(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3641321号
(P3641321)
(45)発行日　平成17年4月20日(2005.4.20)　(24)登録日　平成17年1月28日(2005.1.28)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08J 9/00　C08J 9/00 CESA
// C08L 23:00　C08L 23:00

請求項の数 2　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平8-137453
(22)出願日　平成8年5月8日(1996.5.8)
(65)公開番号　特開平9-302120
(43)公開日　平成9年11月25日(1997.11.25)
審査請求日　平成14年7月12日(2002.7.12)

(73)特許権者　000221627
東燃化学株式会社
東京都港区海岸一丁目１６番１号
(74)代理人　100087918
弁理士　久保田　耕平
(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
(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

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】
重量平均分子量が７×１０^{5}以上の超高分子量ポリオレフィン又は該重量平均分子量が７×１０^{5}以上の超高分子量ポリオレフィン成分を１重量％以上含有するポリオレフィン組成物１０～８０重量％と、溶媒９０～２０重量％からなる溶液を調製し、前記溶液をダイギャップが０．５～２．５mmのダイから、ダイ温度が１２０～２５０℃でシート状に押し出し、冷却しながら引取り比１１０～１０００％で引取ることにより剪断結晶化させ、ゲル状成形物を形成し、該ゲル状成形物を一軸方向に５～５０倍に加熱延伸し、しかる後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】
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、前記溶液をダイギャップが１．５～２．５mmのダイから、ダイ温度が１６０～２３０℃でシート状に押し出し、冷却しながら引取り比１１０～１０００％で引取ることにより剪断結晶化させ、ゲル状成形物を形成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。
【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又は該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、特に高強度のポリオレフィン微多孔膜を低コスト及び高い生産性で製造する方法に関する。

【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。
【０００３】
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６１－４９５３１２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。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、上記発明においては、ゲル状シートを逐次または同時の二軸延伸法によって微細な孔を多数形成させており、高倍率の二軸延伸によらなければ、高強度で微細で孔径分布のシャープな孔を持つ微多孔膜が得られないためにコスト及び生産性に問題があった。
【０００５】
したがって、本発明は、従来知られている微多孔膜の製造方法のこのような問題点を改良するもので、微細孔を有する高強度のポリオレフィン微多孔膜を低コスト及び高い生産性で製造する方法を提供することである。
【０００６】
【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の溶液を特定の条件下で剪断結晶化を行いながらシート状に押し出して、特定の引取り比で得られたゲル状シートを、特定の範囲で少なくとも一軸方向に延伸することにより、低コストで、生産性が高く高強度の微多孔膜が得られることを見い出し、本発明に想到した。
【０００７】
すなわち、本発明は、重量平均分子量7×10^5以上の超高分子量ポリオレフィン又は該超高分子量ポリオレフィンを１重量％以上含有するポリオレフィン組成物１０～８０重量％と、溶媒９０～２０重量％からなる溶液を調製し、前記溶液をダイギャップが０．５～２．５ｍｍのダイから、ダイ温度が１２０～２５０℃でシート状に押し出し、冷却しながら引取り比１１０～１０００％で引取り、ゲル状成形物を形成し、ゲル状成形物を少なくとも一軸方向に５～５０倍に加熱延伸し、しかる後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である。
【０００８】
【発明の実施の形態】
本発明を以下に詳細に説明する。
【０００９】
本発明において製造するポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量7×10^5以上の超高分子量ポリオレフィン又は該超高分子量ポリオレフィンを１重量％以上含有す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に含有する重量平均分子量7×10^5以上の成分が１重量％未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いが不十分となるので、強度を十分に向上させるのが困難となる。一方、超高分子量成分の含有率の上限は特に限定的ではないが、９０重量％を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化の達成及び延伸が困難となるため好ましくない。なお、上記ポリオレフィンは分子量1×10^3以下の成分を実質的に含有しないのが好ましい。また、上記ポリオレフィンの分子量分布（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を超えると、延伸時に低分子量成分の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。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。

【００１０】

このポリオレフィンは、上記分子量及び分子量分布を有していれば、多段重合によるものであっても、２種以上のポリオレフィンによる組成物であっても、いずれでもよい。

【００１１】

多段重合の場合、例えば、重量平均分子量が7×10^5以上の超高分子量成分を１重量％以上含有し、かつ分子量分布が３００以下となるように、オレフィンを多段重合することにより製造することができる。多段重合法としては、二段重合により、高分子量部分と低分子量部分とを製造する方法を採用するのが好ましい。

【００１２】

また、２種以上のポリオレフィンによる組成物の場合、前記オレフィンの単独重合体又は共重合体で重量平均分子量が7×10^5以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が7×10^5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。

【００１３】

組成物の場合、ポリオレフィン組成物中の超高分子量ポリオレフィンの含有量は、ポリオレフィン組成物全体を１００重量％として、１重量％以上である。超高分子量ポリオレフィンの含有量が１重量％未満では、延伸性の向上に寄与するところが不十分である。一方、上限は特に限定的ではない。

