

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年5月27日(27.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/058789 A1

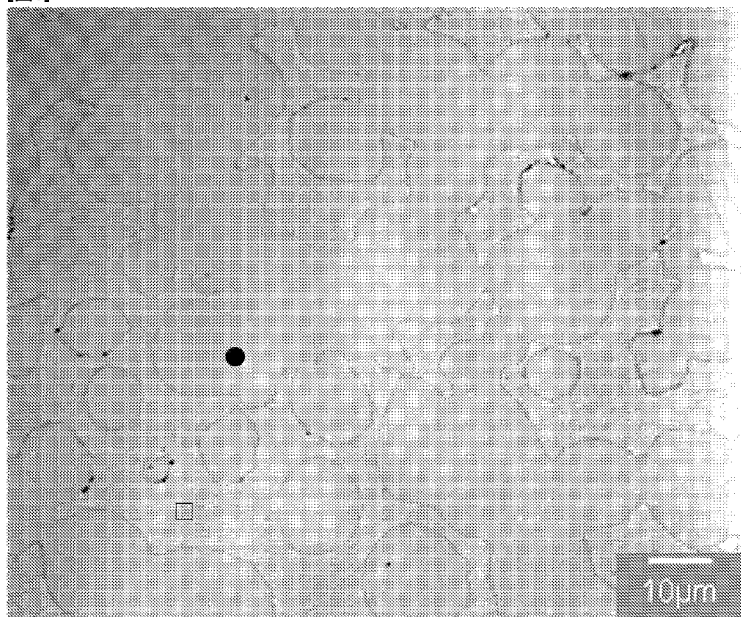
- (51) 国際特許分類:
C08L 23/06 (2006.01) C08L 23/20 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/069557
- (22) 国際出願日: 2009年11月18日(18.11.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-295829 2008年11月19日(19.11.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 阿部 昌太 (ABE, Shota) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 森田 淳 (MORITA, Atsushi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 杉山 和人 (SUGIYAMA, Kazuto) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会
- 社内 Chiba (JP). 久保 峰雄 (KUBO, Mineo) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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,

[続葉有]

(54) Title: POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 発明の名称: ポリオレフィン樹脂組成物およびその用途

[図1]



(57) Abstract: Disclosed are a polyolefin resin composition of superior mechanical properties and dimensional stability, and especially of superior heat resistance, a film of superior mechanical properties, dimensional stability, and heat resistance, and especially of superior meltdown properties, and a micro-porous membrane of, in addition to the aforementioned properties, superior transparency and shutdown properties, as well as applications thereof. The polyolefin resin composition (C) is characterized in that 100% by mass of the polyolefin resin composition (C) contains 85-50% by mass of an ultra-high molecular weight polyethylene (A) of a specified intrinsic viscosity and 15-50% by mass of a polymer (B) containing a repeating unit derived from 4-methyl-1-pentene.

(57) 要約: 本発明は、機械的特性、寸法安定性に優れ、特に耐熱性に優れたポリオレフィン樹脂組成物の提供、および、該ポリオレフィン樹脂組成物から得られることで、機械的特性、寸法安定性、耐熱性に優れ、特にメルトダウン特性に優れたフィルム、および上記特性に加え、透過

性およびシャットダウン特性に優れた微多孔膜、およびその用途を提供することである。本発明のポリオレフィン樹脂組成物(C)は、ポリオレフィン樹脂組成物(C)100質量%中に、特定の極限粘度を有する超高分子量ポリエチレン(A)85~50質量%と、4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰り返し単位を含む重合体(B)15~50質量%とを含んでなることを特徴とする。

WO 2010/058789 A1

NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, 添付公開書類:
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
TD, TG).

明 細 書

発明の名称：ポリオレフィン樹脂組成物およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、超高分子量ポリエチレンと、4-メチルー1-ペンテンから導かれる繰り返し単位を含む重合体を含んでなるポリオレフィン樹脂組成物およびその用途に関する。詳しくは、機械的特性、寸法安定性に優れ、特に耐熱性に優れたポリオレフィン樹脂組成物、および該樹脂組成物からなり、機械的特性、寸法安定性、耐熱性に優れ、特にメルトダウン特性に優れるフィルム、および上記特性に加えて、透過性およびシャットダウン特性に優れる微多孔膜、並びにその用途に関する。

背景技術

[0002] ポリオレフィン微多孔膜は、リチウム二次バッテリー、ニッケル-水素バッテリー、ニッケル-カドミウムバッテリー、ポリマーバッテリー等に用いるバッテリーセパレータをはじめ、電解コンデンサー用セパレータ、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種フィルター、透湿防水衣料、医療用材料等に幅広く使用されている。

[0003] ポリオレフィン微多孔膜をバッテリーセパレータ、特にリチウムイオンバッテリーセパレータとして用いる場合、その性能はバッテリー特性、バッテリー生産性及びバッテリー安全性に深く関わっている。そのためポリオレフィン微多孔膜には、優れた機械的特性、耐熱性、透過性、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。例えば機械的強度が低いと、バッテリーセパレータとして用いた場合に、電極の短絡によりバッテリーの電圧が低下してしまうことがある。

[0004] 一般にポリエチレン単体からなる微多孔膜は、機械的強度が弱いため、機械的強度改善のために、超高分子量ポリエチレンからなる微多孔膜が提案されている。例えば、特許文献1、特許文献2などに超高分子量ポリオレフィンを必須成分とする組成物からなるセパレータが提案されている。

[0005] ところが最近、セパレータの特性については機械的強度や透過性だけでなく、安全性に対する要求が厳しく重視されるようになってきた。特にリチウムイオンバッテリーの電極は、充放電に伴う膨張／収縮を繰り返す。この際の、外部短絡などで大きな電流が流れたときに、バッテリー回路を速やかに遮断するシャットダウン特性が求められている。現在、リチウムイオンバッテリーのセパレータとして、延伸開孔法又は相分離法により製造されるポリエチレン微多孔膜が実用化されているが、これは短絡電流によって発生する熱により比較的低温で溶融して微多孔を塞ぎ、これによってバッテリー回路を遮断することができ、微多孔が閉塞した後の温度上昇を抑えることができるためである。

[0006] しかしながら、リチウムイオンバッテリー用の微多孔膜は、このような比較的低温での微多孔閉塞の機能とともに、高温度に上昇した場合の形状保持力も重要であり、形状を保てない場合には電極の直接の接触、すなわちメルトダウンを引き起こすため危険な状態となる。ポリエチレン製のバッテリーセパレータは、低融点であるが故に、このメルトダウン温度が充分であるとは言えなかった。このメルトダウン特性改良のため、特許文献3では、ポリエチレンとポリプロピレンからなるセパレータが提案されている。ポリエチレンとポリプロピレンの比率として、係るポリプロピレンの含有量は20質量部以下と言及しているが、この微多孔膜はメルトダウン温度が特段に高いわけではなく、ポリオレフィン微多孔膜の耐熱性が十分であるとはいえない。また、特許文献4では、ポリエチレンと、非ポリエチレン系熱可塑性樹脂からなる微多孔膜が提案されている。ポリエチレンとしては、超高分子量ポリエチレンが提案されているが、当該文献で用いているものは、高密度ポリエチレンが主成分として含まれているポリエチレン組成物（超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンの混合物）であり、分子量が高くない。そのため、当該組成物から得られる微多孔膜は、その強度が使用に耐える程度に十分なものであるとはいえず、かつ、耐熱性も不十分である。さらに、特許文献5では、ポリエチレンおよびポリメチルペンテンの混合物からなるポリ

