

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5583657号
(P5583657)

(45) 発行日 平成26年9月3日 (2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日 (2014.7.25)

(51) Int.Cl.

F I

CO8J 9/28 (2006.01)

CO8J 9/00 (2006.01)

HO1M 2/16 (2006.01)

CO8J 9/28 CES

CO8J 9/00 A

HO1M 2/16 P

請求項の数 12 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2011-500004 (P2011-500004)	(73) 特許権者	510157580
(86) (22) 出願日	平成21年6月24日 (2009.6.24)		東レバッテリーセパレータフィルム株式会社
(65) 公表番号	特表2011-527710 (P2011-527710A)		栃木県那須塩原市井口1190番13
(43) 公表日	平成23年11月4日 (2011.11.4)	(72) 発明者	山田 一博
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/062021		栃木県那須塩原市一区町277-48
(87) 国際公開番号	W02010/004918	(72) 発明者	中村 悌二
(87) 国際公開日	平成22年1月14日 (2010.1.14)		東京都杉並区本天沼1丁目3-26
審査請求日	平成23年10月6日 (2011.10.6)		
(31) 優先権主張番号	61/080,134	審査官	芦原 ゆりか
(32) 優先日	平成20年7月11日 (2008.7.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	08169338.4		
(32) 優先日	平成20年11月18日 (2008.11.18)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微多孔性膜、微多孔膜の製造方法および使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) $1.1 \times 10^6 \sim 3.0 \times 10^6$ の範囲の Mw および $4.0 \sim 15.0$ の範囲の MWD を有する第1のポリエチレンが、膜の総重量に対して 25.0 重量% ~ 35.0 重量% の範囲の量で存在し、かつ

(b) $3.0 \times 10^5 \sim 7.0 \times 10^5$ の範囲の Mw および $3.5 \sim 5.0$ の範囲の MWD を有し、かつ不飽和末端量が炭素原子 $10,000$ 個当たり 0.1 未満である第2のポリエチレンが、膜の総重量に対して 65.0 重量% ~ 75.0 重量% の範囲の量で存在する微多孔性高分子膜であって、

$1 \mu\text{m}$ 当たり 20.0 g F 以上の標準化突刺強度、 $11.0 \text{ 秒} / 100.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m}$ 以下の標準化透気度を有する微多孔性高分子膜であって、該膜の表面が、 $20.0 \text{ nm} \sim 1.0 \times 10^2 \text{ nm}$ の範囲の平均直径および 400.0 nm より大きい微小フィブリル間の平均距離を有する微小フィブリルを含む、微多孔性高分子膜。

【請求項2】

前記微多孔性高分子膜が $23.0 \mu\text{m}$ 以上の厚さを有する単層膜である、請求項1に記載の微多孔性高分子膜。

【請求項3】

前記膜の厚さが $23.0 \mu\text{m} \sim 30.0 \mu\text{m}$ の範囲であり、前記標準化突刺強度が $1 \mu\text{m}$ 当たり $22.0 \text{ g F} \sim 1 \mu\text{m}$ 当たり 35.0 g F の範囲であり、前記標準化透気度が $7.0 \text{ 秒} / 100.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m} \sim 10.5 \text{ 秒} / 100.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m}$ の範囲であり、

10

20

前記微小フィブリルの平均直径が $40.0\text{ nm} \sim 70.0\text{ nm}$ の範囲であり、前記微小フィブリル間の平均距離が $450.0\text{ nm} \sim 650.0\text{ nm}$ の範囲である、請求項 1 または 2 に記載の微多孔性高分子膜。

【請求項 4】

前記膜が、 105.0 における $3.0\% \sim 10.0\%$ の範囲の TD 熱収縮および $1.5\% \sim 8.0\%$ の範囲の MD 熱収縮、 $45.0\% \sim 50.0\%$ の範囲の空孔率、 $1.0 \times 10^3\text{ Kg/cm}^3$ 以上の MD 引張強度、 $1.2 \times 10^3\text{ Kg/cm}^3$ 以上の TD 引張強度、 50.0% 以上の MD 引張伸度、 50.0% 以上の TD 引張伸度、 140.0 以下のシャットダウン温度、 144.0 以上のメルトダウン温度、ならびに熔融状態における 41.0% 以下の最大 MD 熱収縮および熔融状態における 46.0% 以下の最大 TD 熱収縮を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の微多孔性高分子膜。

10

【請求項 5】

前記膜の標準化透気度 A (秒 / $100.0\text{ cm}_3 / \mu\text{m}$) が、 P ($1\text{ }\mu\text{m}$ 当たりの g F) が前記標準化突刺強度である、関係式 $A(0.1P) + 9$ を満たす、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の微多孔性高分子膜。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の微多孔性膜を含む電池セパレータフィルム。

【請求項 7】

(a) (i) 60.0 重量% ~ 80.0 重量% の流動パラフィンと (ii) 20.0 重量% ~ 40.0 重量% のポリオレフィン混合物とを含む押出物 (重量パーセントは該押出物の重量が基準) であって、該ポリオレフィン混合物が、 $M_w = 1.0 \times 10^6$ である 25.0 重量% ~ 35.0 重量% の第 1 のポリエチレン、および $M_w < 1.0 \times 10^6$ であり不飽和末端量が炭素原子 $10,000$ 個当たり 0.2 未満である 65.0 重量% ~ 75.0 重量% の第 2 のポリエチレン (重量パーセントは該ポリオレフィン混合物の重量が基準) を含む押出物を少なくとも 1 つの平面方向への延伸し、

20

(b) 第 1 の乾燥長さおよび第 1 の乾燥幅を有する乾燥押出物を製造するために、延伸押出物から希釈剤の少なくとも一部を除去し、

(c) 前記第 1 の乾燥幅から、 1.3 以上の範囲の倍率で前記第 1 の幅よりも大きい第 2 の乾燥幅へ、前記乾燥押出物を $126.0 \sim 131.0$ の範囲の温度にさらしながら延伸し、前記第 1 の乾燥長さが延伸の間一定である延伸工程を含む微多孔性高分子膜の製造方法。

30

【請求項 8】

前記第 1 のポリエチレンが $1.1 \times 10^6 \sim 5.0 \times 10^6$ の範囲の M_w および $4.0 \sim 15.0$ の範囲の MWD を有し、かつ前記第 2 のポリエチレンが $2.0 \times 10^5 \sim 9.0 \times 10^5$ の範囲の M_w および $3.5 \sim 5.0$ の MWD を有する、請求項 7 に記載の微多孔性高分子膜の製造方法。

【請求項 9】

前記工程 (a) の押出物を $15.0 \sim 25.0$ の範囲の温度にさらすことにより延伸前に冷却し、該冷却押出物を $114.0 \sim 116.0$ の範囲の温度にさらしながら、MD 倍率が 5.0 と等しくなるまで、および TD 倍率が 5.0 と等しくなるまで、該冷却押出物を MD および TD に同時に延伸し、該延伸押出物を、工程 (c) の開始前に、長さおよび幅は一定のまま $120.0 \sim 125.0$ の範囲の温度に 1.0 秒 ~ 100.0 秒の範囲の時間さらす、請求項 7 または 8 に記載の微多孔性膜の製造方法。

40

【請求項 10】

請求項 6 に記載のセパレータフィルム、アノード、カソード、及び電解質を含む電池であって、該セパレータフィルムが該アノードと該カソードの間に位置する電池。

【請求項 11】

前記電池が円筒型電池である、請求項 10 に記載の電池。

【請求項 12】

前記電池が、電動工具、電気自動車またはハイブリッド電気自動車のための電力源であ

50

る、請求項 10 または 11 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池セパレータフィルムとしての使用に好適な微多孔性高分子膜に関する。本発明は、かかる膜の作製方法、電池セパレータとしてかかる膜を含む電池、かかる電池の製造方法、およびかかる電池の使用方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

10

微多孔性膜は、例えば、リチウム一次電池および二次電池、リチウムポリマー電池、ニッケル - 水素電池、ニッケル - カドミウム電池、ニッケル - 亜鉛電池、銀 - 亜鉛二次電池等における電池セパレータとして用いることができる。微多孔性膜を電池セパレータ、特にリチウムイオン電池セパレータに用いる場合、膜の特徴が電池の特性、生産性および性能に大きく影響する。内部抵抗がより低い電池になるため透過度（通常は透気度として測定される）は比較的高いことが望ましいが、この特性を改善すると膜の突刺強度の低下につながる恐れがある。したがって、特に $20.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上の比較的厚い膜において、また特に $23.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、例えば $23.0\text{ }\mu\text{m} \sim 26.0\text{ }\mu\text{m}$ において、微多孔性膜が透気度と突刺強度の適切なバランスを有することが望ましい。

