



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107405647 B

(45) 授权公告日 2021.09.28

(21) 申请号 201580078109.X

(22) 申请日 2015.12.10

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107405647 A

(43) 申请公布日 2017.11.28

(30) 优先权数据  
2015-067606 2015.03.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.09.21

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2015/084721 2015.12.10

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02016/157634 JA 2016.10.06

(73) 专利权人 帝人株式会社  
地址 日本大阪府

(72) 发明人 谷川升

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

代理人 杨宏军

(51) Int.Cl.  
B05D 3/10 (2006.01)  
B01D 67/00 (2006.01)  
B01D 69/00 (2006.01)  
B01D 69/10 (2006.01)  
B01D 69/12 (2006.01)  
B05D 5/02 (2006.01)  
B05D 7/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 1408466 A, 2003.04.09  
CN 1569993 A, 2005.01.26  
JP 2007146038 A, 2007.06.14  
WO 2005113164 A2, 2005.12.01

审查员 蔡雨

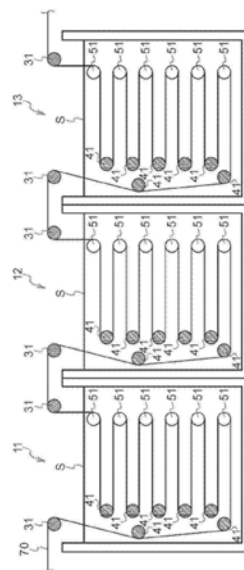
权利要求书1页 说明书17页 附图10页

(54) 发明名称

复合膜的制造方法

(57) 摘要

本发明提供复合膜的制造方法,其具有下述工序:涂布工序,将含有树脂的涂布液涂布于机械方向的2%拉伸强度为0.3N/cm以上的多孔质基材的一面或两面上,从而形成涂布层;凝固工序,使所述涂布层与凝固液接触从而使所述树脂凝固,得到在所述多孔质基材的一面或两面上具有包含所述树脂的多孔质层的复合膜;和水洗工序,将所述复合膜以30m/min以上的传送速度在水洗槽中传送从而进行水洗,所述水洗槽具有2个以上的用于支撑并且传送所述复合膜的驱动辊,相邻的2个所述驱动辊之间的路径长度均为0.5m以上且5m以下。



1. 复合膜的制造方法,其具有下述工序:

涂布工序,将含有树脂的涂布液涂布于宽度为0.1m以上且3.0m以下、并且机械方向的2%拉伸强度为0.3N/cm以上的多孔质基材的一面或两面上,从而形成涂布层,

所述树脂为选自聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、乙烯基腈类的均聚物或共聚物、聚醚、聚酰胺、全芳香族聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚砜、聚酮、聚醚酮、聚醚砜、聚醚酰亚胺及纤维素中的至少一种,

所述多孔质基材为聚烯烃微多孔膜或者由下述物质的纤维状物形成的无纺布或纸,所述物质为聚酯、聚烯烃、芳香族聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚砜、聚砜、聚醚酮、聚醚酰亚胺或纤维素;

凝固工序,使所述涂布层与凝固液接触从而使所述树脂凝固,得到在所述多孔质基材的一面或两面上具有包含所述树脂的多孔质层的复合膜;和

水洗工序,将所述复合膜以30m/min以上的传送速度在水洗槽中传送从而进行水洗,

所述水洗槽具有2个以上的用于支撑并且传送所述复合膜的驱动辊,相邻的2个所述驱动辊之间的路径长度均为0.5m以上且5m以下,至少一部分的所述驱动辊在外周面具有槽,

所述水洗槽中,所述复合膜在水中的传送长度为1m以上且20m以下。

2. 如权利要求1所述的制造方法,其中,所述水洗槽中,在至少一部分的所述驱动辊之间分别具有至少1个用于支撑所述复合膜的从动辊,介在于相邻的2个所述驱动辊之间的所述从动辊的旋转阻力的合计为50g以下。

3. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述多孔质基材的厚度为5 $\mu$ m以上且50 $\mu$ m以下。

4. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述多孔质基材的机械方向的断裂伸长率为10%以上。

5. 如权利要求3所述的制造方法,其中,所述多孔质基材的机械方向的断裂伸长率为10%以上。

## 复合膜的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合膜的制造方法。

### 背景技术

[0002] 以往,作为电池隔膜、气体过滤器、液体过滤器等,在多孔质基材上具有多孔质层的复合膜是已知的。作为该复合膜的制造方法,已知有所谓的湿式制法,即,将含有树脂的涂布液涂布于多孔质基材上而形成涂布层,在凝固液中浸渍而使涂布层中的树脂凝固,经过水洗和干燥从而制作多孔质层的方法(例如,参见专利文献1)。湿式制法已作为可将包含树脂的多孔质层良好地多孔化的制法而为人们所知。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本专利第5134526号公报

### 发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 要利用湿式制法来批量生产在多孔质基材上具有多孔质层的复合膜时,将长尺寸的多孔质基材依次传送至涂布、凝固、水洗及干燥各工序并连续实施这些工序是理想的,从提高生产率的观点考虑,在各工序中提高多孔质基材的传送速度是理想的。然而,若提高多孔质基材的传送速度而实施水洗工序,则在水中传送时,有在复合膜中产生伸长(日文:伸び)及褶皱的情况。迄今为止,尚未提出用于解决湿式制法的水洗工序中的上述课题的合适方法。

[0008] 本公开文本的实施方式是鉴于上述情况而作成的。

[0009] 本公开文本的实施方式的目的在于提供以高生产效率制造高品质的复合膜的复合膜制造方法。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 用于解决上述课题的具体手段包括下述方式。

[0012] [1]复合膜的制造方法,其具有下述工序:

[0013] 涂布工序,将含有树脂的涂布液涂布于机械方向的2%拉伸强度为0.3N/cm以上的多孔质基材的一面或两面上,从而形成涂布层;

[0014] 凝固工序,使所述涂布层与凝固液接触从而使所述树脂凝固,得到在所述多孔质基材的一面或两面上具有包含所述树脂的多孔质层的复合膜;和

[0015] 水洗工序,将所述复合膜以30m/min以上的传送速度在水洗槽中传送从而进行水洗,

[0016] 所述水洗槽具有2个以上的用于支撑并且传送所述复合膜的驱动辊,相邻的2个所述驱动辊之间的路径(path)长度均为0.5m以上且5m以下。

[0017] [2]如[1]所述的制造方法,其中,至少一部分的所述驱动辊在外周面具有槽。

[0018] [3]如[1]或[2]所述的制造方法,其中,所述水洗槽中,在至少一部分的所述驱动辊之间分别具有至少1个用于支撑所述复合膜的从动辊,介在于相邻的2个所述驱动辊之间的所述从动辊的旋转阻力的合计为50g以下。

[0019] [4]如[1]~[3]中任一项所述的制造方法,其中,所述多孔质基材的厚度为5 $\mu\text{m}$ 以上且50 $\mu\text{m}$ 以下。

[0020] [5]如[1]~[4]中任一项所述的制造方法,其中,所述多孔质基材的机械方向的断裂伸长率为10%以上。

[0021] 发明的效果

[0022] 根据本公开文本的实施方式,可提供以高生产效率制造高品质的复合膜的复合膜制造方法。

## 附图说明

[0023] [图1]为示出本公开文本的制造方法的一种实施方式的概念图。

[0024] [图2]为示出本公开文本的制造方法中进行水洗工序的水洗槽的一例的示意图。

[0025] [图3A]为示出在外周面具有槽的辊的一例的立体图。

[0026] [图3B]为示出在外周面具有槽的辊的一例的立体图。

[0027] [图3C]为示出在外周面具有槽的辊的一例的立体图。

[0028] [图3D]为示出在外周面具有槽的辊的一例的立体图。

[0029] [图3E]为示出在外周面具有槽的辊的一例的立体图。

[0030] [图4A]为用于对“相邻的2个驱动辊之间的路径长度”进行说明的概念图。

[0031] [图4B]为用于对“相邻的2个驱动辊之间的路径长度”进行说明的概念图。

[0032] [图5A]为实施例1中使用的水洗槽的示意图。

[0033] [图5B]为实施例2中使用的水洗槽的示意图。

[0034] [图5C]为实施例3中使用的水洗槽的示意图。

[0035] [图5D]为比较例1中使用的水洗槽的示意图。

## 具体实施方式

[0036] 本说明书中,使用“~”表示的数值范围,表示将“~”前后记载的数值分别作为最小值及最大值包含在内的范围。

[0037] 本说明书中,术语“工序”不仅包含独立的工序,而且,即使在无法与其他工序明确区分的情况下,如果能达成该工序所期望的目的,则也包含在本术语中。

[0038] 本说明书中,“机械方向”是指被制造成长条状的多孔质基材及复合膜中的长尺寸方向,“宽度方向”是指与“机械方向”正交的方向。将“机械方向”亦称为“MD方向”,将“宽度方向”亦称为“TD方向”。

[0039] 参照图4A及图4B,对本说明书中的“相邻的2个驱动辊之间的路径长度”进行说明。图4A及图4B示意性地示出了设置于水洗槽中的驱动辊及从动辊的位置关系。

[0040] 图4A中,从复合膜70的传送方向的上游侧向下游侧依次配置有驱动辊41a、驱动辊41b。该情况下,“相邻的2个驱动辊之间的路径长度”是指,从复合膜70离开驱动辊41a的点至复合膜70与驱动辊41b接触的点之间的距离(用粗线表示的部分的长度)。

[0041] 图4B中,从复合膜70的传送方向的上游侧向下游侧依次配置有驱动辊41a、从动辊51、驱动辊41b。该情况下,“相邻的2个驱动辊之间的路径长度”也是指,从复合膜70离开驱动辊41a的点至复合膜70与驱动辊41b接触的点之间的距离(用粗线表示的部分的长度)。这在相邻的2个驱动辊之间介在有2个以上从动辊的情况下也是同样的。

[0042] 以下,对本公开文本的实施方式进行说明。这些说明及实施例是对本发明进行例示,并不限制本发明的范围。

[0043] <复合膜的制造方法>

[0044] 本公开文本的制造方法是制造具有多孔质基材和被设置在该多孔质基材的一面或两面的、含有树脂的多孔质层的复合膜的方法。本公开文本的制造方法是将含有树脂的涂布液涂布于多孔质基材的一面或两面上、从而在多孔质基材的一面或两面上设置多孔质层的制造方法。本公开文本的制造方法具有下述的工序。

[0045] • 涂布工序:将含有树脂的涂布液涂布于多孔质基材的一面或两面上,从而形成涂布层。

[0046] • 凝固工序:使涂布层与凝固液接触从而使树脂凝固,得到在多孔质基材的一面或两面上具有包含树脂的多孔质层的复合膜。

[0047] • 水洗工序:将复合膜在水洗槽中进行传送从而进行水洗。

[0048] 本公开文本的制造方法是被称作湿式制法的方法,是在多孔质基材上设置多孔质层的制造方法。

[0049] 本公开文本的制造方法还可具有在水洗工序之后将水从复合膜中除去的干燥工序。此外,本公开文本的制造方法还可具有制备涂布工序中使用的涂布液的涂布液制备工序。