オレフィン微孔性多孔膜が提案されている。当該文献ではポリオレフィン微孔性多孔膜を製造するため、特に、高密度ポリエチレンおよびポリメチルペテンの混合物（ポリオレフィン樹脂）を溶融混練したのち、特定の温度を設定して延伸することが開示されているが、特許文献4と同様に、得られる微多孔膜は、強度および耐熱性の点で不十分である。また、当該文献には、超高分子量ポリエチレンを用いた場合、系全体の分子量が100万以下の分率が80wt%以上になるようにしなくては、均一組成物が得られないと記載されている。このことから、当該文献には、ポリオレフィン樹脂の分子量を上げることにより、微多孔膜の性能を向上させることができることについて、何ら開示されていない。

[0007] 上記のような背景から、市場では機械的特性、透過性、寸法安定性、シャットダウン特性に加え、特に耐熱性に優れた、特に微多孔膜に好適なポリオレフィン樹脂組成物が望まれている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平4-126352号公報
特許文献2：特開平5-234578号公報
特許文献3：特開2004-196870号公報
特許文献4：特開2004-161899号公報
特許文献5：特開平7-60084号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、機械的特性、寸法安定性に優れ、特に耐熱性に優れたポリオレフィン樹脂組成物の提供、および、該ポリオレフィン樹脂組成物から得られることで、機械的特性、寸法安定性、耐熱性に優れ、特にメルトダウン特性に優れたフィルム、および上記特性に加えて、透過性およびシャットダウン特性に優れた微多孔膜およびその用途を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、特定の極限粘度を有する超高分子量ポリエチレン（A）と、4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰返し単位を含む重合体（B）（以下、ポリメチルペンテンと呼ぶ場合もある）とが、特定の量からなるポリオレフィン樹脂組成物（C）が、機械的特性、寸法安定性および耐熱性に優れ、これらの中でも特に耐熱性に優れるポリオレフィン樹脂組成物を得ることができ、そして、該ポリオレフィン樹脂組成物から得られるフィルム及び微多孔膜は、機械的特性、透過性、寸法安定性、耐熱性に優れ、特にシャットダウン特性およびメルトダウン特性に優れることを見出し、本発明に至った。
- [0011] すなわち、本発明のポリオレフィン樹脂組成物（C）は、ポリオレフィン樹脂組成物（C）100質量%中に、（i）ASTM D4020に準じて、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、3.5~35 dl/gである超高分子量ポリエチレン（A）85~50質量%と、（ii）4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰返し単位を含む重合体（ポリメチルペンテン）（B）15~50質量%とを含んでなることを特徴とする。
- [0012] 前記超高分子量ポリエチレン（A）は、ポリオレフィン樹脂組成物（C）100質量%に対して、79~50質量%であり、前記4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰返し単位を含む重合体（B）が21~50質量%であることが好ましい。
- [0013] また、前記ポリオレフィン樹脂組成物（C）は、微多孔膜用、特にバッテリーセパレータ用であることが好ましい。
- 本発明の微多孔膜用組成物は、前記ポリオレフィン樹脂組成物（C）と、可塑剤とを含んでなることを特徴とする。
- [0014] 本発明のフィルム、微多孔膜およびバッテリーセパレータは、前記ポリオレフィン樹脂組成物（C）から得られることを特徴とする。
- 本発明の微多孔膜の製造方法は、前記微多孔膜用ポリオレフィン組成物をダイにより押出し、冷却してシートとした後、前記シートを延伸した後、前

記可塑剤を抽出して除去するか、前記シートを延伸した後、前記可塑剤を抽出して除去しさらに延伸することを含むことを特徴とする。なお、シートは、ゲル状であることが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明のポリオレフィン樹脂組成物から得られるポリオレフィンフィルムは、機械的特性、寸法安定性、耐熱性に優れ、特にメルトダウン特性に優れており、また、本発明のポリオレフィン樹脂組成物から得られる微多孔膜は、上記特性に加えて、透過性およびシャットダウン特性に優れているため、たとえば、ポリオレフィン微多孔膜からなるリチウムイオンバッテリー向けのバッテリーセパレータとして好適に使用できる。そのため、本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、工業的価値が極めて高い。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明のポリオレフィン樹脂組成物からなるフィルム（実施例2）の、倍率1000倍におけるTEM像である。図中、黒丸は、超高分子量ポリエチレンからなる相、白抜きの四角は、ポリメチルペンテンからなる相を示す。

[図2] [図1]のTEM像より、超高分子量ポリエチレンの相が連続している箇所を斜線で示した図である。

[図3]実施例および比較例を用いて、ポリオレフィン樹脂組成物からなるフィルム中のポリメチルペンテン含有量による、TMAにおける50 μ m針入温度をプロットしたものである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物（C）について具体的に説明する。

本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物（C）は、特定の超高分子量ポリエチレン（A）と、4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰り返し単位を含む重合体（B）とを特定の割合で含んでなる。

[0018] [超高分子量ポリエチレン（A）]

本発明のポリオレフィン樹脂組成物（C）に含まれる主成分である超高分子量ポリエチレン（A）は、特定の極限粘度 $[\eta]$ を有する、エチレンの単独重合体、またはエチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテンもしくは3-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンとの共重合体である。

[0019] これらのうち、エチレンの単独重合体、またはエチレンと上記の α -オレフィンとの共重合体であって、エチレンが50質量%以上、好ましくは70~100質量%、さらに90~100質量%であるエチレンを主成分とする重合体であると、微多孔膜の透過性およびシャットダウン特性に優れる点で好ましい。

[0020] 本発明に係わる超高分子量ポリエチレン（A）の、ASTM D4020に準じて、135°Cのデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ の下限は、3.5 dl/g、好ましくは4.0 dl/g、さらに好ましくは5.0 dl/g、より好ましくは8.0 dl/g、特に好ましくは10.0 dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ の上限は、35 dl/g、好ましくは30 dl/g、さらに好ましくは26 dl/g、より好ましくは23 dl/g、特に好ましくは20 dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が3.5 dl/gより小さい値であると、得られるポリオレフィン樹脂組成物（C）からなるフィルム、微多孔膜の強度が低下する。また、極限粘度 $[\eta]$ が35 dl/gより大きいと、超高分子量ポリエチレンを含有するフィルム、微多孔膜の成形が困難となる。

[0021] したがって、超高分子量ポリエチレン（A）の極限粘度 $[\eta]$ が、上記範囲内である場合、超高分子量ポリエチレンの持つ機械的特性および寸法安定性をより効果的にポリオレフィン樹脂組成物（C）に付与することができる。

[0022] 本発明において、超高分子量ポリエチレン（A）は従来公知の方法により得ることができ、例えば、国際公報03/022920号パンフレットに記載されているように、触媒の存在下にエチレン単量体を、極限粘度をかえて

多段階で重合させることで製造することができる。

[0023] [4-メチルー1-ペンテンから導かれる繰り返し単位を含む重合体；ポリメチルペンテン（B）]