【0003】

20

微多孔性膜の作製方法の 1 つである「湿式法」と呼ばれる方法には、ポリオレフィンと流動パラフィン溶媒の混合物を押し出すこと、押出物を延伸すること、次いで溶媒を除去すること、が含まれる。いくつかの公知文献には、処理工程を追加または一部変更することにより膜特性を改善する方法が開示されている。例えば、特開 2001 - 192487 号および同 2001 - 172420 号には、突刺強度は比較的強いが透気度が低い比較的厚めの微多孔性膜（ $27\text{ }\mu\text{m}$ ）の例が開示されている。この膜は、乾燥延伸に続く熱処理を含む湿式法で作製される。かかる膜は、突刺強度の向上を示す一方で、望ましくないほどに高い（低い）ガーレー透気度の値を有する可能性がある。

【0004】

その他の文献には、溶媒を換えて用いることによって特性が向上した膜の作製方法が開示されている。例えば、米国特許出願公開第 2006 / 0103055 号には、ポリオレフィンの結晶化温度以上の温度で熱誘起型液 - 液相分離を起こすポリオレフィン - 溶媒混合物から作製される、透気度および突刺強度等の特徴が向上した微多孔性膜が開示されている。かかる溶媒は高価で、かつ取り扱いが難しい場合がある。

30

【0005】

さらなる文献には、代わりのポリオレフィンを用いることによって特性が向上した膜の作製方法が開示されている。例えば、特開 2002 - 128942 号、同 2002 - 128943 号、および同 2002 - 284918 号には、特定の分子量範囲のポリオレフィンおよび / または特定の触媒を用いて製造したポリオレフィンを用いるプロセスが開示されている。一般的には、これらの文献に開示されている方法は、透気度を高めることより

40

も膜の突刺強度を強めることにおいて、より一層奏功する。

【0006】

改善されてきてはいるが、膜の突刺強度および透気度が向上し、かつこれらの特性のバランスがさらに良い電池セパレータフィルムとしての使用に好適な微多孔性膜に対するニーズが依然として存在する。

【特許文献 1】特開 2001 - 192487 号

【特許文献 2】特開 2001 - 172420 号

【特許文献 3】米国特許出願公開第 2006 / 0103055 号

【特許文献 4】特開 2002 - 128942 号

【特許文献 5】特開 2002 - 128943 号

50

【特許文献6】特開2002-284918号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、その一つの実施形態において、

(a) (i) 60.0重量%~80.0重量%の流動パラフィンと(ii) 20.0重量%~40.0重量%のポリオレフィン混合物とを含む押出物(重量パーセントは押出物の重量が基準)であって、ポリオレフィン混合物が、 $M_w = 1.0 \times 10^6$ である25.0重量%~35.0重量%の第1のポリエチレン、および $M_w < 1.0 \times 10^6$ であり不飽和末端量が炭素原子10,000個当たり0.2未満である第2のポリエチレン65.0重量%~75.0重量%(重量パーセントはポリオレフィン混合物の重量が基準)を含む押出物を延伸し、

(b) 第1の乾燥長さおよび第1の乾燥幅を有する乾燥押出物を製造するため、延伸押出物からの流動パラフィンの少なくとも一部を除去し

(c) 乾燥押出物を約126.0~131.0の範囲の温度にさらしながら微多孔性膜を作製する工程であって、第1の乾燥幅から、約1.3~約1.4の範囲の倍率で第1の乾燥幅よりも大きい第2の乾燥幅への乾燥押出物の延伸であって、第1の乾燥長さが延伸の間一定である延伸を行うこと、

を含む微多孔性膜の作製方法に関する。

また、他の実施形態においては、微多孔膜は、 $1 \mu m$ 当たり20.0 g F以上の標準化突刺強度(196.0 mN/ μm)、および $100.0 cm^3 / \mu m$ 当たり11.0秒以下の標準化透気度を有する。

【0008】

別の実施形態においては、本発明は、前述のプロセスで作製される微多孔性膜に関する。

【0009】

別の実施形態においては、本発明は、 $1 \mu m$ 当たり20.0 g F以上の標準化突刺強度、 $11.0 \text{ 秒} / 100.0 cm^3 / \mu m$ 以下の標準化透気度を有し、 $20.0 nm \sim 1.0 \times 10^2 nm$ の範囲の平均直径および $4.0 \times 10^2 nm$ より大きい微小フィブリルの平均距離を有する微小フィブリルによって膜の表面が形成されてなる、単層微多孔性高分子膜に関する。

【0010】

別の実施形態においては、本発明は、ポリオレフィンおよびパラフィン系希釈剤を含む押出物から得られるものであって、 $1 \mu m$ 当たり20.0 g F以上の標準化突刺強度および $11.0 \text{ 秒} / 100.0 cm^3 / \mu m$ 以下の標準化透気度を有する微多孔性膜に関する。

【0011】

さらに別の実施形態においては、本発明は、アノード、カソード、電解質、およびアノードとカソードの間に位置する前述の実施形態のうちのいずれかの微多孔性膜を含む少なくとも1個の電池セパレータを含む電池に関する。電池は、例えば、リチウムイオン一次電池または二次電池であってもよい。電池は

【0012】

電荷のソースまたはシンクとして、例えば、電動ノコギリまたはドリル等の電動工具用の電力源として用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、選択された微多孔性膜に関しての標準化突刺強度と標準化透気度との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

10

20

30

40

50

一つの実施形態においては、本発明は、強度および透気度が向上し、これらの特性のバランスが向上した特に単層膜の微多孔性膜に関する。別の実施形態においては、本発明は、かかる膜の作製方法に関する。この作製方法においては、最初の方法工程に、ポリエチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂を例とする高分子樹脂とパラフィン系希釈剤とを合わせること、次いで高分子および希釈剤を押し出して押出物を製造すること、が含まれる。この最初の工程における作業条件は、例えば、PCT公開WO2007/132942および同WO2008/016174に記載の条件と同じであってもよく、これらの記載の全体が参照され本明細書に組み込まれる。

[I] 微多孔性膜の組成および構造

【0015】

また、一つの実施形態においては、微多孔性膜は、 1.0×10^6 以上の重量平均分子量を有する第1のポリエチレン（「第1ポリエチレン」と呼ぶ）、および 1.0×10^6 未満の重量平均分子量を有し、炭素原子10,000個当たり0.2未満の不飽和末端量を有する第2のポリエチレンを含む押出物から作製される。

【0016】

また、一つの実施形態においては、微多孔性膜は単層膜であり、例えば、追加の高分子層といった追加の層を積層したり共押出したりはしていない。しかしながら、単層膜を含む高分子（1つまたは複数）が厚さ方向に濃度勾配を示すことは本発明の範囲内である。これは、例えば、膜が2つ以上のポリエチレンから作製され、膜の表面近くを構成するポリエチレンのうちの1つの濃度が上昇している場合に起こる可能性がある。

【0017】

別の実施形態においては、本発明は多層膜であり、多層膜のうちの少なくとも1つの層は、 $1 \mu\text{m}$ 当たり20.0 g F以上の標準化突刺強度、 $10.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m}$ 当たり11.0秒未満の標準化ガーレー透気度を有し、20.0 ~ 100.0 nmの範囲の平均直径および400.0 nmより大きい微小フィブリル間の平均距離を有する微小フィブリルを膜の表面に含んでいる。かかる層状膜は、国際公開第2008/016174号に記載の、積層法および共押出し法等の従来する方法で作製することができる。

【0018】

押出物から作製される膜は、実質的にポリエチレン、またはポリエチレンのみからなっているとしてもよく、ここで用語「ポリエチレン」は、繰返し単位の少なくとも90.0%（個数基準）がエチレン単位であるホモポリマーまたはコポリマーを意味する。

