(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3638401号
(P3638401)
(45)発行日　平成17年4月13日(2005.4.13)　(24)登録日　平成17年1月21日(2005.1.21)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B29C 47/88	B29C	47/88	Z
B01D 71/26	B01D	71/26	
C08J 9/28	C08J	9/28	101
C08L 23/04	C08J	9/28	CES
// H01M 2/16	C08L	23/04	

請求項の数 2　(全 8 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-120252
(22)出願日　平成9年4月23日(1997.4.23)
(65)公開番号　特開平10-296839
(43)公開日　平成10年11月10日(1998.11.10)
審査請求日　平成14年10月21日(2002.10.21)

(73)特許権者　000221627
東燃化学株式会社
東京都港区海岸一丁目１６番１号
(74)代理人　100106596
弁理士　河備　健二
(72)発明者　開米　教充
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社技術開発センター内
(72)発明者　滝田　耕太郎
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社技術開発センター内
(72)発明者　河野　公一
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社技術開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
重量平均分子量５×１０^{5}以上のポリオレフィン（Ａ）と重量平均分子量１×１０^{5}未満のポリオレフィン（Ｂ）との混合物で、（Ｂ）／（Ａ）の重量比が０．２～２０であるポリオレフィン組成物５～４０重量％と、溶媒９５～６０重量％からなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押し出し、冷却ロールにより引き取りフィルムを成形後、無延伸フィルムの残存溶媒を除去し、乾燥してポリオレフィン微多孔膜を製造する方法において、ダイと冷却ロールの間隔（エアーギャップ）を５～１００ｍｍ、冷却ロールの温度を３０℃～１００℃及び引き取り速度を１～２０ｍ／分とすることにより冷却条件を調整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】
乾燥後、熱固定を行うことを特徴とする請求項１に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物からなる微多孔膜を製造する方法に関し、特に高透過性ポリオレフィン微多孔膜に関する。
【０００２】
【従来の技術】

微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種用途に用いられている。
従来から、ポリオレフィンに有機媒体及び微粉末シリカ等の無機粉体を混合し溶融成形後、有機媒体及び無機粉体を抽出して微多孔膜を得る方法は知られているが、無機物の抽出する工程が必要であり、得られた膜の透過性は無機分体の粒径によるところが大きく、その制御は難しかった。
また、超高分子量ポリオレフィンを用いた高強度の微多孔膜の製造法が種々提案されている。例えば、特開昭６０－２４２０３５号、特開昭６１－１９５１３２号、特開昭６１－１９５１３３号、特開昭６３－３９６０２号、特開昭６３－２７３６５１号等には、超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シートを加熱延伸、溶媒の抽出除去による微多孔膜を製造する方法が記載されているが、これらの技術によるポリオレフィン微多孔膜は孔径が小さく、孔径分布が狭いことが特徴で、電池用セパレーター等には好適であったが大孔径の微多孔膜は得られていなかった。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】
最近では各用途ごとに種々の透過性の微多孔膜がのぞまれており、それぞれの用途にあった特性を向上させるために膜の透過性の制御が望まれていた。しかしながら、先行発明においては、延伸法によって微細な孔を多数形成させており、孔径が小さく、孔径分布がせまいため、水処理、精密濾過膜等の用途に用いられる大孔径の微多孔膜は得られておらず、その開発が望まれていた。

【０００４】

【課題を解決するための手段】
本発明者らは、超高分子量ポリオレフィンを特定量含有する組成物を用い、その溶媒との特定濃度の溶液を押し出して、冷却することにより微多孔膜を得る際、冷却条件をコントロールすることにより、高透過性の膜を得ることが出来ることを見い出し、本発明に想到した。
すなわち、本発明は、重量平均分子量5×10^5以上の超高分子量ポリオレフィン（Ａ）と重量平均分子量5×10^5未満のポリオレフィン（Ｂ）の混合物で、（Ｂ）／（Ａ）の重量比が０．２～２０であるポリオレフィン組成物５～４０重量％と、溶媒９５～６０重量％からなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押し出し、冷却ロールにより引き取りフィルムを成形後、無延伸フィルム中の残存溶媒を除去し、乾燥してポリオレフィン微多孔膜を製造する方法において、ダイと冷却ロールの間隔（エアーギャップ）を５～１００ｍｍ、冷却ロールの温度を３０℃～１００℃（ポリオレフィンの結晶化温度）及び引き取り速度を１～２０ｍ／分とすることにより冷却条件を調整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。

【０００５】

【発明の実施の形態】
本発明を以下に詳細に説明する。
本発明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5×10^5以上の超高分子量ポリオレフィン（Ａ）と重量平均分子量5×10^5未満のポリオレフィン（Ｂ）の混合物で、（Ｂ）／（Ａ）の重量比が０.２～２０、好ましくは０.５～１０であるポリオレフィン組成物からなる。
ポリオレフィン組成物中の（Ｂ）／（Ａ）の重量比が０.２未満では、得られるゲル状シートの厚み方向の収縮が起きやすく透過性が低下し、また溶液粘度が高くなり成形加工性が低下する。また、（Ｂ）／（Ａ）の重量比が２０を超えると低分子量成分が多くなり、ゲル構造が緻密化し、得られる微多孔膜の透過性が低下する。

