

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-523936

(P2014-523936A)

(43) 公表日 平成26年9月18日 (2014.9.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 9/26 (2006.01)	C08J 9/26 I O 2	4 D 0 0 6
H01M 2/16 (2006.01)	C08J 9/26 C E S	4 F 0 7 4
B01D 69/06 (2006.01)	C08J 9/26 C E U	5 E 0 7 8
B01D 71/26 (2006.01)	H01M 2/16 P	5 H 0 2 1
B01D 71/32 (2006.01)	H01M 2/16 L	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-515982 (P2014-515982)
 (86) (22) 出願日 平成24年6月14日 (2012.6.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年12月16日 (2013.12.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/042406
 (87) 国際公開番号 W02012/174209
 (87) 国際公開日 平成24年12月20日 (2012.12.20)
 (31) 優先権主張番号 61/497, 733
 (32) 優先日 平成23年6月16日 (2011.6.16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 細繊維メッシュ構造を伴う微小多孔性材料並びにその製造及び使用方法

(57) 【要約】

溶融成形可能な半結晶性熱可塑性 (コ) ポリマーを含む微小多孔性材料であって、熱可塑性 (コ) ポリマーは、半結晶性熱可塑性 (コ) ポリマーの融解温度を超えて加熱されたときに、相溶性液体中に混和でき、更に、微小多孔性材料は、実質的に第1の長手方向に並べられた複数の細糸と、細糸間を横方向に延びるメッシュであって、中位径が1マイクロメートル未満の相互連絡孔のネットワークを含むメッシュとから構成される微小多孔性材料。このような微小多孔性材料を作製及び使用方法 (例えば、フィルム、膜、電池セパレータ、キャパシタ用セパレータ、流体濾過物品、分離物品などとして) も記載されている。

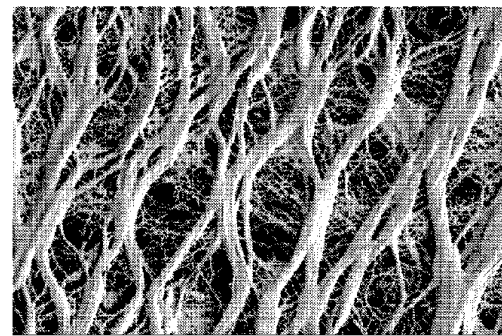


FIG. 1A

5.00um

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

微小多孔性材料を製造する方法であって、

(a)

(i) 約 20 ~ 約 70 重量部の溶融成形可能な半結晶性熱可塑性 (コ) ポリマー成分と、

(ii) 約 30 ~ 約 80 重量部の第 2 の成分であって、化合物として、前記熱可塑性半結晶性 (コ) ポリマーの融解温度を超える温度で前記熱可塑性 (コ) ポリマー成分と混和できるが、前記熱可塑性半結晶性 (コ) ポリマーの結晶化温度より低く冷却されると前記熱可塑性 (コ) ポリマー成分から相分離する化合物を含む第 2 の成分と、

を含む実質的に均質な溶融ブレンドされた混合物を形成するために、溶融ブレンドすることと、

(b) 溶融ブレンドされた前記混合物のシートを形成することと、

(c) 相分離が、前記第 2 の成分と前記熱可塑性 (コ) ポリマー成分との間で、前記熱可塑性 (コ) ポリマー成分の結晶化沈殿を通して起こる温度まで、前記シートを冷却することと、

(d) 前記第 2 の成分の少なくとも実質的な部分を除去して、多孔質シートを得ることと、

(e) 前記多孔質シートをある方向に延伸比 1 : 1 ~ 3 : 1 で延伸し、前記シートを実質的に直交方向に 4 : 1 を超える延伸比で延伸することにより、中位径が 1 マイクロメートル未満の相互連絡孔のネットワークを含む微小多孔性材料を形成することと、

を含み、任意に、前記微小多孔性材料が、少なくとも 300 g / 25 マイクロメートルの穿刺抵抗を示す、方法。

【請求項 2】

前記多孔質シートが、ステップ (e) の後に、4 : 1 を超える主表面積膨張比を示す、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記多孔質シートを実質的に直交方向に延伸することを、前記多孔質シートを前記方向に延伸比 1 : 1 ~ 3 : 1 で延伸する前に行なう、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4】

前記多孔質シートを実質的に直交方向に延伸することを、前記多孔質シートを前記方向に延伸比 1 : 1 ~ 3 : 1 で延伸した後に行なう、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記多孔質シートを各方向に実質的に同時に延伸する、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記多孔質シートを実質的に直交方向に 12 : 1 を超えない延伸比で延伸する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記熱可塑性 (コ) ポリマー成分が、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、ポリ (エチレンクロロトリフルオロエチレン)、及びそれらの相溶性ブレンドからなる群から選択される半結晶性熱可塑性 (コ) ポリマーを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記第 2 の成分が、鉱物油、ミネラル・スピリット、パラフィン蠟、流動パラフィン、ワセリン、ジオクチルフタレート、ドデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、ステアシルアルコール、セバシン酸ジブチル、及びそれらの混合物であって、前記熱可塑性半結晶性 (コ) ポリマーの融解温度を超える温度で前記熱可塑性

10

20

30

40

50

(コ) ポリマー成分と混和可能なものからなる群から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記第 2 の成分が、帯電防止材、界面活性剤、成核剤、染料、可塑剤、UV 吸収剤、成核剤、抗酸化剤、粒状充填材、抗酸化剤、又はそれらの組み合わせからなる群から選択される 1 つ又は複数の補助剤を更に含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記シートが、前記半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーの結晶化温度と融解温度との間の温度で延伸される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項により調製される、微小多孔性材料。

【請求項 12】

溶融成形可能な半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーを含む微小多孔性材料であって、前記熱可塑性(コ)ポリマーが、前記半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーの融解温度を超えて加熱されたときに、相溶性液体中に混和でき、更に、前記微小多孔性材料が、実質的に第 1 の長手方向に並べられた複数の細糸と、細糸の間を横方向に延びるメッシュであって、中位径が 1 マイクロメートル未満の相互連絡孔のネットワークを含むメッシュとから構成される、微小多孔性材料。

【請求項 13】

前記溶融成形可能な半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーが、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、ポリ(エチレンクロロトリフルオロエチレン)、及びそれらの相溶性ブレンドからなる群から選択される、請求項 12 に記載の微小多孔性材料。

【請求項 14】

前記相溶性液体は、鉱物油、ミネラル・スピリット、パラフィン蠟、流動パラフィン、ワセリン、ジオクチルフタレート、ドデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、ステアシルアルコール、セバシン酸ジブチル、及びそれらの混合物であって、前記熱可塑性半結晶性(コ)ポリマーの融解温度を超える温度で前記熱可塑性(コ)ポリマーと混和できるものからなる群から選択される、請求項 12 又は 13 のいずれかに記載の微小多孔性材料。

【請求項 15】

帯電防止材、界面活性剤、成核剤、染料、可塑剤、UV 吸収剤、成核剤、抗酸化剤、粒状充填材、抗酸化剤からなる群から選択される 1 つ又は複数の補助剤を更に含む、請求項 12 ~ 14 のいずれか一項に記載の微小多孔性材料。

【請求項 16】

請求項 10 ~ 15 のいずれか一項に記載の微小多孔性材料を含む、微小多孔性フィルム。

【請求項 17】

第 1 の多孔質フィルムを含む第 1 の層と、前記第 1 の層の主側面上に配置された第 2 の層であって、請求項 15 に記載の微小多孔性フィルムを含む前記第 2 の層と、任意的に前記第 1 の層と反対側の前記第 2 の層の主側面上に配置された第 3 の層であって、第 2 の多孔質フィルムを含む前記第 3 の層と、を含む、多層微小多孔性膜。

【請求項 18】

第 1 及び第 2 の多孔質フィルムが、異なる材料から構成される、請求項 17 に記載の多層微小多孔性膜。

【請求項 19】

請求項 16 に記載の微小多孔性フィルムを含む物品であって、電池セパレータ、キャパシタ用セパレータ、流体濾過物品、又は分離物品から選択される物品。

【請求項 20】

前記微小多孔性フィルムが、少なくとも 300 g / 25 マイクロメートルの穿刺抵抗を示す、請求項 19 に記載の物品。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

（関連出願の相互参照）

本出願は、米国仮出願第61/497,733号（2011年6月16日出願）からの優先権を主張する。この仮出願の開示内容は、本明細書において、その／それらの全体において参照により取り入れられている。

【0002】

（発明の分野）

本開示は、微小多孔性材料並びにそのような材料の製造及び使用方法に関する。開示は更に、微小多孔性材料から作られた物品（例えば、シート、チューブ、中空系、フィルム、膜など）、並びにこのような物品の調製及び製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

多孔質材料は、多孔質構造を有して流体がその中を容易に進むことができる材料である。微小多孔性材料は一般的に、孔の有効径が通常、少なくとも孔を通る分子の平均自由行程の数倍であり、すなわち数マイクロメートルから約100オングストローム（0.01マイクロメートル）程の短さである。そのような微小多孔性材料から作られる膜は通常、不透明であり、当初は透明な材料から作られる場合であってもそうである。なぜならば、膜表面及び内部孔構造によって、可視光が散乱されるからである。

【0004】

微小多孔性膜は、広範囲の発散応用例において有用性を享受する。例えば、固体粒子を除去するために流体濾過において使用すること、流体からコロイド状物質を除去するために限外濾過において使用すること、電気化学セルにおいて拡散障壁又はセパレータとして使用すること、並びに合成皮革及び布積層板の調製において使用することである。微小多孔性膜はまた、抗生物質、ビール、油分、細菌培養液の濾過において、並びに空気、微生物学的サンプル、静脈内輸液、及びワクチンの分析用に用いられている。縫合剤、包帯及び他の流体透過性又は吸収性の医療用物品にも同様に、微小多孔性膜及びフィルムが組み込まれている。微小多孔性膜はまた、電池セパレータ（例えば、リチウム・イオン電池内の）として広範囲に使用されていることが見られている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

簡単に、本開示では、溶融成形可能な半結晶性熱可塑性（コ）ポリマーを含み、細繊維系と、細繊維系間を延びる微小多孔性メッシュと、からなる特有の形態を有する微小多孔性材料の典型的な実施形態について記載する。いくつかの典型的な方法では、これらの微小多孔性材料を比較的高速及び低コストで生成することができる。ある特定の典型的な実施形態では、微小多孔性材料を用いて、微小多孔性材料を組み込むことから生じる優位な特徴を伴う微小多孔性フィルム、膜、及び物品を生成する。

