

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4746771号
(P4746771)

(45) 発行日 平成23年8月10日 (2011.8.10)

(24) 登録日 平成23年5月20日 (2011.5.20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 9/28 (2006.01)

C O 8 J 9/28 C E S

B O 1 D 69/06 (2006.01)

B O 1 D 69/06

B O 1 D 71/26 (2006.01)

B O 1 D 71/26

請求項の数 4 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2001-185432 (P2001-185432)
 (22) 出願日 平成13年6月19日 (2001.6.19)
 (65) 公開番号 特開2003-3006 (P2003-3006A)
 (43) 公開日 平成15年1月8日 (2003.1.8)
 審査請求日 平成20年6月18日 (2008.6.18)

(73) 特許権者 510157580
 東レ東燃機能膜台同会社
 栃木県那須塩原市井口1190番13
 (74) 代理人 100080012
 弁理士 高石 橋馬
 (72) 発明者 鈴木 貞勝
 埼玉県川口市川口5-6-23-201
 (72) 発明者 山口 総一郎
 神奈川県横浜市磯子区汐見台1-5-15
 03-334
 (72) 発明者 滝田 耕太郎
 神奈川県横浜市磯子区岡村4-17-21
 (72) 発明者 河野 公一
 埼玉県朝霞市三原3-29-10-404

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】

ポリオレフィンと溶剤とを溶融混練して得られた溶液を押し出し、冷却して得られたゲル状成形物から前記溶剤を洗浄溶媒により二段階以上の洗浄工程により除去し、得られた微多孔膜を乾燥した後、二段階以上の熱処理を行うポリオレフィン微多孔膜の製造方法であって、前記二段階以上の洗浄工程において、少なくとも最終段階の工程で25 における表面張力が20mN/m以下である洗浄溶媒(A)を用い、かつ前記最終段階以外の少なくとも一つの工程で前記洗浄溶媒(A)以外の洗浄溶媒(B)を用い、前記二段階以上の熱処理として、前記乾燥後の微多孔膜に対して、少なくとも(1) テンター方式、ロール方式又は圧延方式により、機械方向及び横方向の両方を固定した状態で、機械方向及び/又は横方向に延伸しながら熱処理する工程(イ)と、(2) 機械方向及び/又は横方向に収縮させながら熱処理する工程(ロ)とを、この順序で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。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、前記洗浄溶媒(A)が、 $C_5H_2F_{10}$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 C_6F_{14} 及び C_7F_{16} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、 $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテル、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン及びジエチルエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種であり、前記洗浄溶媒(B)が、塩化メチレン、四塩化炭素、メ

20

チルエチルケトン、ジオキサン、3-メトキシ-3-メチルブチルエステル及びノルマルデカンからなる群から選ばれた少なくとも一種、又はノルマルデカンと前記ハイドロフルオロエーテルとの混合物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。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、前記工程(ロ)の前又は後に、機械方向及び横方向の両方共に寸法変化が無いように熱処理する工程(ハ)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。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、前記工程(イ)の延伸を機械方向及び横方向に行い、前記工程(ロ)の収縮を機械方向及び横方向に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。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法に関し、特に空孔率、透過性及び機械的強度のバランスに優れ、かつ寸法安定性に優れたポリオレフィン微多孔膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

ポリオレフィン微多孔膜は、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、限外濾過膜及び精密濾過膜等の各種用途に用いられている。ポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレーター、特にリチウムイオン電池用セパレーターとして用いる場合、その性能は電池特性、電池生産性及び電池安全性に深く関わっている。そのため優れた透過性、機械的特性、寸法安定性、シャットダウン特性、メルトダウン特性等が要求される。

20

【0003】

電池特性の向上については低温域での放電特性改善、高出力化等が望まれており、そのため各種電池系において用いるセパレーターの孔径、空孔率及び透過性を最適化することが要求される。また電池生産性については電池の組み立て工程の効率化等が望まれるため、高い機械的強度が求められる。さらに電池安全性については電極上に混入した不純物の圧迫によって発生する電圧降下等による不良の低減化とともにサイクル特性、高温保存性等の向上も望まれ、そのため透過性、機械的強度及び寸法安定性の向上が求められている。

30

【0004】

熱可塑性樹脂微多孔膜の製造方法には、溶剤法、乾式法及び開孔延伸法等があるが、この中で溶剤法が一般に用いられている。溶剤法は、熱可塑性樹脂に不揮発性溶剤(溶剤)を添加し、溶融混練した後に溶剤を揮発性溶媒(洗浄溶媒)で洗浄処理後、洗浄溶媒を揮発させるための乾燥工程を含む方法である。しかし洗浄処理工程及び乾燥工程において、微細孔が潰れたり、フィブリル構造が座屈したりすることによって網状組織が収縮緻密化し、そのため空孔率/透過性が低下する。

【0005】

これに対し、溶剤法で製造される熱可塑性樹脂微多孔膜の透過性を改善する方法として、従来は原料の変更や延伸/圧延方法の改善等が提案されてきた。例えば高透過性を有するポリオレフィン微多孔膜として、超高分子量成分を含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)の値が特定の範囲内にあるポリオレフィンに造核剤を配合してなる組成物を用いて製造する方法が提案されている(特開平5-222236号、特開平5-222237号及び特開平8-12799号)。しかしながら、空孔率、透過性及び機械的強度のバランスを維持したまま寸法安定性の向上を図るには限度があった。

40

【0006】

従って、本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消し、空孔率、透過性及び機械的強度のバランスに優れ、かつ寸法安定性に優れたポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提供す

50

ることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、溶剤法によるポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、少なくとも最終段階の工程で25における表面張力が20mN/m以下である洗浄溶媒(A)を用い、かつ最終段階以外の少なくとも一つの工程で洗浄溶媒(A)以外の洗浄溶媒(B)を用いる二段階以上の洗浄工程により、ゲル状成形物から溶剤を除去し、かつ乾燥後の微多孔膜に対して、少なくとも(1) テンター方式、ロール方式又は圧延方式により、機械方向(MD)及び横方向(TD: 機械方向と直交する方向)の両方を固定した状態で、機械方向及び/又は横方向に延伸しながら熱処理する工程(イ)と、(2) 機械方向及び/又は横方向に収縮させながら熱処理する工程(ロ)とを、この順序で行うと、空孔率、透過性及び機械的強度のバランスに優れ、かつ寸法安定性に優れたポリオレフィン微多孔膜が得られることを見出し、本発明に想到した。

10

【0008】

すなわち、ポリオレフィンと溶剤とを溶融混練して得られた溶液を押し出し、冷却して得られたゲル状成形物から前記溶剤を洗浄溶媒により二段階以上の洗浄工程により除去し、得られた微多孔膜を乾燥した後、二段階以上の熱処理を行う本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、前記二段階以上の洗浄工程において、少なくとも最終段階の工程で25における表面張力が20mN/m以下である洗浄溶媒(A)を用い、かつ前記最終段階以外の少なくとも一つの工程で前記洗浄溶媒(A)以外の洗浄溶媒(B)を用い、前記二段階以上の熱

20

【0009】

少なくとも最終段階の洗浄工程で洗浄溶媒(A)を用いることにより洗浄効果が向上するとともに、ポリオレフィン微多孔膜の空孔率、透過性及び寸法安定性が向上する。

【0010】

ポリオレフィン微多孔膜が一層優れた特性を得るために、ポリオレフィンは下記条件(1)~(4)を満たすのが好ましい。

30

(1) ポリオレフィンは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1からなる群から選ばれた少なくとも一種であり、より好ましくはポリエチレン及び/又はポリプロピレンである。

(2) 上記(1)に記載のポリオレフィンは、重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンであり、より好ましくは重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ のポリオレフィンである。またポリオレフィンは、係る重量平均分子量を有するポリオレフィンを含む組成物であり、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の高密度ポリエチレンとからなる組成物であるのがより好ましい。

(3) 上記(1)又は(2)に記載のポリオレフィン又は上記(2)に記載のポリオレフィン組成物の重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)が、5~300である。

40

(4) 上記(2)又は(3)に記載の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エチレンと重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満の高密度ポリエチレンとシャットダウン機能(電池内部の温度上昇時に、発火等の事故を防止するため、微多孔膜が溶融して微多孔を目詰りさせて電流を遮断する機能)を付与するポリオレフィンとからなり、上記シャットダウン機能を付与するポリオレフィンが、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、分子量 $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ の低分子量ポリエチレン、及びシングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン/ -オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種である。

【0011】

ポリオレフィン微多孔膜が一層優れた特性を得るために、洗浄溶媒(A)は、下記条件(5)

50

～(10)を満たすのが好ましい。

(5) ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、環状ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、パーフルオロエーテル、炭素数5～10のノルマルパラフィン、炭素数6～10のイソパラフィン、炭素数6以下の脂肪族エーテル、シクロペンタン等のシクロパラフィン、2-ペンタノン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ターシャリーブタノール、イソブタノール、2-ペンタノール、酢酸プロピル、酢酸ターシャリーブチル、酢酸セカンダリーブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸イソプロピル、ギ酸イソブチル、プロピオン酸エチルからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(6) $C_5H_2F_{10}$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_5H_3F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{14} 及び C_7F_{16} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種のフッ素系化合物である。

