(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3967421号
(P3967421)
(45)発行日　平成19年8月29日(2007.8.29)　(24)登録日　平成19年6月8日(2007.6.8)

(51)Int.Cl.　F I
C08J 9/00 (2006.01)　C08J 9/00 CESA

請求項の数 3　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平9-102550
(22)出願日　平成9年4月4日(1997.4.4)
(65)公開番号　特開平10-279719
(43)公開日　平成10年10月20日(1998.10.20)
審査請求日　平成14年10月21日(2002.10.21)

(73)特許権者　000221627
東燃化学株式会社
東京都港区港南一丁目８番１５号
(74)代理人　100106596
弁理士　河備　健二
(72)発明者　開米　教充
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社技術開発センター内
(72)発明者　滝田　耕太郎
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社技術開発センター内
(72)発明者　河野　公一
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社技術開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
重量平均分子量５×１０^{5}以上の超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物５～４０重量％と、溶媒９５～６０重量％からなる溶液を調製し、前記溶液をダイリップより押し出し、８０～３０℃まで急冷して得たシートを面倍率が１．０１～１．４倍に延伸し、残存する溶媒を除去することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。
【請求項２】
ポリオレフィン組成物が重量平均分子量５×１０^{5}以上の超高分子量ポリオレフィン（Ａ）と重量平均分子量５×１０^{5}未満のポリオレフィン（Ｂ）の混合物で、（Ｂ）／（Ａ）の重量比が０．２～２０であることを特徴とする請求項１に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。
【請求項３】
残存する溶媒を除去後、乾燥し、さらにポリオレフィンの結晶分散温度から融点の温度範囲で熱固定を行うことを特徴とする請求項１に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物からなる微多孔膜

を製造する方法に関し、特に高透過性ポリオレフィン微多孔膜に関する。

【０００２】

【従来の技術】

微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種用途に用いられている。

従来から、ポリオレフィンに有機媒体及び微粉末シリカ等の無機粉体を混合し溶融成形後、有機媒体及び無機粉体を抽出して微多孔膜を得る方法は知られているが、無機物の抽出する工程が必要であり、得られた膜の透過性は無機粉体の粒径によるところが大きく、その制御は難しかった。

【０００３】

また、超高分子量ポリオレフィンを用いた高強度の微多孔膜の製造法が種々提案されている。例えば、特開昭６０－２４２０３５号、特開昭６１－１９５１３２号、特開昭６１－１９５１３３号、特開昭６３－３９６０２号、特開昭６３－２７３６５１号等には、超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シートを加熱延伸、溶媒の抽出除去による微多孔膜を製造する方法が記載されているが、これらの技術によるポリオレフィン微多孔膜は、孔径分布が狭くかつ孔径が小さいことが特徴で、電池用セパレーター等には好適であったが大孔径の微多孔膜は得られていなかった。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

最近では各用途ごとに種々の透過性の微多孔膜がのぞまれており、同じ用途でもある特性を向上させるために膜の透過性の制御が望まれていた。しかしながら、先行発明においては、延伸法によって微細な孔を多数形成させており、孔径が小さく、水処理、精密濾過膜等の用途に用いられる大孔径の微多孔膜は得られておらず、その開発が望まれていた。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、超高分子量ポリオレフィンを含有する組成物を用い、その溶媒との溶液を押し出し、急冷後に特定範囲の低倍率延伸を行うことにより、熱収縮率が小さく、大孔径でかつシャープな孔径分布の微多孔膜を得ることが出来ることを見い出し、本発明に想到した。

すなわち、本発明の第１の発明によれば、重量平均分子量５×１０^{5}以上の超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物５～４０重量％と、溶媒９５～６０重量％からなる溶液を調製し、前記溶液をダイリップより押し出し、８０～３０℃まで急冷して得たシートを面倍率が１．０１～１．４倍に延伸し、残存する溶媒を除去することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法が提供される。