【0006】

したがって、一態様においては、本開示では、微小多孔性材料を製造する方法であって、

（a）溶融ブレンドして、実質的に均質の溶融ブレンドされた混合物として、約20～約70重量部の溶融成形可能な半結晶性熱可塑性（コ）ポリマー成分と、約30～約80重量部の第2の成分であって、化合物として、熱可塑性半結晶性（コ）ポリマーの融解温度を超える温度で熱可塑性（コ）ポリマー成分と混和できるが、熱可塑性半結晶性（コ）ポリマーの結晶化温度未満に冷却されると熱可塑性（コ）ポリマー成分から相分離する化合物を含む第2の成分と、を含む混合物を形成することと、

（b）溶融ブレンドされた混合物のシートを形成することと、

（c）相分離が、第2の成分と熱可塑性（コ）ポリマー成分との間で、熱可塑性（コ）

10

20

30

40

50

ポリマー成分の結晶化沈殿を通して起こる温度まで、シートを冷却することと、

(d) 第2の成分の少なくとも実質的な部分を除去して、多孔質シートを得ることと、

(e) 多孔質シートをある方向に延伸比1:1~3:1で延伸し、シートを実質的に直交方向に4:1を超える延伸比で延伸することにより、中位径が1マイクロメートル未満の相互連絡孔のネットワークを含む微小多孔性材料を形成することと、を含む方法について記載する。

【0007】

任意的に、微小多孔性材料は少なくとも300g/25マイクロメートルの穿刺抵抗を示す。

【0008】

いくつかの典型的な実施形態では、多孔質シートは、ステップ(e)の後に、4:1を超える主表面積膨張比を示す。ある特定の典型的な実施形態では、多孔質シートを実質的に直交方向に延伸することを、多孔質シートをある方向に延伸比1:1~3:1で延伸する前に行なう。他の典型的な実施形態では、多孔質シートを実質的に直交方向に延伸することを、多孔質シートをある方向に延伸比1:1~3:1で延伸した後に行なう。代替的な典型的な実施形態では、多孔質シートを各方向に実質的に同時に延伸する。さらなる典型的な実施形態では、多孔質シートを実質的に直交方向に12:1を超えない延伸比で延伸する。

【0009】

前述のいずれかのさらなる典型的な実施形態では、熱可塑性(コ)ポリマー成分は、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、ポリ(エチレンクロロトリフルオロエチレン)、及びそれらの相溶性ブレンドからなる群から選択される半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーを含む。

【0010】

ある特定の典型的な実施形態では、第2の成分は、鉱物油、ミネラル・スピリット、パラフィン蠟、流動パラフィン、ワセリン、ジオクチルフタレート、ドデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、ステアリルアルコール、セバシン酸ジブチル、及びそれらの混合物であって、熱可塑性半結晶性(コ)ポリマーの融解温度を超える温度で熱可塑性(コ)ポリマー成分と混和できるものからなる群から選択される。

【0011】

さらなる典型的な実施形態では、第2の成分は、帯電防止材、界面活性剤、成核剤、染料、可塑剤、UV吸収剤、熱安定剤、難燃剤、成核剤、抗酸化剤、粒状充填材、及び抗酸化剤からなる群から選択される1つ又は複数の補助剤を更に含む。

【0012】

前述のいずれかのさらなる典型的な実施形態では、シートを、半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーの結晶化温度と融解温度との間の温度で延伸する。

【0013】

別の態様においては、微小多孔性材料が前述の態様及び実施形態のいずれか1つにより調製される。

【0014】

さらなる態様では、微小多孔性材料が、熔融成形可能な半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーを含んで調製され、熱可塑性(コ)ポリマーは、半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーの融解温度を超えて加熱されたときに、相溶性液体中に混和でき、更に、微小多孔性材料は、実質的に第1の長手方向に並べられた複数の細系と、細系間を横方向に延びるメッシュであって、中位径が1マイクロメートル未満の相互連絡孔のネットワークを含むメッシュとから構成される。

【0015】

いくつかの典型的な実施形態においては、熔融成形可能な半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーは、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、ポリ(エチレンクロロトリフルオロエチレン)、及びそれらの相溶性ブレンドからなる群から選択される。ある特定の典型的な実

10

20

30

40

50

施形態では、相溶性液体は、鉱物油、ミネラル・スピリット、パラフィン蠟、流動パラフィン、ワセリン、ジオクチルフタレート、ドデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、ステアリルアルコール、セバシン酸ジブチル、及びそれらの混合物であって、熱可塑性半結晶性（コ）ポリマーの融解温度を超える温度で熱可塑性（コ）ポリマーと混和できるものからなる群から選択される。さらなる典型的な実施形態では、微小多孔性材料は更に、帯電防止材、界面活性剤、成核剤、染料、可塑剤、UV吸収剤、熱安定剤、難燃剤、成核剤、抗酸化剤、粒状充填材、及び抗酸化剤からなる群から選択される１つ又は複数の補助剤を含む。

【００１６】

更に別の態様では、開示内容は、前述の微小多孔性材料のいずれかを含む微小多孔性フィルムについて記載している。さらなる態様では、開示内容は、第１の多孔質フィルムを含む第１の層と、第１の層の主側面上に配置された第２の層であって、前述の微小多孔性フィルムのいずれかを含む第２の層と、任意的に、（第１の層と反対側の第２の層の主側面上に配置された第３の層であって、第２の多孔質フィルムを含む第３の層とを含む多層微小多孔性膜について記載している。いくつかの典型的な実施形態においては、第１及び第２の多孔質フィルムは、異なる材料から構成される。

10

【００１７】

さらなる態様では、開示内容は、前述の微小多孔性フィルムのいずれかを含む物品であって、電池セパレータ、キャパシタ用セパレータ、流体濾過物品、又は分離物品から選択される物品について記載している。いくつかの典型的な実施形態では、微小多孔性フィルムは、少なくとも３００ｇ／２５マイクロメートルの穿刺抵抗を示す。

20

【００１８】

本開示の例示的な実施形態の種々の態様及び利点の概要がまとめられてきた。前述の課題を解決するための手段は、本開示の例示されたそれぞれの実施形態又は全ての実施を記載するものではない。続く図面及び詳細な説明では、本明細書で開示される原理を用いてある特定の好適な実施形態についてより詳細に例示する。

【図面の簡単な説明】

【００１９】

【図１Ａ】実施例１の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性膜の一部を示す顕微鏡写真である。

30

【図１Ｂ】実施例１の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を有する典型的な微小多孔性膜を電池セパレータとして組み込んだ典型的なリチウム・イオン電池に対するサイクル時間の関数としての充電容量のグラフである。

【図２】実施例２の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性膜の一部を示す顕微鏡写真である。

【図３】実施例３の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性膜の一部を示す顕微鏡写真である。

【図４】実施例４の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性膜の一部を示す顕微鏡写真である。

【図５Ａ】実施例５の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性膜の一部を示す顕微鏡写真である。

40

【図５Ｂ】実施例５の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性膜の一部を示す別の顕微鏡写真である。

【図６Ａ】実施例６の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性膜の空気急冷側部分を示す顕微鏡写真。

【図６Ｂ】実施例６の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性膜のホイール急冷側部分を示す別の顕微鏡写真である。

【図７】比較例１により調製された細繊維メッシュ構造を伴わない典型的な微小多孔性膜を示す顕微鏡写真である。

【００２０】

50

原寸大で描写されない場合がある、上で識別された図面は、本開示の様々な実施形態を説明するが、詳細な説明で言及されるように、他の実施形態も検討される。全ての場合において、本開示では、本開示内容を典型的な実施形態の代表として記載しており、特定の限定としてではない。当然のことながら、当業者であれば、本開示の範囲及び趣旨に含まれる他の多くの変更及び実施形態を考案することができる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本明細書及び添付の実施形態の全体に渡って用いる場合、単数形「a」、「an」、及び「the」には、内容によって他の場合が明らかに指示されない限り、複数の対象が含まれる。したがって、例えば「化合物(a compound)」を含有する微細繊維への言及は、2種以上の化合物の混合物を含む。本明細書及び添付の実施形態において使用されるとき、用語「又は」は、その内容が特に明確に指示しない限り、一般的に「及び/又は」を包含する意味で用いられる。

10

【0022】

本明細書及び添付の実施形態の全体に渡って用いる場合、用語「好適な」及び「好ましくは」は、ある特定の状況下である特定の利益をもたらす場合がある開示内容の実施形態を指す。しかし他の実施形態も、同じか又は他の状況下では好適な場合がある。更に、1つ又は複数の好適な実施形態の説明は、他の実施形態が有用ではないという意味は含んでおらず、開示内容の範囲から他の実施形態を除外するということは意図されていない。

20

【0023】

本明細書及び添付の実施形態の全体に渡って用いる場合、用語「含む」及びその変形には、これらの用語が説明及び請求項に現れるという限定的意味はない。

【0024】

本明細書及び添付の実施形態の全体に渡って用いる場合、端点による数値範囲の説明には、その範囲に包含される全ての数が含まれる(例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.8、4、及び5を含む)。

【0025】

本明細書及び添付の実施形態の全体に渡って、特に断りのない限り、明細書及び実施形態で用いられる量又は構成成分、特性の測定値などを表す全ての数は、全ての場合において、用語「約」によって修飾されると理解すべきである。したがって、そうでないという指示がない限り、前述の明細書及び実施形態の添付リストで述べた数値パラメータは、本開示の教示を用いて当業者が得ようと試みる所望の特性に応じて変えることができる。最低限でも、また、請求される実施形態の範囲への同等物の原則の適用を限定する試行としてではなく、少なくとも各数値パラメータは、報告された有効数字の数を考慮して、そして通常の概算方法を適用することによって解釈されなければならない。

30

【0026】

以下に示す、定義された用語の用語集においては、これらの定義は、請求項を含む出願全体に対して適用されるものとする。

【0027】

用語

40

用語「(コ)ポリマー」は、本明細書において、ホモ(コ)ポリマー又は(コ)ポリマーを指すために用いられる。

【0028】

用語「正常に溶融成形可能な」又は単純に「溶融成形可能な」は、本明細書において、可塑剤を添加する必要なく従来の押出機器を用いて普通の溶融成形条件下で溶融成形可能な(コ)ポリマーを指すために用いられる。

【0029】

用語「融解温度」は、本明細書において、化合物又は相溶性液体とのブレンド中の(コ)ポリマー成分がその温度以上で溶融する温度を指すために用いられる。

【0030】

50

用語「結晶化温度」は、化合物又は希釈剤とのブレンド中の(コ)ポリマー成分がその温度以下で結晶化する温度を指す。

【0031】

用語「液体-液体相分離温度」は、(コ)ポリマーと相溶性液体との混合物の溶融体、すなわち均質(コ)ポリマー溶融体が、バイノーダル又はスピノーダル分解のいずれかによって、その温度以下で相分離する温度を指すために用いられる。