(7) ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、ノルマルノナン、ノルマルデカンからなる群から選ばれた少なくとも一種のノルマルパラフィンである。

(8) 2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジブチルブタン、2,3-ジブチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2,2,3-トリメチルブタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、2,2-ジメチルヘキサン、2,3-ジメチルヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン、3,4-ジメチルヘキサン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,3,3-トリメチルペンタン、2,3,4-トリメチルペンタン、2-メチルオクタン、2,2,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘキサン、2-メチルノナン、2,3,5-トリメチルヘプタンからなる群から選ばれた少なくとも一種のイソパラフィンである。

(9) ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種のエーテルである。

(10) 25 において表面張力が24mN/m以下になるように配合した炭素数3以下の脂肪族アルコールと水との混合物からなる群から選ばれた少なくとも一種である。

【0012】

洗浄は二段階以上の洗浄工程により行い、最終段階以外の少なくとも一つの工程で洗浄溶媒(A)以外の洗浄溶媒(洗浄溶媒(B))を用いる段階が入る。この時最終段階の洗浄工程において洗浄溶媒(A)を用いる。洗浄溶媒(B)としては、易揮発性溶媒及び沸点100 以上かつ引火点0 以上の非水系溶媒からなる群から選ばれた少なくとも一種を用いるのが好ましい。

【0013】

ポリオレフィン微多孔膜が一層優れた特性を得るために、洗浄溶媒(B)は、下記条件(13)～(25)を満たすのが好ましい。

(13) 塩化メチレン、四塩化炭素、三フッ化エタン、メチルエチルケトン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ジエチルエーテル、ジオキサンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(14) 炭素数8以上のノルマルパラフィン、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のノルマルパラフィン、炭素数8以上のイソパラフィン、炭素数7以上のシクロパラフィン、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のシクロパラフィン、炭素数7以上の芳香族炭化水素、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数6以上の芳香族炭化水素、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数5～10のアルコール、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7～14のエステル及びエーテル、炭素数5～10のケトンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(15) 上記炭素数 8 以上のノルマルパラフィン、その炭素数が 8~12 であり、より好ましくはノルマルオクタン、ノルマルノナン、ノルマルデカン、ノルマルウンデカン、ノルマルドデカンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(16) 上記水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数 5 以上のノルマルパラフィン、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、1-ブロモペンタン、1-ブロモヘキサン、1-ブロモヘプタン、1-ブロモオクタン、1,5-ジクロロペンタン、1,6-ジクロロヘキサン、1,7-ジクロロヘプタンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(17) 上記炭素数 8 以上のイソパラフィン、2,3,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘプタン、2,5,6-トリメチルオクタンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

10

(18) 上記炭素数 7 以上のシクロパラフィン、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,2-ジメチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,3-ジメチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,4-ジメチルシクロヘキサンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(19) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換された炭素数 5 以上のシクロパラフィンは、クロロシクロペンタン、クロロシクロヘキサンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(20) 上記炭素数 7 以上の芳香族炭化水素は、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

20

(21) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換された炭素数 6 以上の芳香族炭化水素は、クロロベンゼン、2-クロロトルエン、3-クロロトルエン、4-クロロトルエン、3-クロロオルトキシレン、4-クロロオルトキシレン、2-クロロメタキシレン、4-クロロメタキシレン、5-クロロメタキシレン、2-クロロパラキシレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(22) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数 5~10 のアルコールは、イソペンチルアルコール、ターシャリーペンチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、プロピレングリコールノルマルブチルエーテル、5-クロロ-1-ペンタノールからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

30

(23) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数 7~14 のエステルは、炭酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ノルマルブチル、酢酸イソペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-メトキシ-3-メチルブチル、ノルマル酪酸エチル、ノルマル吉草酸エチル、酢酸2-クロロエチルからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(24) 上記水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数 7~14 のエーテルは、ノルマルブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ビスクロロエチルエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

(25) 上記炭素数 5~10 のケトンは、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

40

【0014】

洗浄において洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)を用いて三段階以上の多段階処理を行ってもよく、この場合三段~五段階の洗浄工程で行うのが好ましい。

【0015】

洗浄溶媒(B)に任意成分(C)として $C_5H_2F_{10}$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_5H_3F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{14} 及び C_7F_{16} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種の溶媒を混合したものを使用してもよい

50

。

【0016】

ポリオレフィン微多孔膜が一層優れた特性を得るために、熱処理工程は下記条件(26)～(30)を満たすのが好ましい。

(26) 上記熱処理工程を三段階の工程で行う。

(27) 上記熱処理工程(イ)をMD及び/又はTDに1～50%の範囲で延伸しながら90～150で行う。

(28) 上記熱処理工程(ロ)をMD及び/又はTDに0.1～50%の範囲で収縮させながら60以上～ポリオレフィンの融点以下で行う。

(29) 上記熱処理工程(ロ)をベルトコンベア方式、メッシュドラム方式又はフローティング方式のいずれかの方法により行う。

(30) 上記熱処理工程において、MD及びTDの両方向共に寸法変化が無いように行う熱処理工程(ハ)を設ける。

【0017】

本発明の製造方法によるポリオレフィン微多孔膜の物性は、通常の場合、膜厚は0.1～100 μm であり、透気度は1200秒/100cc以下であり、好ましくは900秒/100cc以下(膜厚25 μm 換算)であり、空孔率は30～95%であり、突刺強度は5500mN/25 μm 以上であり、引張破断強度は100MPa以上であり、引張破断伸度は150%以上であり、熱収縮率はMD及びTDの両方向共に2.4%以下(105 / 8 hr)であり、好ましくは1.9%以下である特性を満たす。

【0018】

25 における表面張力が20 mN/m以下である洗浄溶媒(A)を用いることにより、空孔率/透過性が向上する。これは洗浄工程及び/又は乾燥工程において洗浄溶媒の表面張力によって網状組織が収縮緻密化するのを抑制することができるためと考えられる。また上記熱処理工程(イ)を上記熱処理工程(ロ)よりも先に行うことにより結晶が安定化し、その結果、引張強度、突刺強度及び熱収縮率が向上し、これらの物性(引張強度、突刺強度及び熱収縮率)と空孔率/透過性とのバランスに優れたポリオレフィン微多孔膜を製造することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】

[1] ポリオレフィン

本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造に用いられるポリオレフィンは、重量平均分子量 5×10^5 以上のものが好ましく、 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ のものがより好ましい。重量平均分子量が 5×10^5 未満では延伸時に破断が起こりやすいため、好適な微多孔膜を得るのは困難である。

【0021】

ポリオレフィンとしては、重量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンが好ましい。当該超高分子量ポリエチレンは、エチレンの単独重合体のみならず、他の -オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外の他の -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、及びスチレンが好ましい。

【0022】

ポリオレフィンとして重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物を用いることも可能である。ポリオレフィン組成物は重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンと重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満のポリオレフィンとからなる組成物が好ましい。重量平均分子量が 5×10^5 未満のポリオレフィンを含有していない組成物では、延伸時に破断が起こりやすいため、好適な微多孔膜を得ることは困難である。またポリオレフィン及びポリオレフィン組成物の重量平均分子量の上限は、 15×10^6 以下にすることにより溶融押出を容易にすることができる。

【0023】

ポリオレフィン組成物において、重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンとしては超

10

20

30

40

50

高分子量ポリエチレンが好ましいが、当該超高分子量ポリエチレンは他の α -オレフィン
を少量含有する共重合体であってもよい。

【0024】

またポリオレフィン組成物において、重量平均分子量 1×10^4 以上 5×10^5 未満のポリオレ
フィンとしてはポリエチレンが好ましい。ポリエチレンとしては高密度ポリエチレン、低密
度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンが好ましく、高密度ポリ
エチレンがより好ましい。これらはエチレンの単独重合体のみならず、他の α -オレフィ
ンを少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外の他の α -オレフィンとしては
プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1,4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸
ビニル、メタクリル酸メチル、及びスチレンが好ましい。

10

【0025】

電池用セパレーターに用いる場合、メルトダウン温度（ポリオレフィン微多孔膜の破膜
温度）を向上させるためにポリプロピレンを添加するのが好ましい。ポリプロピレンとし
ては、単独重合体の他にブロック共重合体及び／又はランダム共重合体も使用すること
ができる。ブロック共重合体及びランダム共重合体は、プロピレン以外の他の α -オレフィ
ンとの共重合成分を含有することができ、他の α -オレフィンとしてはエチレンが好まし
い。