また、本発明の第２の発明によれば、第１の発明において、ポリオレフィン組成物が重量平均分子量５×１０^{5}以上の超高分子量ポリオレフィン（Ａ）と重量平均分子量５×１０^{5}未満のポリオレフィン（Ｂ）の混合物で、（Ｂ）／（Ａ）の重量比が０．２～２０であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第３の発明によれば、第１の発明において、残存する溶媒を除去後、乾燥し、さらにポリオレフィンの結晶分散温度から融点の温度範囲で熱固定を行うことを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法が提供される。

【０００６】

【発明の実施の形態】

本発明を以下に詳細に説明する。

本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造において用いられるポリオレフィン組成物は、重量平均分子量が５×１０^{5}以上の超高分子量ポリオレフィン、好ましくは重量平均分子量１×１０^{6}～１５×１０^{6}の超高分子量ポリオレフィンを１重量％以上含有し、重量平均分子量／数平均分子量が１０～３００のポリオレフィン組成物であり、より好ましくは、重量平均分子量が５×１０^{5}以上の超高分子量ポリオレフィン（Ａ）と重量平均分子量５×

10^5未満のポリオレフィン（Ｂ）の混合物で、（Ｂ）／（Ａ）の重量比が０.２～２０、好ましくは０.５～１０であるポリオレフィン組成物からなる。ポリオレフィン組成物中の（Ｂ）／（Ａ）の重量比が０.２未満では、得られるゲル状シートの厚み方向の収縮が起きやすく透過性が低下し、また溶液粘度が高くなり成形加工性が低下する。また、（Ｂ）／（Ａ）の重量比比が２０を超えると低分子量成分が多くなり、ゲル構造が緻密化し、得られる微多孔膜の透過性が低下する。

上記ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－ペンテン－１、１－ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、２段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうちではポリプロピレン、ポリエチレン（特に高密度ポリエチレン）及びこれらの組成物等が好ましい。

【０００７】

なお、上記ポリオレフィン組成物の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は３００以下、特に５～５０であるのが好ましい。分子量分布が３００をこえると、低分子量成分による破断が起こり膜全体の強度が低下するため好ましくない。重量平均分子量が5×10^5以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が5×10^5未満のポリオレフィンとを分子量分布が上記範囲となるように、適量混合することによって得ることができる。

【０００８】

また、ポリオレフィン組成物中の超高分子量ポリオレフィン以外のポリオレフィン（重量平均分子量が5×10^5未満のポリオレフィン）の分子量の下限としては、1×10^4以上のものが好ましい。重量平均分子量が1×10^4未満のポリオレフィンを用いると、破断が起こりやすく。目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。したがって重量平均分子量が1×10^4以上5×10^5未満のポリオレフィンを超高分子量ポリオレフィンに配合するのが好ましい。

なお、上述したような超高分子量成分を含有するポリオレフィンには、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【０００９】

本発明の微多孔膜の製造方法は、上述のポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解することにより、溶液を調製する。この溶媒としては、ノナン、デカン、デカリン、ｐ－キシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などを用いることができる。またこの溶媒の粘度としては、２５℃における粘度が３０～５００ｃＳｔ、特に５０～２００ｃＳｔであるのが好ましい。２５℃における粘度が３０ｃＳｔ未満では、不均一吐出を生じ、混練が困難であり、一方５００ｃＳｔを超えると、後工程での脱溶媒が容易でなくなる。

【００１０】

加熱溶解は、ポリオレフィン組成物を溶媒中で完全に溶解する温度で撹拌しながら行うか、又は押出機中で均一混合して溶解する方法で行う。溶媒中で撹拌しながら溶解する場合は、温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えばポリエチレン組成物の場合には１４０～２５０℃の範囲である。ポリオレフィン組成物の高濃度溶液から微多孔膜を製造する場合は、押出機中で溶解するのが好ましい。