【0032】

用語「微小多孔性の」は、本明細書において、中位径が1マイクロメートル未満の相互連絡孔のネットワークを含む材料を意味するために用いられる。

【0033】

用語「延伸比」は、本明細書において、特定の延伸方向に延伸後のシートの長さを、延伸前の同じ方向のシートの長さで割った比率を意味するために用いられる。

【0034】

用語「第2の成分の少なくとも実質的な部分を除去する」は、本明細書において、シートから第2の成分の50重量%を超えて100重量%以下を除去することを意味するために用いられる。

【0035】

用語「相溶性の」又は「相溶性混合物」は、本明細書において、第2の材料の連続母材中に微細分散(粒径が1ミクロン未満)を形成することが可能な材料か、又は両方の材料の相互侵入(コ)ポリマー・ネットワークを形成することが可能な材料を指すために用いられる。

【0036】

開示された物品内の種々の要素の場所に対する向きの用語、例えば「頂上に」、「上に」、「カバーする」、「最も高い」、「その下の」などは、水平方向に配置された上向きの基材に対する要素の相対位置を指す。これは、基材又は物品が製造時又は製造後において何らかの空間的な向きを有さなければならないということの意味するものではない。

【0037】

ある層の、2つ以上の他の層に対する位置を記述するための用語「によって分離されている」は、その層が、2つ以上の他の層の間にあるが、必ずしも他の層のいずれかに隣接しているわけではないことを指す。

【0038】

用語「重量%」は、その従来の業界の意味に従って用いられ、参照組成物中の固形物の全重量に基づく量を指す。

【0039】

本開示の微小多孔性材料は、溶融成形可能な材料中の溶融成形可能な(コ)ポリマーを用いて作られる。溶融成形された材料を微小多孔性にするには、溶融成形された材料から、化合物として、熱可塑性(コ)ポリマー成分の融解温度を超える温度で熱可塑性(コ)ポリマー成分と混和できるが、その成分の結晶化温度未満に冷却されると(コ)ポリマー成分から相分離する化合物を相分離することによって行なう。

【0040】

当該技術分野において、微小多孔性フィルム及び膜を作るための複数の方法が教示されている。最も有用な方法の1つは、熱誘起相分離を伴っている。一般的に、このようなプロセスは、(コ)ポリマーとして、高温では希釈剤中に溶けるが、相対的により低い温度では希釈剤材料中に溶けない(コ)ポリマーを用いることに基づいている。このような方法の例が、米国特許第4,539,256号、第4,726,989号、及び第5,120,594号、並びに公開米国特許出願第20110244013号に記載されている。

【0041】

微小多孔性材料

次に、開示内容の複数の典型的な実施形態を、特に実施例及び図に言及して説明する。開示内容の典型的な実施形態は、開示内容の趣旨及び範囲から逸脱することなく種々の変

10

20

30

40

50

更及び修正を受けても良い。したがって、当然のことながら、開示内容の実施形態は、以下に記載された典型的な実施形態には限定されず、請求項及びその任意の均等物において述べられる限定によって制限される。

【0042】

本開示では、典型的な実施形態において、固体/液体の熱誘起相分離(TIPS)フィルムを延伸することによって作られる特有の形態を伴う微小多孔性フィルムを例示している。微小多孔性フィルムは、実質的に第1の長手方向に並べられた複数の細系と、細系間を延びるメッシュであって、有効径が1マイクロメートル以下の相互連絡孔(すなわち微小孔)のネットワークを含むメッシュとから構成される。微小多孔性フィルムは、TIPSプロセスによって形成された(コ)ポリマー・シートのフィルムを、希釈剤相の実質的な部分を除去した後に双方向に(例えば2軸に)延伸することによって形成される。除去は、例えば、実質的に希釈剤相に対する溶媒として、かつ実質的に(コ)ポリマー相に対する非溶剤として選択的に作用する流体を用いて洗浄することによって行なう。

10

【0043】

好ましくは、双方向延伸は、第1の方向に低い伸びで行ない(例えば、延伸比が1:1~3:1)、また第2の方向により高い伸びで行なう(例えば、延伸比が3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、10:1、11:1を超えるか、又は12:1ほどに高い)。好ましくは、第1の方向は実質的に第2の方向に直交している。

【0044】

いくつかの典型的な実施形態では、溶融成形可能な半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーを含む微小多孔性材料が調製される。熱可塑性(コ)ポリマーは、半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーの融解温度を超えて加熱されたときに、相溶性液体中に混和でき、更に、微小多孔性材料は、実質的に第1の長手方向に並べられた複数の細系と、細系間を横方向に延びるメッシュであって、中位径が1マイクロメートル未満の相互連絡孔のネットワークを含むメッシュとから構成されている。さらなる典型的な実施形態では、微小多孔性材料を、後述する方法のいずれかに従って調製する。

20

【0045】

溶融成形可能な半結晶性熱可塑性(コ)ポリマー成分

典型的な実施形態においては、微小多孔性材料には、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、ポリ(エチレンクロロトリフルオロエチレン)、及びその相溶性ブレンドからなる群から選択される半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーを含む溶融成形可能な半結晶性熱可塑性(コ)ポリマー成分が含まれる。

30

【0046】

一般的に、溶融成形可能な半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーは、可塑剤の助けを用いて又は用いずにシングル・スクリュウ押出機又はツイン・スクリュウ押出機のいずれかを通して押出しすることができるものである。有用な熱可塑性(コ)ポリマーは、その機械的完全性を高めるように高配向比を与える処理を受けることができるとともに半結晶性の性質の熱可塑性(コ)ポリマーである。本開示において有用な熱可塑性(コ)ポリマーは、正常に溶融成形可能な半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーである。

【0047】

半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーを配向させることによって、強度及び弾性率が配向方向に著しく改善される場合があり、また半結晶性熱可塑性(コ)ポリマーをその融点未満で配向させることによって、鎖折り畳み及び欠陥がより少ない状態の伸びきり鎖結晶になる場合がある。半結晶性(コ)ポリマーを配向させるのに最も有効な温度範囲は、(コ)ポリマーの結晶化温度とその融点との間である。結晶化温度(又は転移温度)は、(コ)ポリマーの二次転移(結晶副単位が、より大きい結晶単位内で移動することができる)に対応する。融点は、固相が液相に変化する温度に対応する。

40

【0048】

したがって、特に好適な(コ)ポリマーは、転移温度を示すものであり、例えば以下のものが挙げられる。高密度ポリエチレン、直鎖状の低密度ポリエチレン、エチレン オ

50

レフィン(コ)ポリマー、ポリプロピレン、ポリ(エチレンクロロトリフルオロエチレン)、及びそれらの相溶性ブレンドである。また1つ又は複数の「相溶性」(コ)ポリマーのブレンドを、開示内容を実施する際に用いても良い。(コ)ポリマーの混和性及び相溶性は、熱力学的及び速度論的考察の両方によって決定される。非極性(コ)ポリマーに対する良く知られた混和性予測は、溶解パラメータ又はフローリー・ハギンズ相互作用パラメータにおける差である。

【0049】

ポリオレフィン半結晶性熱可塑性(コ)ポリマー

非特異的相互作用を伴う(コ)ポリマー(例えばポリオレフィン)の場合、フローリー・ハギンズ相互作用パラメータは、溶解パラメータ差の二乗に因子(V/RT)を乗じることによって計算することができる。ここで、 V は、繰り返し単位 $V = M_w / (\text{分子量} / \text{密度})$ の非晶質相のモル体積であり、 R は一般気体定数であり、及び T は絶対温度である。結果として、2つの非極性(コ)ポリマー間のフローリー・ハギンズ相互作用パラメータは、常に正数である。熱力学的考察から要求されることとして、溶融体中で2つの(コ)ポリマーが完全混和するためには、フローリー・ハギンズ相互作用パラメータが非常に小さくなければならない(例えば、室温で100,000重量平均分子量成分から始まる相溶性ブレンドを生成するためには0.002未満)。

10

【0050】

組成物範囲全体に渡って混和性の熱力学的条件を満足するように相互作用パラメータが十分に低い(コ)ポリマー・ブレンドを見出すことは難しい。しかし、工業経験からの示唆によれば、フローリー・ハギンズ相互作用パラメータが十分に低い一部のブレンドは、熱力学的考察に基づくとはやはり混和性ではないが、相溶性ブレンドを形成する。混和性とは異なり、相溶性は、正確な熱力学的パラメータの観点で規定するのは難しい。なぜならば、速度論因子(例えば、溶融成形条件、混合度、及び拡散速度)も、相溶性の程度を決定することができるからである。

20

【0051】

相溶性のポリオレフィン・ブレンドのいくつかの例は以下の通りである。高密度ポリエチレン及びエチレン オレフィン(コ)ポリマー、ポリプロピレン及びエチレンプロピレンゴム、ポリプロピレン及びエチレン オレフィン(コ)ポリマー、ポリプロピレン及びポリブチレン。

30

【0052】

ブレンド中の全ての(コ)ポリマーとそれらの融解温度を超える温度で混和できる共通の希釈剤又は油分成分が存在すると、混和性に対する熱力学的要求は緩和される。2種の(コ)ポリマーとして、フローリー・ハギンズ相互作用パラメータが二元系における混和性に対する臨界値よりも著しく大きい(コ)ポリマーの場合もやはり、共通溶媒を伴う三成分系を含む溶融体中において、少なくとも組成物の範囲に渡って混和性である可能性がある。

【0053】

相溶性は、(コ)ポリマー・ブレンドを用いるときの有用な(コ)ポリマー濃度の範囲に影響する。(コ)ポリマーが非相溶性である場合、その組成物の範囲は、非常に狭く、非常に低い(コ)ポリマー濃度に制限されて、本発明の物品を作る際の実際的な有用性が最小となる可能性がある。しかし、(コ)ポリマーが相溶性である場合には、共通溶媒を用いて、(コ)ポリマー濃度が高くなるに高い組成物領域中へのその混和性を促進することができ、そのため、良く知られた処理技術例えば押出しを用いて本開示の物品を作ることができる。これらの条件の下では、溶融体中の全ての成分は混和性であり、結晶化によって相分離する。冷却速度は、非常に急速であり、プロセス条件として、相分離ポリマー・マイクロドメインのサイズを最小限にし、光顕レベルで均一性を与えるプロセス条件によって制御される。

40

【0054】

相溶性はフィルム均一性にも影響する。本開示の方法によって相溶性ブレンドから作ら

50

れるキャスト・フィルムは透明であり、光顕レベルで均一性が確認される。この均一性は、後処理が成功するためには非常に重要である。非相溶性(コ)ポリマーから作られる均一性程度がより低いフィルムでは、延伸中に容易に壊れる。フィルム均一性はまた一部の応用例、例えばサーマル・シャットダウン電池セパレータにおいて重要である。この場合、光顕レベルでの信頼性の高いシャットダウン性能が望ましい。

