



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108779282 A

(43)申请公布日 2018.11.09

(21)申请号 201780016920.4

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(22)申请日 2017.03.24

代理人 杨宏军

(30)优先权数据

2016-072633 2016.03.31 JP

(51)Int.Cl.

C08J 9/28(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08J 9/00(2006.01)

2018.09.12

C08L 23/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

H01M 2/16(2006.01)

PCT/JP2017/012191 2017.03.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/170289 JA 2017.10.05

(71)申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 片田一喜 金子贤司 野村文保

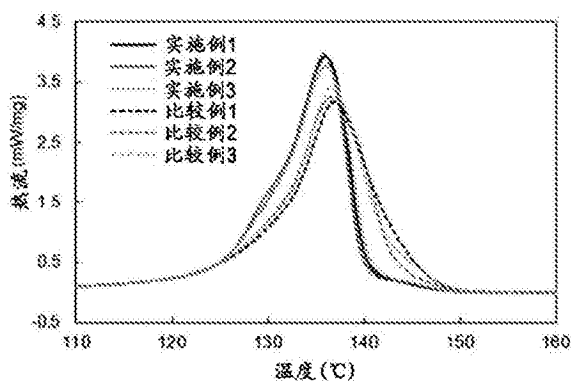
权利要求书1页 说明书19页 附图4页

(54)发明名称

聚烯烃微多孔膜及其制造方法、电池用隔膜以及电池

(57)摘要

本发明提供能够在将气阻度充分抑制在低水平的同时实现低关闭温度的聚烯烃微多孔膜及其制造方法。本发明涉及的聚烯烃微多孔膜为下述聚烯烃微多孔膜：通过差示扫描量热分析(DSC)以10℃/分钟的升温速度升温至230℃时，当将总熔化热(ΔH_{a11})作为100%时，低于聚乙烯的平衡熔点的熔化热($\Delta H_{<T_m0}$)的比例为95%以上。



1. 聚烯烃微多孔膜,其是以聚乙烯树脂组合物为主成分的聚烯烃微多孔膜,其中,通过差示扫描量热分析(DSC)以10℃/分钟的升温速度升温至230℃时,当将总熔化热(ΔH_{a11})作为100%时,低于聚乙烯的平衡熔点的熔化热($\Delta H_{<T_m0}$)的比例为95%以上。

2. 如权利要求1所述的聚烯烃微多孔膜,其中,通过差示扫描量热分析(DSC)以10℃/分钟的升温速度升温至230℃时,当将总熔化热(ΔH_{a11})作为100%时,135℃以上且低于140℃的熔化热($\Delta H_{135-140^\circ\text{C}}$)比140℃以上且低于145℃的熔化热($\Delta H_{140-145^\circ\text{C}}$)大25%以上。

3. 如权利要求1或2所述的聚烯烃微多孔膜,其中,通过差示扫描量热分析(DSC)以10℃/分钟的升温速度升温至230℃时,当将总熔化热(ΔH_{a11})作为100%时,130℃以上且低于135℃的熔化热($\Delta H_{130^\circ\text{C}-135^\circ\text{C}}$)为23%以上。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,其中,通过差示扫描量热分析(DSC)以10℃/分钟的升温速度升温至230℃时,当将总熔化热(ΔH_{a11})作为100%时,聚乙烯的平衡熔点以上的熔化热($\Delta H_{\geq T_m0}$)的比例为2%以上。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,其中,在至少一个表面的一部分或全部,形成有彼此不规则地结合的多个弯曲的叶状结构的聚集体,并且形成有所述叶状结构的聚集体的表面部分的表面粗糙度为40nm以上。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,其中,所述聚乙烯树脂组合物含有超高分子量聚乙烯和高密度聚乙烯。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,其中,相对于所述聚乙烯树脂组合物中含有的聚乙烯树脂100重量份而言,超高分子量聚乙烯的含量为10%以上。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,其中,所述聚乙烯树脂组合物不含乙烯与除乙烯以外的其他 α -烯烃形成的共聚物、或线性低密度聚乙烯。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,其中,所述聚乙烯树脂组合物中含有的聚乙烯为超高分子量聚乙烯及高密度聚乙烯。