本発明のポリオレフィン樹脂組成物（C）に含まれる成分である4-メチルー1-ペンテンから導かれる繰り返し単位を含む重合体；ポリメチルペンテン（B）は、4-メチルー1-ペンテンの単独重合体、もしくは4-メチルー1-ペンテンと、4-メチルー1-ペンテン以外の炭素原子数2～20からなる α -オレフィンとの共重合体である。

[0024] 前記共重合体は、4-メチルー1-ペンテンと、4-メチルー1-ペンテン以外の炭素原子数2～20、好ましくは炭素原子数5～20の α -オレフィンとの共重合体である。ここで、炭素原子数2～20の α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、これらは、一種単独でまたは二種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、好ましくは1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセンであり、剛性および弾性率が良好であることから、1-デセン、1-ドデセン、または1-テトラデセンがより好ましい。また、4-メチルー1-ペンテンから導かれる繰り返し単位を通常80質量%以上、好ましくは90～99質量%、より好ましくは95～99質量%の範囲で含有することが好ましい。上記範囲内にあるとフィルム延伸時の韌性に優れる。

[0025] ポリメチルペンテン（B）の、ASTM D1238に準じ、荷重5.0 kg、温度260°Cにて測定したMFRは、0.1～220 g/10min、好ましくは0.1～20 g/10min、さらに好ましくは0.1～10 g/10minの範囲である。ポリメチルペンテン（B）のMFRが上記範囲にあるとフィルムの成形性に優れる。

[0026] 本発明において、ポリメチルペンテン（B）は、チーグラ・ナッタ触媒、

メタロセン系触媒等の周知の触媒を用いて製造することができ、例えば、特開2003-105022号公報に記載されているように触媒の存在下に、4-メチル-1-ペンテンとエチレンまたは上記 α -オレフィンとを重合することにより得ることができる。

[0027] [ポリオレフィン樹脂組成物 (C)]

本発明のポリオレフィン樹脂組成物 (C) は、ポリオレフィン樹脂組成物 (C) 100質量%中に、前記超高分子量ポリエチレン (A) 40質量%を超えて85質量%以下と、前記ポリメチルペンテン (B) 15質量%以上60質量%未満、好ましくは (A) 85~50質量%と、前記ポリメチルペンテン (B) 15~50質量%、より好ましくは超高分子量ポリエチレン (A) 79~50質量%と、ポリメチルペンテン (B) 21~50質量%、さらに好ましくは超高分子量ポリエチレン (A) 75~50質量部と、ポリメチルペンテン (B) 25~50質量部、最も好ましくは超高分子量ポリエチレン (A) 70~50質量%と、ポリメチルペンテン (B) 30~50質量%とを含んでなる。超高分子量ポリエチレン (A) およびポリメチルペンテン (B) が上記範囲内であると、機械的特性、寸法安定性、耐熱性に優れ、特にメルトダウン特性に優れるフィルムおよび、上記特性に加えて、透過性およびシャットダウン特性に優れる微多孔膜を得ることができる。

[0028] また、後述するように、ポリメチルペンテン (B) を、ポリオレフィン樹脂組成物 (C) 100質量%中に、60質量%以上添加しても耐熱性 (50 μ m 針入温度) が大きく向上しない傾向にある。また、この場合、超高分子量ポリエチレンの含有量が減少するため、機械的特性が低下する傾向にある。

[0029] さらに、超高分子量ポリエチレン (A) およびポリメチルペンテン (B) が上記範囲内にあるポリオレフィン樹脂組成物 (C) から得られたフィルムは、耐熱性に関して、これまでに知られていない優れた効果を示すことが、本発明にて明らかとなった。

[0030] また、本発明のポリオレフィン樹脂組成物 (C) は、本発明の目的を損な

わなない範囲であれば、通常のポリオレフィンに添加される添加剤、例えば、耐熱安定剤、耐候安定剤、発錆防止剤、耐銅害安定剤、帯電防止剤等それ自体公知の各種安定剤や、難燃剤、架橋剤、架橋助剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、フィラー、鉱物油系軟化剤、石油樹脂、ワックス等を含含有していても良い。これらの添加剤は1種類、または2種類以上組み合わせ用いることができる。

[0031] また、本発明では、本発明の目的を損なわない範囲で、本発明で用いられる超高分子量ポリエチレン（A）およびポリメチルペンテン（B）以外のポリオレフィン系樹脂を含むことができる。このようなポリオレフィン系樹脂としては、特に限定されないが、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン系重合体などを例示することができる。

[0032] ポリオレフィン樹脂組成物（C）は、超高分子量ポリエチレン（A）と、ポリメチルペンテン（B）とを上記範囲内にて配合され、さらに必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で添加剤や前記ポリオレフィン系樹脂を加えた状態で、バンバリーミキサー、ヘンシェルミキサー等のミキサーなどで混合し、単軸押出機、複軸押出機、ニーダーなどを用いて熔融混練して造粒或いは粉碎して得ることができる。この熔融混練の際の熔融温度は通常、160～300℃、好ましくは180～280℃である。

[0033] 上記ポリオレフィン樹脂組成物（C）は、フィルム、微多孔膜、また、バッテリーセパレータの原料として有用であり、特に、リチウム二次バッテリー、ニッケル-水素バッテリー、ニッケル-カドミウムバッテリー、ポリマーバッテリー等のバッテリーセパレータ用として有用である。

[0034] [ポリオレフィン樹脂組成物（C）からなるフィルム]

本発明のポリオレフィン樹脂組成物（C）からなるフィルム（ポリオレフィンフィルムとも言う）は、前記ポリオレフィン樹脂組成物（C）を、プレス成形法、押出成形法、インフレーション法、カレンダー法などの公知の方法でフィルム成形することにより製造できる。

- [0035] 本発明のポリオレフィン樹脂組成物（C）からなるフィルムの、JIS K 7196に準じ、試験荷重50g、昇温速度5.0°C/minの針入法によるTMAの50 μ m針入温度の測定結果は、異なる樹脂間の混合組成物で測定される通常の結果とは大きく乖離した優れた耐熱性を示すことが今回の発明において初めて明らかとなった。
- [0036] すなわち、通常異なる樹脂間の混合組成物からなるフィルムの針入温度の測定結果は、フォックスの式に従い、図3中に示す加成性のライン以下となることが予想される。フォックスの式の詳細については、ブルテン・オブ・ザ・アメリカン・フィジカル・ソサエティー、シリーズ2（Bulletin of the American Physical Society, Series 2）1巻、3号、123頁（1956年）に記載されている。ところが、本発明より得られるポリオレフィン樹脂組成物（C）からなるフィルムは、図3中のプロットに示す通り、予想される加成性のラインより上に凸のラインが引けることから、超高分子量ポリエチレン（A）単体の温度に比べ、ポリメチルペンテン（B）を混合することで、耐熱性が10°C以上、ポリメチルペンテン（B）の混合比によっては20°C以上向上していることから優れた耐熱性を示すことが特徴としてあげられる。
- [0037] ここで、ポリメチルペンテン（B）の質量比は、ポリオレフィン樹脂組成物（C）100質量%中に、15質量%以上、好ましくは21質量%以上であれば、本発明より得られるポリオレフィン樹脂組成物（C）からなるフィルムは、特異的に優れた耐熱性を示すことが図3の結果より見出されている。当該理由については明確とはなっていないが、以下の事由が推定される。すなわち、高温時のフィルム形状保持（耐熱性保持）には、ポリメチルペンテン（B）が連続層を形成していることが必要であると考えられる。超高分子量ポリエチレン（A）とポリメチルペンテン（B）は、これら2つの重合体を混合することでポリメチルペンテン（B）が連続層の構造を形成するためには、ある一定量以上のポリメチルペンテン（B）が必要であると考えられ、その質量比が上記記載の量であったと想定される。