【0019】

押出物および微多孔性膜を作製するために用いる、第1および第2ポリエチレンならびにパラフィン系希釈剤についてさらに詳細に説明する。

[II] 微多孔性膜の作製に用いる材料

【0020】

第1ポリエチレンは、例えば、 1.0×10^6 以上、例えば、 $1.0 \times 10^6 \sim 5.0 \times 10^6$ の範囲の重量平均分子量（「Mw」）を有し、かつ約2.0 ~ 約 1.0×10^2 の範囲の分子量分布（「MWD」、数平均分子量で割った重量平均分子量と定義する）を有するポリエチレンであってもよい。本発明に用いる第1ポリエチレン樹脂の非限定的な例としては、例えば約 2.0×10^6 等の、約 $1.1 \times 10^6 \sim$ 約 3.0×10^6 のMw、および例えば約4.0 ~ 15.0等の、約2.0 ~ 約50.0のMWDを有する超高分子量ポリエチレン（「UHMWPE」）がある。第1ポリエチレンは、エチレンホモポリマー、または1つもしくは複数の α -オレフィンモノマーを10.0%以下で含有するエチレン/ α -オレフィンコポリマーであってもよい。 α -オレフィンモノマーは、エチレンではなく、例えば、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メタクリル酸メチルもしくはスチレン、またはそれらの組合せであってもよい。かかるコポリマーはシングルサイト触媒を用いて生成することができるが、これは必須ではない。

【0021】

10

20

30

40

50

第2ポリエチレンは、 1.0×10^6 未満、例えば約 $2.0 \times 10^5 \sim$ 約 9.0×10^5 の範囲の M_w 、約 $2.0 \sim$ 約 1.0×10^2 の範囲の MWD 、および炭素原子10,000個当たり0.2未満の不飽和末端量を有する。本発明に用いる第2ポリエチレンの非限定的な例としては、例えば約 5.0×10^5 等の、約 $3.0 \times 10^5 \sim$ 約 7.0×10^5 の範囲の M_w 、および例えば約 $3.0 \sim 10.0$ 、または $3.5 \sim 5.0$ 等の、約 $2.0 \sim$ 約 50.0 の範囲の MWD を有する高密度ポリエチレン(「HDPE」)がある。第2ポリエチレンは、エチレンホモポリマー、または1つもしくは複数の α -オレフィンモノマーを10.0モル%以下で含有するエチレン/ α -オレフィンコポリマーであってもよい。 α -オレフィンモノマーは、エチレンではなく、例えば、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、酢酸ビニル、メタクリル酸メチルもしくはスチレン、またはそれらの組合せであってもよい。この高分子は、例えば、チーグラー・ナッタ触媒またはシングルサイト重合触媒を用いたプロセスで生成することができるが、これは必須ではない。末端不飽和の量は、例えばPCT公開WO97/23554に記載の手順に従って測定することができる。

【0022】

希釈剤はパラフィン系材料であり、例えば、ノナン、デカン、デカリン、 p -キシレン、ウンデカン、ドデセン等の脂肪族、脂環式または芳香族炭化水素のうちの1つまたは複数；流動パラフィン；および前述の炭化水素と同程度の沸点を有する鉱油留出物であってもよい。本発明の一つの実施形態においては、希釈剤は、押出物の製造に用いる高分子のための不揮発性液体溶媒である。希釈剤の粘度は、25の温度で測定した場合、通常約30cSt \sim 約500cSt、または約30.0cSt \sim 約200.0cStの範囲である。粘度の選択は特に重要なことではないが、25における粘度が約30cSt未満である場合は、高分子と希釈剤の混合物が泡立つことがあり、その結果配合が困難になる。一方で、粘度が約500cStを超えた場合は、押出物から溶媒を除去するのがより困難になり得る。膜は、米国特許出願公開第2006/0103055号に開示されている微多孔性膜の作製に用いる希釈剤からは作製されない。それらの微多孔性膜は、ポリオレフィンの結晶化温度以上の温度で熱誘起型液-液相分離を起こすポリオレフィン-溶媒混合物から作製される。本発明で用いる高分子と希釈剤の混合物はかかる相分離を起こさない。

【0023】

本発明の一つの実施形態においては、押出物中の希釈剤の量は、例えば、押出物の重量に対して約60.0重量% \sim 約80.0重量%の範囲であり、残りが押出物の製造に用いる高分子、例えば、第1および第2ポリエチレンを合わせたものであってもよい。他の実施形態においては、押出物は、約65.0重量% \sim 約75.0重量%、または約70.0重量% \sim 75.0重量%の範囲の量の希釈剤を含有する。押出物の製造に用いる高分子は、第2ポリエチレンまたは第1および第2ポリエチレンであってもよい。一実施形態においては、押出物の製造に用いる高分子は、(a)約25.0重量% \sim 約35.0重量%、例えば約29.0重量% \sim 約31.0重量%の第1ポリエチレン、および(b)約65.0重量% \sim 約75.0重量%、例えば約69.0重量% \sim 約71.0重量%の第2ポリエチレンを含む(重量パーセントは押出物の製造に用いる高分子の総重量が基準)。ある実施形態においては、押出物はポリエチレンおよび希釈剤のみから製造される。所望により、ポリエチレンをポリエチレンの重量に対して1.0重量%以下の抗酸化剤と合わせる。

【0024】

押出物および微多孔性膜は、コポリマー、無機種(ケイ素および/またはアルミニウム原子を含有する種等)、および/またはPCT公開WO2007/132942および同WO2008/016174に記載の高分子等の耐熱性高分子を含んでいてもよいが、これらは必須ではない。ある実施形態においては、押出物および膜はかかる物質を実質的に含まない。この文脈における実質的に含まないとは、微多孔性膜中のかかる物質の量が、押出物の製造に用いる高分子の総重量に対して1.0重量%未満であることを意味する。

[III] 微多孔性膜の作製方法

【 0 0 2 5 】

本発明のひとつの実施形態においては、微多孔性膜は単層押出物から作製される単層（一層）膜である。所望により、膜は追加の層および／またはコーティングを含む。

【 0 0 2 6 】

ある実施形態においては、微多孔性膜は、以下の工程を含むプロセスによって作製される。（１）高分子と希釈剤を合わせる工程、（２）合わせた高分子と希釈剤とをダイを通して押出して押出物を形成する工程、（３）所望によって、 $15.0 \sim 25.0$ の範囲の温度に押出物をさらして、冷却押出物、例えば、ゲル状シートを形成する工程、（４）約 $110.0 \sim 120.0$ の範囲の温度に押出物をさらしながら、冷却押出物を横および機械方向に $4.0 \sim 6.0$ の範囲の倍率となるまで延伸する工程、（５）希釈剤の少なくとも一部を延伸押出物から除去して第１の乾燥長さおよび第１の乾燥幅を有する乾燥押出物を形成し、所望によっていずれかの揮発性種の少なくとも一部を除去する工程、および（６）乾燥押出物を $126.0 \sim 131.0$ の範囲の温度にさらしながら、乾燥押出物を、第１の乾燥長さは変えずに、第１の乾燥幅から、約 $1.3 \sim 1.4$ の範囲の倍率で第１の乾燥幅より大きい第２の乾燥幅へ横方向に延伸して、膜を作製する工程である。

10

【 0 0 2 7 】

微多孔性膜の作製において一般的に有用である追加の工程を任意に用いてもよい。例えば、任意の熱溶媒処理工程、任意の熱固定工程、任意の電離放射線による架橋工程、および任意の親水性処理工程等、全て PCT 公開 WO 2007 / 132942 および同 WO 2008 / 016174 に記載されているが、これらを所望により行なってもよい。これらの任意の工程の数も順序も決定的な要因ではない。

20

（１）高分子と希釈剤の混合

【 0 0 2 8 】

上記の高分子は、例えば、乾燥混合または溶融ブレンドにより合わせることができ、次にこの混合物を適切な希釈剤（または希釈剤の混合物）と合わせて高分子と希釈剤の混合物を作製することができる。希釈剤が高分子の１つまたは複数に対する溶媒である場合、混合物は高分子溶液と呼ぶことができる。あるいは、高分子（１つまたは複数）と希釈剤は単一の工程で合わせることにもできる。混合物は、１種または複数の抗酸化剤等の添加剤を含有していてもよい。ある実施形態においては、かかる添加剤の量は、高分子溶液の重量に対して 1.0 重量％を超えない。混合条件、押出し条件等の選択は、例えば PCT 公開番号 WO 2008 / 016174 に開示されているものと同じであってもよい。