10. 多层多孔膜,其是在权利要求1~9中任一项所述的聚烯烃微多孔膜的至少一个表面上层叠多孔层而得到的。

11. 如权利要求10所述的多层多孔膜,其中,所述多孔层含有氟系树脂。

12. 如权利要求11所述的多层多孔膜,其中,所述多孔层还含有填料。

13. 电池用隔膜,其使用了权利要求1~12中任一项所述的聚烯烃微多孔膜。

14. 电池,其使用了权利要求13所述的电池用隔膜。

15. 聚烯烃微多孔膜的制造方法,其中,以使得在预热及拉伸时凝胶状片材整体的平均温度成为聚烯烃的熔点-10℃以上且低于熔点的方式,对将聚乙烯树脂组合物挤出成型而形成的凝胶状片材进行加热,同时进行拉伸处理。

聚烯烃微多孔膜及其制造方法、电池用隔膜以及电池

技术领域

[0001] 本发明涉及聚烯烃微多孔膜及其制造方法、电池用隔膜以及电池。

背景技术

[0002] 聚烯烃微多孔膜作为用于物质的分离或选择性透过等的分离膜、碱性二次电池、锂二次电池、燃料电池及电容器等电化学元件的隔离材料等而被广泛使用。尤其适合用作锂离子二次电池用隔膜。

[0003] 锂离子二次电池用隔膜通过其许多的孔来进行离子传输控制，从而控制过度的反应，赋予作为电池的安全性能。此外，作为电池中使用的微多孔膜的重要功能，有关闭(shutdown)特性。所述关闭特性为下述特性：在向电池施加过度的负荷、电池的温度上升时，树脂发生熔融，从而微多孔发生闭合，使离子传输停止，强制结束作为电池的功能。近年来，考虑到电池的安全性，需要用于灵敏地响应异常发热的低温关闭特性。据认为，该关闭特性依赖于作为隔膜材料的树脂的熔融温度，为了于低温实现关闭，需要降低构成微多孔膜的树脂的熔点。因此，以该低温关闭特性为目标，进行了各种研究。

[0004] 例如，专利文献1中公开了通过添加在主链中具有短支化链的直链状低密度聚乙烯(LLDPE)来降低关闭温度的方法。其基于下述效果：LLDPE的主链中含有的短支化链阻碍晶体形成，使最终得到的树脂的熔点降低。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特开2013-126765号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 然而，专利文献1那样的原料的变更需要大幅改变制膜工序条件，不仅如此，还已知尤其是LLDPE会引起微多孔膜的拉伸强度的降低、戳穿强度的降低、气阻度的增加(劣化)。

[0010] 因此，本发明提供能够在将气阻度充分抑制在低水平的同时实现低关闭温度的聚烯烃微多孔膜及其制造方法。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本申请的发明人鉴于上述课题而进行了深入研究，结果发现，通过控制形成聚烯烃微多孔膜的原纤(fibril)的熔化行为能够解决上述课题，从而完成了本发明。

[0013] 即，本发明的一个实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜为下述聚烯烃微多孔膜：通过差示扫描量热分析(DSC)以10℃/分钟的升温速度升温至230℃时，当将总熔化热(ΔH_{a11})作为100%时，低于聚乙烯的平衡熔点(T_m^0)的熔化热($\Delta H_{<T_m^0}$)的比例为95%以上。

[0014] 可利用本发明的构成来解决上述课题的理由尚不明确，可推测如下。通过下述方式制备的聚烯烃树脂片材(凝胶状片材)主要具有将分子链折叠而成的片层结构(lamellar

structure) 作为结晶形态,所述方式为:将结晶性的聚烯烃树脂组合物与液体石蜡这样的不挥发性的溶剂一同混炼,先升温至熔点以上的温度,通过喷嘴进行浇注而在宽度方向上铺展。通过拉伸该凝胶状片材,可生成更高强度且更高熔点的取向晶体(日文:配向结晶)。认为本发明涉及的聚烯烃微多孔膜能够残留更多熔点低于取向晶体的片层结构。结果,认为本发明涉及的聚烯烃微多孔膜含有许多的可灵敏地响应温度变化的片层结构,从而能够于低于迄今为止的关闭温度的温度发挥效果。本发明中发现,作为在整个膜中以何种程度含有片层结构等低熔点结构的标准,使用由DSC测定求出的熔化热,片层结构的平衡熔点(T_m^0 ,没有缺陷的晶体的理论熔点)以下的温度的熔化热为总熔化热的95%以下的情况下,能够同时实现低关闭温度和低气阻度。

