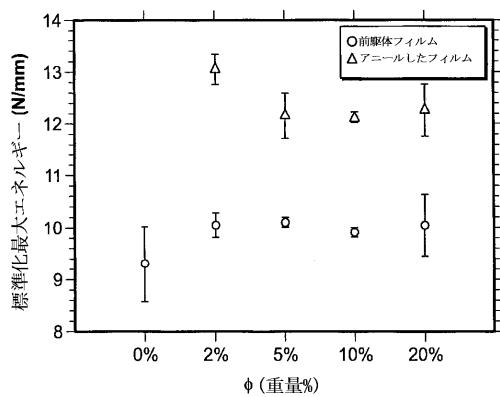


A

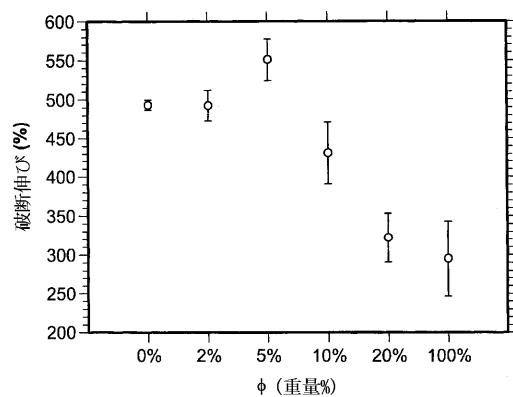


B

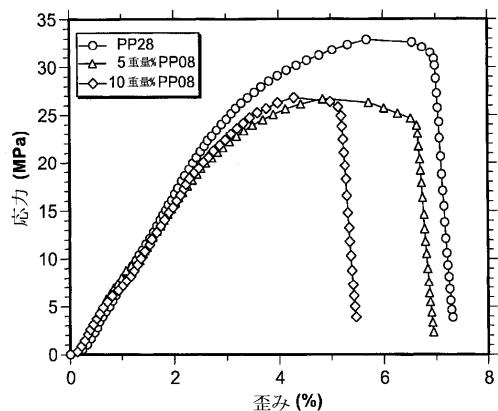
【図 2 9】



【図 3 0】



【図 3 1】



【図 3 2 A】



FIG. 32A

【図 3 2 B】

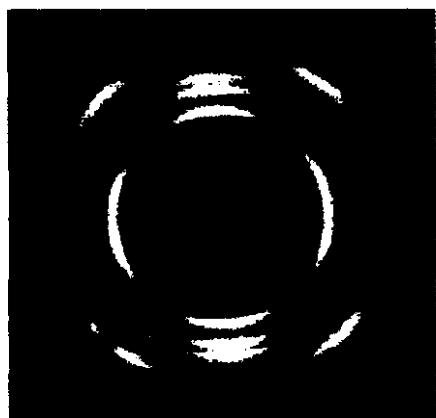


FIG. 32B

【図 3 2 C】

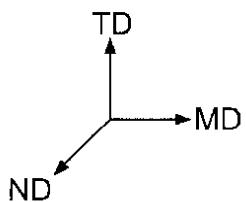


FIG. 32C

【図 3 2 D】

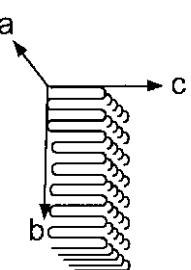


FIG. 32D

【図 3 3 A 1】



FIG. 33A1

【図 3 3 B 1】



FIG. 33B1

【図 3 3 A 2】

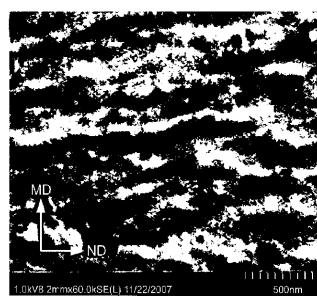