【０００６】

本発明で用いる超高分子量ポリオレフィンは、重量平均分子量が5×10^5以上であり、好ましくは1×10^6～15×10^6である。また、重量平均分子量が5×10^5未満のポ

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

【０００７】

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。

なお、上記ポリオレフィン組成物の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は３００以下、特に５～５０であるのが好ましい。分子量分布が３００をこえると、低分子量成分による破断が起こり膜全体の強度が低下するため好ましくない。

【０００８】

このポリオレフィン組成物は、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。

多段重合の場合、例えば、重量平均分子量が５×１０^{5}以上の超高分子量ポリオレフィン成分（Ａ）と重量平均分子量が５×１０^{5}未満のポリオレフィン成分（Ｂ）を（Ｂ）／（Ａ）の重量比が０．２～２０で、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。

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組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【０００９】

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

【００１０】

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

【００１１】

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

【００１２】

ポリオレフィン組成物と溶媒との配合割合は、ポリオレフィン組成物と溶媒の合計を１００重量％として、ポリオレフィン組成物が５～４０重量％、好ましくは１０～３０重量％であり、溶媒が９５～６０重量％、好ましくは９０～７０重量％である。ポリオレフィン組成物が５重量％未満では（溶媒が９５重量％を超えると）、シート状に成形する際に、

ダイ出口で、スウエルやネックインが大きくシートの成形性、自己支持性が困難となる。一方、ポリオレフィン組成物が４０重量％を超えると（溶媒が６０重量％未満では）、厚み方向の収縮が大きくなり、空孔率が低下し、大孔径を有する微多孔膜が得られず、また成形加工性も低下する。この範囲において濃度を変えることにより、膜の透過性をコントロールすることができる。

【００１３】

次に、このようにして溶融混練したポリオレフィン組成物の加熱溶液を直接に、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。

ダイは、通常長方形の口金形状をしたシートダイが用いられるが、２重円筒状の中空糸ダイ、インフレーションダイ等も用いることができる。シートダイを用いた場合のダイギャップは通常０．１～５ｍｍである。押し出し成形時には１４０～２５０℃に加熱して押し出す。

【００１４】

ダイから押し出された溶液は、冷却ロールにより引き取られることによりゲル状物に成形されるが、この冷却条件をコントロールすることにより孔径等を制御できる。ダイから冷却ロールの間隔（エアーギャップ）は、５ｍｍ～１００ｍｍ、好ましくは１０ｍｍ～５０ｍｍにする必要がある。樹脂溶液の粘度が低い場合は、ダイから冷却ロールの間隔（エアーギャップ）が長いと得られたシートはネックインを起こしやすく短いほうが好ましい。

【００１５】

冷却ロールの温度は、３０℃～１００℃（ポリオレフィンの結晶化温度）、好ましくは４０～９０℃にする必要がある。冷却ロール温度が高すぎると、ゲル状シートは徐冷されてゲル構造を形成するポリオレフィンのラメラ構造を構成する壁が厚くなり、微多孔は独立泡になり易いため、脱溶媒性が低下し透過性が低下する。冷却ロール温度が低すぎると、ゲル状シートは急冷されてゲル構造が緻密になり過ぎるため、孔径が小さくなり、透過性が低下する。

引き取り速度は、１～２０ｍ／分、好ましくは３～１０ｍ／分である。引き取り速度が速過ぎるとシートがネックインを起こし、延伸されやすいため、遅いほうが好ましい。

【００１６】

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

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

【００１７】

以上のようにして製造したポリエチレン微多孔膜は、透気度が５～１００秒／１００ｃｃ、空孔率が３５～９５％、平均貫通孔径が０.０５～１．０μｍの高透過性膜である。

なお、得られたポリエチレン微多孔膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等の親水化処理などの表面修飾を施すことができる。

【００１８】

【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）平均孔径：コールターポロメーターＩＩ（コールター社製）にて測定。
（４）シートの成形性：メルトフラクチャー、ネックイン、シート表面性及び厚薄ムラを目視でチェックし、成形のしやすさを○△×で評価。
（５）シートの脱溶媒性：膜を四角の枠に固定し、室温において塩化メチレン中に５分間含浸させた時の膜の白色度により判定。溶媒が除去されているほど膜は白く、残っている場合は透明となる。