[0015] 发明效果

[0016] 根据本发明,可提供能够在将气阻度充分抑制在低水平的同时仍具有低关闭温度的聚烯烃微多孔膜及其制造方法、电池用隔膜以及电池。

附图说明

[0017] [图1]图1为用于制造本发明的聚烯烃微多孔膜的拉伸机的一例的简图。

[0018] [图2]图2为实施例及比较例涉及的聚乙烯微多孔膜的DSC曲线。

[0019] [图3]图3为实施例及比较例涉及的聚乙烯微多孔膜的各温度区域中的晶体比例。

[0020] [图4]图4为实施例1的聚烯烃微多孔膜的表面SEM图像。

[0021] [图5]图5为表示实施例及比较例的聚烯烃微多孔膜的平均表面粗糙度与关闭温度的关系的图。

[0022] [图6]图6为实施例1的聚烯烃微多孔膜的SEM截面图。

具体实施方式

[0023] 以下,对本发明的实施方式进行说明。需要说明的是,本发明不限于以下的实施方式。另外,为了便于说明,附图的尺寸、比率有时与实际情况不同。

[0024] 1. 聚烯烃微多孔膜

[0025] 对于本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜而言,通过差示扫描量热分析(DSC)以10℃/分钟的升温速度从30℃升温至230℃时,当将总熔化热(ΔH_{all})作为100%时,低于形成上述聚烯烃微多孔膜的聚烯烃的平衡熔点的熔化热($\Delta H_{<T_m^0}$)的比例为95%以上。

[0026] 低于平衡熔点时可观测到熔化热的聚烯烃是下述聚烯烃:主要相当于片晶(lamellar crystal)、非晶部分,且于接近关闭温度的温度发生熔融。当这样的聚烯烃以DSC测定中的熔化热计含有95%以上时,能够实现以关闭温度(其通过后述的升温阻抗测定而求出)计低于134℃的低关闭温度。

[0027] 认为平衡熔点以上时可观测到熔化热的聚烯烃源于熔点高于片层结构等的伸展晶体(extended crystal)。这样的聚烯烃的熔点高,即使高于关闭温度也不会熔融,因此,为了抑制熔化(meltdown),优选存在一定量的所述聚烯烃。平衡熔点以上的熔化热多于0%,优选为2%以上。需要说明的是,聚乙烯的平衡熔点(T_m^0)为141℃。

[0028] (1) 聚烯烃树脂

[0029] 本实施方式中,用语“聚烯烃树脂”表示一种聚烯烃、或两种以上聚烯烃的混合物,

“聚乙烯树脂”表示聚乙烯或以聚乙烯为主成分的两种以上的聚烯烃的混合物。另外,用语“聚烯烃树脂组合物”表示聚烯烃树脂中还含有聚烯烃以外的聚合物、添加剂的情况。此外,“聚烯烃树脂(组合物)溶液”表示将聚烯烃树脂或聚烯烃树脂组合物与溶剂混合而成的产物。需要说明的是,所谓“以聚乙烯为主成分”,是指例如相对于聚烯烃微多孔膜整体而言含有90质量%以上的聚乙烯。

[0030] 本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜以聚乙烯树脂组合物为主成分。作为本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜除了聚乙烯以外还可含有的聚烯烃,没有特别限定,可举出例如聚丙烯、聚(4-甲基-1-戊烯)、乙烯-丙烯共聚物、聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚氯乙烯、聚砜、聚碳酸酯。这些聚烯烃可单独使用,也可混合使用两种以上。从强度、熔融温度的观点考虑,它们中优选聚丙烯。

[0031] 本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜的主要成分即聚乙烯树脂中含有的聚乙烯可以是含有少量其他 α -烯烃的共聚物,从经济性及膜强度的观点考虑,优选为均聚物。共聚物中可含有乙烯以外的其他 α -烯烃,作为这样的 α -烯烃,可使用丙烯、丁烯、戊烯、己烯、甲基戊烯、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等。以共聚物100摩尔%为基准,乙烯以外的 α -烯烃的含量优选为10.0摩尔%以下。该共聚物可通过使用齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂或单位点催化剂的工艺等中的任一种合适的聚合工艺进行制造。