FIG. 33A2

【図 3 3 B 2】

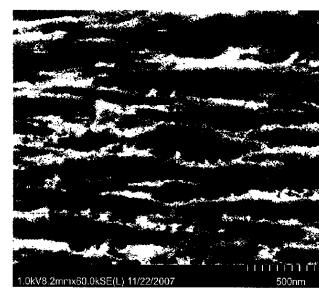


FIG. 33B2

【図 3 3 C 1】

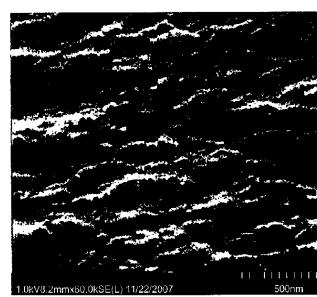
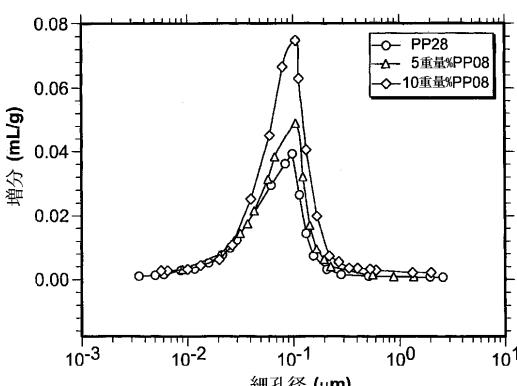


FIG. 33C1

【図 3 4】

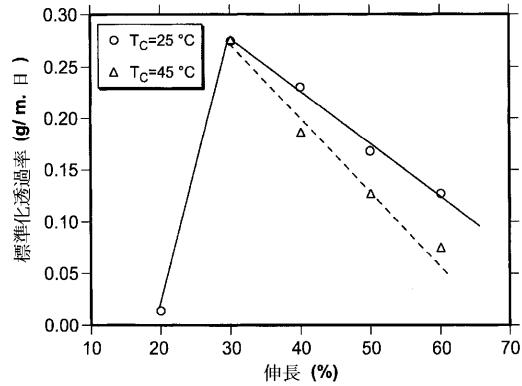


【図 3 3 C 2】

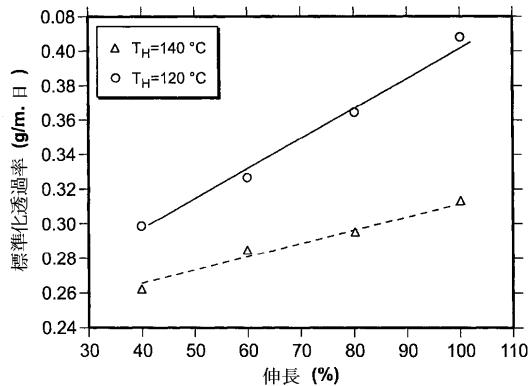


FIG. 33C2

【図 3 5】



【図 3 6】



【図 3 7】

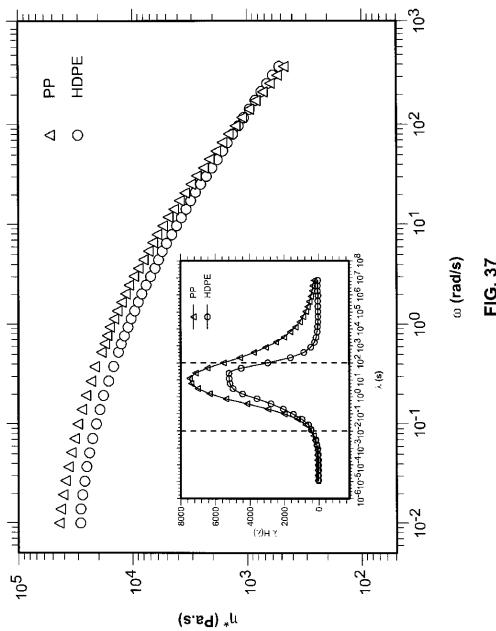
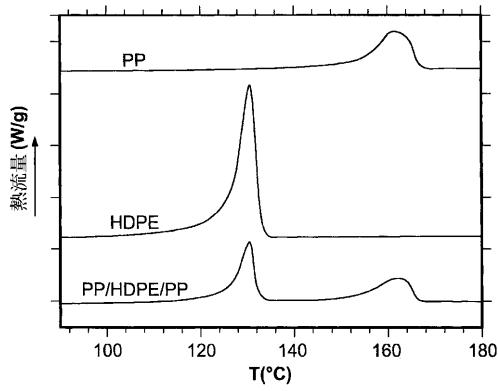
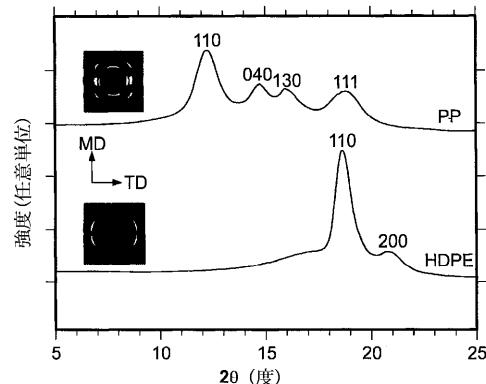