[0050] 图1为示出本公开文本的制造方法的一种实施方式的概念图。图1中,在图中的左侧放置有供于复合膜的制造的多孔质基材的卷,在图中的右侧放置有将复合膜进行卷绕而得的卷。图1所示的实施方式具有涂布液制备工序、涂布工序、凝固工序、水洗工序、及干燥工序。本实施方式中,连续地依次进行涂布工序、凝固工序、水洗工序、及干燥工序。此外,本实施方式根据涂布工序的实施时期而进行涂布液制备工序。各工序的详情如后文所述。

[0051] 对于本公开文本的制造方法而言,从复合膜的生产效率的观点考虑,水洗工序中的水洗槽中的复合膜的传送速度为30m/min以上。而且,本公开文本的制造方法中,复合膜的制造中使用的多孔质基材是MD方向的2%拉伸强度为0.3N/cm以上的多孔质基材,并且,水洗工序中使用的水洗槽具有2个以上的用于支撑并且传送复合膜的驱动辊,相邻的2个所述驱动辊之间的路径长度均为0.5m以上且5m以下。本公开文本的制造方法能够以高生产效率制造高品质的复合膜。其机制虽然未必明确,但可推测如下。

[0052] 就水洗工序而言,为了逆着水的阻力传送复合膜,必须沿传送方向对复合膜赋予张力,在该情况下,若张力过强,则复合膜被拉伸,其结果,有时在复合膜中产生伸长。特别地,若为了提高生产效率而提高复合膜的传送速度,则容易在复合膜中产生伸长。另一方面,若为了抑制伸长而降低传送张力,则容易产生褶皱。如上所述,伸长和褶皱存在制衡(trade-off)的关系。此外,若过度提高或者过度降低传送张力,则还存在涂布层从复合膜剥离的问题。

[0053] 与此相对,本公开文本的制造方法使水洗槽具有的驱动辊之间的路径长度为5m以

下,从而分散复合膜所承受的水的阻力。其结果,可降低沿传送方向对复合膜赋予的张力,抑制在复合膜中产生伸长、褶皱、剥离。另外,本公开文本的制造方法使用MD方向的2%拉伸强度为0.3N/cm以上的多孔质基材,因此可抑制复合膜在水洗工序的传送中沿MD方向被拉伸。此外,根据本公开文本的制造方法,水洗槽具有的驱动辊之间的路径长度为0.5m以上,因此可抑制复合膜的曲折,提高复合膜的品质。

[0054] 因此,根据本公开文本的制造方法,能够以高生产效率制造高品质的复合膜。

[0055] 以下,详细说明本公开文本的制造方法的各工序。

[0056] [涂布液制备工序]

[0057] 本公开文本的制造方法可具有制备供于涂布工序的涂布液的涂布液制备工序。本公开文本的制造方法也可不具有涂布液制备工序,可将已经制造并被保存的涂布液供于涂布工序。

[0058] 涂布液制备工序是制备含有树脂的涂布液的工序。涂布液是例如将树脂溶解于溶剂中并进一步根据需要使无机填料、有机填料分散而制备的。关于涂布液的制备中使用的树脂、填料等(即多孔质层中包含的树脂、填料等),在后述的[多孔质层]的项中进行详细说明。

[0059] 作为涂布液的制备中使用的将树脂溶解的溶剂(以下,也称为“良溶剂”),可举出N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基甲酰胺等极性酰胺溶剂。从形成具有良好的多孔结构的多孔质层的观点考虑,优选将诱发相分离的相分离剂混合在良溶剂中。作为相分离剂,可举出水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丁二醇、乙二醇、丙二醇、三丙二醇等。对于相分离剂而言,优选将其以可确保适于进行涂布的涂布液的粘度的范围内的质量比与良溶剂混合。

[0060] 作为涂布液的制备中使用的溶剂,从形成良好的多孔结构的观点考虑,含有60质量%以上的良溶剂、且含有5质量%~40质量%的相分离剂的混合溶剂是优选的。对于涂布液而言,从形成良好的多孔结构的观点考虑,优选的是,以3质量%~15质量%的浓度含有树脂。

[0061] [涂布工序]

[0062] 涂布工序是将含有树脂的涂布液涂布于多孔质基材的一面或两面上从而形成涂布层的工序。涂布液向多孔质基材的涂布可利用迈耶棒、模涂机、逆转辊涂布机、凹版涂布机等涂布机构进行。对于涂布量而言,两面合计例如为 $10\text{mL}/\text{m}^2\sim 60\text{mL}/\text{m}^2$ 。

[0063] 涂布工序的一种实施方式为下述方式:使用隔着多孔质基材相对地配置的第一涂布机构(涂布一侧的面)和第二涂布机构(涂布另一侧的面),将涂布液同时涂布于多孔质基材的两面。

[0064] 涂布工序的一种实施方式为下述方式:使用在多孔质基材的传送方向上隔开间隔地配置的第一涂布机构(涂布一侧的面)和第二涂布机构(涂布另一侧的面),逐面地依次将涂布液涂布于多孔质基材的两面。

[0065] [凝固工序]

[0066] 凝固工序为下述工序:使涂布层与凝固液接触从而使涂布层中含有的树脂凝固,得到在多孔质基材的一面或两面上具有多孔质层的复合膜。作为使涂布层与凝固液接触的方法,优选使具有涂布层的多孔质基材浸渍于凝固液中,具体而言,优选使具有涂布层的多

孔质基材从装有凝固液的槽(凝固槽)中通过。作为用于使具有涂布层的多孔质基材浸渍于凝固液中的凝固槽,可举出与水洗工序中的水洗槽同样的形态。

[0067] 凝固液通常为水与在涂布液的制备中使用的良溶剂及相分离剂的混合溶液。在生产方面,良溶剂与相分离剂的混合比同涂布液的制备中使用的混合溶剂的混合比一致是优选的。从多孔结构的形成及生产率的观点考虑,凝固液的水的含量优选为40质量%~80质量%。凝固液的温度例如为10℃~50℃。

[0068] [水洗工序]

[0069] 水洗工序是基于除去复合膜中含有的溶剂(涂布液的溶剂及凝固液的溶剂)的目的而将复合膜在水洗槽中传送从而进行水洗的工序。

[0070] 从复合膜的生产效率的观点考虑,水洗工序中的水洗槽中的复合膜的传送速度为30m/min以上。所述传送速度更优选为40m/min以上,进一步优选为50m/min以上。另一方面,从抑制多孔质层的剥离的观点考虑,所述传送速度的上限优选为200m/min以下。

[0071] 水洗工序中,沿传送方向对复合膜赋予的张力例如优选为30N/m~500N/m。

[0072] 对于复合膜的水洗时间(复合膜没于水中的时间)而言,确保成品的复合膜中残留的溶剂的浓度变为规定的浓度以下所需要的时间。复合膜的水洗时间可利用水中的传送长度和复合膜的传送速度来控制。成品的复合膜中残留的溶剂的浓度(以质量为基准)优选为1000ppm以下。

[0073] 实施水洗工序的水洗槽可以为1个,也可以为2个以上。基于从复合膜中除去溶剂的效率的观点考虑,水洗槽的个数优选为2个以上。

[0074] 以下,参照附图对水洗槽的实施方式例进行说明,但本公开文本的制造方法当然不限于这些例子。

[0075] 图2所示的实施方式例中,从复合膜70的传送方向的上游侧向下游侧依次排列有水洗槽11、水洗槽12及水洗槽13。水洗槽11、水洗槽12及水洗槽13例如以相同的高度排列于将凝固工序和干燥工序连接的直线上。作为水洗槽11、水洗槽12及水洗槽13的形状,例如可举出长方体。

[0076] 水洗槽11、水洗槽12及水洗槽13各自的水中的传送长度优选为1m~20m,更优选为2m~10m。以1个或2个以上的水洗槽整体计,水中的总传送长度优选为4m~100m,更优选为10m~40m。各水洗槽的水中的传送长度、及1个或2个以上的水洗槽整体的水中的总传送长度优选根据复合膜的传送速度来设定。

[0077] 由于水洗槽11、水洗槽12及水洗槽13具有同等的形态,因此,下文中代表性地对水洗槽11进行说明。

[0078] 图2所示的水洗槽11具有用于传送复合膜70的驱动辊31、驱动辊41、及从动辊51。

[0079] 驱动辊31是位于水洗槽11的上游侧及下游侧、被设置于水洗槽11的外部上侧(即,比水洗槽11装满水时的水面高的位置)的驱动辊。驱动辊41为设置于水洗槽11的内部(即,比水洗槽11装满水时的水面低的位置)的驱动辊。驱动辊31及驱动辊41为用于支撑并且传送复合膜70的辊。对于驱动辊31及驱动辊41,利用未图示的马达及控制部来控制旋转速度。从动辊51为用于支撑复合膜70的辊。从动辊51为自由旋转的辊,随着复合膜70因驱动辊的传送力被传送而旋转。

[0080] 图2所示的实施方式中,驱动辊31、驱动辊41及从动辊51以使复合膜70从水洗槽11

的底侧向水面S侧阶梯式地上升的方式排列,但上述辊组的排列方式并不限于本实施方式。在另一实施方式中,驱动辊31、驱动辊41及从动辊51以使复合膜70从水洗槽11的水面S侧向底侧阶梯式地下降的方式排列。在另一实施方式中,驱动辊31、驱动辊41及从动辊51以使复合膜70在水洗槽11的底侧和水面S侧之间往复的方式排列。

[0081] 可通过驱动辊31、驱动辊41及从动辊51的总个数及设置位置来控制水洗槽11的水中的传送长度。

[0082] 对于水洗槽11而言,不需要使水为装满的状态,也可通过改变水位来控制水中的传送长度。水洗槽11的水位也可随着水洗工序的进行而改变。

[0083] 水洗槽11中,驱动辊31不一定是必要的,驱动辊41也不一定是必要的。水洗槽11具有选自驱动辊31及驱动辊41中的至少2个即可。例如,若配置有至少2个驱动辊41,则可将水洗槽11的上游侧及下游侧的驱动辊31替换为从动辊51。例如,若在水洗槽11的上游侧及下游侧各配置有至少1个驱动辊31,则可将驱动辊41替换为从动辊51。例如,若在水洗槽11的上游侧配置有至少1个驱动辊31、并且配置有至少1个驱动辊41,则可将水洗槽11的下游侧的驱动辊31替换为从动辊51。例如,若在水洗槽11的下游侧配置有至少1个驱动辊31、并且配置有至少1个驱动辊41,则可将水洗槽11的上游侧的驱动辊31替换为从动辊51。

[0084] 从稳定地传送复合膜70的观点考虑,水洗槽11优选在上游侧具有至少1个驱动辊31、在内部具有至少1个驱动辊41、在下游侧具有至少1个驱动辊31。

[0085] 将驱动辊31设置于水洗槽11的上游侧的情况下,其个数没有限定,可以为1个也可以为2个以上,优选为1个。将驱动辊31设置于水洗槽11的下游侧的情况下,其个数没有限定,可以为1个也可以为2个以上,优选为1个。在水洗槽11中设置驱动辊41的情况下,其个数没有限定,可以为1个也可以为2个以上。