押出機中で溶解する場合は、まず押出機に上述したポリオレフィン組成物を供給し、溶融する。溶融温度は、使用するポリオレフィンの種類によって異なるが、ポリオレフィンの融点＋３０～１００℃が好ましい。例えば、ポリエチレンの場合は１６０～２３０℃、特に１７０～２００℃であるのが好ましく、ポリプロピレンの場合は１９０～２７０℃、特に１９０～２５０℃であるのが好ましい。次に、この溶融状態のポリオレフィン組成物に対して、液状の溶媒を押出機の途中から供給する。

【００１１】

ポリオレフィン組成物と溶媒との配合割合は、ポリオレフィン組成物と溶媒の合計を１００重量％として、ポリオレフィン組成物が５～４０重量％、好ましくは１０～３０重量％

であり、溶媒が９５～６０重量％、好ましくは９０～７０重量％である。ポリオレフィン組成物が５重量％未満では（溶媒が９５重量％を超えると）、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウエルやネックインが大きくシートの成形性、自己支持性が困難となる。一方、ポリオレフィン組成物が３５重量％を超えると（溶媒が６５重量％未満では）、厚み方向の収縮が大きくなり、空孔率が低下し、大孔径を有する微多孔膜が得られず、また成形加工性も低下する。この範囲において濃度を変えることにより、膜の透過性をコントロールすることができる。

【００１２】

次に、このようにして溶融混練したポリオレフィン組成物の加熱溶液を押出機を介して、ダイ等から最終製品の膜厚が５～２５０μｍになるように押し出して成形する。

ダイは、通常長方形の口金形状をしたシートダイが用いられるが、２重円筒状の中空系ダイ、インフレーションダイ等も用いることができる。シートダイを用いた場合のダイギャップは通常０．１～５ｍｍであり、押し出し成形時には１４０～２５０℃に加熱する。この際押し出し速度は、通常２０～３０cm/分ないし１５ｍ／分である。

【００１３】

このようにしてダイから押し出された溶液は、急冷することによりゲル状成形物に形成される。冷却は少なくとも５０℃／分の速度で８０～３０℃まで行う。ゲル状シートの冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができるが、冷却ロールを用いる方法が好ましい。冷却速度が遅いと、得られるゲル状成形物の高次構造が粗くなり、それを形成する疑似細胞単位も大きなものとなるが、冷却速度が速いと、密な細胞単位となる。冷却速度が５０℃／分未満では、ゲル構造が独立泡に近くなり、さらに結晶化度も上昇するため溶媒が除去されにくくなる。

【００１４】

次にこのゲル状成型物を延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、圧延若しくはこれらの方法の組み合わせによって所定の倍率で行う。延伸は、一軸延伸でも二軸延伸でもよい。また、二軸延伸の場合、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時二軸延伸が好ましい。

延伸温度は、ポリオレフィンの結晶分散温度から結晶融点＋１０℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満である。例えば、ポリエチレン組成物の場合は９０～１３０℃で、より好ましくは、９０～１２０℃ の範囲である。延伸温度が融点＋１０℃を越える場合は、樹脂の溶融により延伸による分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜し易く、延伸倍率の制御ができない。

延伸倍率は、面倍率で１．０１～１．４倍、好ましくは１．０５～１．２５倍にする必要がある。面倍率を制御することにより、得られた膜の孔径は、０．０５～０．５μｍで、さらに孔径分布がシャープな微多孔膜が得られる。延伸を行わないと、孔径は大きいが、孔径分布が広がり好ましくない。延伸倍率が１．４倍を越えると、ゲル構造を形成するポリオレフィンのラメラが開裂してフィブリル化するため孔径が小さくなり、大きい孔径の微多孔膜は得られない。