FIG. 37

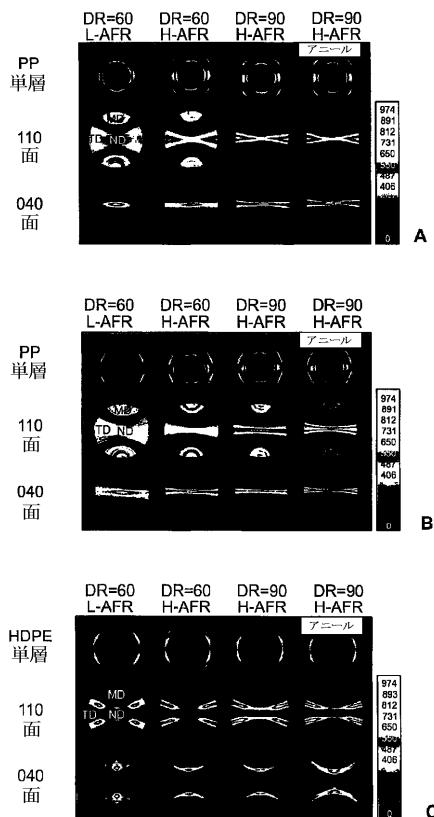
【図 3 8】



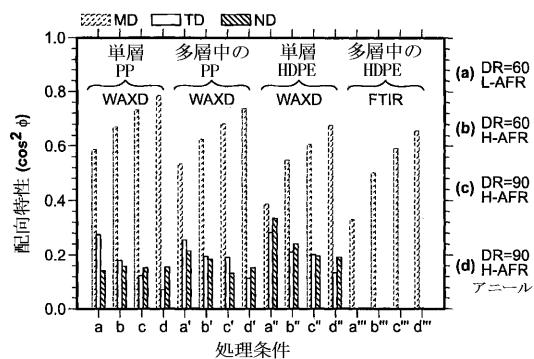
【図 3 9】



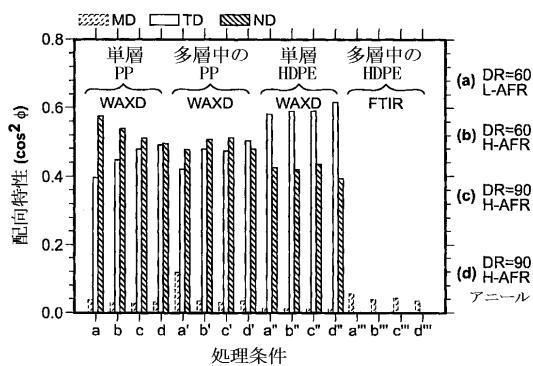
【図 4 0】



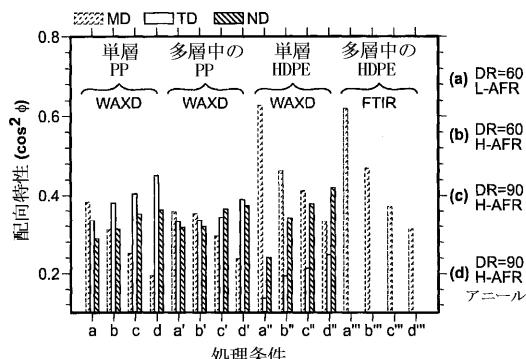
【図 4 1 A】



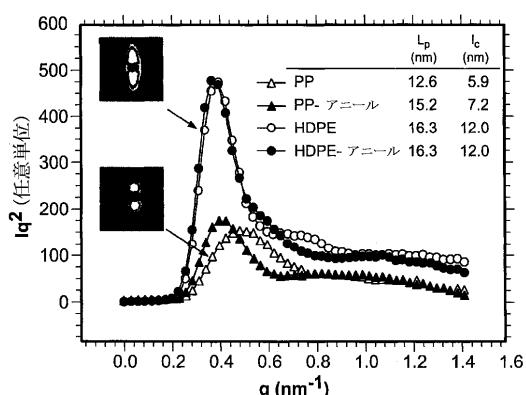
【図 4 1 C】



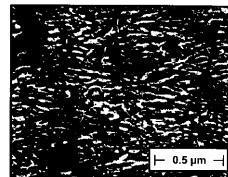
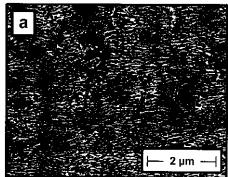
【図 4 1 B】



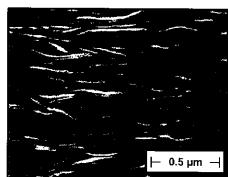