[0086] 从动辊51不一定是必要的,也可不进行设置。对于从动辊51而言,例如,有时在驱动辊41彼此之间配置有1个或2个以上,有时在驱动辊31和驱动辊41之间配置有1个或2个以上。也就是说,介在于相邻的2个驱动辊之间的从动辊51的个数可以为0个,也可以为1个,还可以为2个以上。从抑制在复合膜中产生伸长及褶皱的观点考虑,介在于相邻的2个驱动辊之间的从动辊51的个数越少越优选。

[0087] 水洗槽11具有2个以上的驱动辊41的情况下,可以使存在2个以上的驱动辊41中的一部分没于水中,另外一部分暴露在空气中。对于从动辊51而言也是同样的。此外,对于各个驱动辊41及从动辊51而言,没有必要使辊整体没于水中,辊的一部分可以暴露在空气中。

[0088] 对于相邻的2个驱动辊之间的路径长度而言,从抑制在复合膜70中产生伸长及褶皱的观点考虑,为5.0m以下,更优选为4.0m以下,进一步优选为3.0m以下;从抑制复合膜70的曲折并使品质提高的观点考虑,为0.5m以上,更优选为1.0m以上。在图2所示的实施方式中,相邻的2个驱动辊之间的路径长度是指上游侧的驱动辊31与其下游紧邻的驱动辊41之间的路径长度、下游侧的驱动辊31与其上游紧邻的驱动辊41之间的路径长度、相邻的2个驱动辊41之间的路径长度。例如,在将图2所示的驱动辊41全部替换为从动辊51的实施方式中,上游侧的驱动辊31与下游侧的驱动辊31之间的路径长度为相邻的2个驱动辊之间的路径长度,该路径长度为0.5m~5.0m。

[0089] 优选地,根据多孔质基材的MD方向的2%拉伸强度而对相邻的2个驱动辊之间的路径长度进行增减。所述2%拉伸强度越高,使所述路径长度越长即可。



[0090] 水洗槽11中,配置有3个以上驱动辊的情况下,相邻的2个驱动辊之间的各路径长度可以相同也可以不同。

[0091] 水洗槽11中,驱动辊41与驱动辊41之间的路径长度优选比驱动辊31与驱动辊41之间的路径长度短。

[0092] 从动辊51优选设置于将相邻的2个驱动辊之间的路径长度进行等分的位置。例如,如图2所示,在相邻的2个驱动辊41之间设置有1个从动辊51的情况下,1个从动辊51优选设置于将相邻的2个驱动辊41之间的路径长度二等分的位置。

[0093] 相邻的驱动辊(驱动辊31或41)与从动辊51之间的路径长度(从复合膜离开上游的辊的点至复合膜与下游的辊接触的点之间的直线距离)优选为0.5m~2.5m,更优选为1.0m~2.0m。

[0094] 在配置有从动辊51的情况下,从降低施加于驱动辊的负荷的观点考虑,介在于相邻的2个驱动辊之间的从动辊51的旋转阻力的合计优选为50g以下,更优选为20g以下。每个从动辊的旋转阻力(g)优选为20g以下。

[0095] 从动辊51的旋转阻力(g)是指静止着的辊开始旋转时的载荷(g),利用下述的方法进行测定。

[0096] 将辊以可自由旋转的方式设置于空气中。此时,将辊的轴方向设置为与水平方向一致。在辊的宽度方向的中央处缠上线,使线的一端沿重力方向悬垂。使用的线的长度可根据辊的粗细来选择。以沿辊表面环绕1周的方式将线打结,以结扣为起点缠绕2周左右,使线的一端沿重力方向悬垂即可。然后,逐渐向沿重力方向悬垂的线的一端施加载荷,测定静止着的辊开始旋转时的载荷(g)。该测定在温度为20℃的环境下进行。

[0097] 作为驱动辊31、驱动辊41及从动辊51的尺寸,优选外径为1cm~50cm、宽度为10cm~300cm。

[0098] 例如,如图3A~图3E所示的辊那样,驱动辊41及从动辊51优选在外周面具有槽。处于空气中的驱动辊31也同样可以在外周面具有槽。对于辊的外周面而言,根据多孔质基材的厚度、拉伸强度、涂布层的材料、复合膜的传送速度等来选择槽的有无及槽的形状即可。

[0099] 图3A~图3E为示出在外周面具有槽的辊的一例的立体图。图3A所示的辊中,在宽度方向上以规定的间隔排列设置有沿圆周方向连续环绕一周的槽。图3B所示的辊中,沿圆周方向以规定的间隔排列设置有从宽度方向的一端至另一端连续的、与宽度方向平行的槽。图3C所示的辊中,从宽度方向的一端至另一端连续地设置有右螺旋的槽和左螺旋的槽。图3D及图3E所示的辊中,从宽度方向的一侧的端部至中央连续地设置有右螺旋的槽,从宽度方向的另一侧的端部至中央连续地设置有左螺旋的槽。

[0100] 对于设置于图3A~图3E所示的辊的外周面的槽而言,例如,宽度为0.1mm~5mm,深度为0.01mm以上,间隔为1mm~100mm。作为槽的形状(将辊的表面层沿厚度方向及槽的宽度方向切断时呈现的截面的形状),例如,可举出柱状、锥状、圆锥状、倒锥状。

[0101] 若驱动辊41的外周面如图3A~图3E所示的辊那样具有槽,则进入到驱动辊41和复合膜70之间的水被排出,利用驱动辊41对复合膜70的传送得以可靠地进行。

[0102] 若从动辊51的外周面如图3A~图3E所示的辊那样具有槽,则进入到从动辊51和复合膜70之间的水被排出,可抑制复合膜70偏离从动辊51。

[0103] 作为驱动辊31、驱动辊41及从动辊51的外周面的材质,例如,可举出不锈钢、镀覆

金属、陶瓷、硅橡胶、氟系树脂等。

[0104] 对于水洗槽11而言,在上游侧及/或下游侧,可在水洗槽的外部上侧具有用于从复合膜70中除去复合膜70的伴随液的机构。作为除去复合膜70的伴随液的机构,可举出夹持辊(nip roll)、空气喷嘴、刮刀(scraper)等。

[0105] 装在水洗槽11内的水的温度例如为0℃~70℃。对于所述水的温度而言,从将溶剂从复合膜中除去的效率的观点考虑,优选为10℃以上,更优选为15℃以上,进一步优选为20℃以上,从制造成本的观点考虑,优选为60℃以下,更优选为50℃以下,进一步优选为40℃以下。

[0106] 对于水洗槽11内的水而言,随着水洗工序的进行,涂布层中包含的溶剂溶出,所述溶剂的浓度上升,因此,从抑制所述溶剂的浓度、提高从复合膜中除去所述溶剂的效率的观点考虑,优选连续地或间歇性地置换水洗槽11内的水。优选将水洗槽11内的水中包含的所述溶剂的浓度(以质量为基准)控制在100ppm~50%。使用2个以上水洗槽的情况下,优选地,对于越靠复合膜传送方向的下游侧的水洗槽,将所述溶剂的浓度控制得越低。即,对于水洗槽内的水中的所述溶剂的浓度而言,优选地,将水洗槽12中的浓度控制为比水洗槽11更低,将水洗槽13中的浓度控制为比水洗槽12更低。

[0107] [干燥工序]

[0108] 本公开文本的制造方法中,优选在水洗工序之后设置将水从复合膜中除去的干燥工序。干燥方法没有限制,例如,可举出:使复合膜与放热构件接触的方法;将复合膜传送到已对温度及湿度加以调节的室内的方法;向复合膜吹热风的方法;等等。向复合膜赋予热时,其温度例如为50℃~80℃。

[0109] 本公开文本的制造方法可采用下述实施方式。

[0110] • 作为涂布液制备工序的一部分,基于将异物从涂布液的制备用溶剂中除去的目的,在与树脂混合前进行使该溶剂通过过滤器的处理。该处理中使用的过滤器的保留粒径例如为0.1μm~100μm。

[0111] • 在实施涂布液制备工序的箱体(tank)中设置搅拌机,利用搅拌机不断搅拌涂布液,抑制涂布液中的固态成分的沉降。

[0112] • 使从涂布液制备工序向涂布工序输送涂布液的配管为循环式,使涂布液在配管内循环,从而抑制涂布液中的固态成分的凝集。该情况下,优选将配管内的涂布液的温度控制为恒定。

[0113] • 在从涂布液制备工序向涂布工序输送涂布液的配管的中途设置过滤器,除去涂布液中的凝集物及/或异物。

[0114] • 作为将涂布液从涂布液制备工序供给至涂布工序的泵,设置无脉动计量泵。

[0115] • 在涂布工序的上游配置静电除去装置,将多孔质基材表面的静电除去。

[0116] • 在涂布机构的周围设置外壳,保持涂布工序的环境清洁,另外,控制涂布工序的气氛的温度及湿度。

[0117] • 在涂布机构的下游配置检测涂布量的传感器,校正涂布工序中的涂布量。

[0118] 以下,对复合膜的多孔质基材及多孔质层进行详细说明。

[0119] [多孔质基材]

[0120] 本公开文本中,多孔质基材是指在内部具有孔隙或空隙的基材。作为这样的基材,

可举出：微多孔膜；由纤维状物形成的无纺布、纸等多孔性片材；在上述微多孔膜或多孔性片材上层叠1层以上的其他多孔性的层而成的复合多孔质片材；等等。本公开文本中，从复合膜的薄膜化及强度的观点考虑，优选为微多孔膜。微多孔膜是指下述膜：形成在内部具有大量微细孔并且这些微细孔被连接的结构，气体或液体可从一侧的面向另一侧的面通过的膜。

[0121] 作为多孔质基材的材料，优选为具有电绝缘性的材料，有机材料及无机材料均可。

[0122] 作为多孔质基材的材料，从向多孔质基材赋予关闭(shutdown)功能的观点考虑，优选为热塑性树脂。关闭功能是指下述功能：在将复合膜应用于电池隔膜的情况下，当电池温度升高时，构成材料熔化从而将多孔质基材的孔闭塞，由此阻断离子的移动，防止电池的热失控。作为热塑性树脂，熔点低于200℃的热塑性树脂是合适的，特别优选为聚烯烃。

[0123] 作为多孔质基材，优选为包含聚烯烃的微多孔膜(称为“聚烯烃微多孔膜”)。作为聚烯烃微多孔膜，例如，可举出现有的应用于电池隔膜的聚烯烃微多孔膜，优选从其中选择具有充分的力学特性和物质透过性的聚烯烃微多孔膜。

[0124] 从呈现出关闭功能的观点考虑，聚烯烃微多孔膜优选包含聚乙烯，作为聚乙烯的含量，相对于聚烯烃微多孔膜的总质量而言，优选为95质量%以上。

[0125] 对于聚烯烃微多孔膜而言，从赋予在暴露于高温时膜不容易发生破损的程度的耐热性的观点考虑，优选为包含聚乙烯和聚丙烯的聚烯烃微多孔膜。作为这样的聚烯烃微多孔膜，可举出聚乙烯和聚丙烯混合存在于1层中的微多孔膜。在这样的微多孔膜中，从同时实现关闭功能和耐热性这样的观点考虑，优选包含95质量%以上的聚乙烯和5质量%以下的聚丙烯。另外，从同时实现关闭功能和耐热性这样的观点考虑，还优选下述结构的聚烯烃微多孔膜：聚烯烃微多孔膜具有2层以上的层叠结构，至少1层包含聚乙烯，至少1层包含聚丙烯。