【００１５】

さらに、得られた成形物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

上述のような洗浄は、成形物中の残留溶媒が１重量％未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。

乾燥した延伸成形物は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。
【００１６】
以上のようにして製造したポリエチレン微多孔膜は、透気度が５～２５０秒／１００cc、空孔率が３５～９５％、平均貫通孔径が０.０５～０.５μmの高透過性膜である。
なお、得られたポリエチレン微多孔膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等の親水化処理などの表面修飾を施すことができる。
【００１７】
【実施例】
以下に本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。
（１）膜厚：断面を走査型電子顕微鏡により測定。
（２）透気度：ＪＩＳ　Ｐ８１１７に準拠して測定した
（３）平均孔径：コールターポロメーター（コールター社製）によって測定。
（４）孔径分布：孔径、孔数からの孔径分布の標準偏差より求めた。
（５）熱収縮率：１０５℃雰囲気下で、８時間暴露して測定した。
【００１８】
実施例１
重量平均分子量が３．０×10^5の高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）８０重量％と重量平均分子量が２．５×10^6の超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭＷＰＥ）２０重量％からなるポリエチレン組成物に、酸化防止剤をポリエチレン組成物１００重量部当たり０．３７５重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。このポリエチレン組成物３０重量部を二軸押出機（５８mmφ、Ｌ／Ｄ＝４２、強混練タイプ）に投入した。またこの二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン７０重量部を供給し、２００℃、２００ｒｐｍで溶融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製し、押出機の先端に設置されたＴダイから最終製品が５０～６０μmになるように押し出し、５０℃に温調された冷却ロールで引き取りながら、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、１１５℃で面倍率が１．２倍になるように一軸延伸を行い低倍率延伸膜を得た。得られた膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および熱処理を行い厚さ６２μmのポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第１表に示す。
【００１９】
実施例２
実施例１において、延伸倍率を面倍率が１．１倍にする以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表１に示す。
【００２０】
実施例３
実施例１において、延伸倍率を面倍率が１．４倍にする以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表１に示す。
【００２１】
実施例４
実施例１において、延伸倍率を面倍率が１．４倍になるように同時二軸延伸する以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表１に示す。
【００２２】
比較例１
実施例１において、延伸倍率を面倍率が２５倍になるように二軸延伸する以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表１に示す。
【００２３】
比較例２
実施例１において、延伸倍率を面倍率が４倍になるよう二軸延伸する以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表１に示す。

【００２４】
比較例３
実施例１において、延伸倍率を面倍率が４倍になるように１軸延伸する以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表１に示す。
【００２５】
比較例４
実施例１において、延伸を行わない以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表１に示す。
表１の実施例及び比較例から明らかなように、本発明の範囲の低倍率延伸を行うことにより、熱収縮率が小さく、大孔径でかつ孔径分布がシャープな微多孔膜が得られることが解る。
【００２６】
【表１】

【００２７】
【発明の効果】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
ＰＥ組成物								
UHMWPE(Mw)	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6
含有量(wt%)	２０	２０	２０	２０	２０	２０	２０	２０
HDPE(Mw)	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5
含有量(wt%)	８０	８０	８０	８０	８０	８０	８０	８０
樹脂濃度(wt%)	３０	３０	３０	３０	３０	３０	３０	３０
延伸条件								(無延伸)
延伸方向	一軸	一軸	一軸	二軸	二軸	二軸	一軸	－
面倍率	1.2	1.1	1.4	1.4	２５	4	4	－
延伸温度(℃)	115	115	115	115	115	115	115	－
膜物性								
膜厚(μm)	６２	６５	５７	６６	５０	５５	４２	６５
透気度(秒)	７０	１００	９０	８５	７００	２５０	２１０	１１０
孔径(μm)	0.26	0.23	0.19	0.17	0.03	0.07	0.06	0.24
孔径分布(標準偏差)	0.037	0.040	0.043	0.041	0.040	0.070	0.079	0.064
熱収縮率(%)	1	1	2	2	7	4	4	1

以上詳述したように本発明の方法である、超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物溶液から得られるゲル状シートを、特定の範囲で低倍率延伸することにより透過性の優れ、かつ孔径分布のシャープな、水処理膜等の液体フィルター用に有効なポリオレフィン微多孔膜が得られる。

フロントページの続き

審査官　内田　靖恵

(56)参考文献　特開平０９－０８７４１３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08J　9/00,9/26