【0055】

E C T F E 半結晶性熱可塑性(コ)ポリマー

一般的に、好適な E C T F E (コ) ポリマーは、機械的特性の組み合わせを有する部分的にフッ素化された半結晶性(例えば、少なくとも部分的に結晶性の)(コ)ポリマーである。好適な E C T F E (コ) ポリマーとしては、商業的供給源から入手可能な樹脂、例えばソルベイ・ソレクス社(Solvay Solexis, Inc.)(ニュージャージー州、ウェスト・デプトフォード(West Deptford))から、商品名「ハラー(HALAR)」で入手可能なものが挙げられる。好適な市販の樹脂としては、ハラー 300、901、及び 902 E C T F E (コ) ポリマー材料が挙げられ、これらは、開示内容の種々の実施形態において用いられている。

【0056】

第2の成分又は化合物(希釈剤)

第2の成分又は化合物として有用な材料は、選択された熔融成形可能な熱可塑性(コ)ポリマー又は(コ)ポリマー混合物と、溶液を形成する高温で溶液を形成するが、冷却されると成分が相分離することができるものである。この成分はしばしば、略称によって、単純に「ブレンディング化合物」又は「希釈剤」として参照する場合がある。有用なブレンディング化合物材料としては、シップマン(Shipman)米国特許第4,539,256号(本明細書において参照により取り入れられている)において有用な化合物として述べられているもの、並びにさらなる材料例えば、ドデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、パラフィン蠟、流動パラフィン、ステアリルアルコール、及びセバシン酸ジブチルが挙げられる。

【0057】

結晶化沈殿によって開示内容の微小多孔性材料を作るのに適した化合物は、室温で液体であっても良いし又は固形物であっても良い。またこれらの化合物は一般的に、材料として、結晶化可能な熱可塑性(コ)ポリマーが、熱可塑性(コ)ポリマー成分の融解温度を超える温度で溶解して溶液を形成するが、冷却時に又は熱可塑性(コ)ポリマー成分の結晶化温度未満で相分離する材料である。これらの化合物は好ましくは、大気圧における沸点が、少なくとも熱可塑性(コ)ポリマーの融解温度ほどに高い。過圧を用いて化合物の沸点を少なくとも熱可塑性(コ)ポリマー成分の融解温度ほどに高い温度まで高め得る場合に、沸点がより低い化合物を用いても良い。

【0058】

ある特定の典型的な実施形態では、第2の成分又は化合物は、鉱物油、ミネラル・スピリット、パラフィン蠟、流動パラフィン、ワセリン、ジオクチルフタレート、ドデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、ステアリルアルコール、セバシン酸ジブチル、及びそれらの混合物であって、熱可塑性半結晶性(コ)ポリマーの融解温度を超える温度で熱可塑性(コ)ポリマー成分と混和できるものからなる群から選択される。

【0059】

ポリオレフィン用の第2の成分化合物(希釈剤)

ポリオレフィン用の典型的な希釈剤としては、これらに限定されないが、例えば、鉱物油、パラフィン油、ワセリン、セバシン酸ジブチル、蠟及びミネラル・スピリットが挙げられる。(コ)ポリマーと希釈剤との組み合わせのいくつかの例としては、これらに限定されないが、以下のものが挙げられる。ポリプロピレンに、鉱物油、ワセリン、蠟又はミネラル・スピリットを含めたもの；ポリプロピレン-ポリエチレン(コ)ポリマーに、鉱物油を含めたもの；ポリエチレンに、鉱物油、セバシン酸ジブチル、蠟、又はミネラル・

スピリットを含めたもの；並びにそれらの混合物及びブレンドである。

【0060】

ポリプロピレンに対して特に有用な希釈剤は、鉱物油、ジオクチルフタレート、又はミネラル・スピリットである。鉱物油及びミネラル・スピリットは、ブレンディング化合物の混合物の例である。なぜならば、それらは通常、炭化水素液のブレンドだからである。これらは、本開示の（コ）ポリマー混合物の一部において特に有用である。

【0061】

希釈剤の量は、少なくとも部分的には、特定の希釈剤、特定の（コ）ポリマー、（コ）ポリマー及び成核剤（必要ならば）の量、所望の多孔性、孔サイズ、穿刺力、及び弾性率、又はそれらの組み合わせに依存する可能性がある。一実施形態においては、溶融ブレンドは、溶融ブレンドの全重量に基づいて80%未満の希釈剤から、溶融ブレンドの全重量に基づいて約30%の希釈剤までを含むことができる。

【0062】

E C T F E（コ）ポリマー用の第2の成分化合物（希釈剤）

好適な希釈剤には有機エステル、例えばセバシン酸エステル（例えばセバシン酸ジブチル（D B S）など）、フタル酸エステル（例えばフタル酸ジオクチル（D O P）、フタル酸ジエチル（D E P）など）、トリメリット酸エステル、アジピン酸エステル、リン酸エステル、アゼライン酸エステル、及び上記の2つ以上の組み合わせが挙げられる。本開示の微小多孔性材料を調製するために用いる希釈剤の量は、変えても良い。開示内容の実施形態において、E C T F E（コ）ポリマーと希釈剤との混合物を、E C T F E（コ）ポリマー／希釈剤の重量比が約70／30～約30／70の範囲で調製する。

【0063】

任意的な添加剤（補助剤）

また開示内容の微小多孔性材料としては、前述した化合物に加えて、帯電防止材、界面活性剤、成核剤、染料、可塑剤、UV吸収剤、熱安定剤、難燃剤、成核剤、抗酸化剤、粒状充填材、抗酸化剤などからなる群から選択される1つ又は複数の補助剤を挙げても良い。

【0064】

補助剤（特に、粒状充填材）の添加は一般的に、限られた量例えば、50重量%、40重量%、30重量%、25重量%、20重量%、15重量%、又は10重量%未満でさえ行なって、微小多孔性材料の形成と干渉しないように、また添加剤が不要にしみ出すことがないようにしなければならない。補助剤の量は通常、（コ）ポリマーの混合物の重量の10%未満であり、好ましくは、（コ）ポリマーの混合物の重量の5%未満又は2.5重量%未満でさえある。

【0065】

被吸収充填材

微小多孔性フィルムは、複数の充填材を吸収して種々の特定の機能のうちのいずれかを提供し、その結果、特有の物品が得られる可能性がある。例えば、吸収材料又は充填剤は、液体、溶媒溶液、溶媒分散体、又は固体であっても良い。充填剤は粒子充填剤であっても良い。充填材を複数の既知の方法のいずれかによって吸収しても良く、その結果、このような充填材が微小多孔質シートの多孔質構造内に堆積される。いくつかの吸収材料を単に、微小多孔質シート内に物理的に配置する。場合によっては、2種以上の反応性成分を吸収材料として用いることによって微小多孔質シート構造内での反応が可能になる。好適な吸収材料の例としては、帯電防止剤、界面活性剤、固体粒子材料例えば活性炭及び顔料、並びに熱及びUV安定剤が挙げられる。

【0066】

成核剤

必要に応じて、成核剤を用いても良い。本発明で用いる成核剤は、重要な機能として、（コ）ポリマーの液体状態からの結晶化を誘起すること、及びポリマー結晶化サイトの開始を促進してポリマーの結晶化を加速することを果たす場合がある。成核剤は（コ）ポリ

マーの結晶化速度を上げる働きをするので、結果として得られる(コ)ポリマー粒子又は球晶のサイズは小さくなる。

【0067】

微小多孔性材料の調製において成核剤を用いることは、米国特許第4,726,989号(ムロジンスキー(Mrozinski))に記載されている。一般的に、成核剤(もしあれば)の使用量は、シート組成物(すなわち、(コ)ポリマー、希釈剤、及び任意の他の補助剤の組み合わせ)に対して0.05~5重量部である。

【0068】

ポリオレフィン用の有用な成核剤のいくつかの例としては、アリアルアルカン酸化合物、安息香酸化合物、並びにある特定のジカルボン酸化合物及びある特定の顔料が挙げられる。詳細には、以下の特定の成核剤が有用であることが分かっている。ジベンジリデンソルビトール、二酸化チタン(TiO_2)、タルク、アジピン酸、安息香酸、アゾ赤色顔料、緑色及び青色フタロシアニン顔料、並びに微細な金属粒子である。

【0069】

当然のことながら、前述の成核剤は単に一例として与えており、前述のリストは包括的であることは意図されていない。熱可塑性ポリマーと共に用いても良い他の成核剤が良く知られており、本発明による微小多孔性材料を調製するために用いても良い。更に加えて、成核剤の不均質核生成機能に(このような薬剤が使用されたときに)悪影響を与えないフルオロケミカル添加剤を選択しなければならない。

【0070】

E C T F E (コ)ポリマー用の成核剤

E C T F E (コ)ポリマーを含む典型的な実施形態においては、E C T F E (コ)ポリマー/希釈剤ブレンドには好ましくは、少なくとも1種の成核剤として、T I P S プロセス中にE C T F E (コ)ポリマーの結晶化を誘起し、加速し、高めるとともに、E C T F E (コ)ポリマーが溶融体から結晶化するときに形成される強力な微細構造の(コ)ポリマー・ドメインを有するフィルム又は膜製品をもたらす成核剤が含まれる。そして微細構造は、希釈剤を除去し、乾燥させ、及び不均衡に延伸した後に、高弾性率及び多孔性になる。

【0071】

E C T F E (コ)ポリマーにとって有用な成核剤には、(コ)ポリマー・ベース中に懸濁された微粒子と、E C T F E (コ)ポリマー/希釈剤中に均一に分散可能な成核剤とが含まれる。分散は、延伸前の初期の(コ)ポリマー・ノードと微小繊維構造とを生成するのに十分な核生成サイトでE C T F E (コ)ポリマーの結晶化を開始するのに十分な量で行なわれる。

【0072】

開示内容のいくつかの典型的な実施形態においては、必要とされる成核剤の量は、E C T F E /希釈剤混合物の約0.01重量%(100ppm)~約2.0重量%である。他の実施形態において、成核剤の量は、E C T F E /希釈剤混合物の約1.0重量%以下、又は約0.05重量%~約1.0重量%、又は約0.25重量%~約1.0重量%である。