[0126] 作为聚烯烃微多孔膜中包含的聚烯烃，重均分子量为10万~500万的聚烯烃是优选的。聚烯烃的重均分子量为10万以上时，可确保微多孔膜具有充分的力学特性。另一方面，聚烯烃的重均分子量为500万以下时，微多孔膜的关闭特性良好，容易进行微多孔膜的成型。

[0127] 作为聚烯烃微多孔膜的制造方法，可举出下述方法：将已熔融的聚烯烃树脂从T-模中挤出从而制成片材，对其进行结晶化处理，然后进行拉伸，接下来进行热处理，从而制成微多孔膜；将与液体石蜡等增塑剂一起熔融的聚烯烃树脂从T-模中挤出，将其冷却后制成片材，进行拉伸，然后提取增塑剂并进行热处理，从而制成微多孔膜；等等。

[0128] 作为由纤维状物形成的多孔性片材，可举出由下述物质的纤维状物形成的无纺布、纸等多孔性片材，所述物质为：聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯；聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃；芳香族聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚砜、聚砜、聚醚酮、聚醚酰亚胺等耐热性树脂；纤维素；等等。耐热性树脂是指熔点为200℃以上的树脂，或不具有熔点、分解温度为200℃以上的树脂。

[0129] 作为复合多孔质片材，可举出在微多孔膜或由纤维状物形成的多孔性片材上层叠功能层而得到的片材。从可利用功能层进一步附加功能的观点考虑，这样的复合多孔质片材是优选的。作为功能层，例如，从赋予耐热性这样的观点考虑，可举出由耐热性树脂形成的多孔性的层、由耐热性树脂及无机填料形成的多孔性的层。作为耐热性树脂，可举出选自

芳香族聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚砜、聚砜、聚醚酮及聚醚酰亚胺中的1种或2种以上的耐热性树脂。作为无机填料,可举出:氧化铝等金属氧化物;氢氧化镁等金属氢氧化物;等等。作为复合化的方法,可举出:在微多孔膜或多孔性片材上涂布功能层的方法;利用粘接剂将微多孔膜或多孔性片材与功能层接合的方法;将微多孔膜或多孔性片材与功能层热压接的方法;等等。

[0130] 从适于本公开文本的制造方法的适合性的观点考虑,多孔质基材的宽度优选为0.1m~3.0m。

[0131] 从机械强度的观点考虑,多孔质基材的厚度优选为5 $\mu$ m~50 $\mu$ m。

[0132] 多孔质基材的2%拉伸强度在MD方向上为0.3N/cm以上,更优选为1N/cm以上,进一步优选为2N/cm以上。从设备保护的观点考虑,多孔质基材的2%拉伸强度在MD方向上优选为20N/cm以下。

[0133] 从机械强度的观点考虑,多孔质基材的断裂伸长率在MD方向上优选为10%以上。

[0134] 多孔质基材的2%拉伸强度及断裂伸长率通过在20℃的气氛中、使用拉伸试验机以100mm/min的拉伸速度进行拉伸试验而求出。

[0135] 从机械强度和物质透过性的观点考虑,多孔质基材的Gurley值(JIS P8117:2009)优选为50秒/100cc~800秒/100cc。

[0136] 从机械强度、操作性及物质透过性的观点考虑,多孔质基材的孔隙率优选为20%~60%。

[0137] 从物质透过性的观点考虑,多孔质基材的平均孔径优选为20nm~100nm。多孔质基材的平均孔径是按照ASTM E1294-89、使用Perm-Porometer测得的值。

[0138] [多孔质层]

[0139] 本公开文本中,多孔质层是指下述层:形成在内部具有大量微细孔并且这些微细孔被连接的结构,气体或液体可从一侧的面向另一侧的面通过的层。

[0140] 在将复合膜应用于电池隔膜时,多孔质层优选为可与电极粘接的粘接性多孔质层。与粘接性多孔质层仅存在于多孔质基材的一面相比,粘接性多孔质层存在于多孔质基材的两面是优选的。

[0141] 多孔质层是涂布含有树脂的涂布液而形成的。因此,多孔质层含有树脂。从多孔化的观点考虑,多孔质层优选通过涂布含有树脂及填料的涂布液而形成。因此,多孔质层优选含有树脂及填料。填料可以是无机填料及有机填料中的任何。作为填料,从多孔质层的多孔化及耐热性的观点考虑,优选为无机粒子。以下,对涂布液及多孔质层中含有的树脂等成分进行说明。

[0142] [树脂]

[0143] 对多孔质层中包含的树脂的种类没有限制。作为多孔质层中包含的树脂,优选为具有将填料固定化的功能的树脂(所谓的粘结剂树脂)。从适于湿式制法的适合性的观点考虑,多孔质层中包含的树脂优选为疏水性树脂。在将复合膜应用于电池隔膜的情况下,多孔质层中包含的树脂优选为在电解液中稳定、电化学稳定、具有将无机粒子固定化的功能并且能与电极粘接的树脂。多孔质层可包含1种树脂,也可包含2种以上的树脂。

[0144] 作为多孔质层中包含的树脂,例如,可举出聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈、甲基丙烯腈等乙烯基腈类的均聚物或共聚物、聚环氧乙烷、聚环

氧丙烷等聚醚类。其中,优选为聚偏氟乙烯及聚偏氟乙烯共聚物(将它们称为“聚偏氟乙烯系树脂”)。

[0145] 作为聚偏氟乙烯系树脂,可举出:偏氟乙烯的均聚物(即聚偏氟乙烯);偏氟乙烯与其他可共聚的单体形成的共聚物(聚偏氟乙烯共聚物);它们的混合物。作为可与偏氟乙烯共聚的单体,例如,可举出四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、三氯乙烯、氟乙烯等,可使用1种或2种以上。聚偏氟乙烯系树脂可通过乳液聚合或悬浮聚合来进行制造。

[0146] 作为多孔质层中包含的树脂,从耐热性的观点考虑,优选为耐热性树脂(熔点为200℃以上的树脂,或不具有熔点、分解温度为200℃以上的树脂)。作为耐热性树脂,例如,可举出聚酰胺(尼龙)、全芳香族聚酰胺(芳族聚酰胺,aramid)、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚砜、聚酮、聚醚酮、聚醚砜、聚醚酰亚胺、纤维素、及它们的混合物。其中,从形成多孔结构的容易性、与无机粒子的粘结性、抗氧化性等观点考虑,优选为全芳香族聚酰胺。全芳香族聚酰胺中,从容易成型的观点考虑,优选为间位型全芳香族聚酰胺,特别优选为聚间苯二甲酰间苯二胺(poly(m-phenylene isophthalamide))。

[0147] [无机粒子]

[0148] 多孔质层优选包含无机粒子作为填料。多孔质层中包含的无机粒子优选为在电解液中稳定、并且电化学稳定的无机粒子。多孔质层可包含1种无机粒子,也可包含2种以上的无机粒子。

[0149] 作为多孔质层中包含的无机粒子,例如,可举出氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铬、氢氧化锆、氢氧化铈、氢氧化镍、氢氧化硼等金属氢氧化物;二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化镁等金属氧化物;碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐;硫酸钡、硫酸钙等硫酸盐;硅酸钙、滑石等粘土矿物;等等。其中,从赋予阻燃性、除电效果的观点考虑,优选为金属氢氧化物及金属氧化物。无机粒子可以是经硅烷偶联剂等进行了表面修饰的无机粒子。

[0150] 多孔质层中包含的无机粒子的粒子形状是任意的,可以是球形、椭圆形、板状、针状、无定形中的任何。从多孔质层的成型性、复合膜的物质透过性、及复合膜的滑动性的观点考虑,无机粒子的一次粒子的体积平均粒径优选为0.01μm~10μm,更优选为0.1μm~10μm。

[0151] 多孔质层含有无机粒子时,无机粒子在树脂和无机粒子的总量中所占的比例例如为30体积%~90体积%。

[0152] 多孔质层可含有有机填料、其他成分。作为有机填料,例如,可举出由交联聚(甲基)丙烯酸、交联聚(甲基)丙烯酸酯、交联聚硅氧烷、交联聚苯乙烯、交联聚二乙烯基苯、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物交联物、聚酰亚胺、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、苯基胍胺(benzoguanamine)-甲醛缩合物等交联高分子形成的粒子;由聚砜、聚丙烯腈、芳族聚酰胺、聚缩醛、热塑性聚酰亚胺等耐热性树脂形成的粒子;等等。

[0153] 从机械强度的观点考虑,多孔质层的厚度在多孔质基材的一面上优选为0.5μm~5μm。

[0154] 从机械强度、操作性及物质透过性的观点考虑,多孔质层的孔隙率优选为30%~80%。

[0155] 从物质透过性的观点考虑,多孔质层的平均孔径优选为20nm~100nm。多孔质层的平均孔径是按照ASTM E1294-89、使用Perm-Porometer测得的值。

[0156] [复合膜的特性]

[0157] 复合膜的厚度例如为 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ ,在用于电池隔膜的情况下,例如为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0158] 从机械强度和物质透过性的观点考虑,复合膜的Gurley值(JIS P8117:2009)优选为50秒/100cc $\sim$ 800秒/100cc。

[0159] 从机械强度、操作性及物质透过性的观点考虑,复合膜的孔隙率优选为30% $\sim$ 60%。

[0160] 本公开文本中,复合膜的孔隙率利用下式求出。多孔质基材的孔隙率及多孔质层的孔隙率也同样利用下式求出。

[0161] 孔隙率(%) =  $\{1 - (W_a/d_a + W_b/d_b + W_c/d_c + \dots + W_n/d_n) / t\} \times 100$

[0162]  $W_a, W_b, W_c, \dots, W_n$ 为构成材料a、b、c、 $\dots$ 、n的质量( $\text{g}/\text{cm}^2$ ), $d_a, d_b, d_c, \dots, d_n$ 为构成材料a、b、c、 $\dots$ 、n的真密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), $t$ 为膜厚(cm)。

[0163] [复合膜的用途]

[0164] 作为复合膜的用途,例如,可举出电池隔膜、电容器用膜、气体过滤器、液体过滤器等,作为特别合适的用途,可举出非水系二次电池用隔膜。

[0165] 实施例

[0166] 以下举出实施例来进一步具体地说明本发明的实施方式。以下的实施例中所示的材料、使用量、比例、处理步骤等可进行适当变更,只要不超出本公开文本的主旨即可。因此,本发明的实施方式的范围不应被以下所示的具体例进行限定性解释。

[0167] <测定方法、评价方法>

[0168] 实施例及比较例中应用的测定方法及评价方法如下所述。

[0169] [膜厚]

[0170] 多孔质基材的膜厚( $\mu\text{m}$ )通过下述方式求出:使用接触式的厚度计(Mitutoyo公司的LITEMATIC),对 $10\text{cm} \times 30\text{cm}$ 内的任意20处进行测定,取其平均值。测定端子使用直径为5mm的圆柱状端子,以测定中施加7g的载荷的方式进行调节。