[0038] さらに、上記想定を検証するため、本発明により得られるポリオレフィン樹脂組成物（C）からなるフィルムを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察すると、ポリオレフィン樹脂組成物（C）100質量%中に、ポリメチルペンテン（B）が15質量%未満の場合、ポリメチルペンテン（B）の相は不連続（分散相）となることが明らかとなった。また同様に、超高分子量ポリエチレン（A）が50質量%未満の場合、超高分子量ポリエチレン（A）の相は不連続（分散相）となることも見出された。このように当該TEMの測定結果より、本発明のポリオレフィン樹脂組成物（C）からなるフィルムは、超高分子量ポリエチレン（A）の相と、ポリメチルペンテン（B）の相とが、共に連続相を有しており、前記特異的な耐熱性発現の想定原因は確証を得られたものと考えられる。

[0039] 上記より、本発明のポリオレフィン樹脂組成物（C）中に、超高分子量ポリエチレン（A）とポリメチルペンテン（B）とが上記範囲内であれば、ポリエチレン（A）とポリメチルペンテン（B）の相形成が双方ともに連続相となるため、ポリオレフィン樹脂組成物（C）から得られるフィルムは、超高分子量ポリエチレン（A）の機械的強度、寸法安定性と、ポリメチルペンテン（B）の耐熱性とを兼ね備えた、優れたフィルムが得られる。なお、超高分子量ポリエチレン（A）またはポリメチルペンテン（B）の相のいずれかが不連続であると、このような特性を得ることはできない。

[0040] なお、本発明のポリオレフィン樹脂組成物（C）からなるフィルムは、ポリオレフィン樹脂組成物（C）と他の樹脂との多層フィルムの形態でも使用でき、当該多層フィルムは、ドライラミネート法、共押出成形法、押出ラミネート法、熱ラミネート法等で製造することができる。

[0041] [ポリオレフィン樹脂組成物（C）からなる微多孔膜]

本発明のポリオレフィン樹脂組成物（C）からなる微多孔膜は、前記したフィルムと同様に、超高分子量ポリエチレン（A）およびポリメチルペンテン（B）が特定量で構成されたものであることが好ましく用いられる。これにより、ポリオレフィン樹脂組成物（C）から得られる微多孔膜は、超高分

子量ポリエチレン（A）の機械的強度、寸法安定性、透過性およびシャットダウン特性と、ポリメチルペンテン（B）の耐熱性、透過性、メルトダウン特性とを兼ね備えた、優れた微多孔膜が得られる。なお、超高分子量ポリエチレン（A）またはポリメチルペンテン（B）の相のいずれかが不連続であると、このような特性を得ることはできない。

[0042] また、上記フィルムの項目でも記載したとおり、ポリオレフィン樹脂組成物（C）100質量%中に、超高分子量ポリエチレン（A）が50質量%未満の場合、超高分子量ポリエチレン（A）の相は不連続（分散相）となることも見出されている。このような割合で得られたポリオレフィン樹脂組成物からなる微多孔膜は透過性が不足し、シャットダウン特性を発現しなくなる。また、機械的強度および寸法安定性も十分ではない。したがって、超高分子量ポリエチレン（A）は、50質量%以上からなることが必要である。

[0043] 本発明の好ましい実施態様によるポリオレフィン微多孔膜は、次の物性を有する。

（1）プレス機により、2. 2 MPaの圧力下、90℃で5分間圧縮した際の、圧縮前に対する膜厚変動率が、15%以下である。膜厚変動率が15%を超えると、バッテリーセパレータとして用いた場合に短絡が発生したり、歩留まりの低下によってバッテリー生産性が低下したりする恐れがある。

[0044] （2）空孔率は、25～80%である。空孔率が、25%未満では良好な透気度が得られない。一方、80%を超えるとバッテリー安全性とインピーダンスのバランスがとれなくなる。なお、空孔率は、質量法にて測定される。

[0045] （3）JIS P8117に準じ、ガーレー値より換算される透気度は、膜厚を16μmとした場合に、20～550秒/100ccである。透気度が、20～550秒/100ccであることによりバッテリー容量が大きくなり、バッテリーのサイクル特性も良好となる。透気度が、550秒/100ccを超えると、ポリオレフィン微多孔膜をバッテリーセパレータとして用いた場合に、バッテリー容量が小さくなる。一方、透気度が、20秒/1

00cc未満では、バッテリー内部の温度上昇時にシャットダウンが十分に行われず。

[0046] (4) 突刺強度は、2450mN/16 μ m以上である。突刺強度が、2450mN/16 μ m未満では、ポリオレフィン微多孔膜をバッテリーセパレータとしてバッテリーに組み込んだ場合に短絡が発生する恐れがある。なお、突刺強度は、直径1mm(0.5mmR)の針を用い、速度2mm/secにて微多孔膜を突き刺した際の最大荷重値で求められる。

[0047] (5) 105 $^{\circ}$ Cにおける8時間暴露後の熱収縮率は、機械方向(MD)及び垂直方向(TD)ともに5%以下である。熱収縮率が、5%を超えるとポリオレフィン微多孔膜をリチウムバッテリーセパレータとして用いた場合、発熱するとセパレータ端部が収縮し、短絡が発生する可能性が高くなる。

[0048] (6) シャットダウン温度は、120~140 $^{\circ}$ Cである。なお、シャットダウン温度は、所定温度に過熱した際、透気度が10万秒/100cc以上となる温度を示す。

(7) メルトダウン温度は、165 $^{\circ}$ C以上、好ましくは165~190 $^{\circ}$ Cである。なお、メルトダウン温度は、所定温度に昇温した際に破膜する温度を示す。

[0049] [ポリオレフィン樹脂組成物(C)からなる微多孔膜の製造方法]

本発明のポリオレフィン樹脂組成物(C)からなる微多孔膜の製造方法は、

(a) 超高分子量ポリエチレン(A)、ポリメチルペンテン(B)及び可塑剤を溶融混練し、ポリオレフィン組成物を調製する工程、

(b) ポリオレフィン組成物をダイより押し出し、冷却してゲル状シートを形成する工程、

(c) 延伸・可塑剤除去工程、及び

(d) 得られた膜を乾燥する工程

を含む。

[0050] (a) ポリオレフィン組成物の調製工程

まず、前記ポリオレフィン樹脂組成物（C）及び可塑剤を溶融混練し、微多孔膜用、特にバッテリーセパレータ用に好適なポリオレフィン組成物を調製する。

[0051] 可塑剤としては、液状、または、固体状で高温時に液状になるもので、かつ、後述の洗浄溶媒に抽出できるものであれば、公知のものを使用できる。可塑剤として、たとえば、室温で液状の可塑剤を用いた場合、比較的高倍率の延伸が可能となる傾向にある。このような液状の可塑剤としては、特に限定されないが、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、及び沸点がこれらに対応する鉱油留分、並びにジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の室温では液状のフタル酸エステルを用いることができる。液状の可塑剤含有量が安定なゲル状シートを得るためには、流動パラフィンのような不揮発性の液状の可塑剤を用いるのが好ましい。また、本発明において、固体状で高温時に液状になる可塑剤を用いることも好ましい。加熱溶融混練状態においてはポリオレフィン樹脂組成物と混和状態になるが、室温では固体状の可塑剤を液状の可塑剤に混合してもよい。このような可塑剤としては、たとえば、常温で固体であるパラフィンワックス、ステアリルアルコールおよびセリルアルコールなどの高級脂肪族アルコールが挙げられる。