30

（２）押出し

【 0 0 2 9 】

ある実施形態においては、合わせた高分子と希釈剤とを押出機からダイへと送り込む。

【 0 0 3 0 】

押出物または冷却押出物（後述）は、延伸工程の後で望ましい厚さ（通常は $20.0 \mu\text{m}$ 以上）を有する最終膜が作製されるのに適切な厚さを有しているべきである。例えば、押出物は、約 $1.2 \text{ mm} \sim 1.8 \text{ mm}$ 、または $1.3 \text{ mm} \sim 1.7 \text{ mm}$ の範囲の厚さを有していてもよい。この押出しを実行するための作業条件は、例えば、PCT 公開 WO 2007 / 132942 および同 WO 2008 / 016174 に開示されている条件と同じであってもよい。機械方向（「MD」）は、ダイから押出物が製造される方向、と定義される。横方向（「TD」）は、押出物の MD および厚さ方向の両方に対して垂直な方向、と定義される。押出物はダイから連続的に製造することができるし、または、例えば、（バッチ処理の場合のように）ダイから少量ずつ製造することもできる。TD および MD の定義は、バッチ処理および連続処理のどちらにおいても同じである。

40

（３）冷却押出物の形成

【 0 0 3 1 】

押出物を $15 \sim 25$ の範囲の温度にさらして冷却押出物を形成することができる。冷却速度は特に重要ではない。例えば、押出物は、押出物の温度（冷却した温度）が押出

50

物のゲル化温度とほぼ同じ（またはそれ以下）になるまで、最低でも約30 / 分の冷却速度で冷却してもよい。冷却の作業条件は、例えば、PCT公開番号WO2008/016174および同WO2007/132942に開示されている条件と同じであってもよい。ある実施形態においては、冷却押出物は、1.2mm～1.8mm、または1.3mm～1.7mmの範囲の厚さを有する。

(4) 押出物の延伸

【0032】

次に、押出物または冷却押出物を少なくとも1つの方向（例えば、MDまたはTD等の少なくとも1つの平面方向）に延伸し、延伸押出物を製造する。例えば、押出物を、約110.0～120.0、例えば114.0～116.0の範囲の温度にさらしながら、MDおよびTDに同時に、4.0～6.0の範囲の倍率となるまで延伸することができる。ある実施形態においては、延伸温度は約115.0である。好適な延伸方法は、例えば、PCT公開番号WO2008/016174および同WO2007/13294に記載されている。必須ではないが、MDおよびTDの倍率は同じであってもよい。ある実施形態においては、延伸倍率はMDおよびTDにおいて5.0に等しく、延伸温度は115.0である。

【0033】

ある実施形態において、延伸押出物は、希釈剤除去の前に所望により熱処理にかけられる。熱処理では、延伸押出物は、押出物が延伸の間にさらされる温度以上の温度にさらされる。延伸押出物が、そのより高い温度にさらされている間、延伸押出物の平面寸法（MDの長さおよびTDの幅）は一定に保つことができる。押出物は高分子および希釈剤を含有しているため、その長さおよび幅は、「湿潤」長さおよび「湿潤」幅と呼ばれる。ある実施形態においては、延伸押出物は、1.0秒～1.0×10²秒の範囲の時間、120.0～125.0の範囲の温度にさらされるが、その間は、例えば、テンタークリップを用いて延伸押出物をその外周に沿って保持することにより湿潤長さおよび湿潤幅は一定に保たれる。言い換えれば、熱処理の間、MDまたはTDへの延伸押出物の拡大または収縮（すなわち、寸法変化）はない。

【0034】

この工程、およびサンプル（例えば、押出物、乾燥押出物、膜等）を高温にさらす乾燥延伸および熱固定等のその他の工程において、こうした暴露は、空気を熱し、次いでこの加熱空気をサンプルの近くに運ぶことにより行うことができる。加熱空気の温度は、通常所望の温度と等しい設定値に制御され、次いでプレナム等を通してサンプルに向けて送られる。サンプルを加熱面にさらす方法、オープンでの赤外線加熱等の従来の方法を含むサンプルを高温にさらすその他の方法を、加熱空気とともに、または加熱空気の代わりに用いてもよい。

(5) 希釈剤の除去

【0035】

ある実施形態においては、希釈剤の少なくとも一部を延伸押出物から除去（または置換）し、例えば、乾燥押出物を形成する。例えば、PCT公開番号WO2008/016174および同WO2007/132942に記載のように、置換（または「洗浄」）溶媒を用いて希釈剤を除去（洗浄、または置換）してもよい。用語「乾燥押出物」は、希釈剤の少なくとも一部が除去されている押出物を指す。全ての希釈剤を延伸押出物から除去する必要はないが、希釈剤を除去すると最終膜の空孔率が増加するのでそうすることが望ましいと言える。

【0036】

ある実施形態においては、洗浄溶媒等の残ったいずれかの揮発性種の少なくとも一部を、希釈剤除去後のいずれかの時点において乾燥押出物から除去してもよい。加熱乾燥、風乾（空気を動かすこと）等の従来の方法を含む、洗浄溶媒を除去することができるいずれの方法を用いてもよい。洗浄溶媒等の揮発性種を除去するための作業条件は、例えば、PCT公開番号WO2008/016174および同WO2007/132942に開示さ

10

20

30

40

50

れている条件と同じであってもよい。

(6) 膜の延伸 (乾燥延伸)

【0037】

希釈剤の除去に続き、押出物を延伸して微多孔性膜を作製する。この工程の開始時ににおいて、希釈剤を除去した押出物は、MDの最初の大きさ (第1の乾燥長さ) およびTDの最初の大きさ (第1の乾燥幅) を有する。次に押出物を、第1の乾燥長さは変えずに、第1の乾燥幅から、1.3以上、例えば、約1.3~約1.4 (例えば、1.33~1.37) の範囲の倍率で第1の乾燥幅より大きい第2の乾燥幅へ、TDに延伸する。延伸は、膜を126.0 ~ 131.0、例えば、126.6 ~ 127.9 の範囲の温度にさらしながら行われる。ある実施形態においては、倍率は1.35であり、温度は127.9である。

10

【0038】

本明細書で用いる用語「第1の乾燥幅」は、希釈剤を除去した押出物の、乾燥延伸開始前におけるTDの大きさを指す。用語「第1の乾燥長さ」は、希釈剤を除去した押出物の、乾燥延伸開始前におけるMDの大きさを指す。

【0039】

延伸速度は、TDにおいては好ましくは1.0%/秒以上である。延伸速度は、好ましくは2.0%/秒以上、より好ましくは3.0%/秒以上、例えば、2.0%/秒~10.0%/秒の範囲である。特に重要ではないが、延伸速度の上限は通常約50.0%/秒である。

20

【0040】

乾燥 (および湿潤) 倍率はフィルムの大きさに乗法的に影響する。例えば、TDに4.0の倍率 (「4倍」) まで延伸する、最初の幅 (TD) が2.0cmであるフィルムは、最終幅が8.0cmとなる。

(7) (任意の) 制御された膜幅の収縮

【0041】

所望により、工程(6)で作製した膜に、第2の乾燥幅から第3の乾燥幅への幅方向の制御された収縮処理を施してもよく、ここで第3の乾燥幅は第1の乾燥幅の1.0倍~第1の幅の約1.39倍の倍率の範囲である。好ましい実施形態においては、第3の幅は、第1の幅よりも1.2倍~1.3倍の範囲で大きい。乾燥押出物が工程(6)でさらされた温度よりも高い (温かい) 温度に膜をさらしながら乾燥幅を収縮してもよいが、これは必須ではない。ある実施形態においては、膜は、例えば126.0 ~ 131.0、または126.6 ~ 127.9 の範囲の温度にさらされる。

30

(8) 任意の熱固定

【0042】

工程(6)および/または(7)の膜は、結晶を安定化させ膜中に均一な薄層を形成するために、所望により熱処理 (熱固定) を行なってもよい。熱固定工程は、例えば、テンター法またはロール法等の従来の方法により行なってもよい。熱固定は、膜を1.0~1.0×10²秒の範囲の時間、127.0 ~ 131.0、例えば、126.9 ~ 127.9 の範囲の温度にさらしながら、第1の乾燥長さおよび第2または第3の乾燥幅を一定に維持することにより (例えば、膜の外周をテンタークリップで保持することにより) 行われる。ある実施形態においては、熱固定温度は127.9であり、従来の熱処理「熱固定」条件下にて、すなわち、膜の平面寸法が変化することなく行われる。工程(7)の膜を工程(6)の延伸の間に膜がさらされる温度よりも高い温度にさらすと、通常はTDの熱収縮率が減少した膜が生成すると考えられている。