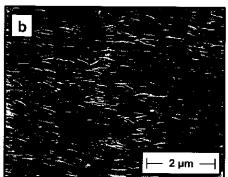
【図 4 2】



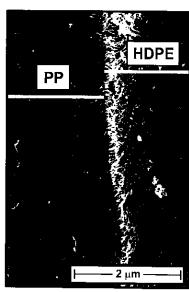
【図 4 3 a】



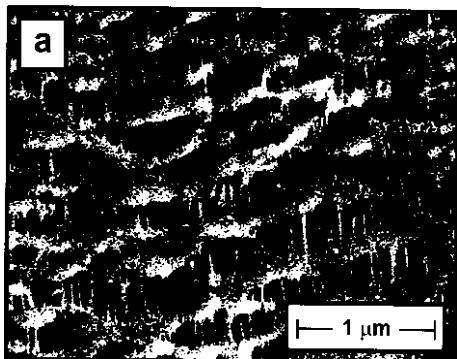
【図 4 3 b】



【図 4 4】



【図 4 5 a】



【図 4 5 b】

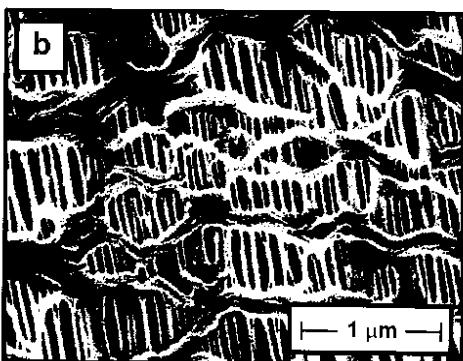
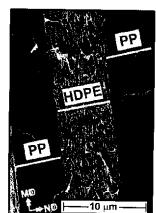


FIG. 44

【図 4 6】



【図 4 7】

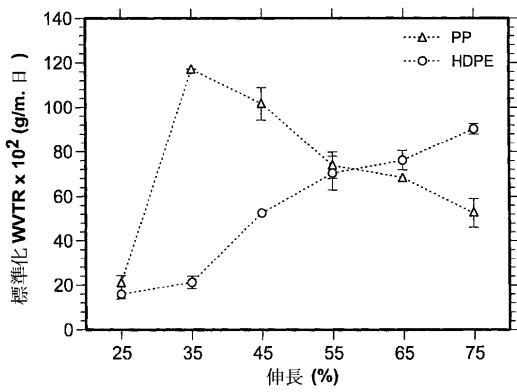
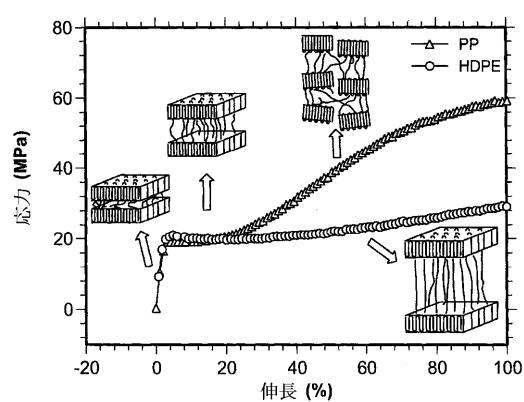