【0026】

電池用セパレーター用途としての特性を向上させるため、シャットダウン機能を付与す
るポリオレフィンとして前述の低密度ポリエチレンを用いることができる。低密度ポリエ
チレンは、分岐状の低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、
シングルサイト触媒により製造されたエチレン/ α -オレフィン共重合体からなる群から
選ばれた少なくとも一種が好ましい。またシャットダウン機能を付与するポリオレフィン
として、重量平均分子量 $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ の低分子量ポリエチレンを添加してもよい。但し
その添加量が多いと延伸する場合に破断が起こり易くなるので、その添加量はポリオレフ
イン全体を100重量部としてその20重量部以下にするのが好ましい。

20

【0027】

上述のポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の M_w / M_n は、5～300が好ましく、10～10
0がより好ましい。 M_w / M_n が5未満では高分子量成分が多くなり過ぎて溶融押出が困難にな
り、 M_w / M_n が300を超えると低分子量成分が多くなり過ぎるために強度の低下を招く。

30

【0028】

[2] ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、(a) 上記ポリオレフィンに溶剤を添加
して溶融混練し、ポリオレフィン溶液を調製する工程、(b) ポリオレフィン溶液をダイリ
ップより押し出し、冷却してゲル状成形物を形成する工程、(c) ゲル状成形物から溶剤除
去する工程、(d) 得られた膜を乾燥する工程、及び(e) 熱処理を行う工程を含む。更に(a
)～(d)の工程の後、必要に応じて(f) 電離放射による架橋処理、(g) 親水化処理等を行
ってもよい。

【0029】

(a) ポリオレフィン溶液の調製工程

40

まずポリオレフィンに適当な溶剤を添加して溶融混練し、ポリオレフィン溶液を調製す
る。該ポリオレフィン溶液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、無機充填材等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。例えば、孔形成剤として微粉珪酸を添加することができる。

【0030】

溶剤としてはノナン、デカン、デカリン、パラキシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パ
ラフィン等の脂肪族又は環式の炭化水素、又は沸点がこれらに対応する鉱油留分等を用い
ることができる。溶剤含有量が安定なゲル状成形物を得るためには、流動パラフィンのよ
うな不揮発性の溶剤を用いるのが好ましい。

【0031】

50

溶剤の粘度は25 において30～500cStであるのが好ましく、50～200cStであるのがより好ましい。25 における粘度が30cSt未満では不均一なダイリップからの吐出を生じ、混練が困難であり、また500cStを超えると溶剤除去が困難になる。

【0032】

溶融混練の方法は特に限定されないが、通常は押出機中で均一に混練することにより行う。この方法はポリオレフィンの高濃度溶液を調製するのに適する。溶融温度はポリオレフィンの融点+30 ～+100 が好ましいため、160～230 であるのが好ましく、170～200 であるのがより好ましい。ここで融点とはJIS K7121に基づいて示差走査熱量測定(DSC)により求められる値を言う。溶剤は混練開始前に添加しても、混練中に押出機の途中から添加してもよいが、混練開始前に添加して予め溶液化するのが好ましい。溶融混練にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

10

【0033】

ポリオレフィン溶液中、ポリオレフィンと溶剤との配合割合は、両者の合計を100重量%として、ポリオレフィンが1～50重量%、好ましくは20～40重量%である。ポリオレフィンが1重量%未満ではゲル状成形物を形成する際にダイス出口でスウェルやネックインが大きくなり、ゲル状成形物の成形性及び自己支持性が低下する。一方50重量%を超えるとゲル状成形物の成形性が低下する。

【0034】

(b) ゲル状成形物の形成工程

押出機内で溶融混練したポリオレフィン溶液を直ちに又は一旦ペレット化した後ダイリップから押し出す。ダイリップとしては、通常は長方形の口金形状をしたシート用ダイリップを用いるが、二重円筒状の中空状ダイリップ、インフレーションダイリップ等も用いることができる。シート用ダイリップの場合、ダイリップのギャップは通常0.1～5 mmであり、押し出し時には140～250 に加熱する。加熱溶液の押し出し速度は0.2～15 m/分であるのが好ましい。

20

【0035】

このようにしてダイリップから押し出した加熱溶液を冷却することによりゲル状成形物を形成する。冷却は少なくともゲル化温度までは50 /分以上の速度で行うのが好ましい。一般に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、それを形成する擬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 /分未満では結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状成形物となりにくい。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等を用いることができる。

30

【0036】

(c) ゲル状成形物の延伸・溶剤除去工程

ポリオレフィン微多孔膜が使用される目的によっては、必要に応じてゲル状成形物を延伸する。延伸を行う場合は、ゲル状成形物を加熱後、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法又はこれらの方法の組合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が、二軸延伸が好ましい。また二軸延伸の場合は、縦横同時延伸又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。延伸により機械的強度が向上する。

40

【0037】

延伸倍率はゲル状成形物の厚みによって異なるが、一軸延伸では2倍以上が好ましく、3～30倍がより好ましい。二軸延伸ではいずれの方向でも少なくとも2倍以上とし、面倍率で10倍以上が好ましく、15～400倍がより好ましい。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で高弾性及び高強度のポリオレフィン微多孔膜が得られない。一方面倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作等の点で制約が生じる。

【0038】

延伸温度はポリオレフィンの融点+10 以下にするのが好ましく、結晶分散温度から結晶融点未満の範囲にするのがより好ましい。延伸温度が融点+10 を超えると樹脂が溶融

50

し、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やすく、高倍率の延伸ができない。本発明では延伸温度を通常100～140℃、好ましくは110～120℃にする。ここで結晶分散温度とは、ASTM D 4065に基づいて動的粘弾性の温度特性測定により求められる値を言う。延伸を行う場合、溶剤の除去は延伸前及び／又は延伸後に行うことができるが、延伸後に行うのが好ましい。

【0039】

溶剤の除去（洗浄）は、二段階以上の洗浄工程により行い、少なくとも最終段階の工程で25℃における表面張力が20 mN/m以下である洗浄溶媒(A)を用い、かつ最終段階以外の少なくとも一つの工程で洗浄溶媒(A)以外の洗浄溶媒(B)を用いる。洗浄溶媒(A)はポリオレフィンとは相溶しないものが好ましい。このような洗浄溶媒(A)を用いることにより、洗浄後の乾燥時に微多孔内部で生じる気液界面の表面張力によって起る網状組織の収縮緻密化を抑制することができる。その結果、微多孔膜の空孔率／透過性を向上させることができる。なお洗浄溶媒の表面張力は、その使用温度を上げるに従い低くすることができるが、使用できる温度範囲は沸点以下に限られる。また本願明細書において、「表面張力」とは気体と液体との界面に生じる張力を言い、JIS K 3362に基づいて測定したものである。

【0040】

洗浄溶媒(A)としてはハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、環状ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、パーフルオロエーテル等のフッ素系化合物、炭素数5～10のノルマルパラフィン、炭素数6～10のイソパラフィン、炭素数6以下の脂肪族エーテル、シクロペンタン等のシクロパラフィン、2-ペンタノン等の脂肪族ケトン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ターシャリーブタノール、イソブタノール、2-ペンタノール等の脂肪族アルコール、酢酸プロピル、酢酸ターシャリーブチル、酢酸セカンダリーブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸イソプロピル、ギ酸イソブチル、プロピオン酸エチルの脂肪族エステル等を挙げることができる。

【0041】

フッ素系化合物としては、 $C_5H_2F_{10}$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_5H_3F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{14} 及び C_7F_{16} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。これらフッ素系化合物は20℃において表面張力が24mN/m以下であるため、表面張力による網状組織の収縮緻密化を抑制する効果が高い。また沸点が100℃以下であるため乾燥が容易である。更にオゾン破壊性が無いため環境への負荷が低減でき、且つ引火点が40℃以上である（一部の化合物は引火点が無い）ため乾燥工程中の引火爆発の危険性が低い。

【0042】

炭素数5～10のノルマルパラフィンとしてはノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、ノルマルノナン、ノルマルデカンが好ましい。これらは表面張力が20℃において24mN/m以下である。この中では、沸点が100℃以下であり、乾燥が容易であるノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタンがより好ましい。

【0043】

炭素数6～10のイソパラフィンとしては2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジブチルブタン、2,3-ジブチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2,2,3-トリメチルブタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、2,2-ジメチルヘキサン、2,3-ジメチルヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン、3,4-ジメチルヘキサン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,3,3-トリメチルペンタン、

2,3,4-トリメチルペンタン、2-メチルオクタン、2,2,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘキサン、2-メチルノナン、2,3,5-トリメチルヘプタンが好ましい。この中では表面張力が20 において24mN/m以下であり、かつ沸点が100 以下である2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジブチルブタン、2,3-ジブチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタンがより好ましい。

【0044】

炭素数6以下のエーテルとしてはジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテルが好ましい。これらはその表面張力が20 において24mN/m以下であり、かつ沸点が100 以下である。