40

【0043】

所望により、アニーリング処理を熱固定の前、間、または後に行なってもよい。アニーリングは、微多孔性膜には負荷をかけない加熱処理であり、例えば、ベルトコンベアを備えた加熱室またはエアフローティング型 (air-floating-type) 加熱室を用いて行うことができる。アニーリングは、熱固定の後にテンターを緩めた状態で連続的に行うこともで

50

きる。アニーリングの温度は、好ましくは約 126.9 ~ 128.9 の範囲である。アニーリングによって、微多孔性膜に改善された熱収縮率および強度がもたらされると考えられている。

【0044】

熱ローラー処理、熱溶媒処理、架橋処理、親水性処理およびコーティング処理を、例えば、PCT公開番号WO2008/016174に記載されているように、所望により行なってもよい。

[IV] 微多孔性膜の構造、特性および組成

(1) 構造

【0045】

最終膜の厚さは通常 20.0 μm 以上、例えば 23.0 μm 以上である。例えば、膜は、約 23.0 μm ~ 約 30.0 μm 、例えば、約 24.0 μm ~ 約 26.0 μm の範囲の厚さを有していてもよい。ある実施形態においては、膜の厚さは、20.0 μm ~ 21.0 μm 、21.0 μm ~ 22.0 μm 、22.0 μm ~ 23.0 μm 、23.0 μm ~ 24.0 μm 、24.0 μm ~ 25.0 μm 、25.0 μm ~ 26.0 μm 、または 26.0 μm ~ 27.0 μm の範囲である。微多孔性膜の厚さは、例えば、縦方向に 1.0 cm 間隔で 10.0 cm の幅にわたって接触厚さ計により測定することができ、次いで平均値を出して膜厚さを得ることができる。株式会社ミツトヨ製ライトマチック等の厚さ計が好適である。非接触厚さ測定方法、例えば光学的厚さ測定方法もまた好適である。

【0046】

最終の微多孔膜の平坦面は微小フィブリルのネットワークを含んでいる。通常微小フィブリルは、微多孔膜を作製するために用いる高分子（1つまたは複数）を含んでいる。微小フィブリルの平均直径は 20.0 nm ~ 1.0 $\times 10^2$ nm の範囲であり、微小フィブリル（すなわち、隣接する微小フィブリル）間の平均距離は 4.0 $\times 10^2$ nm よりも大きい。ある実施形態においては、微小フィブリルの平均直径は 40.0 nm ~ 70.0 nm の範囲であり、微小フィブリル間の平均距離は 450 nm ~ 650 nm の範囲である。微小フィブリルの直径および微小フィブリル間の平均距離は、原子間力顕微鏡法（「AFM」）、走査型電子顕微鏡法（「SEM」）、または適切な大きさの範囲の高分子微小フィブリルを画像化するのに十分な感度および解像度を有するその他のいずれかの方法を用いて測定することができる。

【0047】

AFMを用いる場合、セイコーインスツルメント株式会社製のモデルSPA500走査型プローブ顕微鏡が好適である。微小フィブリルの平均直径および微小フィブリル間の平均距離は、例えば、画像中に現れる微小フィブリルの大きさおよび間隔の測定値を平均することにより（通常少なくとも5つの測定値を平均する）、AFM画像から直接得ることができる。以下の実施例においては、各サンプル（サンプルの大きさは 5.0 mm \times 5.0 mm）の 4.0 μm \times 4.0 μm の領域を、AFMを用いて直接画像化する。微小フィブリルの平均直径は、5つの微小フィブリルの直径を測定してその測定結果を平均（相加平均）することにより、顕微鏡写真から得られる。微小フィブリル間の平均距離は、顕微鏡写真中の画像化した領域内の5箇所にて、隣接する（最近接）微小フィブリル間の距離を測定してその測定結果を平均（相加平均）することにより、顕微鏡写真から得られる。膜は、導電性両面テープを用いてAFMサンプルステージ上に載置される。AFM走査周波数は、0.10 ~ 0.25 Hz の範囲、例えば、0.16 Hz であり、減衰率（振幅減衰率）は、-0.1 ~ -0.6 の範囲、例えば、-0.140 である。

【0048】

SEMを用いる場合、米国特許出願公開第2006/0103055号に記載の測定及び解析方法が好適である。米国特許出願公開第2006/0103055号の段落102 ~ 117の記載は、本明細書に参照され、組み入れられたものとする。

(2) 特性

【0049】

好ましい実施形態においては、本発明の微多孔性膜はまた、以下の特性のうちの少なくとも1つを有する。

(a) 標準化透気度 $12.0 \text{ 秒} / 100.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m}$

【0050】

透気度は、JIS P 8117に従って測定し、その結果を、 $A = (X) / T_1$ (式中、 X は実厚さ T_1 (μm)を有する膜の透気度の測定値であり、 A は厚さ $1.0 \mu\text{m}$ における標準化透気度である)の式を用いて厚さ $1.0 \mu\text{m}$ における値に標準化する。ある実施形態においては、標準化透気度は、 $11.0 \text{ 秒} / 100.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m}$ 以下、例えば、 $10.5 \text{ 秒} / 100.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m} \sim 7.0 \text{ 秒} / 100.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m}$ の範囲である。別の実施形態においては、標準化透気度は、約 $5.0 \text{ 秒} / 100.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m} \sim 136.0 \text{ 秒} / 100.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m}$ 、 $8.0 \text{ 秒} / 100.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m} \sim 15.0 \text{ 秒} / 100.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m}$ 、または約 $10.0 \text{ 秒} / 100.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m} \sim 11.0 \text{ 秒} / 100.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m}$ の範囲である。別の実施形態においては、膜の標準化透気度は、 $A = (0.1 * P) + 9$ (式中、 P は後で定義する膜の標準化突刺強度 (g F で測定)である)の関係式を満たす。さらに別の実施形態においては、標準化透気度は、 $(0.1 * P) + 6$ $A = (0.1 * P) + 9$ の関係式を満たす。 $A = (0.1 * P) + 6$ 、および $A = (0.1 * P) + 9$ の線を実線で図1に示す。

(b) 空孔率 45.0%

【0051】

膜の空孔率は、膜の実重量と、同等の 100.0% ポリエチレンの非多孔性膜 (同じ長さ、幅および厚さを有するという意味において同等)の重量とを比較することにより、従来法で測定する。次に、以下の式を用いて空孔率を求める: $\text{空孔率} \% = 100.0 \times (w_2 - w_1) / w_2$ (式中、「 w_1 」は微多孔性膜の実重量であり、「 w_2 」は、同じ大きさおよび厚さを有する、同等の 100% ポリエチレンの非多孔性膜の重量である)。ある実施形態においては、膜は約 41.0% ~ 約 60.0% 、例えば約 45.0% ~ 約 50.0% の範囲の空孔率を有する。

(c) 標準化突刺強度 $20.0 \text{ g F} / \mu\text{m}$ (196 m N)

【0052】

突刺強度は、厚さ T_1 を有する微多孔性膜を、 $2 \text{ mm} / \text{秒}$ の速度で、末端が球面 (曲率半径 $R: 0.5 \text{ mm}$)である直径 1.0 mm の針で突き刺した時に (グラム重すなわち「 g F 」で)測定した最大荷重、と定義される。突刺強度は、 $L_2 = (L_1) / T_1$ (式中、 L_1 は突刺強度の測定値であり、 L_2 は標準化突刺強度であり、 T_1 は膜の平均厚さ (μm)である)の式を用いて、膜の厚さ $1.0 \mu\text{m}$ における値に標準化する。

【0053】

ある実施形態においては、標準化突刺強度は、 $22.0 \text{ g F} \sim 35.0 \text{ g F} / \mu\text{m}$ 、または $24.0 \text{ g F} / \mu\text{m} \sim 28.0 \text{ g F} / \mu\text{m}$ の範囲である。

(d) MD引張強度 $1.0 \times 10^3 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ 、およびTD引張強度 $1.2 \times 10^3 \text{ Kg} / \text{cm}^2$