[0171] [MD方向的2%拉伸强度及断裂伸长率]

[0172] 将多孔质基材以MD方向 $10\text{cm} \times$ TD方向 $1\text{cm}$ 的大小切出3片,将其作为试样。将试样于 $20^\circ\text{C}$ 的气氛中放置24小时以上,然后在相同气氛中,使用拉伸试验机(ORIENTEC公司的Tensilon万能试验机RTC-1210A),以 $100\text{mm}/\text{min}$ 的拉伸速度进行拉伸试验。将3片试样的平均值作为2%拉伸强度及断裂伸长率。

[0173] 测定试样伸长2%的时间点的载荷,并利用下述式算出MD方向的2%拉伸强度。

[0174]  $2\%$ 拉伸强度( $\text{N}/\text{cm}$ ) = 伸长2%时的载荷( $\text{N}$ )  $\div$  试样的宽度( $1\text{cm}$ )

[0175] 由试样断裂的时间点的长度,利用下述式算出MD方向的断裂伸长率。

[0176] 断裂伸长率(%) =  $100 \times (L - L_0) \div L_0$

[0177]  $L_0$ : 试验前的试样的长度( $10\text{cm}$ ), $L$ : 断裂时的试样的长度(cm)。

[0178] [从动辊的旋转阻力]

[0179] 将从动辊以轴方向与水平方向一致的方式设置于空气中。在从动辊的宽度方向的中央(但是避开槽)处缠上线。逐渐向沿重力方向悬垂的线的一端施加载荷,测定静止着的辊开始旋转时的载荷( $\text{g}$ )。该测定在温度为 $20^\circ\text{C}$ 的环境下进行。

[0180] [复合膜的伸长]

[0181] 在马上要实施水洗工序之前,在复合膜的TD方向中央处,沿MD方向标上间隔为1m的2个标记,在刚刚实施水洗工序之后测定所述2个标记的间隔,并计算伸长率(%),如下所述地进行分类。

[0182] A:伸长率小于1%。

[0183] B:伸长率为1%以上且小于2%。

[0184] C:伸长率为2%以上。

[0185] [复合膜的褶皱]

[0186] 在刚刚实施水洗工序之后及刚刚实施干燥工序之后,通过目视观察复合膜的外观,如下所述地对褶皱的产生进行分类。

[0187] A:没有褶皱。

[0188] B:在刚刚实施水洗工序之后有轻微的褶皱。褶皱通过干燥工序被消除。

[0189] C:在刚刚实施水洗工序之后有褶皱。褶皱未通过干燥工序被消除。

[0190] [多孔质层的剥离]

[0191] 用缺陷检查机对复合膜进行检查,检出亮缺陷(比周边部分亮的部分)和暗缺陷(比周边部分暗的部分),根据其大小(最大直径)及每100m<sup>2</sup>复合膜中的个数,如下所述地对多孔质层的剥离进行分类。若多孔质层发生剥离,则剥离后的部分作为亮缺陷被检出。若剥离后的多孔质层附着于复合膜表面,则附着的部分作为暗缺陷被检出。

[0192] A:500μm以下的缺陷少于10个,5mm以下的缺陷少于1个。

[0193] B:500μm以下的缺陷为10个以上且少于50个,5mm以下的缺陷少于1个。

[0194] C:500μm以下的缺陷为50个以上,5mm以下的缺陷为1个以上。

[0195] <复合膜的制造>

[0196] [实施例1]

[0197] -水洗槽-

[0198] 准备1个用于实施水洗工序的水洗槽,并配置于将凝固工序和干燥工序连接的直线上。

[0199] 图5A为实施例1中使用的水洗槽的示意图。图5A所示的水洗槽具有驱动辊31a及31b、驱动辊41a~41g、从动辊51a~51f。这些辊以使复合膜从水洗槽的底侧向水面侧阶梯式地上升的方式排列。

[0200] 驱动辊31a及31b设置于水洗槽的外部上侧。驱动辊41a~41g设置于水洗槽的内部。水洗槽具有的驱动辊从复合膜的传送方向上游侧起以驱动辊31a、41a、41b、41c、41d、41e、41f、41g、31b的顺序依次排列。这些驱动辊中,相邻的2个驱动辊之间的路径长度为1.0m。

[0201] 从动辊51a~51f设置于水洗槽的内部。从动辊51a~51f设置于将相邻的2个驱动辊之间的路径长度二等分的位置。

[0202] 在水洗槽中,驱动辊41a~41g及从动辊51a~51f没于水中,并且,水被装入至水中的传送长度成为7.5m的位置。

[0203] 驱动辊的外周面的材质为镀硬铬。在所有的驱动辊的外周面上,如图3A所示的那样,在宽度方向上以规定的间隔排列设置有沿圆周方向连续环绕一周的槽。槽的宽度为1mm,深度为1mm,间隔为20mm,形状为柱状。

[0204] 从动辊的外周面的材质为镀铬。在所有的从动辊的外周面上,如图3A所示的那样,在宽度方向上以规定的间隔排列设置有沿圆周方向连续环绕一周的槽。槽的宽度为1mm,深度为1mm,间隔为10mm,形状为柱状。每1个从动辊的旋转阻力如表1所示。

[0205] -多孔质基材-

[0206] 准备长条状的宽1m的聚乙烯微多孔膜(PE膜)作为多孔质基材。将该聚乙烯微多孔膜的物性示于表1。

[0207] -涂布液制备工序-

[0208] 将聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)溶解于溶剂(二甲基乙酰胺和三丙二醇的混合溶剂)中,并使氢氧化镁分散于其中,从而制备粘度为3000cP(厘泊)的涂布液。涂布液的组成(质量比)为聚间苯二甲酰间苯二胺:氢氧化镁:二甲基乙酰胺:三丙二醇=4:16:48:32。

[0209] -涂布工序、凝固工序-

[0210] 将上文中得到的涂布液(液温为20℃)等量涂布于多孔质基材的两面,在多孔质基材的两面形成涂布层。将形成涂布层后的多孔质基材传送至凝固槽并浸渍于凝固液(水:二甲基乙酰胺:三丙二醇=40:36:24[质量比],液温为30℃)中,从而使涂布层中包含的树脂凝固,得到复合膜。

[0211] -水洗工序、干燥工序-

[0212] 以70m/min的传送速度将复合膜传送至已将水温控制为30℃的水洗槽中,进行水洗,从水洗槽送出后,使其通过具有加热辊的干燥装置从而进行干燥。

[0213] 连续地实施上述各工序,得到在聚乙烯微多孔膜的表里两面上具有多孔质层的复合膜。将制得的复合膜的品质评价的结果示于表1。此外,将其他实施例及比较例的结果也同样地示于表1。

[0214] [实施例2]

[0215] 将水洗槽从图5A所示的水洗槽变更为图5B所示的水洗槽,除此之外,与实施例1同样地操作,制作复合膜。

[0216] 图5B为实施例2中使用的水洗槽的示意图。图5B所示的水洗槽具有驱动辊31a及31b、驱动辊41a~41e、从动辊51a~51h。这些辊以使复合膜从水洗槽的底侧向水面侧阶梯式地上升的方式排列。

[0217] 驱动辊31a及31b设置于水洗槽的外部上侧。驱动辊41a~41e设置于水洗槽的内部。水洗槽具有的驱动辊从复合膜的传送方向上游侧起以驱动辊31a、41a、41b、41c、41d、41e、31b的顺序依次排列。在驱动辊31a-41a之间、驱动辊41a-41b之间、驱动辊41b-41c之间、及驱动辊41e-31b之间,相邻的2个驱动辊之间的路径长度为1.0m。在驱动辊41c-41d之间、及驱动辊41d-41e之间,相邻的2个驱动辊之间的路径长度为2.0m。

[0218] 从动辊51a~51h设置于水洗槽的内部。从动辊51a及51h设置于将相邻的2个驱动辊之间的路径长度二等分的位置。从动辊51b~51g设置于将相邻的2个驱动辊之间的路径长度四等分的位置。

[0219] 在水洗槽中,驱动辊41a~41e及从动辊51a~51h没于水中,并且,水被装入至水中的传送长度成为7.5m的位置。

[0220] 驱动辊及从动辊的尺寸、形状、材质与实施例1相同。每1个从动辊的旋转阻力如表1所示。



[0221] [实施例3]

[0222] 将水洗槽从图5A所示的水洗槽变更为图5C所示的水洗槽,将水洗工序中的复合膜的传送速度变更为50m/min,除此之外,与实施例1同样地操作,制作复合膜。

[0223] 图5C为实施例3中使用的水洗槽的示意图。图5C所示的水洗槽具有驱动辊31a及31b、驱动辊41a~41c、从动辊51a~51j。这些辊以使复合膜从水洗槽的底侧向水面侧阶梯式地上升的方式排列。

[0224] 驱动辊31a及31b设置于水洗槽的外部上侧。驱动辊41a~41c设置于水洗槽的内部。水洗槽具有的驱动辊从复合膜的传送方向上游侧起以驱动辊31a、41a、41b、41c、31b的顺序依次排列。在驱动辊31a-41a之间、驱动辊41a-41b之间、及驱动辊41c-31b之间,相邻的2个驱动辊间的路径长度为1.0m。在驱动辊41b-41c之间,相邻的2个驱动辊间的路径长度为5.0m。

[0225] 从动辊51a~51j设置于水洗槽的内部。从动辊51a~51i设置于将相邻的2个驱动辊之间的路径长度十等分的位置。从动辊51j设置于将相邻的2个驱动辊之间的路径长度二等分的位置。

[0226] 在水洗槽中,驱动辊41a~41c及从动辊51a~51j没于水中,并且,水被装入至水中的传送长度成为7.5m的位置。

[0227] 驱动辊及从动辊的尺寸、形状、材质与实施例1相同。每1个从动辊的旋转阻力如表1所示。

[0228] [比较例1]

[0229] 将水洗槽从图5A所示的水洗槽变更为图5D所示的水洗槽,将水洗工序中的复合膜的传送速度变更为50m/min,除此之外,与实施例1同样地操作,制作复合膜。

[0230] 图5D为比较例1中使用的水洗槽的示意图。图5D所示的水洗槽具有驱动辊31a及31b、驱动辊41a及41b、从动辊51a~51k。这些辊以使复合膜从水洗槽的底侧向水面侧阶梯式地上升的方式排列。

[0231] 驱动辊31a及31b设置于水洗槽的外部上侧。驱动辊41a及41b设置于水洗槽的内部。水洗槽具有的驱动辊从复合膜的传送方向上游侧起以驱动辊31a、41a、41b、31b的顺序依次排列。在驱动辊31a-41a之间、及驱动辊41a-41b之间,相邻的2个驱动辊间的路径长度为1.0m。在驱动辊41b-31b之间,相邻的2个驱动辊间的路径长度为6.0m。