【００１４】

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7×10^5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、延伸時に破断が起こりやすく、目的の微多孔膜がえ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1×10^5以上7×10^5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。

【００１５】

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。

【００１６】

加熱溶解は、ポリエチレン組成物を溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行うか、又は押出機中で均一混合して溶解する方法で行う。溶媒中で攪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。

【００１７】

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に対して、液状の溶媒を押出機の途中から供給する。

【００１８】

ポリオレフィンと溶媒との配合割合は、ポリオレフィンと溶媒の合計を１００重量％として、ポリオレフィンが１０～８０重量％、好ましくは１５～７０重量％であり、溶媒が９０～２０重量％、好ましくは８５～３０重量％である。ポリオレフィンが１０重量％未満では（溶媒が９０重量％を超えると）、シート状に成形する際に、ダイ出口で、スウェルやネックインが大きくシートの成形が困難となる。一方、ポリオレフィンが８０重量％を超えると（溶媒が２０重量％未満では）、均一な溶液の調製が困難となる。

【００１９】

なお、上記溶媒は途中にサイドフィーダー等を有する押出機を用いて、押出機の途中から溶融状態のポリオレフィンに供給する必要がある。超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィンと溶媒とを同時に供給すると、粘度差が大き過ぎるために混合ができず、ポリオレフィンと押出機のスクリューとが共回りを起こし溶液を調製できない。このようにして溶融状態のポリオレフィンに溶媒を添加し、押出機中で混練することにより、均一な濃度のポリオレフィンの高濃度溶液を短時間で調製することができる。

【００２０】

次に、このようにして溶融混練したポリオレフィンの加熱溶液を直接に、あるいはさらに別の押出機を介して、または一旦冷却してペレット化した後、再度押出機を介して、ダイ等から押し出して成形する。

【００２１】

ダイは、通常長方形の口金形状をしたシート用ダイが用いられる。剪断結晶化を行わせるためにダイギャップは０．５～２．５ｍｍであり、好ましくは１．５～２．５ｍｍである。０．５ｍｍ未満ではシェアーがかかりすぎて表面肌荒れを起こす。押し出し成形温度は１５０～２５０℃であり、好ましくは１６０～２３０℃である。２５０℃を超えると劣化が生じるため好ましくなく、１５０℃未満ではポリオレフィン溶液の移送が困難で、吐出が安定しなくなるため好ましくない。この際押し出し速度は、通常２０～３０ｃｍ／分ないし２～３ｍ／分である。

【００２２】

このようにしてダイから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状成形物に形成される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは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、得られるゲル状組成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、結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状組成物となりにくい。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などを用いることができる。

【００２３】

ダイから押し出されたゲル状シートは、１１０～１０００％の高引取り比で引取りながら冷却固化し、剪断結晶化させる。引取り比が１０００％を超えるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくなく、１１０％未満では剪断結晶化が十分には起こらず、微多孔膜が得られない。引取る際には、バンク成形法を用いることも可能である。

【００２４】

次に、このゲル状成形物を少なくとも一軸方向に延伸を行う。延伸はゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法で、５～５０倍、好ましくは１０～２０倍に延伸する。この延伸によって、結晶間の開裂が生じ、孔が形成される。倍率が５０倍を超えると、延伸操作などで制約が生じる。倍率が５倍未満では十分な結晶間の開裂が行われず、満足できる微多孔膜が得られない。

【００２５】
延伸温度はポリエチレンの融点＋１０℃以下、好ましくはポリエチレンの結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。
【００２６】
得られた延伸成形物は、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、溶剤に侵漬し抽出する方法、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。
【００２７】
上述のような洗浄は、延伸成形物中の残存溶媒が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。
【００２８】
さらに、得られた微多孔膜を逐次または同時の二軸延伸機で４～４９倍、好ましくは２５～４９倍に延伸することにより孔径をコントロールすることができる。
【００２９】
以上のようにして製造したポリエチレン微多孔膜は、空孔率が３５～９５％で平均貫通孔径が０．００１～０．５μで、かつ破断強度が５００ｋｇ／ｃｍ^2 以上である。また本発明のポリエチレン微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうるが、一般に０．１～１００μであり、好ましくは２～５０μにすることができる。
【００３０】
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。
【００３１】
【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。
（３）破断強度：ＡＳＴＭ　Ｄ８８２に準拠して測定。
（４）平均孔径：オムニソープ３６０（日機装（株））によって測定。
【００３２】
実施例１
重量平均分子量が２×１０^6 の超高分子量ポリエチレン５．５重量部、重量平均分子量が３．０×１０^5 の高密度ポリエチレン２４．５重量部、酸化防止剤をポリエチレン１００重量部当たり０．３７５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、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。
【００３３】
続いて、この押出機の先端に設置されたＴダイからダイギャップ１．５ｍｍ、温度１８０℃で押し出し、冷却ロールで引取り比５００％で引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５倍に横一軸延伸を行い、延伸膜を得た。得られた延伸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。
【００３４】