【0054】

引張強度は、ASTM D - 882 Aに従って、MDおよびTDにおいて測定する。ある実施形態においては、膜のMD引張強度は、 $1.0 \times 10^3 \text{ Kg} / \text{cm}^2 \sim 2.0 \times 10^3 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ の範囲であり、TD引張強度は、 $1.2 \times 10^3 \text{ Kg} / \text{cm}^2 \sim 2.3 \times 10^3 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ の範囲である。

(e) 50.0% 以上のMDおよびTD引張伸度

【0055】

引張伸度はASTM D - 882 Aに従って測定する。ある実施形態においては、膜のMDおよびTD引張伸度はそれぞれ 50.0% ~ 350% の範囲である。別の実施形態においては、膜のMD引張伸度は、例えば、 150% ~ 200.0% の範囲であり、TD引張伸度は、例えば、 140% ~ 230% の範囲である。

(f) シャットダウン温度 140.0

【 0 0 5 6 】

微多孔性膜のシャットダウン温度は、以下の通り、熱機械的分析装置（TMA / SS 6000 セイコーインスツル株式会社製）により測定する。3.0 mm × 50.0 mmの長方形のサンプルを、サンプルの長軸が微多孔性膜のTDと並び、かつ短軸がMDと並ぶように、微多孔性膜から切り出す。サンプルを、熱機械的分析装置内に、チャック距離10.0 mmで配置する。すなわち、上部チャックから下部チャックまでの距離が10.0 mmである。下部チャックを固定し、上部チャックのサンプルに19.6 mNの負荷をかける。両チャックおよびサンプルを、加熱することができる管の中に封入する。30.0 で開始し、管の内部の温度を5.0 / 分の速度で上昇させ、19.6 mNの負荷下におけるサンプル長さの変化を0.5 秒間隔で測定し、温度の上昇とともに記録する。温度は200.0 まで上昇させる。「シャットダウン温度」は、膜の作製に用いる高分子の中で融点が最も低い高分子の融点のほぼ近くで観察される変曲点の温度と定義される。ある実施形態においては、シャットダウン温度は、140.0 以下、例えば、130.0 ~ 135.0 等、128.0 ~ 136.0 の範囲である。

(g) メルトダウン温度 144.0

【 0 0 5 7 】

メルトダウン温度は以下の手順で測定する。3.0 mm × 50.0 mmの長方形のサンプルを、サンプルの長軸が微多孔性膜のTDと並び、かつ短軸がMDと並ぶように、微多孔性膜から切り出す。サンプルを、熱機械的分析装置（TMA / SS 6000 セイコーインスツル株式会社製）内に、チャック距離10 mmで配置する。すなわち、上部チャックから下部チャックまでの距離が10 mmである。下部チャックを固定し、上部チャックのサンプルに19.6 mNの負荷をかける。両チャックおよびサンプルを、加熱することができる管の中に封入する。30 で開始し、管の内部の温度を5.0 / 分の速度で上昇させ、19.6 mNの負荷下におけるサンプル長さの変化を0.5 秒間隔で測定し、温度の上昇とともに記録する。温度は200.0 まで上昇させる。サンプルのメルトダウン温度は、サンプルが破壊する温度と定義され、通常は約145.0 ~ 約200.0 の範囲の温度である。

【 0 0 5 8 】

ある実施形態においては、メルトダウン温度は、143.0 ~ 155.0 の範囲、例えば144.0 ~ 150.0 である。

(h) 105.0 におけるTD熱収縮率 10.0 %、および105.0 におけるMD熱収縮率 8.5 %

【 0 0 5 9 】

105.0 における微多孔性膜の直交面方向（例えば、MDまたはTD）の収縮率は、以下のように測定する。

(i) 周囲温度における微多孔性膜の試験片の大きさをMDおよびTDの両方について測定し、(ii) 微多孔性膜の試験片を、105.0 の温度にて8.0 時間、負荷をかけずに平衡化させ、次いで(iii) 膜の大きさをMDおよびTDについて測定する。MDおよびTDのどちらの熱（すなわち「熱による」）収縮率も、測定結果(i)を測定結果(ii)で割り、得られた値を百分率で表すことによって得ることができる。

【 0 0 6 0 】

ある実施形態においては、微多孔性膜の105.0 におけるTDの熱収縮率は3.0 % ~ 10.0 %の範囲、例えば、4.0 % ~ 8.0 %であり、105.0 におけるMD熱収縮率は1.5 % ~ 8.0 %の範囲、例えば、2.0 % ~ 6.0 %である。

(m) 溶融状態における最大TD収縮 46.0 %、および溶融状態における最大MD収縮 41.0 %

【 0 0 6 1 】

溶融状態における最大収縮は、以下の手順で測定する。メルトダウン温度の測定において記載したTMA手順を用いて、135.0 ~ 145.0 の温度範囲で測定したサンプルの長さを記録する。膜が収縮し、膜が収縮するにつれてチャック間の距離が減少する

。溶融状態における最大収縮は、 23.0 で測定したチャック間のサンプルの長さ (L_1 10 mm に等しい) から通常約 $135.0 \sim 145.0$ の範囲で測定された最小長さ (L_2 に等しい) を引き、 L_1 で割ったもの、すなわち、 $[L_1 - L_2] / L_1 \times 100\%$ 、と定義される。TD 最大収縮を測定する場合、用いる $3.0\text{ mm} \times 50.0\text{ mm}$ の長方形のサンプルを、サンプルの長軸が微多孔性膜の TD と並び、かつ短軸が MD と並ぶように、微多孔性膜から切り出す。MD 最大収縮を測定する場合、用いる $3.0\text{ mm} \times 50.0\text{ mm}$ の長方形のサンプルを、サンプルの長軸が微多孔性膜の MD と並び、かつ短軸が TD と並ぶように、微多孔性膜から切り出す。

【0062】

本発明の一つの実施形態においては、溶融状態における膜の最大 TD 収縮は約 140.0 で生じることが観察される (上記の TMA 法)。この温度においては、溶融状態における最大 TD 収縮は $43.0\% \sim 46.0\%$ の範囲であり、溶融状態における最大 MD 収縮は $37.0\% \sim 41.0\%$ の範囲である。

(2) 微多孔性膜組成

【0063】

通常微多孔性膜は、押出物の製造に用いる高分子を、通常は同じ相対量で含む。洗浄溶媒および/またはプロセス溶媒 (希釈剤) も、通常微多孔性膜の重量に対して約 1.0 重量% 以下の量で存在していてもよい。処理中に高分子の分子量が少量減少することがあるが、これは許容可能なものである。高分子がポリオレフィンであり、微多孔膜が湿式プロセスで作製される実施形態においては、処理中に分子量の減少があったとしても、微多孔膜中の高分子の MWD と押出物の製造に用いる高分子の MWD との違いは、わずか約 5.0% 、わずか約 1.0% 、またはわずか約 0.1% にしかない。

【0064】

ある実施形態においては、微多孔性膜は、第 1 および第 2 ポリエチレン、例えば微多孔膜の重量に対して約 25.0 重量% \sim 約 35.0 重量% の第 1 ポリエチレンおよび約 65.0 重量% \sim 約 75.0 重量% の第 2 ポリエチレンを含む。ある実施形態においては、膜は約 30.0 重量% の第 1 ポリエチレンおよび約 70.0 重量% の第 2 ポリエチレンを含有する。

[V] 電池セパレータ

【0065】

ある実施形態においては、上述のいずれの実施形態の微多孔性膜も、エネルギー貯蔵およびリチウムイオン電池等の変換装置における電極の分離に有用である。電池セパレータは微多孔性膜を含んでいてもよく、所望によっては、例えば、微多孔性膜、不織多孔性繊維物等の追加の層をさらに含んでいてもよい。

[VI] 電池

【0066】

本発明の微多孔性膜は、例えば、リチウムイオン一次電池および二次電池における電池セパレータとして有用である。かかる電池は PCT 公開 WO 2008/016174 に記載されている。

【0067】

本電池は、1 つまたは複数の電気または電子部品からの電源のソースまたはシンクとして有用であり、かかる部品としては、抵抗器、コンデンサ、例えば変圧器等の誘導器等の受動素子、電動機および発電機等の電動デバイス、ならびにダイオード、トランジスタおよび集積回路等の電子デバイスが挙げられる。これらの部品を、直列および/または並列電気回路にて電池に接続して電池システムを形成することができる。回路は、直接的または間接的に電池に接続してもよい。例えば、電池から流れてくる電気は、これらの部品の 1 つまたは複数の中で電気が消散または蓄積される前に、電気化学的に (例えば、二次電池または燃料電池により) および/または電気機械的に (例えば、発電機を動かしている電動機により) 変換することができる。電池システムは、電動工具における電動機等の比較的高出力のデバイスに動力を供給するための電力源として用いることができる。