[0052] 溶融混練の方法は特に限定されないが、通常は二軸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。溶融温度は通常、160～300℃であり、180～280℃であるのが好ましい。

[0053] ポリオレフィン組成物中、ポリオレフィン樹脂組成物（C）と可塑剤との配合割合は、両者の合計を100質量部として、ポリオレフィン樹脂組成物（C）が1～50質量部、好ましくは20～40質量部である。

[0054] （b）シートの形成工程

溶融混練したポリオレフィン組成物を直接に又は別の押出機を介して、或い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から押し出す。

ダイとしては、通常はシート用ダイを用いるが、二重円筒状の中空状ダイ、インフレーションダイ等も用いることができる。この押し出し時の熔融温度は通常、140～280℃である。

[0055] このようにしてダイから押し出した溶液を冷却することにより成形物を形成する。このようにしてポリオレフィン相が可塑剤によってミクロ相分離された相分離構造を固定化することができる。なお、成形物としては、ゲル状のものが好ましい。

[0056] (c) 延伸・可塑剤除去工程

次いで、得られたシートを延伸した後液体溶剤を抽出して除去するか、シートから液体溶剤を抽出して除去した後延伸するか、又はシートを延伸した後液体溶剤を抽出して除去しさらに延伸する。なお、シートとしては、ゲル状のものが好ましい。

[0057] 延伸は、シートを加熱後、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、同時二軸延伸、逐次延伸又は多段延伸（例えば同時二軸延伸及び逐次延伸の組合せ）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。

[0058] 延伸倍率は、シートの厚みによって異なるが、一軸延伸を行う場合は2倍以上とすることが好ましく、3～30倍とすることがより好ましい。二軸延伸では、いずれの方向でも少なくとも3倍以上とし、面倍率で9倍以上とするのが好ましく、面倍率で25倍以上とするのがより好ましい。面倍率で9倍以上とすることにより、突刺強度が向上する。延伸温度は通常、100～140℃、好ましくは110～120℃の範囲で行う。

[0059] 可塑剤の除去（洗浄）には洗浄溶媒を用いる。ポリオレフィン相は、可塑剤と相分離しているので、可塑剤を抽出して除去すると多孔質の膜が得られる。可塑剤の除去（洗浄）は、公知の洗浄溶媒を用いて行うことができる。公知の洗浄溶媒としては、例えば塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化

水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、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挙げられる。

[0060] 洗浄方法は、延伸後の膜又はシートを洗浄溶媒に浸漬する方法、延伸後の膜又はシートに洗浄溶媒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。洗浄溶媒による洗浄は、残留した可塑剤がその添加量に対して1質量部未満になるまで行うのが好ましい。

[0061] (d) 膜の乾燥工程

延伸及び可塑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、ポリエチレンの結晶分散温度以下の温度であるのが好ましく、特に結晶分散温度より5℃以上低い温度であるのが好ましい。

[0062] 乾燥処理により、本発明の目的を損なわない範囲で膜が乾燥されていれば特に問題はないが、乾燥後の膜重量100質量部に対して、ポリオレフィン微多孔膜中に残存する洗浄溶媒の含有量を5質量部以下にすることが好ましく、3質量部以下にすることがより好ましい。乾燥が不十分で膜中に洗浄溶媒が多量に残存していると、後の熱処理で空孔率が低下し、透過性が悪化するるので好ましくない。

[0063] [バッテリーセパレータ]

本発明のポリオレフィン樹脂組成物(C)からなる微多孔膜により構成されるバッテリーセパレータは、微多孔閉塞する温度(シャットダウン温度)が140℃以下、膜破れが発生する温度(メルトダウン温度)が165℃以上であり、メルトダウン温度とシャットダウン温度との差が、25℃以上あり、従来のバッテリーセパレータに比較して非常に高い安全性を有する。

[0064] また、本発明の微多孔膜は、上述のとおり、優れた特性を有する。

そのため、本発明のバッテリーセパレータは、安全性の点で非常に有用であるため、リチウムバッテリー用セパレータとして特に好適である。また、本発明のセパレータは、微細な孔からなる均質な三次元の多孔構造を有して

いるため、優れた安全性（耐熱性、シャットダウン特性およびメルトダウン特性）のみならず、機械的特性、気孔率、透過性に優れており、リチウム二次バッテリー、ニッケル-水素バッテリー、ニッケル-カドミウムバッテリー、ポリマーバッテリーなど、幅広く、一次電池および二次電池のセパレータとして有用である。

実施例

[0065] 本発明を以下の実施例により更に具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例等によって何等制限されるものではない。実施例及び比較例で用いた試料調製方法、物性の測定方法を下記に示した。

[0066] [極限粘度 $[\eta]$]

ASTM D4020に準じて、135°Cのデカリン中で測定した極限粘度を $[\eta]$ とした。

[0067] [MFR]

ASTM D1238に準じ、荷重5.0kg、温度260°Cにて測定した。

[密度]

ASTM D1505に準じて密度勾配管法にて測定した。

[0068] [TMA]

JIS K7196に準じ、試験荷重50g、昇温速度5.0°C/minの針入法にて、50 μ m針入した際の温度を測定した。

[0069] [分散性]

倍率1000倍における透過型電子顕微鏡（TEM）より観察を行い、超高分子量ポリエチレン（A）とポリメチルペンテン（B）のそれぞれの相について連続、不連続の判断を行った。例として、図2に超高分子量ポリエチレン（A）の相が連続となっている箇所（斜線で示す部分）を示す。

[0070] [超高分子量ポリエチレン（A）]

以下の方法により超高分子量ポリエチレン（A）を得た。

[固体触媒成分の調製]

無水塩化マグネシウム47.6g (0.5mol)、デカン0.25リットルおよび2-エチルヘキシルアルコール0.23リットル(1.5mol)を130°Cで2時間加熱反応を行って均一溶液とした後、この溶液中に安息香酸エチル7.4ミリリットル(50mmol)を添加した。この均一溶液を室温まで冷却した後、-5°Cに保持した四塩化チタン1.5リットル中に、攪拌下1時間にわたって全量滴下挿入した。使用した反応器はガラス製3Lのセパラブルフラスコで、攪拌速度は950rpmとした。挿入終了後、この混合液の温度を90°Cに昇温し、90°Cで2時間の反応を行った。反応終了後、濾過にて固体部を採取し、ヘキサンにて十分に洗浄し、高活性微粉末状チタン触媒成分を得た。このようにして得られた触媒成分の組成はチタン3.9質量%であった。

[0071] [超高分子量ポリエチレン(A)の製造]