【0073】

開示内容のいくつかの典型的な実施形態においては、T I P S 希釈剤溶液からE C T F E (コ)ポリマーを結晶化させるのに効果的な成核剤には、以下のものから選択される種々のフルオロ(コ)ポリマーのいずれかが含まれる。テトラフルオロエチレン及びエチレン(E T F E)の(コ)ポリマー;テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びフッ化ビニリデン(T H V)の(コ)ポリマー;テトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロピレン(F E P)の(コ)ポリマー;並びに前述のうちの2つ以上の組み合わせである。成核剤としての使用に適した市販のフルオロ(コ)ポリマーとしては、以下のものが挙げられる。ミネソタ州(Minnesota)、オークデール(Oakdale)のダイニオン(Dyneon)LLCから商品名「E T F E 6235Z」で入手可能なE T F E (コ)ポリマー;

ダイニオンLLCから商品名「THV 815Z」で入手可能なTHV(コ)ポリマー；
ダイニオンLLCから名称「FEP 6322Z」で入手可能なFEP(コ)ポリマー；
及びデラウェア州(Delaware)、ウィルミントン(Wilmington)のデュボン(DuPont)から商品名「テフゼル(Tefzel)」(例えば、テフゼル200、テフゼル750、及びテフゼル2188)で入手可能なETFE(コ)ポリマーである。

【0074】

本明細書で説明したECTFE TIPSプロセスで用いる成核剤として考えるべきフルオロ(コ)ポリマーの特性が存在する。成核剤として用いるための材料は、本質的に均質の溶融混合組成物を形成するために、ECTFE(コ)ポリマー中に実質的に均一に分散可能でなければならない。更に加えて、成核剤の結晶化温度をECTFE(コ)ポリマーの結晶化温度よりも高くして、成核剤が、押出に続く溶融混合組成物の冷却中に最初に結晶化するようにしなければならない。このように、フルオロ(コ)ポリマーの微粒子が形成されて、ECTFE(コ)ポリマーがそれ自体の結晶化温度に達したときに真成核剤として働くように利用することができる。

10

【0075】

微小多孔性材料の製造方法

典型的な実施形態では、本開示において、微小多孔性材料を製造する方法であって、

(a) 溶融ブレンドして、実質的に均質の溶融ブレンドされた混合物として、約20～約70重量部の溶融成形可能な半結晶性熱可塑性(コ)ポリマー成分と、約30～約80重量部の第2の成分であって、化合物として、熱可塑性半結晶性(コ)ポリマーの融解温度を超える温度で熱可塑性(コ)ポリマー成分と混和できるが、熱可塑性半結晶性(コ)ポリマーの結晶化温度未満に冷却されると熱可塑性(コ)ポリマー成分から相分離する化合物を含む第2の成分と、を含む混合物を形成することと、

20

(b) 溶融ブレンドされた混合物のシートを形成することと、

(c) 相分離が、第2の成分と熱可塑性(コ)ポリマー成分との間で、熱可塑性(コ)ポリマー成分の結晶化沈殿を通して起こる温度までシートを冷却することと、

(d) 第2の成分の少なくとも実質的な部分を除去して、多孔質シートを得ることと、

(e) 多孔質シートをある方向に延伸比1:1～3:1で延伸し、シートを実質的に直交方向に4:1を超える延伸比で延伸することにより、中位径が1マイクロメートル未満の相互連絡孔のネットワークを含む微小多孔性材料を形成することと、を含む方法について記載している。

30

【0076】

任意的に、微小多孔性材料は、穿刺抵抗として、少なくとも300g/25マイクロメートル、少なくとも350g/25、少なくとも375マイクロメートル、少なくとも400g/25マイクロメートル、少なくとも425g/25マイクロメートル、又は450g/25マイクロメートル程度さえ示す。

【0077】

典型的な方法では、溶融溶液の調製を、熱可塑性(コ)ポリマー成分とブレンディング化合物とを攪拌(例えば押出機によって与えられるもの)の下で混合し、混合物の温度が(コ)ポリマー成分の融点を超えるまで加熱することによって行なっても良い。この時点で、混合物は溶融溶液又は単相になる。

40

【0078】

また溶融溶液の調製を、(コ)ポリマーとブレンディング化合物又は相溶性液体とを、連続混合装置例えば押出機中で混合することによって行なっても良い。好ましくは、ブレンディング化合物の添加を、(コ)ポリマー成分が溶融した後に行なう。溶融溶液を十分に混合して均質の溶融体を作ったらすぐに、フィルム又はシートの形状に成形することを、平坦なシート又はフィルムダイによってか、又は環状ダイ(吹かれたフィルムラインの場合と同様)によって行なう。

【0079】

シートの冷却を、例えば、成形された材料を、鑄造ホイール、水槽と、又は空気と接触

50

させることによって行なっても良い。冷却することによって、相分離がブレンディング成分と熱可塑性（コ）ポリマー成分との間で起こる。任意の特定の理論に拘束されるものではないが、現時点で考えられることは、相分離が（コ）ポリマー成分の結晶化沈殿によって起きて、（コ）ポリマー・ドメインのネットワークを形成するということである。当然のことながら、結晶化は、所望する数の結晶サイトが全部得られるように十分でなくてはならない。結晶化速度は既知の処理条件によって影響され、結晶化速度が過剰に遅い場合には、追加的な因子を検討しなければならない。例えば熱伝達の増大（すなわち、より速い急冷速度）及び／又は成核剤の添加である。

【0080】

第2の成分（化合物又は希釈剤）の除去を除去ステップを通して実現することを、延伸又は配向ステップの前に行なって、多孔質シートが得られる。除去は、洗浄、溶媒抽出によってか、又は他の既知の方法（例えば、米国特許第5,993,954号に記載されているもの）を用いることによって、行なっても良い。

10

【0081】

特定の延伸又は配向を用いて、既知の微小多孔性フィルムと比べて新しい細繊維メッシュ構造又は形態を実現する。シート、ウェブ、又はフィルム形状の材料の延伸を、2軸で、すなわち少なくとも2つの直交する（すなわち垂直な）方向に行なう。多孔質シートを、ある方向に延伸比1:1~3:1で延伸し、実質的に直交方向に延伸比4:1以上で延伸することによって、中位径が1マイクロメートル未満の相互連絡孔のネットワークを含む微小多孔性材料が形成される。

20

【0082】

いくつかの典型的な実施形態においては、多孔質シートは、2軸延伸（ステップ（e））の後に、主表面積膨張比として、4:1超、少なくとも5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、10:1、11:1、又は12:1程度さえ、又は15:1さえ示す。ある特定の典型的な実施形態では、多孔質シートを実質的に直交方向に延伸することを、多孔質シートをある方向に延伸比1:1~3:1で延伸する前に行なう。（他の典型的な実施形態では、多孔質シートを実質的に直交方向に延伸することを、多孔質シートをある方向に延伸比1:1~3:1で延伸した後に行なう。代替的な典型的な実施形態では、多孔質シートを各方向に実質的に同時に延伸する。

30

【0083】

さらなる典型的な実施形態では、多孔質シートを実質的に直交方向に12:1を超えない延伸比、11:1、10:1、9:1、8:1、7:1、6:1、又は5:1を超えない延伸比で延伸する。

【0084】

前述したように、2軸延伸を、連続又は同時のいずれかによって行なっても良い。連続延伸は、多孔質シートを長さ配向機及び幅出機を用いて引き出す（すなわち、ダウン・ウェブとクロス・ウェブとをそれぞれ配向させる）ことによって行なっても良い。同時延伸は、フィルムを両方向に同時に引き出すことによって行なっても良い。しかし、それぞれの場合において、延伸の程度は各方向によって異なる。

40

【0085】

半結晶性熱可塑性（コ）ポリマー成分の適切な配向を実現するために、フィルムを好ましくは、結晶化温度を超える温度で延伸し、また一般的に、移動可能な結晶構造が配向されて細繊維形態になるように十分に延伸しなければならない。半結晶性（コ）ポリマーを配向させるのに最も有効な温度範囲は、（コ）ポリマーの結晶化温度とその融点との間である。任意の特定の理論に拘束されるものではないが、現時点で考えられるのは、結晶化温度を超えると、層状すべりが、より大きい結晶単位（例えば球晶）で起きて、伸びきり鎖結晶が形成されるということである。転移がない（コ）ポリマーを任意のかなりの程度まで効果的に配向させることは難しい。なぜならば、それらの結晶セグメントを並べ替えて整列状態にすることは容易にはできないからである。

方向。

50

【 0 0 8 6 】

一般的に、洗浄及び延伸された微小多孔性材料の孔サイズ及びパーセント空隙容積は、それを作るために用いられるブレンディング化合物又は相溶性液体の量、急冷条件、及び希釈剤を除去するために洗浄した後にフィルムに与えられる延伸量によって決定される。好ましくは、20～70部のポリマー化合物又は30～80部の相溶性液体を、組成物全体の100部当りに用いる。ブレンディング化合物又は相溶性液体の使用量が少ないほど、多孔性及び孔相互連絡性は一般的に低下する。ブレンディング化合物又は相溶性液体の使用量が多いほど、多孔性及び孔相互連絡性は一般的に増加するが、機械的特性（例えば、引張り特性及び穿刺抵抗）は一般的に低下する。

【 0 0 8 7 】

しかし、多孔性、孔相互連絡性、及び機械的特性はまた、（コ）ポリマー・タイプ、成分濃度、処理条件（例えば、急冷速度及び／又は延伸温度）によって、並びに成核剤のあり／なしによって影響される。したがって、（コ）ポリマー材料及び濃度、ブレンディング化合物又は相溶性液体濃度、並びに処理条件を慎重に選択すれば、所望の多孔性、孔相互連絡性、及び機械的特性が得られる。

【 0 0 8 8 】

微小多孔性材料組み込み物品

さらなる典型的な実施形態では、開示内容によって、前述の微小多孔性材料のうちのいずれかを含む微小多孔性フィルムが提供される。いくつかの典型的な実施形態では、開示内容によって、第1の多孔質フィルムを含む第1の層と、第1の層の主側面上に配置された第2の層であって、前述の微小多孔性フィルムのいずれかを含む第2の層と、任意的に、第1の層と反対側の第2の層の主側面上に配置された第3の層であって、第2の多孔質フィルムを含む第3の層とを含む多層微小多孔性膜が提供される。いくつかの典型的な実施形態においては、第1及び第2の多孔質フィルムは異なる材料から構成されている。

【 0 0 8 9 】

さらなる典型的な実施形態では、開示内容によって、前述の微小多孔性フィルムのいずれかを含む物品が提供される。物品は、電池セパレータ、キャパシタ用セパレータ、流体濾過物品、又は分離物品から選択される。いくつかの典型的な実施形態では、微小多孔性フィルムは、穿刺抵抗として少なくとも300g/25マイクロメートルを示す。