【0068】

本発明の態様を、以下に例証する実施形態に関してより詳細に説明する。これらの実施例は、本発明のより広範な範囲内の他の実施形態を除外することを意味するものではない。

実施例 1

【0069】

(a) 5.6×10^5 の Mw、4.1 の MWD、および炭素原子 10,000 個当たり 0.1 の不飽和末端量を有する 70.0 重量%のポリエチレン樹脂(「第2ポリエチレン」と、(b) 2.0×10^6 の Mw および 5.1 の MWD を有する 30.0 重量%のポリエチレン樹脂(「第1ポリエチレン」とを合わせるにより、ポリオレフィン組成物を調製する。かかる組成のポリエチレン樹脂混合物は、135 の融点、および 100 の結晶分散温度を有する。

【0070】

ポリエチレンの Mw および MWD は、示差屈折計(DRI)を備えた高温サイズ排除クロマトグラフ、すなわち「SEC」(GPC PL 220、ポリマーラボラトリーズ社)を用いて決定する。3本のPLgel Mixed-Bカラム(ポリマーラボラトリーズ社製)を用いる。公称流量は $0.5 \text{ cm}^3/\text{分}$ であり、公称注入量は $300 \mu\text{L}$ である。トランスファライン、カラム、および DRI 検出器が、145 に維持されたオープン内に入っている。測定は、"Macromolecules, Vol. 34, No. 19, pp. 6812-6820 (2001)"に開示されている手順に従って行う。

【0071】

用いる GPC 溶媒は、約 1000 ppm のブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)を含む、ろ過されたアルドリッチ試薬グレードの 1, 2, 4-トリクロロベンゼン(TCB)である。TCB は、SEC に導入する前にオンライン脱気装置で脱気する。高分子溶液を、乾燥高分子をガラス容器に入れ、所望の量の上記 TCB 溶媒を加え、次いで混合物を約 2 時間連続して攪拌しながら 160 で加熱することにより調製する。UHMWPE 溶液の濃度は $0.25 \sim 0.75 \text{ mg/ml}$ である。サンプル溶液は、GPC に注入する前に、モデル SP260 Sample Prep Station (ポリマーラボラトリーズ社製)を用いて $2 \mu\text{m}$ フィルターでオフラインでろ過される。

【0072】

カラムセットの分離効率は、Mp の範囲が約 580 ~ 約 10,000,000 である、検量線を作成するために用いられる 17 個のそれぞれのポリスチレン標準品を用いて作成した検量線で校正する。ポリスチレン標準品はポリマーラボラトリーズ社(アマースト、マサチューセッツ州)より入手する。検量線($\log \text{Mp}$ 対保持容量)は、各 PS 標準品について DRI 信号のピークにおける保持容量を記録し、このデータセットを二次多項式(2nd-order polynomial)に適合させることにより作成される。サンプルはウェーブメトリクス社(Wave Metrics, Inc.)製 IGOR Pro を用いて分析する。

【0073】

28.5 重量%のポリオレフィン組成物を、強混合型、二軸スクリュウ押出機内で 71.5 重量%の流動パラフィンと混合される(40 で 50 cSt)。混合は 210 で行われポリエチレン溶液が生成される。ポリエチレン溶液を、二軸スクリュウ押出機に連結した T-ダイから押し出す。温度が 40.0 に制御された冷却ロールに押出物を接触させることにより押出物を冷却し、厚さ 1.4 mm の冷却押出物を形成する。テンター延伸機を用いて、押出物(ゲル状シート形態)を、MD および TD の両方に 5 倍の倍率となるまで、115.0 にて同時二軸延伸する。次いで延伸押出物を、シートの長さおよび幅を $20 \text{ cm MD} \times 20 \text{ cm TD}$ の大きさで一定に保持しながら、60 秒間、120.0 の温度にさらす。次いで、シートの大きさを一定に保ちながら、シートを 25 に制御された塩化メチレン浴に 3 分間浸漬し(流動パラフィンを除去してポリオレフィン溶液中に存在する流動パラフィンの重量を 1.0 重量%以下の量にするため)、室温の気流で乾燥させる。乾燥延伸開始時には、乾燥押出物の TD の最初の大きさは $1.0 \times 10^2 \text{ mm}$ (

第1の乾燥幅)であり、MDの最初の大きさは 1.0×10^2 mm(第1の乾燥長さ)である。第1の乾燥長さを一定に維持しながら、乾燥押出物を、TDに1.35倍の倍率となるまで、128.0の温度にてバッチ延伸機で延伸する。次いで膜を128.0にて10分間熱固定する。膜の特性を表1に示す。図1は、膜の標準化透気度および標準化突刺強度をグラフで示している。図1は、式、 $A = (0.1 * P) + 6$ 、および $A = (0.1 * P) + 9$ を満たす基準線も示している。AFMを用いて膜の表面形態を分析する。膜の表面においては、微小フィブリルの平均直径は50 nmであり、微小フィブリル間の平均距離は510 nmである。

実施例 2

【0074】

(a) 70.0重量%の実施例1の第2ポリエチレン樹脂、および30.0重量%の実施例1の第1ポリエチレン樹脂を含むポリオレフィン組成物を、乾燥混合により調製する。このパーセンテージはポリオレフィン組成物の重量を基準としている。ポリオレフィン組成物中のポリエチレン樹脂の融点および結晶分散温度は実施例1と同じである。

【0075】

ポリオレフィン組成物と流動パラフィンを合わせた重量を基準として、得られたポリオレフィン組成物30.0重量%を、流動パラフィン70重量%と一緒に、強混合型二軸スクリュウ押出機に充填する(40で50 c s t)。210にて溶融ブレンドを行い、ポリエチレン溶液を調製する。このポリエチレン溶液を、二軸スクリュウ押出機に付設されたT-ダイから押し出す。40.0に制御された冷却ロールに通しながら押出物を冷却し、冷却押出物、すなわち厚さ1.4 mmのゲル状シートを形成する。

【0076】

テンター延伸機を用いて、冷却押出物をMDおよびTDの両方に5倍の倍率となるまで115.0にて同時二軸延伸し、次いでテンタークリップでシートの外周を一定の長さおよび幅に保持しながら121.5の温度に12秒間さらす。次に、流動パラフィンを除去してポリオレフィン溶液中に存在する流動パラフィンの重量を1.0重量%以下の量にするため、延伸押出物を25に制御された塩化メチレン浴に浸漬し、次いで室温の気流で乾燥させる。乾燥押出物を127.9の温度にさらしながらTDに1.35倍の倍率となるまでテンター延伸機で延伸(乾燥延伸)するが、この間も乾燥長さは一定に保持する。延伸に続き、乾燥させた膜を127.9の温度に26秒間さらしながらテンター型機で熱固定し微多孔性膜を作製するが、この間も乾燥長さおよび乾燥幅は一定に保持する。膜の特性を表1に示し、標準化透気度と標準化突刺強度の関係を図1に示す。AFMを用いて膜の表面形態を測定する。膜の表面においては、微小フィブリルの平均直径は53 nmであり、微小フィブリル間の平均距離は540 nmである。

実施例 3

【0077】

冷却押出物の厚さが1.2 mmであり、乾燥延伸を127.7の温度にさらした膜で行うことを除き、実施例2を繰り返す。膜の特性を図1および表1に示す。膜の表面における微小フィブリルの平均直径は48 nmであり、微小フィブリル間の平均距離は480 nmである。

比較例 1

【0078】

ポリオレフィン組成物中の第1および第2ポリエチレンの量がそれぞれ18.0重量%および82.0重量%であり、ポリオレフィン溶液中のポリオレフィン組成物の量が25.0重量%であり、冷却押出物の厚さが1.5 mmであり、二軸延伸の間に押出物を118.0の温度にさらし、流動パラフィンの除去の前に二軸延伸押出物を95.0の温度にさらし、乾燥延伸におけるTDの倍率が1.40であり、膜を126.8の温度にさらしながら乾燥延伸および熱固定を行うことを除き、実施例2を繰り返す。