内容積35リットルの攪拌機付きのSUS製重合槽に窒素雰囲気下、n-ヘキサン10リットル、トリエチルアルミニウム10ミリモル、および上記固体チタン触媒成分をTi原子換算で0.2ミリモルを加え、重合槽内を70°Cに昇温し、その温度を保った。しかる後、エチレンガスを1Nm³/Hrの速度で重合槽に導入した。重合温度はジャケット冷却により70°Cを保ち、重合圧力は1~8Kg/cm²Gであった。エチレンの導入積算量が18Nm³/Hrになった時点でエチレン導入を停止し、10分間攪拌を継続した後、冷却脱圧を行った。得られた樹脂組成物と溶媒は遠心分離機によって分離し、アセトンで2度洗浄を行った後、70°Cの窒素気流下で減圧乾燥することで超高分子量ポリエチレン(A)を得た。

[0072] 得られた超高分子量ポリエチレン(A)の収量は22.2kgであり、極限粘度 $[\eta]$ は17dl/g、密度は940kg/m³であった。

[ポリメチルペンテン(B)]

以下の方法により4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰り返し単位を含む重合体(ポリメチルペンテン(B))を得た。

[0073] [固体触媒成分の調製]

無水塩化マグネシウム750g、デカン2800gおよび2-エチルヘキシルアルコール3080gを130°Cで3時間加熱反応を行って均一溶液とした後、この溶液中に2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン220mlを添加し、さらに、100°Cにて1時間攪拌混合を行なった。このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、この均一溶液3000mlを、-20°Cに保持した四塩化チタン800ml中に、攪拌下45分間にわたって全量滴下挿入した。挿入終了後、この混合液の温度を4.5時間かけて110°Cに昇温し、110°Cに達したところで2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン5.2mlを添加し、これにより2時間同温度にて攪拌下保持した。2時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を1000mlの四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び110°Cで2時間、加熱反応を行った。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、90°Cデカンおよびヘキサンで洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分はデカンスラリーとして保存したが、この内の一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた触媒成分の組成はチタン3.0質量%、マグネシウム17.0質量%、塩素57質量%、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン18.8質量%および2-エチルヘキシルアルコール1.3質量%であった。

[0074] [ポリメチルペンテン (B) の製造]

内容積150リットルの攪拌機付きのSUS製重合槽に窒素雰囲気下、デカン100リットル、27kgの4-メチル-1-ペンテン、570gのデセナー1、水素6.75リットル、トリエチルアルミニウム67.5ミリモルおよび上記固体チタン触媒成分をTi原子換算で0.27モルを加え、重合槽内を60°Cに昇温し、その温度を保った。重合時間6時間経過後、重合器からパウダーを取り出し、ろ過・洗浄した後、乾燥して4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰返し単位を含む重合体 (ポリメチルペンテン (B

))を得た。得られた重合体(ポリメチルペンテン(B))の収量は26kgであり、MFR(荷重5.0kg、温度260°C)は7g/10min、密度は940kg/m³であった。また、デセナー1含有量は、2.4質量%であった。

[0075] 〔実施例1〕

上記で得られた超高分子量ポリエチレン(A)とポリメチルペンテン(B)の質量比を、超高分子量ポリエチレン(A)/ポリメチルペンテン(B)=70/30で配合し、これをヘンシェルミキサーにて混合した後、45mmφ2軸押出機を用いて設定温度C1/C2/C3/D1=270/270/270/270°C、スクリー回転数150rpmにて熔融混練してペレットを得た。なお、設定温度C1、C2およびC3は、ホッパー下からノズル先端方向に向かったシリンダー温度であり、D1は、ダイス温度を示す。

[0076] 得られたペレットを厚さ500μmの金型に挿入し、プレス成形機を用いてプレス温度270°Cにて10MPaに昇圧し、5分間の余熱の後、脱圧、昇圧(10MPa)工程を10回繰り返した。次いで、再度10MPaに昇圧し5分保持した後、脱圧後50°Cのプレス成形機にて10MPaに昇圧し、冷却することで厚さ500μmのフィルムを得た。

[0077] 得られたフィルムについて、TMAよりフィルムの50μm針入温度を測定した。結果を表1に示す。

〔実施例2〕

超高分子量ポリエチレン(A)とポリメチルペンテン(B)の質量比を、超高分子量ポリエチレン(A)/ポリメチルペンテン(B)=75/25とした以外は実施例1と同様にフィルムを得た。結果を表1に示す。

[0078] 〔実施例3〕

超高分子量ポリエチレン(A)とポリメチルペンテン(B)の質量比を、超高分子量ポリエチレン(A)/ポリメチルペンテン(B)=85/15とした以外は実施例1と同様にフィルムを得た。結果を表1に示す。

[0079] 〔実施例4〕

超高分子量ポリエチレン（A）とポリメチルペンテン（B）の質量比を、超高分子量ポリエチレン（A）／ポリメチルペンテン（B）＝55／45とした以外は実施例1と同様にフィルムを得た。結果を表1に示す。

[0080] 〔実施例5〕

超高分子量ポリエチレン（A）とポリメチルペンテン（B）の質量比を、超高分子量ポリエチレン（A）／ポリメチルペンテン（B）＝70／30で配合し、さらにポリオレフィン樹脂組成物（C）を100質量部に対し、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,4-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕を0.06質量部加えた以外は、実施例1と同様にフィルムを得た。結果を表1に示す。

[0081] 〔実施例6〕

超高分子量ポリエチレン（A）として、極限粘度 $[\eta]$ が8.0dl/gのものを用いた以外は、実施例1と同様にフィルムを得た。結果を表2に示す。

[0082] 〔実施例7〕

超高分子量ポリエチレン（A）として、極限粘度 $[\eta]$ が20.0dl/gのものを用いた以外は、実施例1と同様にフィルムを得た。結果を表2に示す。

[0083] 〔実施例8〕

超高分子量ポリエチレン（A）として、極限粘度 $[\eta]$ が26.0dl/gのものを用いた以外は、実施例1と同様にフィルムを得た。結果を表2に示す。

[0084] 〔比較例1〕

超高分子量ポリエチレン（A）を100質量部とした以外は、実施例1と同様にフィルムを得た。結果を表3に示す。

[0085] 〔比較例2〕

超高分子量ポリエチレン（A）とポリメチルペンテン（B）の質量比を、超高分子量ポリエチレン（A）／ポリメチルペンテン（B）＝90／10と

した以外は、実施例 1 と同様にフィルムを得た。結果を表 3 に示す。

[0086] [比較例 3]

超高分子量ポリエチレン (A) とポリメチルペンテン (B) の質量比を、
超高分子量ポリエチレン (A) / ポリメチルペンテン (B) = 40 / 60 と
した以外は、実施例 1 と同様にフィルムを得た。結果を表 3 に示す。

[0087] [比較例 4]

超高分子量ポリエチレン (A) を 20 質量部、ポリメチルペンテン (B)
を 10 質量部、 M_w が 3.5×10^5 、融点が 135°C の高密度ポリエチレン
(HDPE) を 70 質量部加えた以外は、実施例 1 と同様にフィルムを得た。
結果を表 3 に示す。

[0088] [比較例 5]

ポリメチルペンテン (B) を 100 質量部とした以外は、実施例 1 と同様
にフィルムを得た。結果を表 3 に示す。

[0089] [表 1]

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
超高分子量ポリエチレン (A)	質量部	70	75	85	55	70
ポリメチルペンテン (B)	質量部	30	25	15	45	30
酸化防止剤	質量部	—	—	—	—	0.06
HDPE	質量部	—	—	—	—	—
TMAによる 50 μm 針入温度	$^\circ\text{C}$	187	165	154	207	187
分散状態	PE相	—	連続	連続	連続	連続
	PMP相	—	連続	連続	連続	連続