10

【0045】

シクロペンタン、メタノール、エタノール、1-プロパノール及び2-プロパノールは、その表面張力が20 において24mN/m以下であり、かつ沸点が100 以下であるため好ましい。

【0046】

上記脂肪族エステルの中では、表面張力が20 において24mN/m以下である酢酸ターシャリーブチル、酢酸セカンダリーブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、ギ酸エチル、ギ酸イソプロピル、ギ酸イソブチルが好ましい。更に沸点が100 以下であるが酢酸ターシャリーブチル、ギ酸エチル、ギ酸イソプロピルがより好ましい。

【0047】

洗浄溶媒(A)としては、25 において表面張力が24mN/m以下になるように配合した炭素数3以下の脂肪族アルコールと水との混合物を用いることもできる。

20

【0048】

上述の洗浄溶媒(A)は、他の溶媒との混合物として使用することができる。この場合、その混合比率は25 において表面張力が24mN/m以下になるようにする。例えば $C_5H_2F_{10}$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_5H_3F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{14} 及び C_7F_{16} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種の溶媒とパラフィン等の炭化水素系溶媒との混合物を使用することができる。

【0049】

30

洗浄溶媒(B)としては、ポリオレフィンとは相溶性を有しないものが好ましく、例えば洗浄溶媒として公知のペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル、メチルエチルケトン等の易揮発性溶媒が使用できる。また沸点100 以上かつ引火点0 以上の非水系溶媒を用いることもできる。上述のような洗浄溶媒(B)は、ポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶剤に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。

【0050】

このような二段階以上の洗浄工程により、洗浄溶媒の表面張力によって起る網状組織の収縮緻密化を抑制しつつ、十分な洗浄を行うことができる。少なくとも最終段階の洗浄工程において洗浄溶媒(A)で処理することより、洗浄溶媒(B)を除去でき(以下「リンス処理」という)、洗浄後の乾燥時に起る網状組織の収縮緻密化を防ぐことができる。その結果、ポリオレフィン微多孔膜の空孔率/透過性の向上に効果がある。

40

【0051】

最終段階の洗浄工程において洗浄溶媒(A)で処理する際、特に沸点100 以下の洗浄溶媒(A)で処理すれば乾燥工程の効率が向上する。更に上述の $C_5H_2F_{10}$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_5H_3F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{14} 及び C_7F_{16} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、並びに $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテル等のフッ素系化合物を用いると、前述のように製造工程にお

50

ける環境への負荷をより低くできる効果もある。特に洗浄溶媒(B)として沸点150 以上の溶媒を用いる場合は単に熱風で乾燥するだけでは乾燥に時間が掛かり、その影響で後の熱処理において空孔率/透気性が低下する恐れがあるが、沸点100 以下の洗浄溶媒(A)を用いることによりその問題を解消することができる。

【0052】

洗浄溶媒(B)として用いることができる沸点100 以上かつ引火点0 以上の非水系溶媒は難揮発性であり、環境への負荷が低く、乾燥工程において引火爆発する危険性が低いため使用上安全である。また高沸点であるため凝縮しやすく、回収が容易となり、リサイクル利用し易い。なお本願明細書において「沸点」とは、 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ における沸点を言い、「引火点」とは、JIS K 2265に基づいて測定したものを言う。

10

【0053】

上記非水系溶媒として、例えば沸点100 以上かつ引火点0 以上のパラフィン系化合物、芳香族、アルコール、エステル、エーテル、ケトン等が挙げられる。またその引火点について、好ましくは5 以上であり、より好ましくは40 以上である。しかし非水系溶媒を水溶液化するのには、溶剤の除去を十分に行うことができないため好ましくない。

【0054】

非水系溶媒としては、炭素数8以上のノルマルパラフィン、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のノルマルパラフィン、炭素数8以上のイソパラフィン、炭素数7以上のシクロパラフィン、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のシクロパラフィン、炭素数7以上の芳香族炭化水素、水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数6以上の芳香族炭化水素、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数5~10のアルコール、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7~14のエステル及びエーテル、炭素数5~10のケトンからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

20

【0055】

炭素数8以上のノルマルパラフィンとしては、ノルマルオクタン、ノルマルノナン、ノルマルデカン、ノルマルウンデカン、ノルマルドデカンが好ましく、ノルマルオクタン、ノルマルノナン、ノルマルデカンがより好ましい。

【0056】

水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のノルマルパラフィンとしては、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、1-ブロモペンタン、1-ブロモヘキサン、1-ブロモヘプタン、1-ブロモオクタン、1,5-ジクロロペンタン、1,6-ジクロロヘキサン、1,7-ジクロロヘプタンが好ましく、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモペンタン、1-ブロモヘキサンがより好ましい。

30

【0057】

炭素数8以上のイソパラフィンとしては2,3,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘプタン、2,5,6-トリメチルオクタンが好ましく、2,3,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルペンタン、2,2,5-トリメチルヘキサン、2,3,5-トリメチルヘキサンがより好ましい。

【0058】

炭素数7以上のシクロパラフィンとしては、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,2-ジメチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,3-ジメチルシクロヘキサン、シス-及びトランス-1,4-ジメチルシクロヘキサンが好ましく、シクロヘキサンがより好ましい。

40

【0059】

水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数5以上のシクロパラフィンとしては、クロロシクロペンタン、クロロシクロヘキサンが好ましく、クロロシクロペンタンがより好ましい。

【0060】

炭素数7以上の芳香族炭化水素としては、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン、パ

50

ラキシレンが好ましく、トルエンがより好ましい。

【0061】

水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された炭素数6以上の芳香族炭化水素としてはクロロベンゼン、2-クロロトルエン、3-クロロトルエン、4-クロロトルエン、3-クロロオルトキシレン、4-クロロオルトキシレン、2-クロロメタキシレン、4-クロロメタキシレン、5-クロロメタキシレン、2-クロロパラキシレンが好ましく、クロロベンゼン、2-クロロトルエン、3-クロロトルエン、4-クロロトルエンがより好ましい。

【0062】

水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数5～10のアルコールとしては、イソペンチルアルコール、ターシャリーペンチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、プロピレングリコールノルマルブチルエーテル、5-クロロ-1-ペンタノールが好ましく、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、プロピレングリコールノルマルブチルエーテル、5-クロロ-1-ペンタノールがより好ましい。

【0063】

水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7～14のエステルとしては炭酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ノルマルブチル、酢酸イソペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-メトキシ-3-メチルブチル、ノルマル酪酸エチル、ノルマル吉草酸エチル、酢酸2-クロロエチルが好ましく、酢酸イソペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-メトキシ-3-メチルブチル、ノルマル酪酸エチル、酢酸2-クロロエチルがより好ましい。

【0064】

水素原子の一部がハロゲン原子で置換されることのある炭素数7～14のエーテルとしてはジプロピレングリコールジメチルエーテル、ノルマルブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ビスクロロエチルエーテルが好ましく、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ビスクロロエチルエーテルがより好ましい。

【0065】

炭素数5～10のケトンとしては2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンが好ましく、2-ペンタノン、3-ペンタノンがより好ましい。

【0066】

上述のような洗浄溶媒(B)は混合物として用いてもよいが、洗浄溶媒(B)に、任意成分(C)として、洗浄溶媒(A)として挙げた $C_5H_2F_{10}$ の組成式で示される鎖状ハイドロフルオロカーボン、 $C_4F_9OCH_3$ 及び $C_4F_9OC_2H_5$ の組成式で示されるハイドロフルオロエーテル、 $C_5H_3F_7$ の組成式で示される環状ハイドロフルオロカーボン、 C_6F_{14} 又は C_7F_{16} の組成式で示されるパーフルオロカーボン、 $C_4F_9OCF_3$ 及び $C_4F_9OC_2F_5$ の組成式で示されるパーフルオロエーテル等のフッ素系化合物からなる群から少なくとも一種選ばれた溶媒を混合したものを使用してもよい。この場合、洗浄溶媒(B)と任意成分(C)は、表面張力が20～80のいずれかの温度において24mN/m以下になる割合で混合するのが好ましく、具体的には、混合溶媒100重量部中において任意成分(C)を2～98重量部、好ましくは5～50重量部にする。任意成分(C)を2～98重量部含むことにより、洗浄溶媒の表面張力によって起る網状組織の収縮緻密化を抑制しつつ、十分な洗浄を行うことができる。

【0067】

洗浄溶媒(B)は、その表面張力が20～80のいずれかの温度において24mN/m以下になるものを用いるのが好ましい。例えば、ノルマルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、三フッ化エタン、ジエチルエーテル、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、アセトン、メチルエチルケトン等である。

【0068】

ここで洗浄の第一段階で使用する洗浄溶媒(B)と第二段階で使用する洗浄溶媒(A)との組合せとして好ましいものを示す。但し後述するように洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)を用いる