比較例 2

【0079】

ポリオレフィン組成物中の第1および第2ポリエチレンの量がそれぞれ2.0重量%および98.0重量%であり、ポリオレフィン溶液中のポリオレフィン組成物の量が40.0重量%であり、冷却押出物の厚さが1.0mmであり、二軸延伸の間に押出物を119.3の温度にさらし、流動パラフィンの除去の前に二軸延伸押出物を95.0の温度にさらし、乾燥延伸におけるTDの倍率が1.40であり、膜を130.0の温度にさらしながら乾燥延伸および熱固定を行うことを除き、実施例2を繰り返す。

比較例3

【0080】

ポリオレフィン溶液中のポリオレフィン組成物の量が28.5重量%であり、冷却押出物の厚さが1.2mmであり、二軸延伸の間に押出物を114.0の温度にさらし、流動パラフィンの除去の前に二軸延伸押出物を122.0の温度にさらし、乾燥延伸におけるTDの倍率が1.20であり、膜を128.0の温度にさらしながら乾燥延伸および熱固定を行うことを除き、実施例2を繰り返す。

10

比較例4

【0081】

第2ポリエチレンが、750,000のMw、11.8のMWD、および炭素原子10,000個当たり0.6の不飽和末端量を有し、ポリオレフィン組成物中の第1および第2ポリエチレンの量がそれぞれ18.0重量%および82.0重量%であり、ポリオレフィン溶液中のポリオレフィン組成物の量が30.0重量%であり、冷却押出物の厚さが0.8mmであり、二軸延伸の間に押出物を113.8の温度にさらし、流動パラフィンの除去の前に二軸延伸押出物を95.0の温度にさらし、乾燥延伸は用いず、膜を124.3の温度にさらしながら熱固定を行うことを除き、実施例2を繰り返す。

20

比較例5

【0082】

第2ポリエチレンが、750,000のMw、11.8のMWD、および炭素原子10,000個当たり0.6の不飽和末端量を有し、ポリオレフィン組成物中の第1および第2ポリエチレンの量がそれぞれ18.0重量%および82.0重量%であり、ポリオレフィン溶液中のポリオレフィン組成物の量が30.0重量%であり、冷却押出物の厚さが1.0mmであり、二軸延伸の間に押出物を114.4の温度にさらし、流動パラフィンの除去の前に二軸延伸押出物を95.0の温度にさらし、乾燥延伸は用いず、膜を124.7の温度にさらしながら熱固定を行うことを除き、実施例2を繰り返す。

30

比較例6

【0083】

第2ポリエチレンが、750,000のMw、11.8のMWD、および炭素原子10,000個当たり0.6の不飽和末端量を有し、ポリオレフィン組成物中の第1および第2ポリエチレンの量がそれぞれ18.0重量%および82.0重量%であり、ポリオレフィン溶液中のポリオレフィン組成物の量が30.0重量%であり、冷却押出物の厚さが1.2mmであり、二軸延伸の間に押出物を114.2の温度にさらし、流動パラフィンの除去の前に二軸延伸押出物を95.0の温度にさらし、乾燥延伸は用いず、膜を124.3の温度にさらしながら熱固定を行うことを除き、実施例2を繰り返す。

40

比較例7

【0084】

ポリオレフィン溶液中のポリオレフィン組成物の量が25.0重量%であり、冷却押出物の厚さが1.1mmであり、二軸延伸の間に押出物を115.7の温度にさらし、流動パラフィンの除去の前に二軸延伸押出物を95.0の温度にさらし、乾燥延伸は行わず、膜を126.3の温度にさらしながら熱固定を行うことを除き、実施例2を繰り返す。熱固定に続いて、膜に、倍率0.95となるまで制御された幅方向の収縮処理を施す。

比較例8

【0085】

50

ポリオレフィン溶液中のポリオレフィン組成物の量が28.5重量%であり、冷却押出物の厚さが0.7mmであり、二軸延伸の間に押出物を116.5の温度にさらし、流動パラフィンの除去の前に二軸延伸押出物を95.0の温度にさらし、乾燥延伸は行わず、膜を126.5の温度にさらしながら熱固定を行うことを除き、実施例2を繰り返す。熱固定に続いて、膜に、倍率0.97となるまで制御された幅方向の収縮処理を施す。

特性

【0086】

実施例および比較例で得られた微多孔性膜の特性を上記の方法で測定する。結果を表1に示す。

【表 1】

表 1

特性	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
厚み μm	25	25	25	20	19	20	16	20	25	20	12
標準化透気度 ($\text{sec./100cm}^3/\mu\text{m}$)	10.4	10.0	10.0	5.0	12.6	12.0	27.5	27.0	26.0	19.5	19.2
空孔率 %	47	47	50	52	39	45	35	36	37	40	39
標準化突刺強度 ($\text{gF}/\mu\text{m}$)	24.4	25.6	24.8	15.0	24.7	26.5	23.8	24.0	23.6	24.0	24.2
引張強度 MD/TD (kgF/cm^2)	1300	1300	1400	700	1150	1500	1500	1500	1450	1550	1500
	1450	1550	1400	800	1650	1450	1200	1250	1250	1200	1100
引張伸度 MD/TD (%)	190	170	160	140	210	160	160	170	170	160	140
	210	170	190	140	130	210	260	280	280	270	220
熱収縮 105°C MD/TD (%)	5.0	5.0	7.0	4.5	2.5	4.5	6.0	5.5	6.5	6.0	7.5
	7.0	6.5	8.0	5.0	2.5	6.0	4.0	4.5	4.5	3.5	3.5

実施例 1、2 および 3 から、望ましい標準化透気度および標準化突刺強度を有する微多孔性膜は、ポリオレフィンおよび流動パラフィン希釈剤から作製できることがわかる。表 1 から、本発明の膜は、 $1 \mu\text{m}$ 当たり 20.0 g F 以上の標準化突刺強度および $11.0 \text{ 秒} / 100.0 \text{ cm}^3 / \mu\text{m}$ 以下の標準化透気度の両方を有していることがわかる。比較例の膜と比べると、この改善は、空孔率や熱収縮等の他の重要な膜特性を有意に低下させることなく達成される。特に、図 1 から、本発明の膜（図中、実施例 1 から実施例 3 と表示）、具体的には約 $23.0 \mu\text{m}$ よりも厚い単層膜は、比較例の膜（比較例 1 から比較例 8 と表示）と比べると、より強い標準化突刺強度と標準化透気度とのより良いバランスを達成することがわかる。比較例の膜は、図 1 に示されるように、望ましい標準化透気度または望ましい標準化突刺強度のいずれか一方は示しているが、両方ともは示していない。

10

【0088】

本明細書中に引用した全ての特許、試験手順、および先行技術文献を含むその他の文献は、かかる開示が本発明に矛盾しない範囲で、またかかる組込みが許容される全ての権限について、参照により完全に組み込まれる。

【0089】

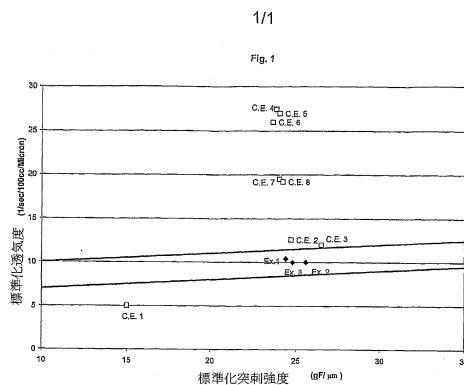
本明細書中に開示した例示的形態は特定のものについて記載しているが、種々の他の変形態様が、当業者にとっては明らかであり、かつ当業者によって本開示の精神および範囲から逸脱することなく容易に行われ得ることが理解されるであろう。したがって、本明細書に添付された請求項の範囲は本明細書中に示した実施例および説明に限定されるものではなく、請求項は、本開示が属する分野の当業者によってその等価物として扱われる全ての特徴を含む、本明細書に備わる全ての新規な特徴を包含するものとして解釈されることが意図されている。

20

【0090】

数値の下限および数値の上限が本明細書中に列举される場合、あらゆる下限からあらゆる上限までの範囲が想定されている。

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第99/048959(WO,A1)
国際公開第2006/106783(WO,A1)
特開2004-016930(JP,A)
特開2008-055901(JP,A)
国際公開第2000/020493(WO,A1)
国際公開第2007/052663(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C08J 9/00-42
H01M 2/14-18