【００１９】

実施例１

重量平均分子量が３．０×１０^{5}の高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）８０重量％と重量平均分子量が２．５×１０^{6}の超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭＷＰＥ）２０重量％からなるポリエチレン組成物に、酸化防止剤をポリエチレン組成物１００重量部当たり０．３７５重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。このポリエチレン組成物２０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８０重量部を供給し、２００℃、２００ｒｐｍで溶融混練して、押出機にてポリエチレン溶液を調製し、押出機の先端に設置されたＴダイから押し出し、ダイとロールの間隔を２０ｍｍ、冷却ロール温度を６０℃、引き取り速度を５ｍ／分の条件でゲル状シートを押し出した。得られたシート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１１５℃で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。

【００２０】

実施例２～４

実施例１において、成形条件を表１に示すように変更した以外は、実施例１と同様の方法で、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。

【００２１】

実施例５～６

実施例１において、ポリエチレン組成物の割合を表１に示すように変更した以外は、実施例１と同様の方法で、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。

【００２２】

実施例８～９

実施例１において、ポリエチレン組成物と溶媒の割合を表１に示すように変更した以外は、実施例１と同様の方法で、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。

【００２３】

比較例１～４

実施例１において、成形条件を表２に示すように変更した以外は、実施例１と同様の方法で、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２表に示す。

【００２４】

比較例５

実施例１において、超高分子量ポリエチレンのみを使用する以外は、実施例１と同様の方法で、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２表に示す。

【００２５】

比較例６

実施例１において、ポリエチレン組成物の割合を表１に示すように変更した以外は、実施例１と同様の方法で、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２表に示す。

【００２６】

【表１】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ＰＥ組成物									
UHMWPE(Mw)	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6
HDPE(Mw)	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5
HDPE/UHMWPE比	4	4	4	4	4	1	9	4	4
ＰＥ樹脂濃度(wt%)	20	20	20	20	20	20	20	10	30
成形条件									
ﾀﾞｲｰﾛｰﾙ間隔(mm)	20	80	20	20	20	20	20	20	20
冷却ﾛｰﾙ温度(℃)	60	60	60	40	80	60	60	60	60
引き取り速度(m/min)	5	5	15	5	5	5	5	5	5
シート成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
シートの脱溶媒性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
微多孔膜物性									
膜厚(μm)	71	79	48	88	84	70	68	61	92
空孔率(%)	72	65	64	69	70	70	67	76	64
透気度(ｶﾞｰﾚｰ秒)	69	90	63	92	56	61	95	47	77
平均孔径(μm)	0.26	0.19	0.24	0.16	0.29	0.23	0.22	0.32	0.23

【００２７】

【表２】

比較例	1	2	3	4	5	6
ＰＥ組成物 UHMWPE(Mw) HDPE(Mw) HDPE/UHMWPE比	2.5×10^6 3.0×10^5 4	2.5×10^6 3.0×10^5 4	2.5×10^6 3.0×10^5 4	2.5×10^6 3.0×10^5 4	2.5×10^6 － －	2.5×10^6 3.0×10^5 4
ＰＥ樹脂濃度(wt%)	２０	２０	２０	２０	２０	５０
成形条件 ﾀﾞｲ～ﾛｰﾙ間隔(mm) 冷却ﾛｰﾙ温度(℃) 引き取り速度(m/min)	１５０ ６０ ５	２０ １５ ５	２０ １２０ ５	２０ ６０ ２５	２０ ６０ ５	２０ ４０ ５
シート成形性	△	○	×	×	△～×	○
シートの脱溶媒性	○	△	×	×	○	△
微多孔膜物性 膜厚(μm) 空孔率(%) 透気度(ｶﾞｰﾚｰ秒) 平均孔径(μm)	１０５ ６０ ３２０ <0.05	７３ ６２ ２１５０ <0.05	６１ ５２ $>10^6$ <0.05	４５ ４７ $>10^6$ <0.05	７１ ７２ ６９ 0.20	８２ ４３ $>10^6$ <0.05

【００２８】
表１及び表２から明らかなように、冷却時の成形条件を本発明の範囲内で行うと、得られる微多孔膜は、平均孔径が大きく高透過性の膜であることが解る。また、超高分子量ポリエチレンのみを用いて製造した微多孔膜はシート成形性が悪く、樹脂溶液濃度を高くして製造した微多孔膜は透気性が悪いことが解る。
【００２９】
【発明の効果】
以上詳述したように本発明の方法により得られるポリオレフィン微多孔膜は、孔径が大きく、高透過性であり、液体フィルター等として好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
Ｂ２９Ｋ 23:00	Ｈ０１Ｍ 2/16　　Ｐ
Ｂ２９Ｌ 7:00	Ｂ２９Ｋ 23:00
	Ｂ２９Ｌ 7:00

(72)発明者　野方　鉄郎
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　山口　総一郎
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

審査官　井上　能宏

(56)参考文献　特開昭６０－２４２０３５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１９５１３２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１９５１３３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０３９６０２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２７３６５１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１５７４２３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０６４３３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０２９５６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０８７４１３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１９５４８７（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２４００４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３００４４０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B29C 47/00～47/96
B01D 71/00～71/82
C08J　9/00～ 9/42
C08L 23/00～23/36
H01M　2/00～ 2/40