[0232] 从动辊51a~51k设置于水洗槽的内部。从动辊51a~51k设置于将相邻的2个驱动辊之间的路径长度十二等分的位置。

[0233] 在水洗槽中,驱动辊41a及41b以及从动辊51a~51k没于水中,并且,水被装入至水中的传送长度成为7.5m的位置。

[0234] 驱动辊及从动辊的尺寸、形状、材质与实施例1相同。每1个从动辊的旋转阻力如表1所示。

[0235] [比较例2]

[0236] 使水洗槽具有的辊全部为驱动辊,以成为表1所示的路径长度及总传送长度的方式排列必需的根本数,将水洗工序中的复合膜的传送速度变更为100m/min,除此之外,与实施例1同样地操作,制作复合膜。

[0237] [实施例4~8]

[0238] 如表1所记载的那样变更多孔质基材及水洗工序的各条件,除此之外,与实施例2同样地操作,制作复合膜。

[0239] [实施例9]

[0240] 在涂布液制备工序中,将聚间苯二甲酰间苯二胺变更为聚偏氟乙烯(PVDF),除此之外,与实施例1同样地操作,制作复合膜。

[0241] [实施例10]

[0242] 将多孔质基材变更为聚对苯二甲酸乙二醇酯无纺布(PET无纺布),除此之外,与实施例1同样地操作,制作复合膜。

[0243]

[表 1]

实施例	多孔质基材			涂布工序		水洗槽具有的辊			水洗工序			复合膜			
	种类	膜厚 μm	MD方向的 2%拉伸强度 N/cm	MD方向的 断裂伸长率 %	涂布液 中包含 的树脂	涂布 面	驱动辊-驱动辊 之间的路径长 度(最长/最短) m	介在的从动辊 的旋转阻力(合 计为最大值) g/个	合计,g	水中的 总传送 长度 m	传送 速度 m/min	水的 温度 °C	伸长	褶皱	剥离
实施例 1	PE膜	10	2	80%	PMIA	两面	1.0/1.0	5	5	7.5	70	30	A	A	A
实施例 2	PE膜	10	2	80%	PMIA	两面	2.0/1.0	5	15	7.5	70	30	B	B	A
实施例 3	PE膜	10	2	80%	PMIA	两面	5.0/1.0	5	45	7.5	50	30	B	B	B
比较例 1	PE膜	10	2	80%	PMIA	两面	6.0/1.0	5	55	7.5	50	30	C	C	C
比较例 2	PE膜	10	2	80%	PMIA	两面	0.4/0.4	0	0	7.5	100	30	A	A	C
实施例 4	PE膜	5	0.3	80%	PMIA	两面	2.0/1.0	5	15	7.5	30	30	B	B	B
实施例 5	PE膜	10	1	80%	PMIA	两面	2.0/1.0	5	15	7.5	50	30	B	B	B
实施例 6	PE膜	20	3	80%	PMIA	两面	2.0/1.0	5	15	7.5	70	30	B	A	A
实施例 7	PE膜	10	2	80%	PMIA	两面	2.0/1.0	5	15	7.5	50	30	A	A	A
实施例 8	PE膜	10	2	80%	PMIA	两面	2.0/1.0	5	15	7.5	100	30	B	B	B
实施例 9	PE膜	10	2	80%	PVDF	两面	1.0/1.0	5	5	7.5	70	30	A	A	A
实施例 10	PET 无纺布	20	3	15%	PMIA	两面	1.0/1.0	5	5	7.5	70	30	A	A	A

[0244] 将于2015年3月27日提出申请的日本申请号2015-67606的全部公开内容通过参照并入本说明书中。

[0245] 本说明书中记载的所有文献、专利申请及技术标准通过参照被并入本说明书中，各文献、专利申请及技术标准通过参照被并入的程度与具体且分别地记载的情况的程度相同。