10

20

30

40

50

洗浄は三段階以上で行うことも可能であるため、これらは二段階で行うことに限定する趣旨ではない。例えば、洗浄溶媒(B)/洗浄溶媒(A) = 塩化メチレン/ $C_4F_9OCH_3$ 、塩化メチレン/ C_6F_{14} 、塩化メチレン/ C_7F_{16} 、塩化メチレン/ノルマルヘプタン、塩化メチレン/ノルマルヘキサン、塩化メチレン/ジエチルエーテル、エーテル/ヒドロフルオロエーテル、エーテル/環状ヒドロフルオロカーボン、エーテル/アルコール、エーテル/アルコールと水との混合物、ノルマルパラフィン/ヒドロフルオロエーテル、ノルマルパラフィン/環状ヒドロフルオロカーボン、ノルマルパラフィン/アルコール、ノルマルパラフィン/アルコールと水との混合物、イソパラフィン/ヒドロフルオロエーテル、イソパラフィン/環状ヒドロフルオロカーボン、イソパラフィン/アルコール、イソパラフィン/アルコールと水との混合物、シクロパラフィン/ヒドロフルオロエーテル、シクロパラフィン/環状ヒドロフルオロカーボン、シクロパラフィン/アルコール、シクロパラフィン/アルコールと水との混合物、ケトン/ヒドロフルオロエーテル、ケトン/環状ヒドロフルオロカーボン、ケトン/アルコール、ケトン/アルコールと水との混合物が挙げられる。より好ましくは、洗浄溶媒(B)/洗浄溶媒(A) = 塩化メチレン/ $C_4F_9OCH_3$ 、塩化メチレン/ C_6F_{14} 、塩化メチレン/ C_7F_{16} 、塩化メチレン/ノルマルヘプタン、塩化メチレン/ノルマルヘキサン、塩化メチレン/ジエチルエーテル、ノルマルヘプタン/ $C_4F_9OCF_3$ 、ノルマルヘプタン/ C_6F_{14} である。このような組合せのものを用いることにより、溶剤の除去を効果的に行いつつ、微多孔膜の空孔率/透過率を向上させることができる。

【 0 0 6 9 】

洗浄溶媒(A)及び(B)による洗浄は三段階以上の洗浄工程で行ってもよい。二段階の処理では溶剤を十分除去することができず、得られるポリオレフィン微多孔膜の物性が低下する場合等に有効である。この場合少なくとも最終洗浄工程において洗浄溶媒(A)を用いて処理すればよく、特に洗浄回数は制限されないが、通常三段～五段階であり、好ましくは三～四段階である。また各々の段階において同じ洗浄溶媒で処理しても単に製造工程が長くなるため、ポリオレフィン微多孔膜製造設備のスペースが拡大し、また溶剤除去の効率性が低下するため、各段階では互いに異なる洗浄溶媒を用いるのが好ましい。但し、互いに異なる洗浄溶媒を用いることには限定されるものではない。従って、例えば三段階の処理の場合、第一段階及び第二段階において同一の洗浄溶媒を用い、第三段階で第一及び第二段階とは異なる洗浄溶媒を用いることもできる。

【 0 0 7 0 】

洗浄方法は、洗浄溶媒(A)及び/又は洗浄溶媒(B)に浸漬し抽出する方法、洗浄溶媒(A)及び/又は洗浄溶媒(B)をシャワーする方法、又はこれらの組合せによる方法等により行うことができる。また洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)は、ゲル状成形物100重量部に対しそれぞれ300～30000重量部使用するのが好ましい。また洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)を用いて二段階以上の工程により洗浄を行う場合は、洗浄溶媒(A)の使用量は、洗浄溶媒(B)の使用量を100重量部として50～200重量部になるようにするのが好ましい。洗浄溶媒(A)単独又は洗浄溶媒(A)及び洗浄溶媒(B)による洗浄は、残留した溶剤がその添加量に対して1重量%未満になるまで行うのが好ましい。

【 0 0 7 1 】

洗浄溶媒(B)による洗浄温度は洗浄溶媒(B)の沸点に依存する。洗浄溶媒(B)の沸点が150以下の場合は室温での洗浄が可能であり、必要に応じて加熱洗浄すればよく、一般に20～80で洗浄するのが好ましい。また洗浄溶媒(B)の沸点が150以上の場合、室温では膜内部への浸透性が悪いので、加熱洗浄するのが好ましい。

【 0 0 7 2 】

洗浄溶媒(A)による洗浄温度及び/又はリンス温度は、洗浄溶媒(A)の表面張力に依存する。具体的には、洗浄溶媒(A)の表面張力が24mN/m以下になる温度以上で洗浄及び/又はリンス処理を行うのが好ましい。周囲の気温が、洗浄溶媒(A)の表面張力が24mN/m以下になる温度に満たない場合は、必要に応じてその表面張力が24mN/m以下になる温度まで加熱する。洗浄溶媒(A)は、高くとも25においてその表面張力が24mN/m以下になるので、殆ど

の場合は加熱を必要とせず、通常の室温において洗浄及び/又はリンス処理を行うことができる。

【0073】

(d) 膜の乾燥工程

延伸及び溶剤除去により得られた膜を、加熱乾燥法又は風乾法等により乾燥することができる。乾燥温度は、ポリオレフィンの結晶分散温度以下の温度で行うのが好ましく、特に結晶分散温度より5℃以上低い温度が好ましい。

【0074】

乾燥処理により、ポリオレフィン微多孔膜中に残存する洗浄溶媒(B)の含有量を5重量%以下にするのが好ましく(乾燥後の膜重量を100重量%とする)、3重量%以下にするのがより好ましい。乾燥が不十分で膜中に洗浄溶媒(B)が多量に残存する場合、後の熱処理で空孔率が低下し、透気性が悪化するので好ましくない。

【0075】

(e) 熱処理工程

乾燥して得られた微多孔膜に対して、さらに二段階以上の熱処理を行う必要がある。熱処理として、(1) テンター方式、ロール方式又は圧延方式により、MD及びTDの両方を固定した状態で、MD及び/又はTDに延伸しながら熱処理する工程(イ)(以下工程(イ)とする)と、(2) MD及び/又はTDに収縮させながら熱処理する工程(ロ)(以下工程(ロ)とする)とを、この順序で行う必要がある。

【0076】

(1) 工程(イ)

MD及び/又はTDに延伸しながら熱処理を行う工程(イ)により、引張強度及び突刺強度の高い微多孔膜が得られる。工程(イ)では、膜のMD及びTDの両方向をテンター方式、ロール方式又は圧延方式のいずれかにより固定し、MD及び/又はTDに1~50%の延伸下で熱処理を行う。延伸率は3~20%が好ましい。延伸率が50%を超えると破膜しやすくなり、1%未満では引張強度及び突刺強度の高い微多孔膜を得ることはできない。なお工程(イ)をベルトコンベア方式、メッシュドラム(回転ドラム)方式、フローティング方式等を利用したフリー方式で行うと、熱収縮率は低減できるものの透気度が悪化し、極めて物性が悪くなるので好ましくない。

【0077】

工程(イ)の温度は用いるポリオレフィンにより異なるが、90~150℃が好ましく、110~130℃がより好ましい。90℃未満では熱収縮率の低減効果が十分でなく、150℃を超えると透気度が悪化する。時間は特に限定されないが、通常は1秒以上10分以下、好ましくは3秒以上2分以下で行う。なお工程(イ)は二段階以上の工程で行ってもよいが、工程の複雑化を考慮すると一段又は二段階の工程で行うのが好ましい。

【0078】

(2) 工程(ロ)

MD及び/又はTDに収縮させながら熱処理を行う工程(ロ)により、熱収縮率に優れた微多孔膜が得られる。工程(ロ)は、テンター方式、ロール方式、圧延方式等の固定方式で行うか、又はベルトコンベア方式、メッシュドラム(回転ドラム)方式、フローティング方式等を利用したフリー方式で行ってもよい。幅方向の物性均一化及び巻長の長尺化の観点からフリー方式が好ましい。工程(ロ)は微多孔膜のMD及び/又はTDに0.1~50%の収縮下で行うのが好ましく、0.1~10%の収縮下で行うのがより好ましい。

【0079】

工程(ロ)の温度は用いるポリオレフィンの種類により異なるが、60℃以上~ポリオレフィンの融点以下の範囲であるのが好ましく、75~115℃がより好ましい。時間は特に限定されないが、通常は1秒以上10分以下、好ましくは3秒以上2分以下で行う。なお工程(ロ)は二段階以上の工程で行ってもよいが、工程の複雑化を考慮すると一段又は二段階の工程で行うのが好ましい。

【0080】

本発明において、工程(イ)は工程(ロ)よりも先に行う必要がある。これにより結晶が安定化し、その結果引張強度、突刺強度、透気度のバランスに優れ、かつ熱収縮率に優れたポリオレフィン微多孔膜を製造することができる。工程(イ)を工程(ロ)よりも後に行うと、得られたポリオレフィン微多孔膜の熱収縮率が悪化する。

【0081】

(3) 工程(ハ)