PE相：超高分子量ポリエチレン (A) に由来する相

PMP相：ポリメチルペンテン (B) に由来する相

[0090]

[表2]

表 2

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	
超高分子量ポリエチレン (A)	質量部	70	70	70	
(A) の極限粘度	d l / g	8.0	20.0	26.0	
ポリメチルペンテン (B)	質量部	30	30	30	
酸化防止剤	質量部	—	—	—	
HDPE	質量部	—	—	—	
TMAによる 50 μm 針入温度	°C	186	187	188	
分散状態	PE相	—	連続	連続	連続
	PMP相	—	連続	連続	連続

PE相：超高分子量ポリエチレン (A) に由来する相

PMP相：ポリメチルペンテン (B) に由来する相

[0091] [表3]

表 3

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	
超高分子量ポリエチレン (A)	質量部	100	90	40	20	—	
ポリメチルペンテン (B)	質量部	—	10	60	10	100	
酸化防止剤	質量部	—	—	—	—	—	
HDPE	質量部	—	—	—	70	—	
TMAによる 50 μm 針入温度	°C	140	135	214	135	216	
分散状態	PE相	—	連続	連続	不連続	連続	—
	PMP相	—	—	不連続	連続	不連続	連続

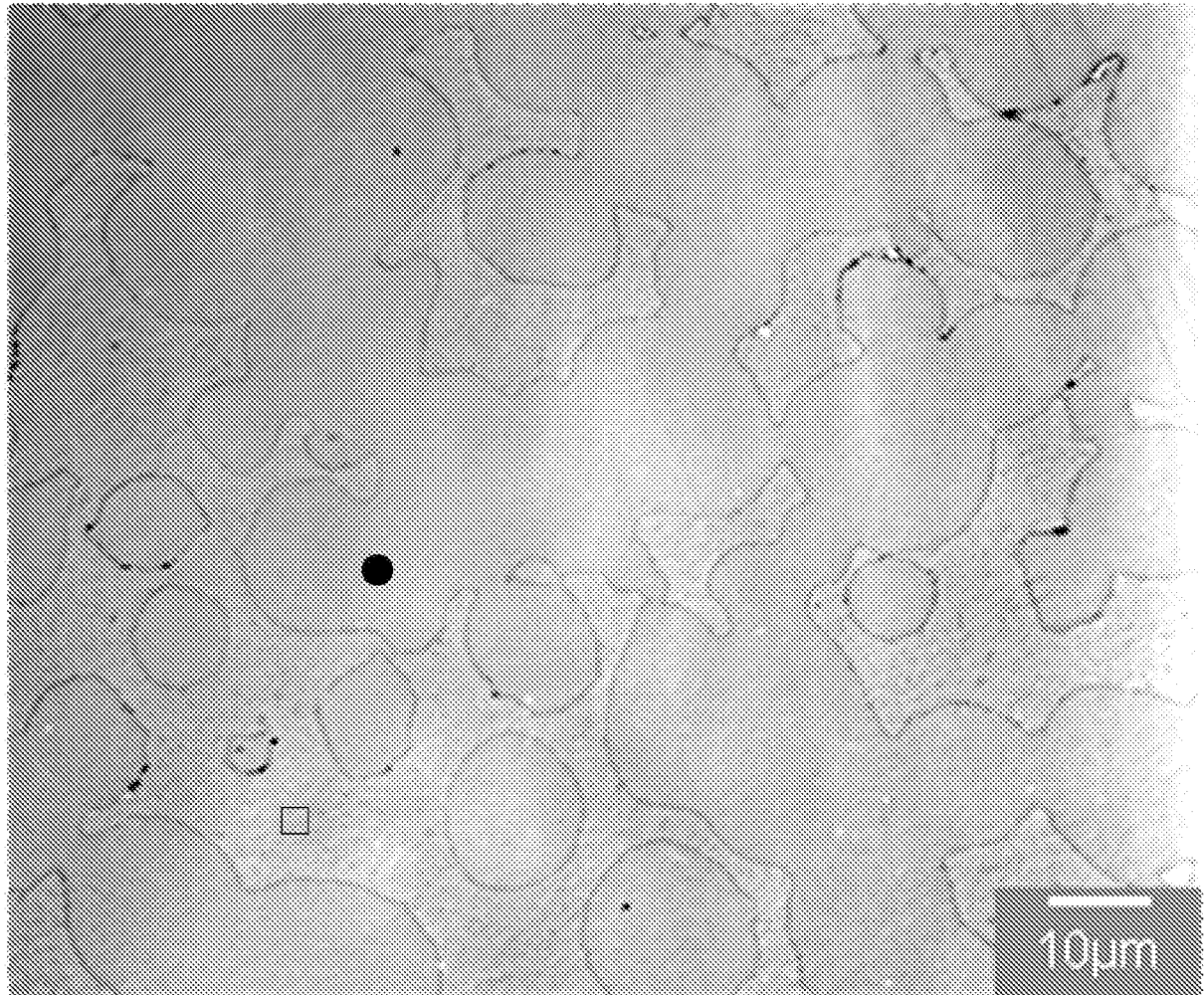
PE相：超高分子量ポリエチレン (A) に由来する相

PMP相：ポリメチルペンテン (B) に由来する相

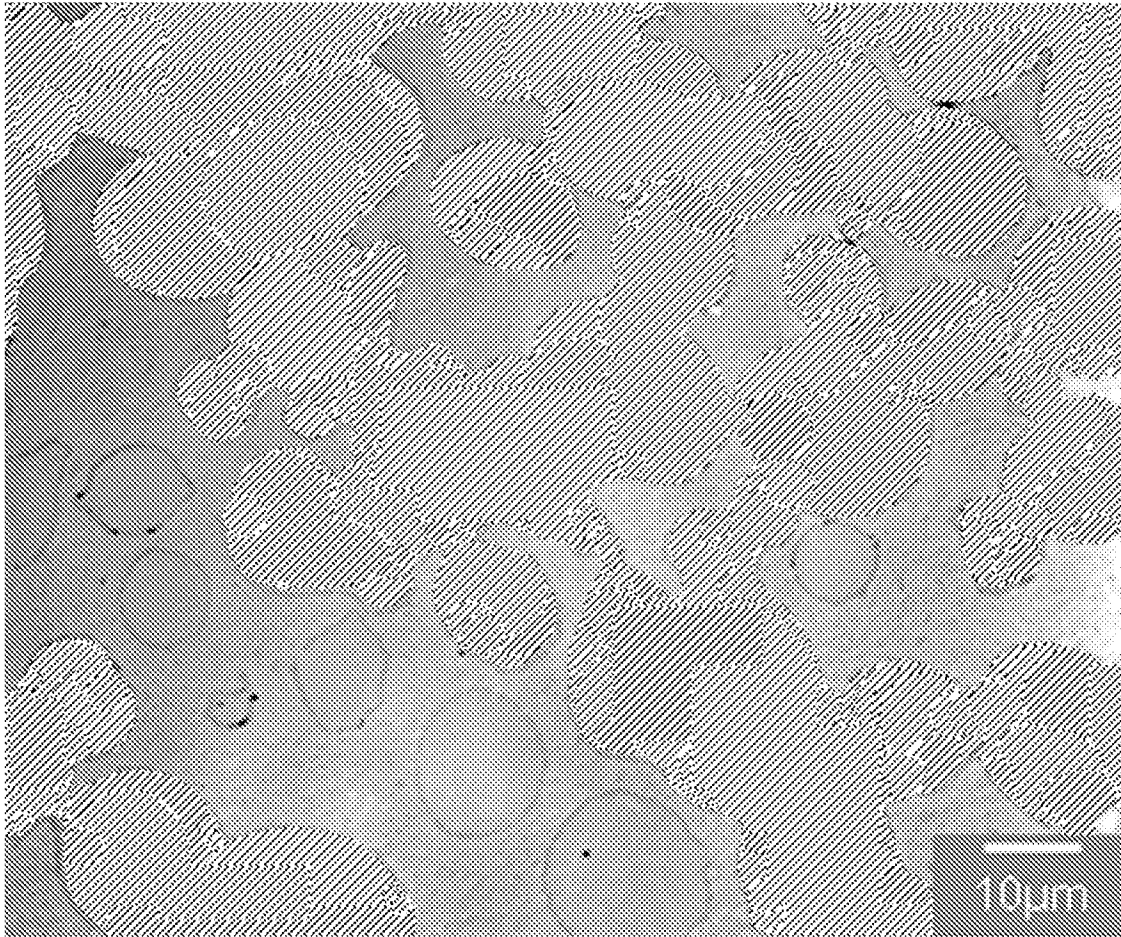
請求の範囲

- [請求項1] ポリオレフィン樹脂組成物（C）100質量%中に、
- （i）ASTM D4020に準じて、135°Cのデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、3.5～35 dl/gである超高分子量ポリエチレン（A）85～50質量%と、
- （ii）4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰返し単位を含む重合体（B）15～50質量%とを含んでなることを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物（C）。
- [請求項2] ポリオレフィン樹脂組成物（C）100質量%に対して、前記超高分子量ポリエチレン（A）が79～50質量%であり、前記4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰返し単位を含む重合体（B）が21～50質量%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樹脂組成物（C）。
- [請求項3] 微多孔膜用であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリオレフィン樹脂組成物（C）。
- [請求項4] 請求項1または2に記載のポリオレフィン樹脂組成物（C）と、可塑剤とを含んでなる微多孔膜用ポリオレフィン組成物。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか1項に記載のポリオレフィン樹脂組成物（C）から得られることを特徴とするフィルム。
- [請求項6] 請求項1～3のいずれか1項に記載のポリオレフィン樹脂組成物（C）から得られることを特徴とする微多孔膜。
- [請求項7] 請求項1～3のいずれか1項に記載のポリオレフィン樹脂組成物（C）から得られることを特徴とするバッテリーセパレータ。
- [請求項8] 請求項4に記載の微多孔膜用ポリオレフィン組成物をダイにより押し出し、冷却してシートとした後、前記シートを延伸した後、前記可塑剤を抽出して除去することを特徴とする微多孔膜の製造方法。

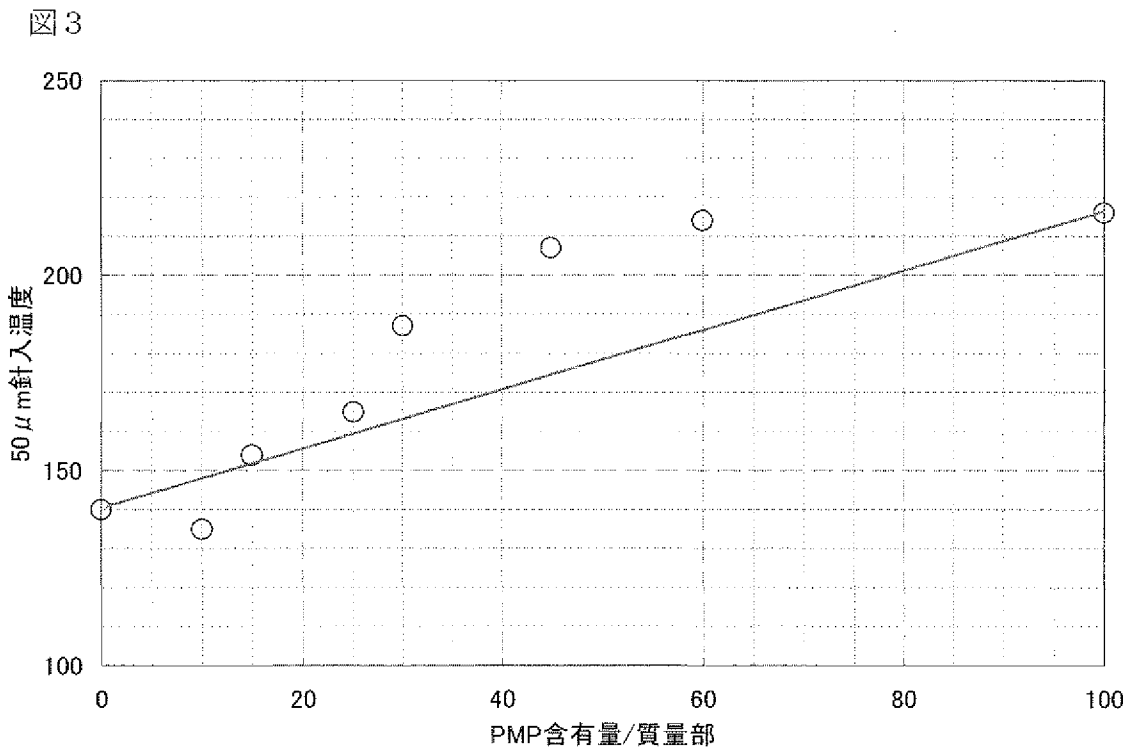
[図1]



[圖2]