【 0 0 9 0 】

こうして、微小多孔性材料（及び本明細書で開示される少なくとも1種の微小多孔性材料を含む物品）を、以下のものを含む種々の応用例で用いても良い（ただし、これらに限定されない）。例えば、経皮薬物送達、リチウム・イオン電池及びコンデンサ用のセパレータ、生物薬剤、食品及び飲料、又はエレクトロニクス業界における流体ストリームの精製、消毒、若しくは両方用のフィルタ、ゲル製剤及び機能性コーティングを保持するための基板、並びに膜内部において分離用であるがそれでもなお液体／液体抽出を可能にする基板である。

【 0 0 9 1 】

更に、本明細書で開示される微小多孔性材料は、より小さい孔サイズの膜を形成する際に有用である可能性がある。ここで、粒子及び／又はコーティングを多孔質膜の多孔質構造中に導入して、本明細書で開示される多孔質膜の外表面及び／又は間隙表面に機能性を与える。例えば、局所コーティング、外表面及び／又は間隙表面処理剤又はゲルを多孔質膜内に組み込んで、機能性（例えば、親水性、選択的な低結合特性、又は選択的な高結合特性）を多孔質膜に与えても良い。

【 0 0 9 2 】

より大きい孔サイズの膜から始めることによって、多孔質膜は、種々の特化されて機能化された多孔質膜を生成するための処理の柔軟性を可能にする。このような多孔質膜は、適切なコーティング／間隙充填材を有するが、それでもやはり多孔質膜を通る許容できる流体流量を可能とするものである。本明細書で開示される多孔質膜に機能化表面を与えるための典型的な技術及び材料が、米国特許第7,553,417号に記載されている。

10

20

30

40

50

【0093】

開示内容の別の態様は、多層フィルム材料を形成することに関する。多層フィルム材料は、新たに形成された膜形態の少なくとも1つの層に、同様の新しい形態だが孔サイズが異なる少なくとも1つの他の層、又は従来の形態を伴う膜の層、及び/又は繊維形態の不織層を伴って構成される。

【0094】

本開示の多層微小多孔性材料又はフィルムは、前述した微小多孔性材料を層として使用し、それに少なくとも1つの追加的な多孔質層を伴って、作っても良い。一例として、3層系では、前述した多孔質層は好ましくは、追加的な多孔質層に挟まれた(すなわちそれらの間にある)中央層である。

10

【0095】

追加的な多孔質層としては、同じ前述の多孔質層、すなわち相分離された(コ)ポリマー・フィルムであっても良いし、又は結晶化相分離された熔融成形可能な(コ)ポリマー(例えば米国特許第4,539,256号に記載されたもの)若しくは液体-液相分離された熔融成形可能な(コ)ポリマーを含む多孔質層(米国特許第4,867,881号に記載されたもの)であっても良い。

【0096】

追加的な多孔質層は、溶液を熔融ブレンディングすることによって調製しても良い。これは例えば、米国特許第4,539,256号及び第4,867,881号に記載されている。前者は、化合物に結晶化相分離された熔融成形可能な(コ)ポリマーを伴う熔融ブレンド溶液について記載しており、後者は、液体-液相分離可能で熔融成形可能な(コ)ポリマーと相溶性液体との熔融ブレンド溶液について記載している。

20

【0097】

多層フィルムの形成は、2種以上の(コ)ポリマー組成物の同時押出成形をすることによって、冷却して相分離を生じさせること、洗浄して希釈剤を除去すること、そして、多層フィルムを配向して多孔質フィルム構造を形成することによって行なっても良いことは、前述した通りである。同時押出成形は、フィードブロック又はマルチ・マニフォールド・ダイを用いても良い。その代わりに、多層フィルムを、層のうちの1つ又は複数を共に積層することによって作っても良い。

【0098】

本開示の微小多孔性材料又は多層フィルムを、微小多孔質構造を用いる場合がある広範囲の状況のいずれかで用いても良い。それらには、薬物送達膜及び電池セパレータとしての特定の有用性があることが分かっている。

30

【0099】

したがって、更に別の態様では、本開示の微小多孔性材料を用いて、膜を、単独で、又は他の従来の材料又はフィルムと組み合わせて、リチウム・イオン電池(Liイオン電池)若しくは電気車両(EV)電池若しくはハイブリッドEV(HEV)電池におけるセパレータとして、又は超コンデンサ用のセパレータとして、生成しても良い。電池構成としては、ボタン又はコイン・セル、積層型、渦巻型円筒型及び渦巻型プリズム・セルが挙げられる。好適なLiイオン電池構造及び材料が、米国特許第6,680,145号、第6,964,828号、第7,078,128号、第7,368,071号、第7,767,349号、及び第7,811,710号に開示されている。

40

【0100】

高性能な渦巻型円筒型セル電池セパレータ膜の有用な特性としては、以下のものが挙げられる。欠陥がない(例えば、ゲル又は孔がない)、均一な厚さである(例えば、キャリア $< 25\mu\text{m}$)、電解液によって容易に濡れる、多孔性 $> 30\%$ 、孔サイズが約 $0.05\sim 0.50\mu\text{m}$ 、最上部から最下部まで均一形態、ねじれが良好、収縮が小さい(90°で機械方向及びクロス・ウェブ方向において $< 5\%$)、高弾性率(巻き出し&変換するために機械方向に $> 90,000\text{psi}$ ($> 620.5\text{MP}$))、穿刺抵抗 $> 300\text{g}$ /ミル厚さ、及びシャットダウン温度が $< 135^\circ\text{C}$ である。

50

【 0 1 0 1 】

本開示のさらなる態様は、本明細書で開示される微小多孔性材料を、小さい孔サイズのウィルス濾過膜か、又は複合基板であって、限外濾過及び／又はガス分離応用例に有用なコーティングされた薄膜（～2～5 μm厚さ）が組み込まれた複合基板、などにおいて用いることである。

【 0 1 0 2 】

以上、本開示の典型的な実施形態について説明してきたが、以下の実施例によって以下に更に例示する。実施例は、本開示の範囲に限定を課すものと決して解釈すべきではない。逆に、言うまでもなく明らかであるが、本明細書中の説明を読むことによって、本開示の趣旨及び／又は添付の請求項の範囲を逸脱することなく当業者に示唆され得る様々な他の実施形態、修正、及びそれらの均等物を採用することができる。

10

【 実施例 】

【 0 1 0 3 】

以下の実施例は、本開示の範囲内の例示の実施形態を示すことを目的とする。本開示の広い範囲に記載される数値範囲及びパラメータが近似値であるにも関わらず、特定の実施例に記載される数値は、可能な限り正確に報告される。しかしながら、いずれの数値もそれらの各試験測定値において見られる標準偏差から必然的に生じる特定の誤差を本質的に含む。最低限でも、また、特許請求の範囲への同等物の原則の適用を限定する試行としてではなく、少なくとも各数値パラメータは、報告された有効数字の数を考慮して、そして通常の概算方法を適用することによって解釈されなければならない。

20

【 0 1 0 4 】

材料

以下の専門用語、略語、及び材料の商品名を実施例で用いる。

溶融成形可能な半結晶性熱可塑性（コ）ポリマー

スノコ・ケミカルズ（Sunoco Chemicals）（ペンシルバニア州、フィラデルフィア（Philadelphia））から F 0 0 8 F の名前で入手可能なポリプロピレン（P P）。

【 0 1 0 5 】

トータルペトロケミカルズ（Total Petrochemicals）（テキサス州、バサディナ）から F I N A T H E N E 1 2 8 5 の名前で入手可能な高密度ポリエチレン（H D P E）。

【 0 1 0 6 】

ソルベイ・ソレクシス社（ベルギー、ブリュッセル）から 9 0 1 D A 及び 9 0 2 の名前で入手可能なポリ（エチレンクロロトリフルオロエチレン）（E C T F E）。

30

【 0 1 0 7 】

第 2 の化合物（希釈剤）

アモコ・ルーブリカンツ（Amoco Lubricants）（現在は、シェブロン・ルーブリカンツ（Chevron Lubricants）、カリフォルニア州、リッチモンド（Richmond））から スーペラ・ホワイト 3 1（SUPERLA WHITE 31）の名前で入手可能な鉱物油希釈剤。

【 0 1 0 8 】

パーチェム（Parchem）（ニューヨーク州、ニューロシェル（New Rochelle））から入手可能なセバシン酸ジブチル希釈剤。

40

【 0 1 0 9 】

成核剤

ミリケンケミカル社（Milliken Chemical Co.）（サウスカロライナ州、スパータンバーグ）から N X 1 0 の名前で入手可能なポリプロピレン成核剤。

【 0 1 1 0 】

3 M ダイニオン（ミネソタ州、セントポール）から 6 2 3 5 の名称で入手可能なエチレンテトラフルオロエチレン（E T F E）成核剤。

【 0 1 1 1 】

試験方法

以下の試験方法を用いて、本開示により調製された微小多孔性材料の評価を行なってい

50

る。

ガーレイ通気抵抗

ガーレイ通気抵抗は、ASTM D 726 - 58、方法 A に従って、50 立方センチメートル (cc) の空気 (又は別の特定体積) が、 6.35 cm^2 (1 平方インチ) の多孔質膜を 124 mm の水圧において通過する時間 (秒) である。

【0112】

多孔性

多孔質膜の多孔性は、以下に基づく多孔性の計算値 P_{cal} であった。(i) 洗浄及び延伸されたフィルムのかさ密度の測定値 (d_{sf})、及び (ii) 純粋な (コ) ポリマーのかさ密度の測定値 (d_{pp})。以下の等式を用いている。

$$P_{cal} = [1 - (d_{sf} / (d_{pp}))] \times 100\%$$

【0113】

厚さ

材料の厚さを、TMI キャリパー・ゲージ (テストイング・マシズ社 (Testing Machines Inc.))、ニューヨーク州、アミティービル (Amityville)) を用いて 1000 分の 1 インチまで測定した。測定値をマイクロメートルに換算した。

【0114】

泡立ち点

泡立ち点孔径は、ASTM - F - 316 - 80 による、サンプル中の最大有効孔径を示す泡立ち点値 (マイクロメートル単位) である。

【0115】

引張強さと弾性率

引張及び弾性率値を、ASTM D 882 - 97 に従って、インストロン・モデル (Instron model) 1122 を用いて測定した。

【0116】

穿刺抵抗

穿刺抵抗は、周縁部抑制フィルムを穿刺するのに必要な主荷重の測定値である。注射針は直径が 1.65 mm で半径が 0.5 mm である。降下速度は 2 mm / 秒であり、たわみ量は 6 mm である。フィルムを、11.3 mm の中央孔を伴うクランプ装置内でピンと張って保持する。注射針が貫通した際のフィルムの変位 (mm) を、試験フィルムから発生した抵抗力 (重量グラム) に対して記録した。最大抵抗力が穿刺力である。値は単位厚さ当たりのグラムとして記録する。