熱処理を三段階以上の工程で行う場合には、工程(ロ)の前又は後に、MD及びTDの両方向ともに寸法変化が無いように行う熱処理工程(ハ)（以下工程(ハ)とする）を設けるのが好ましい。この場合、最終段階を工程(ロ)とするのがより好ましい。工程(ハ)により大きな透気度の悪化を招くことなく熱収縮率を低下させることができる。

10

【0082】

工程(ハ)は、テンター方式、ロール方式又は圧延方式のいずれかにより行う。工程(ハ)の温度は90～150℃が好ましい。時間は特に限定されないが、通常は1秒以上10分以下、好ましくは3秒以上2分以下で行う。

【0083】

熱処理工程は工程(イ)、工程(ロ)及び工程(ハ)を多数組み合わせて行ってもよい。工程(イ)及び工程(ロ)は共に一段階又は二段階で行うのが好ましく、工程の複雑化を考慮すると全熱処理行程は二段～四段階、特に二段階又は三段階で行うのが好ましい。微多孔膜の物性バランス向上の点からは三段階で行うのが最も好ましい。例えば三段階で行う場合の熱処理工程の好ましい組合せとしては、第一段階／第二段階／第三段階＝工程(イ)／工程(イ)／工程(ロ)、工程(イ)／工程(ロ)／工程(ロ)、工程(イ)／工程(ロ)／工程(ハ)、工程(イ)／工程(ハ)／工程(ロ)、工程(ハ)／工程(イ)／工程(ロ)等を挙げることができる。

20

【0084】

(f) 膜の架橋処理工程

延伸・溶剤除去により得られた膜を加熱乾燥法、風乾法等により乾燥した後、電離放射により架橋処理を施すのが好ましい。電離放射線としては、線、線、線、電子線が用いられ、電子線量0.1～100Mrad、加速電圧100～300kVにて行うことができる。これによりメルトダウン温度を向上させることができる。なお架橋処理は熱処理の前に行うのが好ましい。

【0085】

30

(g) 親水化処理工程

得られた微多孔膜は親水化処理して用いることもできる。親水化処理としては、モノマーグラフト、界面活性剤処理、コロナ放電処理等を用いる。なお親水化処理は電離放射後に行うのが好ましい。

【0086】

界面活性剤を使用する場合、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及び両イオン系界面活性剤のいずれも使用することができるが、ノニオン系界面活性剤が好ましい。この場合、界面活性剤を水溶液又はメタノール、エタノール又はイソプロピルアルコール等の低級アルコールの溶液にして、ディッピング及びドクターブレード等の方法により親水化される。

40

【0087】

得られた親水化微多孔膜を乾燥する。この時、透過性を向上させるため、ポリオレフィン微多孔膜の融点以下の温度で収縮を防止又は延伸しながら熱処理するのが好ましい。

【0088】

[3] ポリオレフィン微多孔膜

以上のように製造したポリオレフィン微多孔膜の物性は、通常の場合、膜厚は0.1～100µmであり、透気度は1,200秒/100 cc以下であり、好ましくは900秒/100 cc以下（膜厚25µm換算）であり、空孔率は30～95％であり、突刺強度は5,500 mN/25µm以上であり、引張破断強度は100 MPa以上であり、引張破断伸度は150％以上であり、熱収縮率はMD及びTDの両方向共に2.4％以下（105℃/8 hr）であり、好ましくは1.9％以下である特性を満たす

50

。

【0089】

このように、本発明の製造方法により得られるポリオレフィン微多孔膜は空孔率、透過性及び機械的強度のバランスに優れ、かつ寸法安定性に優れているので、電池用セパレーター、フィルター等として好適に使用できる。

【0090】

【実施例】

本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0091】

実施例 1

重量平均分子量が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 20重量%と重量平均分子量が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 80重量%とからなり、 $M_w / M_n = 16.0$ であるポリエチレン組成物 (融点 135°C 、結晶分散温度 90°C) に、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタンをポリエチレン組成物100重量部当たり0.375重量部加えたポリエチレン組成物を得た。得られたポリエチレン組成物30重量部を二軸押出機 (58mm、 $L/D = 42$ 、強混練タイプ) に投入し、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た。

【0092】

得られたポリエチレン溶液を押出機の先端に設置されたTダイから二軸延伸膜が $50\mu\text{m}$ 程度になるように 190°C で押し出し、 50°C 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。得られたゲル状シートについて、バッチ延伸機を用いて 114°C で 5×5 倍になるように二軸延伸を行い、延伸膜を得た。得られた膜を $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ のアルミニウム製の固定枠に固定し、 25°C に温調された塩化メチレン (表面張力 27.3mN/m (25°C)、沸点 40.0°C) の第1洗浄槽及び第2洗浄槽において100rpmで揺動させながらそれぞれ30秒間の含浸洗浄を行い、流動パラフィンを抽出除去した (以下、第1洗浄槽及び第2洗浄槽をまとめて「洗浄槽」といい、第1洗浄槽及び第2洗浄槽における処理のことを「洗浄処理」という)。その後、 25°C に温調されたメチルパーフルオロブチルエーテル ($\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$)、住友スリーエム (株) 製HFE-7100、表面張力 13.6mN/m (25°C)、沸点 61°C 、引火点なし (以下同様) の第3洗浄槽及び第4洗浄槽においてそれぞれ30秒間含浸させ、膜に含まれた塩化メチレンを置換処理した (以下、第3洗浄槽及び第4洗浄槽をまとめて「リンス槽」といい、第3洗浄槽及び第4洗浄槽における置換処理のことを「リンス処理」という)。リンス処理後、 60°C に加熱したロール上で、膜に熱風 (70°C) を当てることにより乾燥した。

【0093】

乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、 126°C で3秒間工程(イ)を行い、TDにのみ10%延伸し、(2) テンターに膜を保持し、 126°C で3秒間工程(ハ)を行い、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、 90°C で3秒間工程(ロ)を行い、MD及びTDに3%収縮させた。

【0094】

実施例 2

25°C に温調されたノルマルペンタン (表面張力 15.5mN/m (25°C)、沸点 36.1°C) のリンス槽でリンス処理し、工程(イ)においてMD及びTDに3%延伸した以外は実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0095】

実施例 3

60°C に温調された3-メトキシ-3-メチルブチルエステル (表面張力 28.8mN/m (20°C)、沸点 188°C) の洗浄槽で洗浄処理し、工程(ロ)においてテンターに膜を保持することにより行った以外は実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0096】

実施例 4

50 に温調されたノルマルデカン（表面張力23.4 mN/m(25)、沸点174) / HFE-7100 = 90 / 10 (wt/wt) の洗浄槽で洗浄処理し、乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、126 で3秒間工程(イ)を行い、TDにのみ10%延伸し、(2) ロールに膜を挟み、126 で3秒間工程(ハ)を行い、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、100 で3秒間工程(ロ)を行い、MD及びTDに3%収縮させた以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0097】

実施例 5

乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、95 で3秒間工程(イ)を行い、TDにのみ5%延伸し、(2) テンターに膜を保持し、126 で3秒間工程(イ)を行い、TDにのみ5%延伸し、(3) テンターに膜を保持し、95 で3秒間工程(ロ)を行い、MDに5%・TDに3%収縮させた以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0098】

実施例 6

乾燥後の膜に対し、(1) ロールに膜を挟み、95 で3秒間工程(イ)を行い、MDにのみ5%延伸し、(2) テンターに膜を保持し、123 で3秒間工程(イ)を行い、TDにのみ5%延伸し、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、90 で3秒間工程(ロ)を行い、MD及びTDに5%収縮させた以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0099】

実施例 7

乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、95 で3秒間工程(イ)を行い、TDにのみ5%延伸し、(2) テンターに膜を保持し、126 で3秒間工程(イ)を行い、TDにのみ5%延伸し、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、90 で3秒間工程(ロ)を行い、MDに5%・TDに3%収縮させた以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0100】

実施例 8

乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、123 で3秒間工程(イ)を行い、TDにのみ20%延伸し、(2) ロールに膜を挟み、90 で3秒間工程(ロ)を行い、MD及びTDに5%収縮させ、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、90 で3秒間工程(ハ)を行った以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0101】

実施例 9

洗浄処理を60 に温調された3-メトキシ-3-メチルブチルエステル（表面張力28.8 mN/m(20)、沸点188) の洗浄槽で行い、乾燥後の膜に対し、(1) 圧延することにより、126 で3秒間工程(イ)を行い、MD及びTDに10%延伸し、(2) テンターに膜を保持し、100 で3秒間工程(ロ)を行い、MD及びTDに3%収縮させ、(3) テンターに膜を保持し、90 で3秒間工程(ロ)を行い、MD及びTDに5%収縮させた以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0102】

実施例10

洗浄処理を60 に温調された3-メトキシ-3-メチルブチルエステル（表面張力28.8 mN/m(20)、沸点188) の洗浄槽で行い、乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、123 で3秒間工程(イ)を行い、MD及びTDに10%延伸し、(2) テンターに膜を保持し、95 で3秒間工程(ロ)を行い、MD及びTDに3%収縮させ、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、90 で3秒間工程(ロ)を行い、MD及びTDに5%収縮させた以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0103】