FIG. 46

【図 4 8】



【図 4 9】

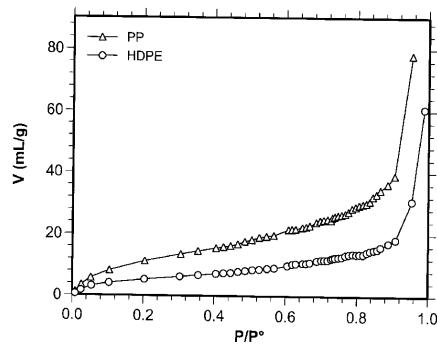


FIG. 49

【図 5 0】

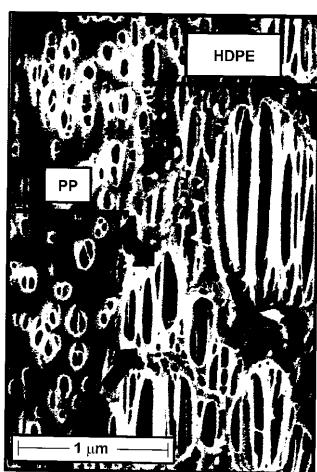
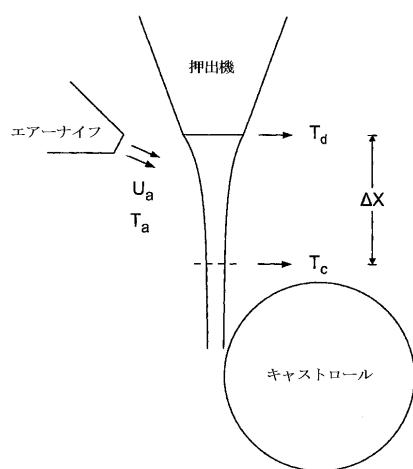