実施例２
実施例１において、延伸倍率を横一軸方向に１０倍にした以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。以上のようにして得られた微多孔膜は表１の物性を有していた。
【００３５】
実施例３
実施例２において、引き取り比を１０００％にする以外は実施例２と同様にして微多孔膜を得た。以上のようにして得られた微多孔膜は表１の物性を有していた。
【００３６】
実施例４
実施例３において、ポリエチレンとして重量平均分子量が1×10^{6}の超高分子量ポリエチレン３０重量部を用いる以外は実施例３と同様にして微多孔膜を得た。以上のようにして得られた微多孔膜は表１の物性を有していた。
【００３７】
実施例５
実施例３において、ポリエチレンとして重量平均分子量が2.5×10^{6}の超高分子量ポリエチレンを７重量部、重量平均分子量が3.0×10^{5}の高密度ポリエチレン３３重量部、溶媒として流動パラフィンを６０重量部用いる以外は実施例３と同様にして微多孔膜を得た。以上のようにして得られた微多孔膜は表１の物性を有していた。
【００３８】
実施例６
実施例１において、延伸倍率を二軸方向に面倍率で２５倍にする以外は実施例１と同様にして微多孔膜を得た。以上のようにして得られた微多孔膜は表１の物性を有していた。
【００３９】
実施例７
実施例２において、ダイ温度を２００℃、ダイギャップを２．５ｍｍで、バンク成形により２００％引取りをする以外は実施例２と同様にして微多孔膜を得た。以上のようにして得られた微多孔膜は表１の物性を有していた。
【００４０】
比較例１
実施例１において、シート成形条件で、ダイ温度を２００℃、ダイギャップを２．５ｍｍ、引取り比を１００％にし、延伸を横軸方向に１０倍にした以外は実施例１と同様にして微多孔膜を得た。以上のようにして得られた微多孔膜は表２の物性を有していた。
【００４１】
比較例２
実施例１において、シート成形条件で、ダイ温度を２００℃、ダイギャップを０．３ｍｍ、引取り比を１００％にし、延伸を横軸方向に１０倍にした以外は実施例１と同様にして微多孔膜を得た。以上のようにして得られた微多孔膜は表２の物性を有していた。
【００４２】
【表１】

【００４３】
【表２】

表　1

実施例	1	2	3	4	5	6	7
ポリエチレン 分子量（重量部） 分子量（重量部）	2.5×10^6 (5.5) 3.0×10^5 (24.5)	2.5×10^6 (5.5) 3.0×10^5 (24.5)	2.5×10^6 (5.5) 3.0×10^5 (24.5)	1.0×10^6 (30)	2.5×10^6 (7) 3.0×10^5 (33)	2.5×10^6 (5.5) 3.0×10^5 (24.5)	2.5×10^6 (5.5) 3.0×10^5 (24.5)
流動パラフィン(重量部)	70	70	70	70	60	70	70
成形条件 ダイ温度（℃） ダイギャップ（mm） 引取り比（%）	 180 1.5 500	 180 1.5 500	 180 1.5 1000	 180 1.5 1000	 180 1.5 1000	 180 1.5 500	 200 2.5 200*
延伸条件 温度（℃） 倍率（倍）	 115 5	 115 10	 115 10	 115 10	 115 10	 115 25(5×5)	 115 10
膜物性 膜厚（μm） 透気度（秒／100cc） 引張強度（kg/cm²） MD／TD 孔径（μm）	 25 811 1521/795 0.030	 25 761 1834/832 0.030	 25 678 1795/923 0.030	 25 711 1950/952 0.020	 25 792 2251/1205 0.030	 25 845 2423/1819 0.030	 25 912 1713/902 0.030

＊バンク成形

表 2

比較例	1	2
ポリエチレン 分子量（重量部） 分子量（重量部）	 2.5×10^6 (5.5) 3.0×10^5 (24.5)	 2.5×10^6 (5.5) 3.0×10^5 (24.5)
流動パラフィン(重量部)	70	70
成形条件 ダイ温度（℃） ダイギャップ（mm） 引取り比（%）	 200 2.5 100	 200 0.3 100
延伸条件 温度（℃） 倍率（倍）	 115 10	 115 10
膜物性 膜厚（μm） 透気度（秒／100cc ） 引張強度（kg/cm^2） MD／TD 孔径（μm）	 25 8792 1049/402 0.020	 20 5300 785/383 0.020

表１及び表２から明らかなように、引取り比を１１０～５０００％にすることにより、高強度の微多孔膜が得られることがわかる。

【００４４】

【発明の効果】

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ゲル状シートを、特定のダイギャップ、特定のダイ温度、特定の引取り比で成形することにより、高強度の微多孔膜が容易に得られる。

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０８－０１２７９９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08J 9/00,9/26-9/28