実施例11

洗浄処理を60 に温調された3-メトキシ-3-メチルブチルエステル（表面張力28.8 mN/m

10

20

30

40

50

(20)、沸点188)の洗浄槽で行い、乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、126 で3秒間工程(イ)を行い、TDにのみ20%延伸し、(2) テンターに膜を保持し、126 で3秒間工程(ハ)を行い、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、100 で3秒間工程(ロ)を行い、MD及びTDに4.5%収縮させた以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0104】

実施例12

洗浄処理を50 に温調されたノルマルデカン(表面張力23.4 mN/m(25)、沸点174) / HFE-7100 = 90 / 10 (wt/wt) の洗浄槽で行い、乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、126 で3秒間工程(イ)を行い、TDにのみ20%延伸し、(2) ロールに膜を挟み、126 で3秒間工程(ハ)を行い、(3) テンターに膜を保持し、100 で3秒間工程(ロ)を行い、MD及びTDに4.5%収縮させた以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0105】

実施例13

洗浄処理を50 に温調されたノルマルデカン(表面張力23.4 mN/m(25)、沸点174) / HFE-7100 = 90 / 10 (wt/wt) の洗浄槽で行い、乾燥後の膜に対し、(1) テンターに膜を保持し、126 で3秒間工程(イ)を行い、MD及びTDに4.5%延伸し、(2) テンターに膜を保持し、126 で3秒間工程(ハ)を行い、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、100 で3秒間工程(ロ)を行い、MD及びTDに4.5%収縮させた以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0106】

実施例14

洗浄処理を50 に温調されたノルマルデカン(表面張力23.4 mN/m(25)、沸点174) / HFE-7100 = 90 / 10 (wt/wt) の洗浄槽で行い、乾燥後の膜に対し、(1) ロールに膜を挟み、126 で3秒間工程(イ)を行い、MDにのみ50%延伸し、(2) テンターに膜を保持し、126 で3秒間工程(ハ)を行い、(3) 膜をベルトコンベアーに載せ、105 で3秒間工程(ロ)を行い、MD及びTDに5%収縮させた以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0107】

比較例1

リンス処理を25 に温調された塩化メチレン(表面張力27.3mN/m(25)、沸点40.0)で行い、乾燥後の膜に対し、テンターに膜を保持しながら行う124 ・3秒間の工程(ハ)を3回繰り返した以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0108】

比較例2

洗浄処理を25 に温調されたノルマルペンタン(表面張力15.5mN/m(25)、沸点36.1)で行い、リンス処理を25 に温調された塩化メチレン(表面張力27.3mN/m(25)、沸点40.0)で行い、乾燥後の膜に対し、膜をベルトコンベアーに載せながら行う124 ・3秒間の工程(ハ)を3回繰り返した以外は実施例1と同様にポリエチレン微多孔膜を作製した。

【0109】

実施例1～14、比較例1及び2で得られたポリエチレン微多孔膜の物性を以下の方法で測定した。

・膜厚：接触厚み計により測定した。

・透気度：膜厚 T_1 のポリエチレン微多孔膜に対してJIS P8117に準拠して測定した透気度 P_1 を、式： $P_2 = (P_1 \times 30) / T_1$ により、膜厚を30 μm としたときの透気度 P_2 に換算した。

・空孔率：重量法により測定した。

・突刺強度：先端が球面(曲率半径 $R: 0.5 \text{ mm}$)の直径1mmの針で、膜厚 T_1 のポリエチレン微多孔膜を2mm/秒の速度で突刺したときの最大荷重を測定した。最大荷重の測定値 L_1

10

20

30

40

50

を、式： $L_2 = (L_1 \times 25) / T_1$ により、膜厚を25 μm としたときの最大荷重 L_2 に換算し、突刺強度とした。

- ・引張破断強度：幅10 mm短冊状試験片の引張破断強度をASTM D882に準拠して測定。
- ・引張破断伸度：幅10 mm短冊状試験片の引張破断伸度をASTM D882に準拠して測定。
- ・熱収縮率：微多孔膜を105 で8時間暴露したときのMD及びTDの収縮率をそれぞれ測定した。

【 0 1 1 0 】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
洗浄処理				
洗浄溶媒		MC ⁽⁴⁾	MC	MMB ⁽⁷⁾
表面張力	(mN/m) (25℃)	27.3	27.3	28.8mN/m (20℃)
温度	(℃)	25	25	60
リンス処理				
洗浄溶媒		HFE ⁽⁵⁾	nC5 ⁽⁶⁾	HFE
化学式		C ₄ F ₉ OCH ₃	C ₅ H ₁₂	C ₄ F ₉ OCH ₃
表面張力	(mN/m) (25℃)	13.6	15.5	13.6
温度	(℃)	25	25	25
乾燥処理 ⁽¹⁾		70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥
熱処理				
第1段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(イ)	テンター/工程(イ)	テンター/工程(イ)
	温度 (℃)	126	126	126
	MD (%)	0	3	0
	TD (%)	10	3	10
第2段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(ハ)	テンター/工程(ハ)	テンター/工程(ハ)
	温度 (℃)	126	126	126
	MD (%)	0	0	0
	TD (%)	0	0	0
第3段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	フリー/工程(ロ)	フリー/工程(ロ)	テンター/工程(ロ)
	温度 (℃)	90	90	90
	MD (%)	-3	-3	-3
	TD (%)	-3	-3	-3
微多孔膜の物性				
膜厚	(μm)	27	27	27
透気度 (30 μm 換算)	(sec/100cc)	649	652	681
空孔率	(%)	37	37	36
突刺強度	(mN/25 μm)	5515	5520	5677
引張破断強度	MD (MPa)	130	137	138
	TD (MPa)	109	109	113
引張破断伸度	MD (%)	180	169	174
	TD (%)	291	270	301
熱収縮率	MD (%)	1.5	2.3	1.6
	TD (%)	1.8	2.0	1.8

注：(1) 60℃に加熱したロール上で、膜に熱風 (70℃) を当てた。

(2) 3 秒間処理

(3) 工程(イ)：MD及びTDの両方向を固定し、MD及び／又はTDに延伸しながら熱処理した。

、工程(ロ)：MD及び／又はTDに縮幅しながら熱処理した。

、工程(ハ)：MD及びTDの両方向共に寸法変化が無いように熱処理した。

(4) 塩化メチレン

(5) メチルパーフルオロブチルエーテル

(6) ノルマルペンタン

(7) 3-メトキシ-3-メチルブチルエステル

(8) ノルマルデカン

		実施例 4	実施例 5
洗浄処理			
洗浄溶媒		nC10 ⁽⁸⁾ / HFE (90/10)	MC
表面張力	(mN/m) (25℃)	23.4/13.6	27.3
温度	(℃)	50	25
リンス処理			
洗浄溶媒		HFE	HFE
化学式		C ₄ F ₉ OCH ₃	C ₄ F ₉ OCH ₃
表面張力	(mN/m) (25℃)	13.6	13.6
温度	(℃)	25	25
乾燥処理 ⁽¹⁾		70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥
熱処理			
第1段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(イ)	テンター/工程(イ)
	温度 (℃)	126	95
	MD (%)	0	0
	TD (%)	10	5
第2段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	ロール/工程(ハ)	テンター/工程(イ)
	温度 (℃)	126	126
	MD (%)	0	0
	TD (%)	0	5
第3段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	フリー/工程(ロ)	テンター/工程(ロ)
	温度 (℃)	100	95
	MD (%)	-3	-5
	TD (%)	-3	-3
微多孔膜の物性			
膜厚	(μm)	27	27
透気度 (30 μm換算)	(sec/100cc)	669	697
空孔率	(%)	37	36
突刺強度	(mN/25 μm)	5544	5870
引張破断強度	MD (MPa)	130	135
	TD (MPa)	116	117
引張破断伸度	MD (%)	188	191
	TD (%)	289	308
熱収縮率	MD (%)	1.5	1.9
	TD (%)	1.6	1.4