【0117】

(実施例 1)

新しい形態の微小多孔性材料を以下のように調製した。

溶融成形可能な半結晶性の (コ) ポリマー (PP) ペレットと、ポリプロピレン成核剤 (NX10) のマスターバッチ・ペレットとを、40 mm 共回転ツイン・スクリュウ押出機 (スクリュウ速度は 225 RPM) のホッパー中に導入した。スーペラ・ホワイト 31 希釈剤を押出機内に注入して PP 及び成核剤と溶融混合し、均質溶液を形成した。(コ) ポリマー / 希釈剤 / 成核剤の重量比は、59.825 / 40.0 / 0.175 重量% であった。総押し出し速度は、毎時約 13.6 キログラム / 時間 (kg / hr) であった。押出機には 8 つのゾーンがあり、その温度プロファイルは混合ゾーンにおいて 260 に設定され、温度は減少して、押出機出口 / シート押しダイにおいて 204 であった。ダイはオリフィスが $25.4 \text{ cm} \times 0.05 \text{ cm}$ であった。

【0118】

溶融溶液を、60 において 6.1 メートル / 分 (m / 分) に維持された滑らかな鋳造ホイール上で鋳造した。キャスト・フィルムを溶媒洗浄プロセス内に供給した。このプロセスでは、鉱物油を 3 M ノベック (Novec) 71 DE 溶媒を用いて除去した。フィルムを次に、100 で乾燥して、溶媒を蒸発させた。乾燥後に、フィルムを、機械方向 (MD) に 110 において 4.2 : 1 で、横方向 (TD) に 160 において 1.95 : 1 で

、連続的な方法で延伸した。

【 0 1 1 9 】

表 1 に、結果として得られた微小多孔性材料の孔特性及び弾性率値を列記する。

【 0 1 2 0 】

【表 1】

実施例	1	2	3	4	5	比較例 1
(□) ポリマー型	PP	PP	HDPE	HDPE	ECTFE	PP
泡立ち点 (psi (MPa))	97 (0.67)	105 (0.72)	80 (0.55)	88 (0.61)	27 (0.19)	88 (0.61)
泡立ち点 (μm)	0.093	0.085	0.110	0.102	0.33	0.102
厚さ (μm)	20	20	23	25	40	28
多孔率 (%)	55	60	60	49	57	65
弾性率 MD (psi (MPa))	97,000 (668.8)	125,000 (861.8)	104,000 (717.1)	105,600 (728.1)	45,000 (310.3)	45,000 (310.3)
ガーレイ抵抗 (秒/50cc)	73	60	55	90	106	94
穿刺抵抗 ($\text{N}/25\mu\text{m}$)	320	350	280	450	140	150

10

20

30

40

【0121】

図 1 A は、実施例 1 の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性材料（すなわち膜又はフィルム）の一部を示す顕微鏡写真である。

50

【0122】

実施例1の新しい形態の微小多孔性材料(膜)を、18650渦巻型円筒型リチウム・イオン・セルに、300サイクルの間、組み込んだ。図1Bは、実施例1の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を電池セパレータとして有する典型的な微小多孔性膜を組み込んだ典型的なリチウム・イオン電池に対するサイクル時間の関数としての充電容量のグラフである。

【0123】

(実施例2)

新しい形態の微小多孔性材料を、MD延伸比が5.0:1でTD延伸比が2.6:1であった以外は、実施例1の場合と同様に調製した。表1に、微小多孔性材料の孔特性及び弾性率値を列記する。図2は、実施例2の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性材料(すなわち膜又はフィルム)の一部を示す顕微鏡写真である。

10

【0124】

(実施例3)

新しい形態の微小多孔性材料を以下のように調製した。

溶融成形可能な半結晶性(コ)ポリマー(HDPE)ペレットを、40mm共回転ツイン・スクリュウ押出機(スクリュウ速度は250RPM)のホッパー内に導入した。スーペラ・ホワイト31希釈剤を押出機内に注入してHDPEと溶融混合し、均質溶液を形成した。(コ)ポリマー/希釈剤の重量比は45/55重量%であった。総押し出し速度は毎時15.9キログラム(kg/hr)であった。押出機には8つのゾーンがあり、その温度プロファイルは混合ゾーンにおいて260に設定され、温度は減少して、押出機出口/シート押しダイにおいて210であった。ダイはオリフィスが25.4cm×0.05cmであった。

20

【0125】

溶融溶液を、29.4において4.3メートル/分(m/分)に維持された滑らかな鋳造ホイール上で鋳造した。キャスト・フィルムを溶媒洗浄プロセス内に供給した。このプロセスでは、鉱物油を3Mノベック71DE溶媒を用いて除去した。フィルムを次に、77で乾燥して、溶媒を蒸発させた。乾燥後、フィルムを65.5において5.8:1にMD延伸し、116において1.62:1にTD延伸した。

30

【0126】

表1に、微小多孔性材料の孔特性及び弾性率値を列記する。図3は、実施例3の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性膜の一部を示す顕微鏡写真である。

【0127】

(実施例4)

実施例3で用いた同じHDPE半結晶性熱可塑性(コ)ポリマー・ペレットとスーペラ31鉱物油希釈剤とを、40mm共回転ツイン・スクリュウ押出機(スクリュウ速度は275RPM)中に導入した。(コ)ポリマー/希釈剤の重量比は47/53重量%であった。総押し出し速度は、毎時19.0キログラムであった(kg/hr)。押出機には8つのゾーンがあり、その温度プロファイルは混合ゾーンにおいて265に設定され、温度は減少して、押出機出口/シート押しダイにおいて210であった。溶融溶液を、26.7において5.2メートル/分(m/分)に維持された滑らかな鋳造ホイール上で鋳造した。

40

【0128】

キャスト・フィルムを、実施例3と同様に洗浄及び乾燥した。乾燥後、フィルムを65.5において5.8:1にMD延伸し、116において1.54:1にTD延伸した。表1に、孔特性及び弾性率値を列記する。図4は、実施例4の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性膜の一部を示す顕微鏡写真である。

50

【 0 1 2 9 】

(実施例 5)

新しい形態の微小多孔性材料を以下のように調製した。

溶融成形可能な半結晶性の (コ) ポリマー (E C T F E) ペレット、及び E C T F E 用の成核剤として用いるエチレンテトラフロロエチレン (E T F E) (コ) ポリマー (3 M ダイニオンから入手可能な 6 2 3 5) を、40 mm 共回転式ツイン・スクリュウ押出機 (スクリュー速度が 2 2 5 R P M) のホッパー内に導入した。セバシン酸ジブチルを押出機内に注入して、E C T F E ベース (コ) ポリマー及び E T F E 成核剤 (コ) ポリマーと溶融混合し、均質溶液を形成した。E C T F E (コ) ポリマー / セバシン酸ジブチル希釈剤 / E T F E 成核剤 (コ) ポリマーの重量比は、それぞれ 6 6 . 5 0 / 3 3 . 0 / 0 . 5 0 であった。総押し出し速度は、毎時約 1 5 . 9 キログラム (k g / h r) であった。押出機には 8 つのゾーンがあり、その温度プロファイルは混合ゾーンにおいて 2 6 0 に設定され、温度は減少して、押出機出口 / シート押しダイにおいて 2 2 4 であった。ダイはオリフィスが 2 5 . 4 c m × 0 . 0 5 c m であった。

10

【 0 1 3 0 】

溶融溶液を、49 において 6 . 1 メートル / 分 (m / 分) に維持されたパターンニングされた鑄造ホイール上で鑄造した。キャスト・フィルムを溶媒洗浄プロセス内に供給した。このプロセスでは、鉱物油を 3 M ノベック 7 1 D E 溶媒を用いて除去した。フィルムを次に、77 で乾燥して、溶媒を蒸発させた。乾燥後、フィルムを、機械方向 (M D) に 1 6 0 において 4 . 0 : 1 で延伸し、横方向 (T D) に 1 6 0 において 1 . 7 5 : 1

20

【 0 1 3 1 】

表 1 に、孔特性を列記する。図 5 A は、実施例 5 の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性膜の一部を示す顕微鏡写真である。図 5 B は、実施例 5 の典型的な実施形態により調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性膜の一部を示す別の顕微鏡写真である。

【 0 1 3 2 】

(実施例 6)

新しい形態の微小多孔性材料を、以下のものを除いて、実施例 5 に従って調製した。E C T F E 9 0 2 ポリマーを製剤において用いた、E C T F E (コ) ポリマー / セバシン酸ジブチル希釈剤 / E T F E 成核剤 (コ) ポリマーの重量比を、それぞれ、5 8 . 0 / 4 1 . 0 / 1 . 0 とした、溶融溶液を、60 に維持された滑らかなホイール上で鑄造した、フィルムを、機械方向 (M D) に 1 3 8 において 5 . 0 : 1 で延伸し、及び横方向 (T D) に 1 6 0 において 2 . 0 : 1 で延伸した。典型的な膜は、厚さ 1 8 μ m で多孔性 5 0 % であった。実施例 6 に従って調製された細繊維メッシュ構造を伴う典型的な微小多孔性 E C T F E 膜の、図 6 A は、空気急冷側の一部を示す顕微鏡写真であり、図 6 B は、ホイール急冷側の一部を示す顕微鏡写真である、図 6 A に示す膜の空気急冷側は、図 6 B に示す膜のホイール急冷側 (より密な非対象構造を示す) と比べたときに、より隙間が空いた構造を示している。

30

【 0 1 3 3 】

比較例 1

多孔質膜を、以下のものを除いて、実施例 1 と同様に調製した。P P / 希釈剤 / 成核剤の重量比は 3 9 . 8 / 6 0 . 0 / 0 . 2 0 であった。フィルムダイを 1 7 7 に維持した。M D 延伸比は 1 . 5 : 1 @ 9 9 であった。T D 延伸比は 2 . 6 : 1 @ 1 3 2 であった。表 1 に、孔特性及び弾性率値を列挙する。弾性率値は低く、プロセス条件は新しい形態には至らなかった。図 7 は、比較例 1 に従って調製された、細繊維メッシュ構造を伴わない典型的な微小多孔性膜を示す顕微鏡写真である。

40

【 0 1 3 4 】

本明細書で特定の代表的実施形態を詳細に説明したが、当然のことながら、当業者は上述の説明を理解した上で、これらの実施形態の代替物、変更物、及び均等物を容易に想起

50

することができるであろう。したがって、本開示は本明細書で以上に述べた例示の実施形態に不当に限定されるべきではないと理解すべきである。更に、本明細書にて参照される全ての出版物、公開された特許出願及び交付された特許は、それぞれの個々の出版物又は特許が参照により援用されることを明確にかつ個別に指示したかのごとく、それらの全体が同じ範囲で、参照により本明細書に援用される。様々な代表的実施形態を上で説明した。これら及び他の実施形態は、開示される実施形態の以下の列举の範囲内である。