FIG. 50

【図 5 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CA2010/000952																					
<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: B29C 47/88 (2006.01), B01D 67/00 (2006.01), B29C 47/04 (2006.01), B29D 7/01 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																							
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(2006.01):B29C, B29D, B01D</p>																							
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Google																							
Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used) Canadian Patent Database, EPOQUE. Keywords: cast film, morphology, control, orientat+, crystalline, membrane, resin, plasticizing, extrud+, cooling, 0.4, cool+, injection.																							
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US6479007 B1 (GREENBERG, A. et al.) 12 November 2002 (12-11-2002) *Column 2, lines 18 to 22; Column 3, lines 5 to 10; Column 7, lines 26 to 32*</td> <td style="padding: 2px;">58 - 74</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US5660922 A (HERRIDGE, D. et al.) 26 August 1997 (26-08-1997) *Column 6, lines 3 to 21, Figure 1B*</td> <td style="padding: 2px;">75</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US6090898 (TSUNEKAWA, T., et al.) 18 Jul 2000 (18-07-2000) *Column 3, lines 28 to 36; Column 20, lines 8 to 19; Column 22, lines 57 to 67*</td> <td style="padding: 2px;">1 - 75</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">WO 00/68301 (DAMODARAN, S. et al.) 16 November 2000 (16-11-2000) *Page 7, line 25 to Page 12, line 2*</td> <td style="padding: 2px;">1 - 75</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US2004087749 A1 (AGARWAL, P. et al.) 06 May 2004 (06-05-2004) *Paragraph [0133], [0134]*</td> <td style="padding: 2px;">1 - 75</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">PICCAROLI, S. et al. "Crystallization of polymer melts under fast cooling II High-purity iPP", 10 March 1992 (10-03-1992) Journal of applied polymer science *Pages 625-634*</td> <td style="padding: 2px;">59 - 75</td> </tr> </tbody> </table>			Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US6479007 B1 (GREENBERG, A. et al.) 12 November 2002 (12-11-2002) *Column 2, lines 18 to 22; Column 3, lines 5 to 10; Column 7, lines 26 to 32*	58 - 74	Y	US5660922 A (HERRIDGE, D. et al.) 26 August 1997 (26-08-1997) *Column 6, lines 3 to 21, Figure 1B*	75	A	US6090898 (TSUNEKAWA, T., et al.) 18 Jul 2000 (18-07-2000) *Column 3, lines 28 to 36; Column 20, lines 8 to 19; Column 22, lines 57 to 67*	1 - 75	A	WO 00/68301 (DAMODARAN, S. et al.) 16 November 2000 (16-11-2000) *Page 7, line 25 to Page 12, line 2*	1 - 75	A	US2004087749 A1 (AGARWAL, P. et al.) 06 May 2004 (06-05-2004) *Paragraph [0133], [0134]*	1 - 75	A	PICCAROLI, S. et al. "Crystallization of polymer melts under fast cooling II High-purity iPP", 10 March 1992 (10-03-1992) Journal of applied polymer science *Pages 625-634*	59 - 75
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	US6479007 B1 (GREENBERG, A. et al.) 12 November 2002 (12-11-2002) *Column 2, lines 18 to 22; Column 3, lines 5 to 10; Column 7, lines 26 to 32*	58 - 74																					
Y	US5660922 A (HERRIDGE, D. et al.) 26 August 1997 (26-08-1997) *Column 6, lines 3 to 21, Figure 1B*	75																					
A	US6090898 (TSUNEKAWA, T., et al.) 18 Jul 2000 (18-07-2000) *Column 3, lines 28 to 36; Column 20, lines 8 to 19; Column 22, lines 57 to 67*	1 - 75																					
A	WO 00/68301 (DAMODARAN, S. et al.) 16 November 2000 (16-11-2000) *Page 7, line 25 to Page 12, line 2*	1 - 75																					
A	US2004087749 A1 (AGARWAL, P. et al.) 06 May 2004 (06-05-2004) *Paragraph [0133], [0134]*	1 - 75																					
A	PICCAROLI, S. et al. "Crystallization of polymer melts under fast cooling II High-purity iPP", 10 March 1992 (10-03-1992) Journal of applied polymer science *Pages 625-634*	59 - 75																					
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																							
<table border="0" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; vertical-align: top; padding: 2px;"> * 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 </td> <td style="width: 10%; vertical-align: top; padding: 2px;"> "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 </td> <td style="width: 60%; vertical-align: top; padding: 2px;"> "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 </td> </tr> <tr> <td colspan="2"></td> <td style="vertical-align: top; padding: 2px;"> "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 </td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 2px;"> "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* 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														
* 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		Date of mailing of the international search report																					
		15 October 2010 (15-10-2010)																					
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 001-819-953-2476		Authorized officer Branka Ristovski (819) 934-2578																					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2010/000952