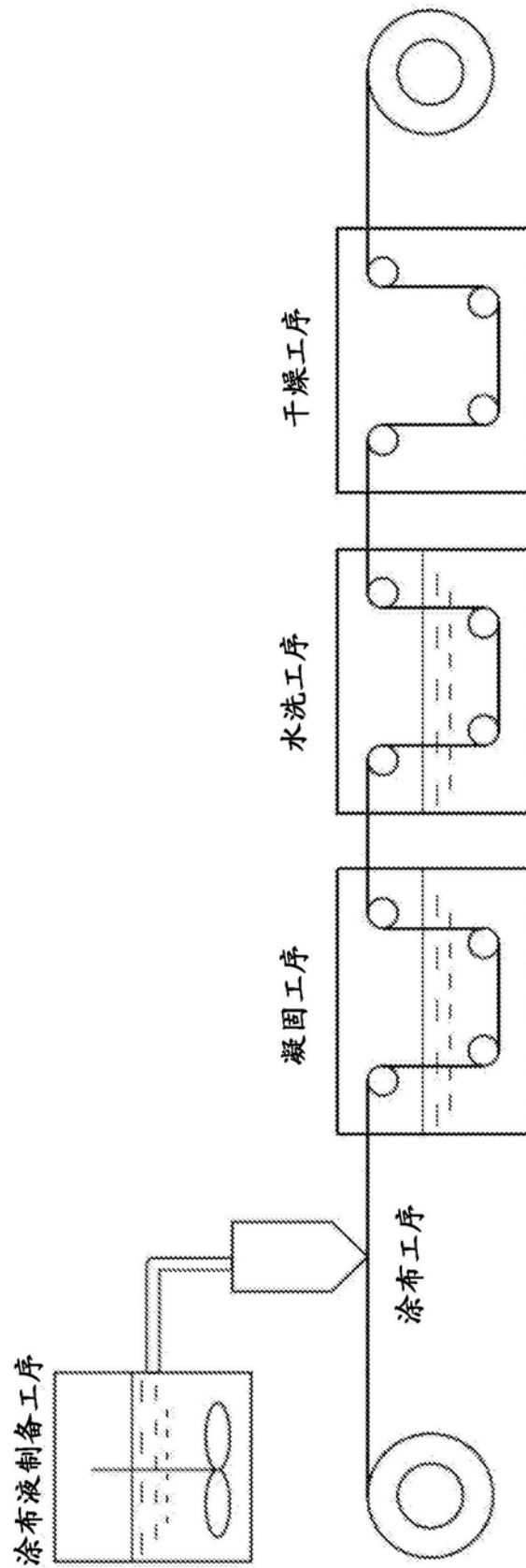


图1

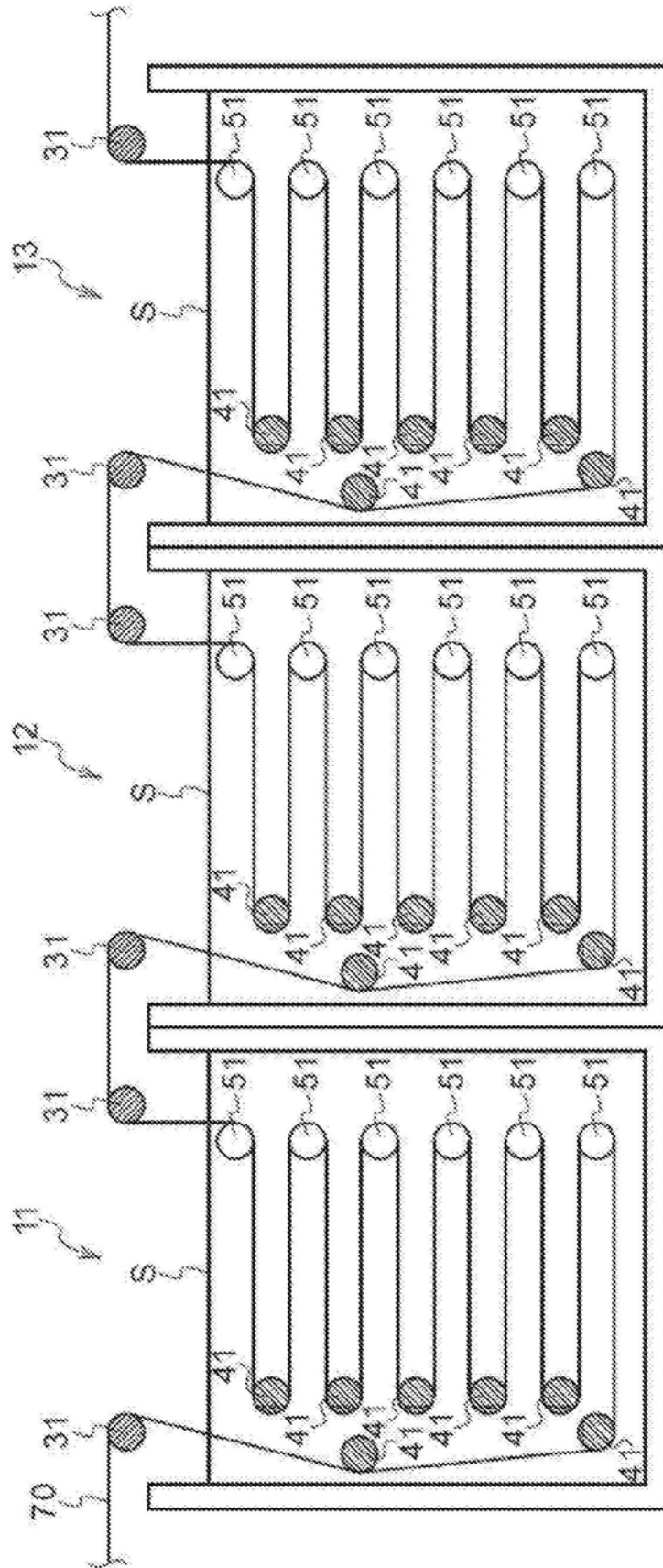


图2

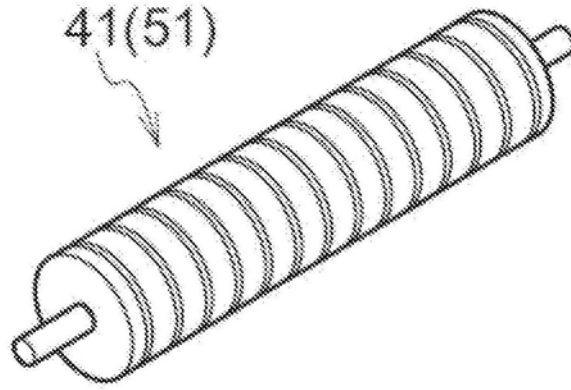


图3A

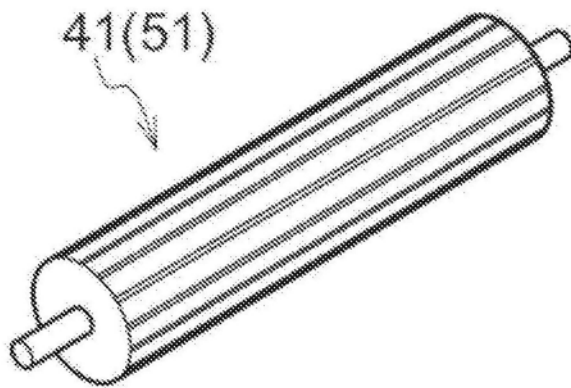


图3B

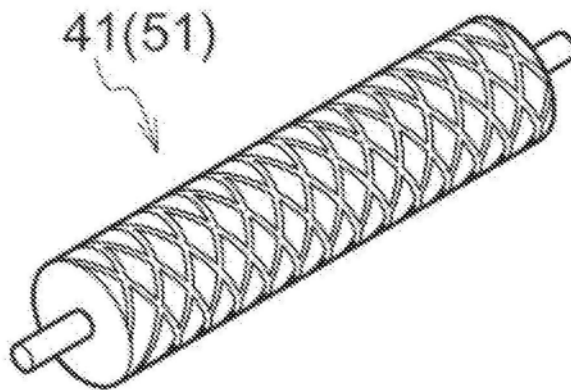


图3C

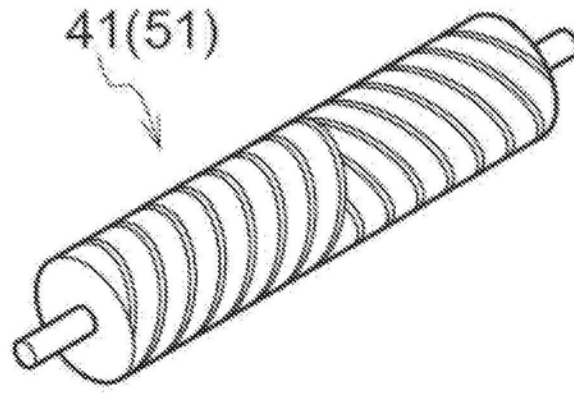


图3D

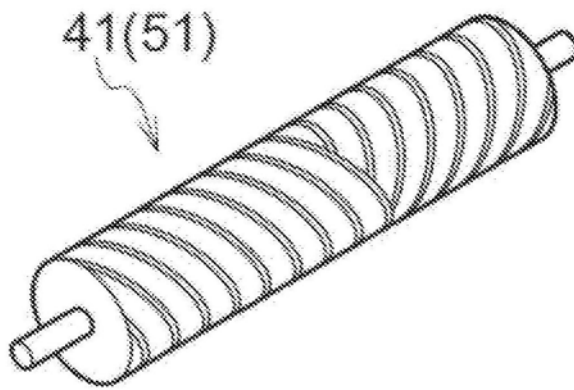