10

20

30

注：(1)～(8)同上。

		実施例 6	実施例 7	実施例 8
洗浄処理				
洗浄溶媒		MC	MC	MC
表面張力	(mN/m) (25℃)	27.3	27.3	27.3
温度	(℃)	25	25	25
リンス処理				
洗浄溶媒		HFE	HFE	HFE
化学式		C ₄ F ₉ OCH ₃	C ₄ F ₉ OCH ₃	C ₄ F ₉ OCH ₃
表面張力	(mN/m) (25℃)	13.6	13.6	13.6
温度	(℃)	25	25	25
乾燥処理 ⁽¹⁾		70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥
熱処理				
第1段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	ロール/工程(イ)	テンター/工程(イ)	テンター/工程(イ)
	温度(℃)	95	95	123
	MD (%)	5	0	0
	TD (%)	0	5	20
第2段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(イ)	テンター/工程(イ)	ロール/工程(ロ)
	温度(℃)	123	126	90
	MD (%)	0	0	-5
	TD (%)	5	5	-5
第3段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	フリー/工程(ロ)	フリー/工程(ロ)	フリー/工程(ハ)
	温度(℃)	90	90	90
	MD (%)	-5	-5	0
	TD (%)	-5	-3	0
微多孔膜の物性				
膜厚	(μm)	27	27	27
透気度 (30 μm換算)	(sec/100cc)	685	678	711
空孔率	(%)	37	37	36
突刺強度	(mN/25 μm)	5523	5600	5513
引張破断強度	MD (MPa)	122	139	141
	TD (MPa)	140	122	112
引張破断伸度	MD (%)	300	180	201
	TD (%)	189	306	311
熱収縮率	MD (%)	1.7	1.7	1.9
	TD (%)	1.8	1.7	1.8

10

20

30

注：(1)～(8)同上。

		実施例 9	実施例10	
洗浄処理				
洗浄溶媒		MMB	MMB	
表面張力	(mN/m) (25℃)	28.8mN/m (20℃)	28.8mN/m (20℃)	
温度	(℃)	60	60	
リンス処理				
洗浄溶媒		HFE	HFE	
化学式		C ₄ F ₉ OCH ₃	C ₄ F ₉ OCH ₃	
表面張力	(mN/m) (25℃)	13.6	13.6	
温度	(℃)	25	25	
乾燥処理 ⁽¹⁾		70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥	10
熱処理				
第1段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	圧延/工程(イ)	テンター/工程(イ)	
	温度 (℃)	126	123	
	MD (%)	10	10	
	TD (%)	10	10	
第2段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(ロ)	テンター/工程(ロ)	
	温度 (℃)	100	95	
	MD (%)	-3	-3	
	TD (%)	-3	-3	
第3段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(ロ)	フリー/工程(ロ)	
	温度 (℃)	90	90	
	MD (%)	-5	-5	
	TD (%)	-5	-5	20
微多孔膜の物性				
膜厚	(μm)	27	27	
透気度 (30 μm換算)	(sec/100cc)	679	663	
空孔率	(%)	36	37	
突刺強度	(mN/25 μm)	5713	5548	
引張破断強度	MD (MPa)	130	129	
	TD (MPa)	123	115	
引張破断伸度	MD (%)	185	206	
	TD (%)	290	304	
熱収縮率	MD (%)	1.5	1.3	
	TD (%)	1.5	1.0	

注：(1)～(8)同上。

		実施例11	実施例12	
洗浄処理				
洗浄溶媒		MMB	nC10/HFE (90/10)	10
表面張力	(mN/m) (25℃)	28.8mN/m (20℃)	23.4/13.6	
温度	(℃)	60	50	
リンス処理				10
洗浄溶媒		HFE	HFE	
化学式		C ₄ F ₉ OCH ₃	C ₄ F ₉ OCH ₃	
表面張力	(mN/m) (25℃)	13.6	13.6	20
温度	(℃)	25	25	
乾燥処理 ⁽¹⁾		70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥	
熱処理				20
第1段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(イ)	テンター/工程(イ)	
	温度 (℃)	126	126	
	MD (%)	0	0	
	TD (%)	20	20	
第2段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(ハ)	ローラー/工程(ハ)	
	温度 (℃)	126	126	
	MD (%)	0	0	
	TD (%)	0	0	
第3段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	フリー/工程(ロ)	テンター/工程(ロ)	
	温度 (℃)	100	100	
	MD (%)	-4.5	-4.5	
	TD (%)	-4.5	-4.5	
微多孔膜の物性				
膜厚	(μm)	27	27	
透気度 (30 μm換算)	(sec/100cc)	660	637	
空孔率	(%)	38	39	
突刺強度	(mN/25 μm)	5811	5602	
引張破断強度	MD (MPa)	141	132	
	TD (MPa)	106	97	
引張破断伸度	MD (%)	179	193	
	TD (%)	270	274	
熱収縮率	MD (%)	1.3	1.5	
	TD (%)	1.4	1.5	

注：(1)～(8)同上。

		実施例13	実施例14	
洗浄処理				
洗浄溶媒		nC10/HFE (90/10)	nC10/HFE (90/10)	
表面張力	(mN/m) (25°C)	23.4/13.6	23.4/13.6	
温度	(°C)	50	50	
リンス処理				
洗浄溶媒		HFE	HFE	
化学式		C ₄ F ₉ OCH ₃	C ₄ F ₉ OCH ₃	
表面張力	(mN/m) (25°C)	13.6	13.6	10
温度	(°C)	25	25	
乾燥処理 ⁽¹⁾		70°C熱風乾燥	70°C熱風乾燥	
熱処理				20
第1段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(イ)	ロール/工程(イ)	
	温度 (°C)	126	126	
	MD (%)	4.5	50	
第2段 ⁽²⁾	TD (%)	4.5	0	
	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(ハ)	テンター/工程(ハ)	
	温度 (°C)	126	126	
第3段 ⁽²⁾	MD (%)	0	0	
	TD (%)	0	0	
	方式/工程 ⁽³⁾	フリー/工程(ロ)	フリー/工程(ロ)	
	温度 (°C)	100	105	
	MD (%)	-4.5	-5	
	TD (%)	-4.5	-5	
微多孔膜の物性				30
膜厚	(μm)	27	27	
透気度 (30 μm換算)	(sec/100cc)	681	506	
空孔率	(%)	37	41	
突刺強度	(mN/25 μm)	5874	5722	
引張破断強度	MD (MPa)	140	111	
	TD (MPa)	119	132	
引張破断伸度	MD (%)	170	250	
	TD (%)	244	199	
熱収縮率	MD (%)	2.0	1.4	
	TD (%)	1.8	1.4	

注：(1)～(8)同上。

		比較例 1	比較例 2	
洗浄処理				
洗浄溶媒		MC	nC5	
表面張力	(mN/m) (25℃)	27.3	15.5	
温度	(℃)	25	25	
リンス処理				
洗浄溶媒		MC	MC	
化学式		CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	
表面張力	(mN/m) (25℃)	27.3	27.3	
温度	(℃)	25	25	
乾燥処理 ⁽¹⁾		70℃熱風乾燥	70℃熱風乾燥	10
熱処理				20
第1段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(ハ)	フリー/工程(ハ)	
	温度(℃)	124	124	
	MD(%)	0	0	
	TD(%)	0	0	
第2段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(ハ)	フリー/工程(ハ)	
	温度(℃)	124	124	
	MD(%)	0	0	
	TD(%)	0	0	
第3段 ⁽²⁾	方式/工程 ⁽³⁾	テンター/工程(ハ)	フリー/工程(ハ)	
	温度(℃)	124	124	
	MD(%)	0	0	
	TD(%)	0	0	
微多孔膜の物性				30
膜厚	(μm)	27	27	
透気度(30μm換算)	(sec/100cc)	641	2925	
空孔率	(%)	38	30	
突刺強度	(mN/25μm)	5900	6310	
引張破断強度	MD(MPa)	167	160	
	TD(MPa)	151	138	
引張破断伸度	MD(%)	180	198	
	TD(%)	270	304	
熱収縮率	MD(%)	6.3	0.8	
	TD(%)	5.1	0.7	

注：(1)～(8)同上。

【0111】

表1に示すように、本発明の方法により製造した実施例1～14のポリエチレン微多孔膜は空孔率、透気度及び機械的強度のバランスに優れ、かつ熱収縮率にも優れていることが分かる。一方比較例1及び2の微多孔膜は、25℃において表面張力が24mN/mを超える洗浄溶媒を用いてリンス処理及び乾燥されており、しかも熱処理工程において工程(ハ)しか施されていないため、実施例1～14と比較して、比較例1では熱収縮率が大きく劣っており、比較例2では透気度が大きく劣っている。

【0112】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、溶剤を除去する工程において、少なくとも最終段階の工程で25℃における表面張力が20mN/m以下である洗浄溶媒(A)を用い、かつ最終段階以外の少なくとも一つの工程で洗浄溶媒(A)以外の洗浄溶媒(B)を用いる二段階以上の洗浄を行い、熱処理工程において、MD及びTDの両方を固定し、MD及び/又はTDに延伸しながら熱処理をする工程(イ)を、MD及び/又はTDに収縮させながら熱処理をする工程(ロ)よりも先に行うので、空孔率、透気度及び機械的強度のバランスに優れ、かつ熱収縮率にも優れたポリオレフィン微多孔膜を製造することができる。特に洗浄溶媒(A)としてフッ素系化合物を用いた場合は、オゾン破壊性がないため環境問題上有用である。得られたポリオレフィン微多孔膜は電池用セパレーター、フィルター等に

有用である。

フロントページの続き

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 0 8 1 2 2 1 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 5 6 0 9 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 9/28

B01D 69/06

B01D 71/26