[圖3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/06(2006.01)i, C08J9/00(2006.01)i, C08L23/20(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L23/06, C08J9/00, C08L23/20, H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 63-230751 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 27 September 1988 (27.09.1988), claims; examples (Family: none)	1, 2, 5 3, 4, 6-8
X A	JP 2007-023171 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 01 February 2007 (01.02.2007), claims (Family: none)	1, 2, 5 3, 4, 6-8
Y	JP 2000-143867 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 26 May 2000 (26.05.2000), claims (Family: none)	3, 4, 6-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* 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
16 January, 2010 (16.01.10)

Date of mailing of the international search report
26 January, 2010 (26.01.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069557

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-122975 A (Asahi Kasei Corp.), 08 May 2001 (08.05.2001), paragraph [0002] (Family: none)	3, 4, 6-8
Y	JP 11-240970 A (Nitto Denko Corp.), 07 September 1999 (07.09.1999), claims (Family: none)	3, 4, 6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L23/06(2006.01)i, C08J9/00(2006.01)i, C08L23/20(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L23/06, C08J9/00, C08L23/20, H01M2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 63-230751 A (三井石油化学工業株式会社) 1988.09.27, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 5 3, 4, 6-8
X A	JP 2007-023171 A (三井化学株式会社) 2007.02.01, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 5 3, 4, 6-8
Y	JP 2000-143867 A (積水化学工業株式会社) 2000.05.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 4, 6-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.01.2010

国際調査報告の発送日

26.01.2010

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4 J	3 2 3 6
中島 芳人		
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2001-122975 A (旭化成株式会社) 2001.05.08, [0002] (ファミリーなし)	3, 4, 6-8
Y	JP 11-240970 A (日東電工株式会社) 1999.09.07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 4, 6-8