【図 1 A】

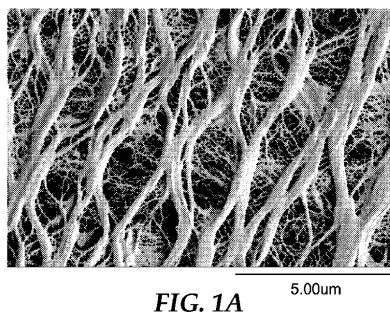


FIG. 1A

【図 1 B】

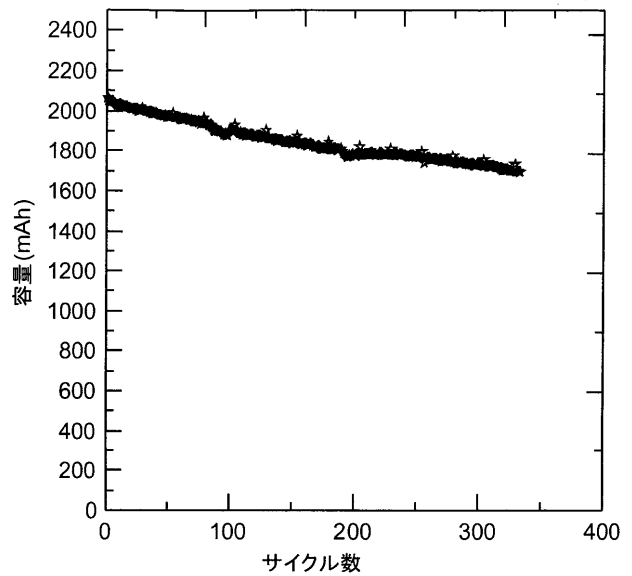


FIG. 1B

【 図 2 】

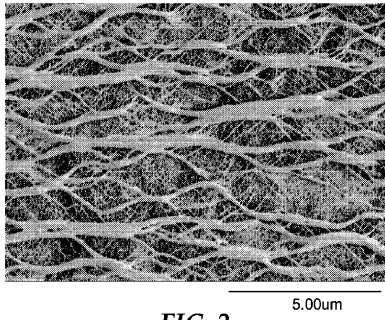


FIG. 2

【 図 3 】

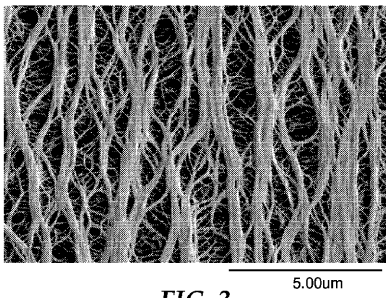


FIG. 3

【 図 5 B 】

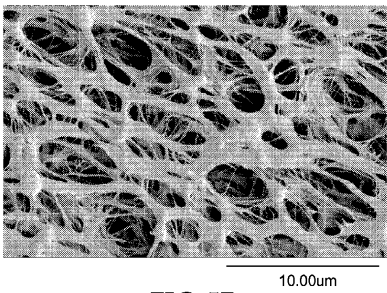


FIG. 5B

【 図 6 A 】

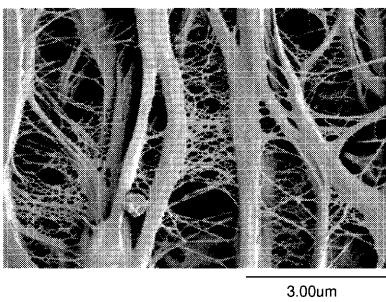


FIG. 6A

【 図 4 】

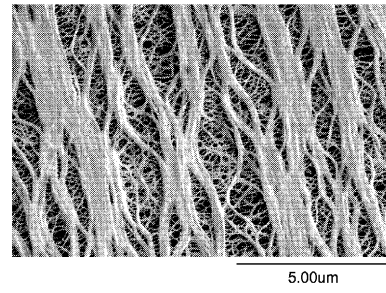


FIG. 4

【 図 5 A 】

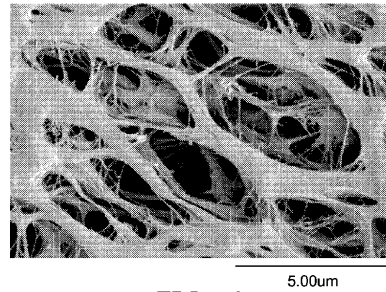


FIG. 5A

【 図 6 B 】

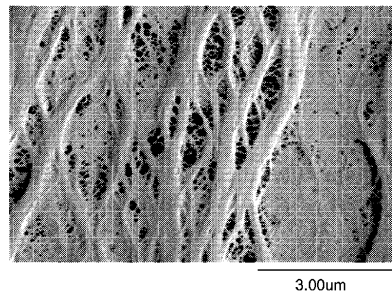


FIG. 6B

【 図 7 】

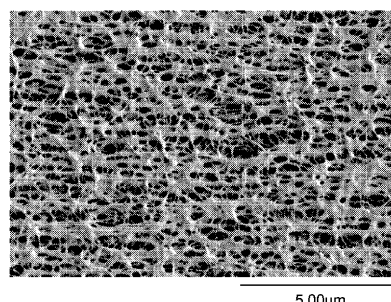




FIG. 7

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/042406
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08J 9/00(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08J 5/22(2006.01)i, H01M 2/16(2006.01)i, B01D 61/00(2006.01)i</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) B01D71/06; B29C65/00; D01D5/12; B32B3/26; B32B5/14; C08J9/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: microporous, melt-processible, semi-crystalline, thermoplastic (co)polymer, compatible liquid, stretch, filaments, mesh, pore, interconnected.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6096213 A (RADOVANOVIC, PHILIP D. et al.) 01 August 2000 See claims 1, 5, 12-13, 17; column 2, lines 13-48; Examples 1-2; Table 1.	1-5, 12-14
A	US 2007-0196638 A1 (WEI, XIANGYUN et al.) 23 August 2007 See paragraphs [0004]-[0005], [0007], [0021]; claims 1-5, 7, 11-12.	1-5, 12-14
A	US 6632850 B2 (HUGHES, SHANNON KAY et al.) 14 October 2003 See claims 1, 5-7, 11, 13.	1-5, 12-14
A	US 4726989 A (MROZINSKI, JAMES S.) 23 February 1988 See claims 1, 7-8, 10, 15, 20, 26, 28.	1-5, 12-14
A	US 4867881 A (KINZER, KEVIN E.) 19 September 1989 See claims 1-3 & 8.	1-5, 12-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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 27 FEBRUARY 2013 (27.02.2013)		Date of mailing of the international search report 28 FEBRUARY 2013 (28.02.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Dong Seok Telephone No. 82-42-481-8647 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2012/042406

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 17-20
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

Claims 17 and 19 are not considered clear since they refer to multiple dependent claim(s) which do not comply with PCT Rule 6.4(a). Claims 18 and 20 are not considered clear because they refer to claims 17 and 19 which are not considered clear.

3. ☒ Claims Nos.: 6-11, 15, 16
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/042406

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6096213 A	01.08.2000	CA 2338549 A1	24.02.2000
		EP 1105436 A1	13.06.2001
		EP 1105436 B1	24.09.2003
		JP 2002-522610 A	23.07.2002
		JP 4755339 B2	24.08.2011
		KR 10-2001-0072452 A	31.07.2001
		WO 00-09597 A1	24.02.2000
US 20070196638 A1	23.08.2007	AU 2007-217288 A1	30.08.2007
		AU 2007-217288 B2	03.06.2010
		BR P10707988 A2	17.05.2011
		CA 2637623 A1	30.08.2007
		CA 2637623 C	04.10.2011
		CN 101384409 A	11.03.2009
		EP 1993811 A2	26.11.2008
		JP 2009-527633 A	30.07.2009
		JP 2012-188675 A	04.10.2012
		KR 10-1188570 B1	05.10.2012
		KR 10-2008-0085922A	24.09.2008
		KR 10-2010-0101679 A	17.09.2010
		KR 10-2012-0094152 A	23.08.2012
		MX 2008010744 A	28.11.2008
		RU 2008137597 A	27.03.2010
		RU 2420400 C2	10.06.2011
		WO 2007-098339 A2	30.08.2007
		WO 2007-098339 A3	03.04.2008
US 6632850 B2	14.10.2003	AT 364060 T	15.06.2007
		DE 60220517 D1	19.07.2007
		DE 60220517 T2	07.02.2008
		EP 1385901 A2	04.02.2004
		EP 1385901 B1	06.06.2007
		JP 2004-528443 A	16.09.2004
		JP 3995600 B2	24.10.2007
		KR 10-0885340 B1	26.02.2009
		US 2003-0036577 A1	20.02.2003
		WO 02-081557 A1	17.10.2002
		WO 02-081557 A8	27.12.2002
US 4726989 A	23.02.1988	EP 0273582 A1	06.07.1988
		EP 0273582 B2	02.11.2000
		JP 2757918 B2	25.05.1998
		JP 63-161035 A	04.07.1988
		KR 10-1995-0011717 B1	09.10.1995
US 4867881 A	19.09.1989	EP 0309136 A2	29.03.1989
		EP 0309136 B2	30.12.1998
		JP 01-101340 A	19.04.1989
		JP 2637183 B2	06.08.1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/042406

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		KR 10-1997-0000947 B1	21.01.1997
		US 5238618 A	24.08.1993

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 G 9/02 (2006.01)	B 0 1 D 69/06	
H 0 1 G 11/52 (2013.01)	B 0 1 D 71/26	
H 0 1 G 11/84 (2013.01)	B 0 1 D 71/32	
	H 0 1 G 9/02 3 0 1	
	H 0 1 G 11/52	
	H 0 1 G 11/84	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, I D, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(72)発明者 ジェイムズ エス・ムロジンスキ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 エイチ・トッド フリーマイヤー

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 クアン・イン リン

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

F ターム(参考) 4D006 GA06 GA41 LA06 MA03 MA31 MC22X MC23X MC28 NA21 NA34

PA01 PB01 PB24 PB55

4F074 AA18 AA24 AA38 AG02 AG20 CB03 CB16 CB17 CB28 CC02Z

CC27Z CC29Z DA02 DA03 DA08 DA10 DA23 DA43 DA44 DA49

5E078 AA05 AA06 AA10 AA14 AB02 AB06 CA06 CA09 CA12 CA20

CA21 LA08

5H021 BB01 BB02 BB05 BB13 CC04 EE01 EE04 EE15 EE23 EE31

EE37 HH01 HH03 HH04 HH06 HH10