图3E

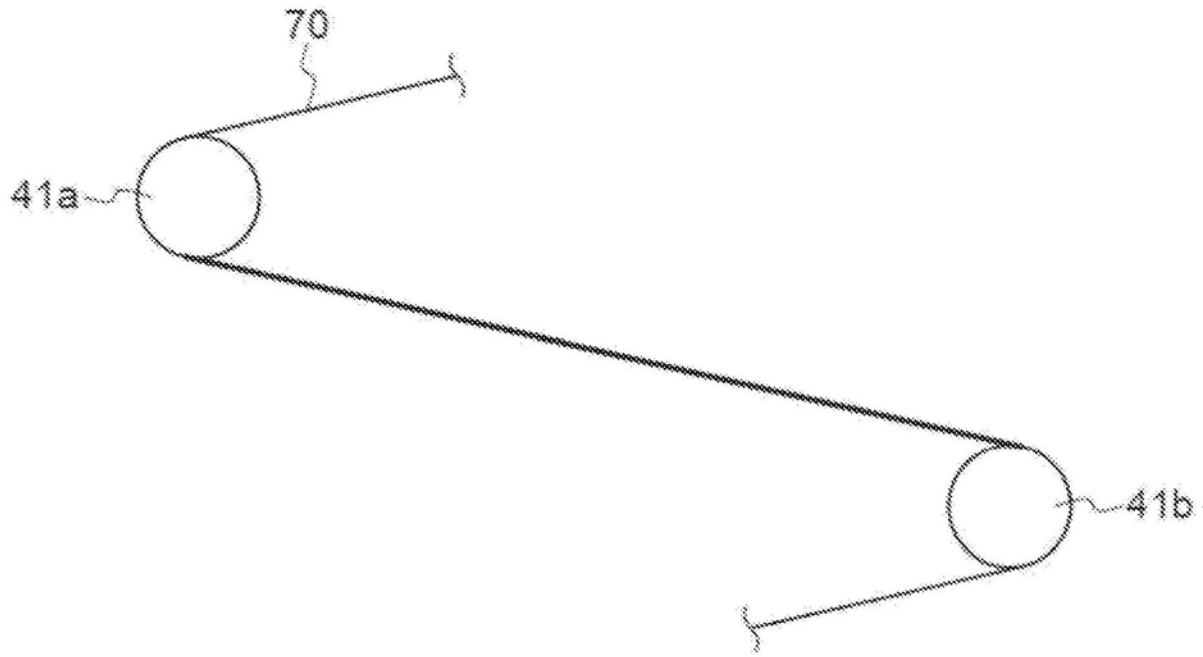


图4A



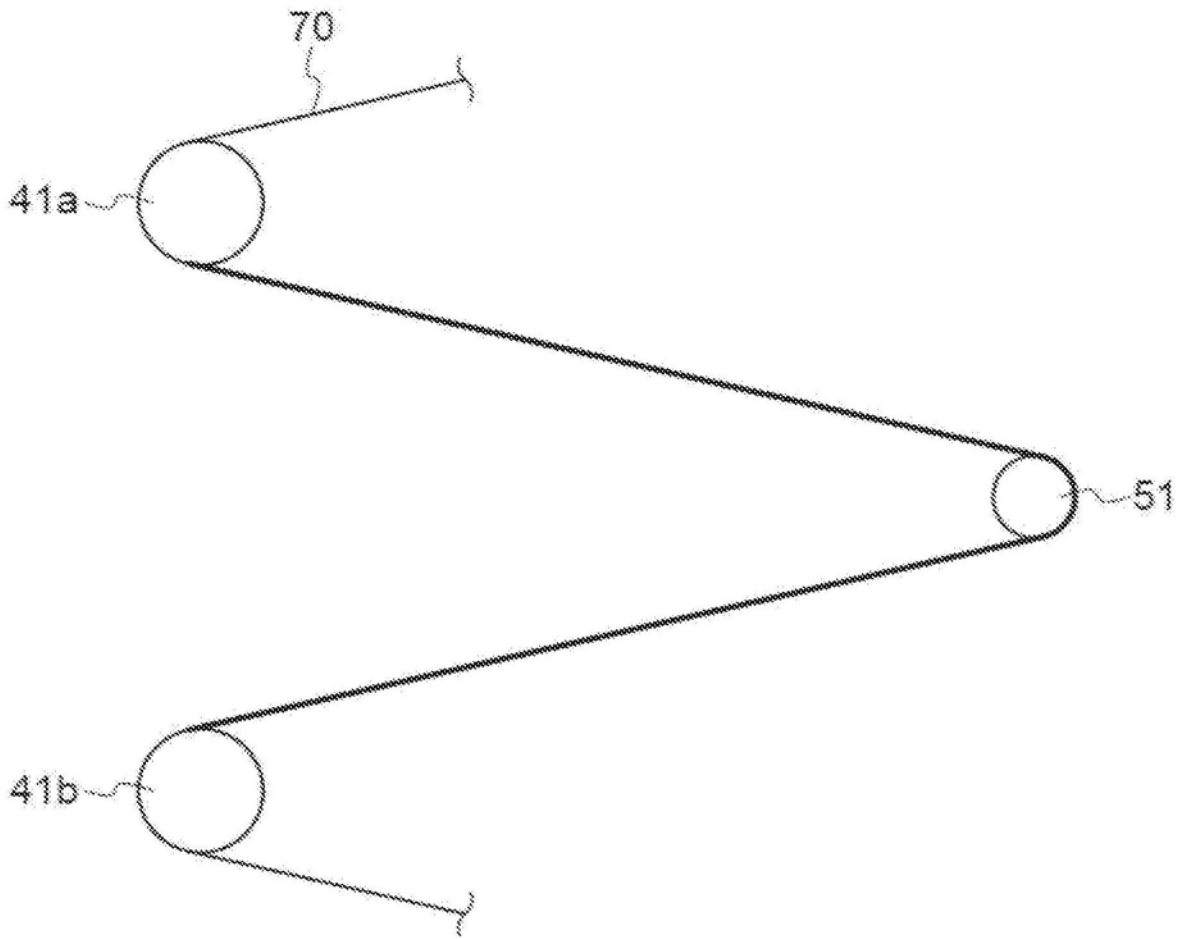


图4B

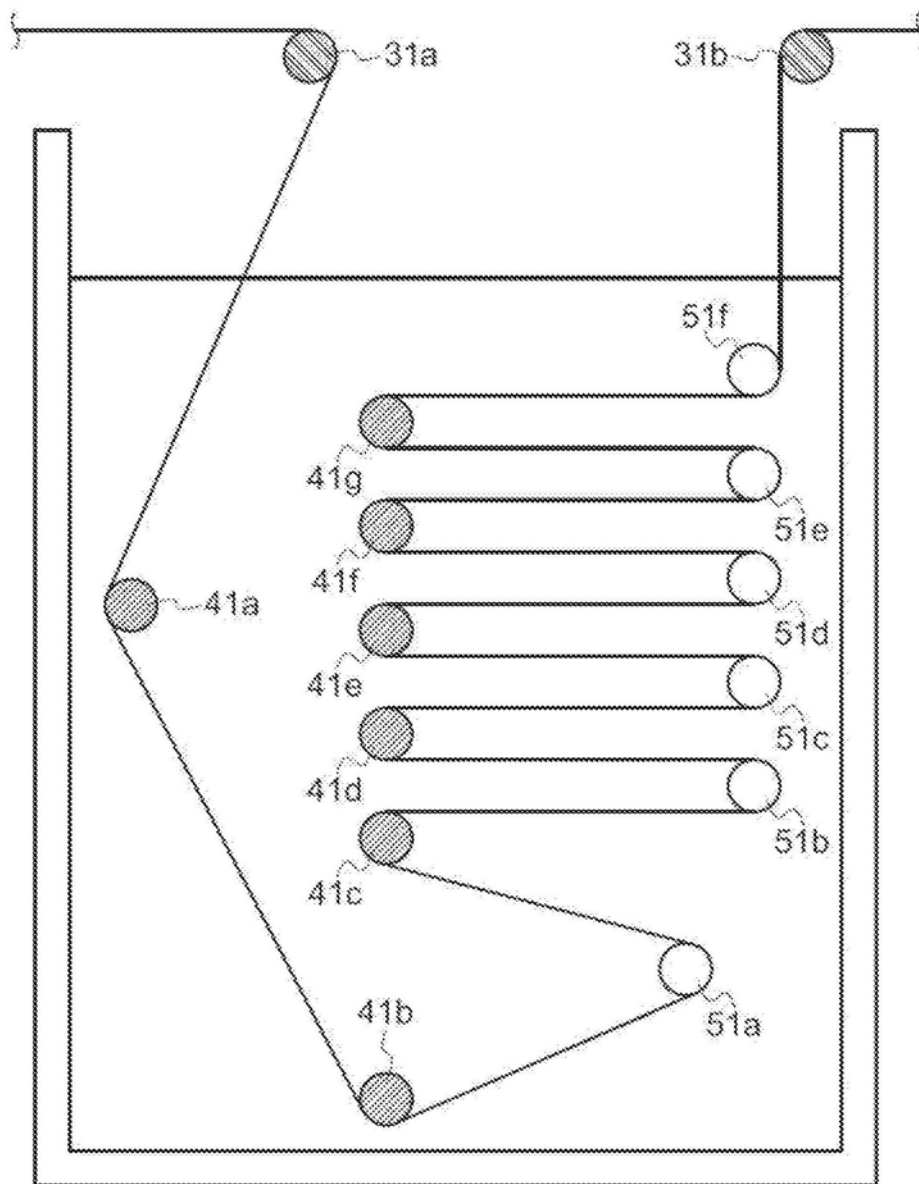


图5A

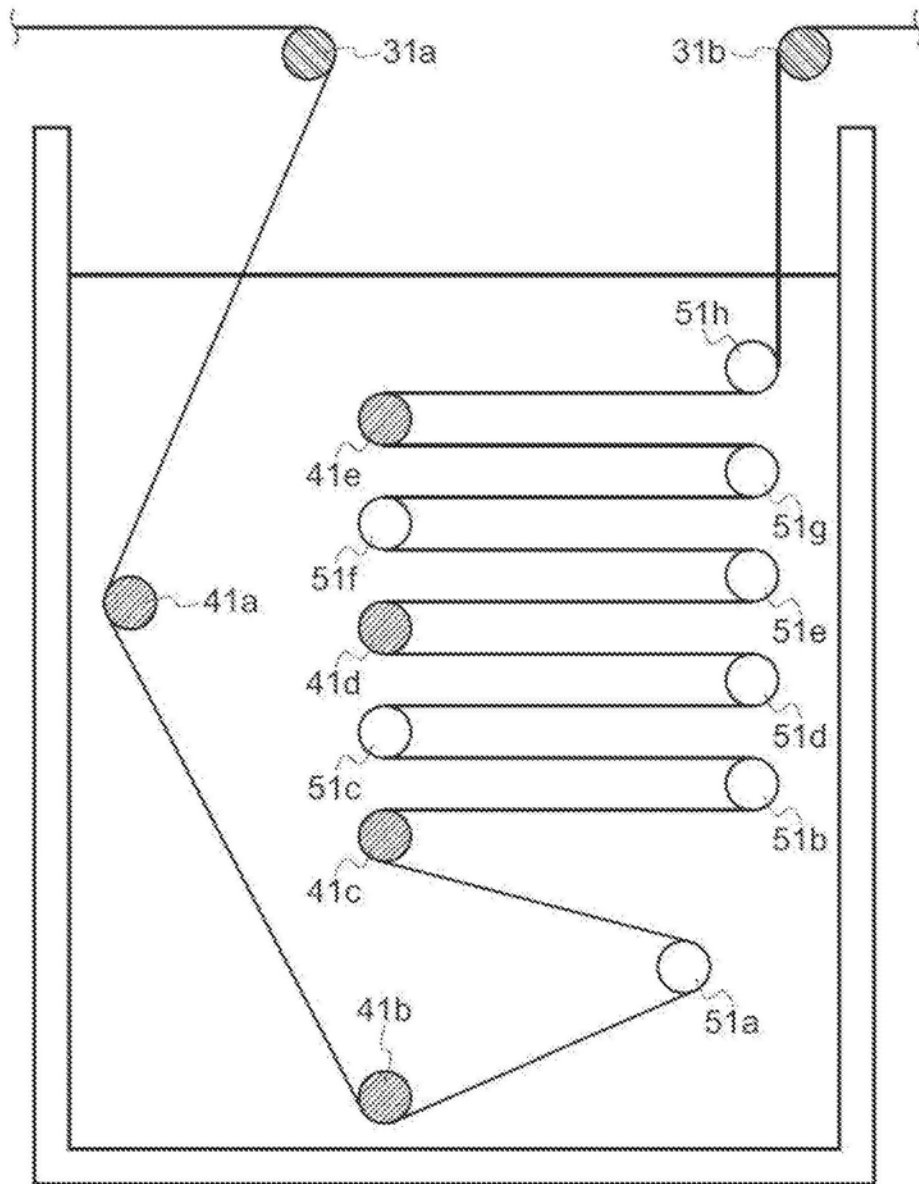


图5B

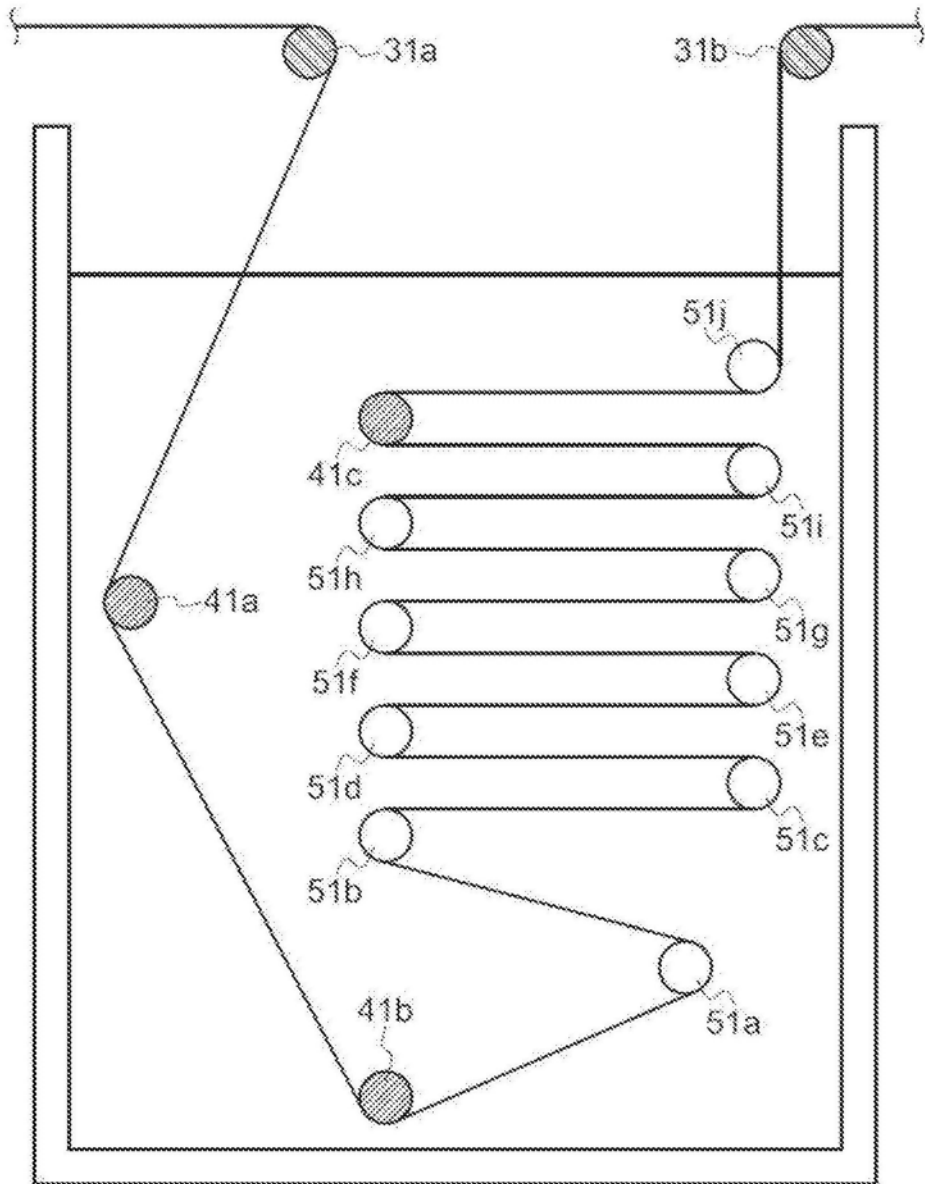


图5C

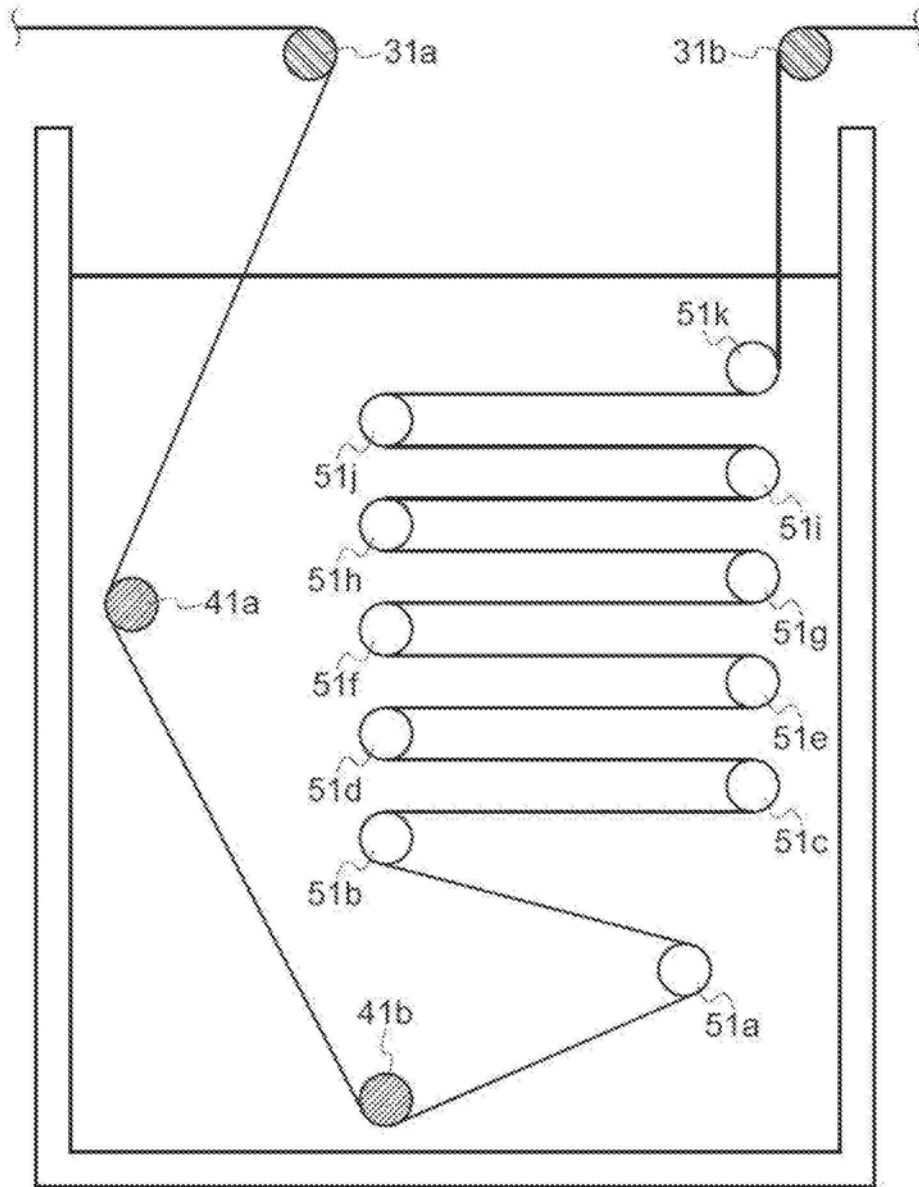


图5D