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
WO00068301A1	16 November 2000 (16-11-2000)	AU5905699A BR9917290A CA2371180A1 CN1352663A DE69922265D1 DE69922265T2 EP1177244A1 EP1177244B1 JP2002544310T US6331343B1 US2002034610A1 US6586073B2 WO03025049A1	21 November 2000 (21-11-2000) 19 February 2002 (19-02-2002) 16 November 2000 (16-11-2000) 05 June 2002 (05-06-2002) 30 December 2004 (30-12-2004) 01 December 2005 (01-12-2005) 06 February 2002 (06-02-2002) 24 November 2004 (24-11-2004) 24 December 2002 (24-12-2002) 18 December 2001 (18-12-2001) 21 March 2002 (21-03-2002) 01 July 2003 (01-07-2003) 27 March 2003 (27-03-2003)
US2004087749A1	06 May 2004 (06-05-2004)	AT277957T BR0016286A CA2393598A1 CN1409731A CN1234740C DE60014426D1 DE60014426T2 EP1237963A1 EP1237963B1 ES2223623T3 JP2003516441T MXPA02005641A US6809168B2 US2004087750A1 US6977287B2 US2001007896A1 US2001016639A1 US2001053837A1 US2002013440A1 WO0142323A1	15 October 2004 (15-10-2004) 27 August 2002 (27-08-2002) 14 June 2001 (14-06-2001) 09 April 2003 (09-04-2003) 04 January 2006 (04-01-2006) 04 November 2004 (04-11-2004) 27 October 2005 (27-10-2005) 11 September 2002 (11-09-2002) 29 September 2004 (29-09-2004) 01 March 2005 (01-03-2005) 13 May 2003 (13-05-2003) 02 September 2002 (02-09-2002) 26 October 2004 (26-10-2004) 06 May 2004 (06-05-2004) 20 December 2005 (20-12-2005) 12 July 2001 (12-07-2001) 23 August 2001 (23-08-2001) 20 December 2001 (20-12-2001) 31 January 2002 (31-01-2002) 14 June 2001 (14-06-2001)
US6090898A	18 July 2000 (18-07-2000)	CA2230528A1 CN1197818A CN1183199C DE69826162D1 DE69826162T2 EP0861868A2 EP0861868A3 EP0861868B1 ID19960A JP10298313A JP3876509B2 JP11005855A JP3876509B2	26 August 1998 (26-08-1998) 04 November 1998 (04-11-1998) 05 January 2005 (05-01-2005) 21 October 2004 (21-10-2004) 27 October 2005 (27-10-2005) 02 September 1998 (02-09-1998) 20 January 1999 (20-01-1999) 15 September 2004 (15-09-2004) 27 August 1998 (27-08-1998) 10 November 1998 (10-11-1998) 31 January 2007 (31-01-2007) 12 January 1999 (12-01-1999) 31 January 2007 (31-01-2007)
US6479007B1	12 November 2002 (12-11-2002)	AU6851001A WO0197950A1	02 January 2002 (02-01-2002) 27 December 2001 (27-12-2001)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2010/000952

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US5660922A	26 August 1997 (26-08-1997)	BR9206560A CA216679A1 CA216679C DE69233281D1 DE69233281T2 EP0615537A1 EP0615537B1 EP0734425A1 JP9506564T JP4290759B2 JP6511507T KR100254084B1 MX9205406A US5599602A WO9307228A1 WO9516754A1	28 March 1995 (28-03-1995) 15 April 1993 (15-04-1993) 04 November 2003 (04-11-2003) 05 February 2004 (05-02-2004) 25 November 2004 (25-11-2004) 21 September 1994 (21-09-1994) 02 January 2004 (02-01-2004) 02 October 1996 (02-10-1996) 30 June 1997 (30-06-1997) 08 July 2009 (08-07-2009) 22 December 1994 (22-12-1994) 15 April 2000 (15-04-2000) 01 April 1993 (01-04-1993) 04 February 1997 (04-02-1997) 15 April 1993 (15-04-1993) 22 June 1995 (22-06-1995)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,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,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,S,E,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100147485

弁理士 杉村 憲司

(74)代理人 100119530

弁理士 富田 和幸

(74)代理人 100175606

弁理士 井土 美由紀

(71)出願人 512159890

ポリヴェラ ソシエテ エン コマンディット

カナダ国 ケベック エイチ3ヴィー 1エイチ8 モントリオール シュメン クイーン メリ
ー 3535 スイート 220

(72)発明者 セイド ヘサモディン タバタバエイ

カナダ国 ケベック エイチ3エス 2ヴィー7 モントリオール アパートメント 601 ウ
ィルダートン 5775

(72)発明者 ピエール キャロー

カナダ国 ケベック ジェイ4ワイ 1ピー7 プロサード モロー 2515

(72)発明者 アブデラ アッジ

カナダ国 ケベック エイチ3ピー 1ピー3 モン-ロイヤル ヴィヴィアン 325

F ターム(参考) 4F071 AA20 BB06 BB07 BC01

4F074 AA24 CA01

4F100 AK04B AK05B AK07A AK07C BA02 BA03 BA06 BA07 BA10A BA10C

DJ00 EJ37 EJ42 JL01 YY00