[0032] 另外,对于聚乙烯以外的其他聚烯烃树脂的重均分子量而言,为聚丙烯、聚丁烯、聚戊烯、聚己烯、聚辛烯时,优选 $M_w=1\times 10^4\sim 4\times 10^6$,为聚乙烯蜡时,优选 $M_w=1\times 10^3\sim 1\times 10^4$ 。

[0033] 对于上述聚乙烯以外的聚烯烃的含量而言,可在不损害本实施方式的效果的范围内进行适当调节,在上述聚烯烃树脂中,优选为10重量份以下,更优选小于5重量份。

[0034] 上述聚烯烃微多孔膜中含有的聚烯烃树脂100重量份中,聚乙烯树脂所占的比例优选为90重量份以上,更优选为95重量份以上,特别优选为99重量份以上。若使聚乙烯的含量在上述范围内,则可实现所得聚烯烃微多孔膜的强度的提高。

[0035] 聚乙烯树脂的重均分子量(M_w)没有特别限制,通常在 $1\times 10^3\sim 1\times 10^7$ 的范围内,优选在 $1\times 10^4\sim 5\times 10^6$ 的范围内,更优选在 $1\times 10^5\sim 4\times 10^6$ 的范围内。其中,将聚乙烯树脂整体作为100重量份时, M_w 低于 1×10^4 的聚乙烯的含量优选小于5重量份。使这样的低分子量成分的含量小于5重量份时,从微多孔膜的机械强度的观点考虑是优选的。需要说明的是,上述聚乙烯树脂的 M_w 表示作为原料使用的聚乙烯树脂的 M_w 。

[0036] 作为聚乙烯树脂,可使用超高分子量聚乙烯、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯及线性低密度聚乙烯等。此处,高密度聚乙烯是指密度大于 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 的聚乙烯,中密度聚乙烯是指密度为 $0.93\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的聚乙烯,低密度聚乙烯是指密度小于 $0.93\text{g}/\text{cm}^3$ 的聚乙烯。

[0037] 使用超高分子量聚乙烯的情况下,从赋予微多孔膜的强度的观点考虑,其 M_w 优选为 8×10^5 以上,更优选为 1×10^6 以上。另外,从容易进行拉伸等加工等观点考虑,优选为 1.5×10^7 以下,更优选为 5×10^6 以下。

[0038] 作为聚乙烯树脂组合物,优选为含有超高分子量聚乙烯的组合物。含有超高分子量聚乙烯的聚乙烯树脂组合物优选还含有选自自由高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯及线性低密度聚乙烯组成的组中的至少一种聚乙烯。从机械强度及成型加工性优异的

观点考虑,更优选为含有超高分子量聚乙烯和高密度聚乙烯的聚乙烯树脂组合物,从进一步降低气阻度的观点考虑,进一步优选为聚乙烯由超高分子量聚乙烯和高密度聚乙烯构成的聚乙烯树脂组合物。

[0039] 从混合型加工性的观点考虑,高密度聚乙烯及中密度聚乙烯的 M_w 优选为 1×10^4 以上且小于 8×10^5 ,低密度聚乙烯的 M_w 优选在 1×10^3 以上~小于 5×10^5 的范围内。需要说明的是,上述超高分子量聚乙烯的 M_w 表示用作原料的聚乙烯树脂的 M_w 。

[0040] 聚乙烯树脂组合物含有超高分子量聚乙烯的情况下,将聚乙烯树脂的重量作为100重量份时,从得到提高微多孔膜强度的效果的观点考虑,超高分子量聚乙烯的含量的下限优选为1重量份以上,更优选为10重量份以上,特别优选为30重量份以上。另外,从容易进行挤出成型的观点考虑,超高分子量聚乙烯的含量的上限优选为90重量份以下,更优选为80重量份以下,进一步优选为70重量份以下。

[0041] 从挤出成型性、基于稳定的结晶化控制的物性控制的观点考虑,聚乙烯树脂的分子量分布(MWD) [M_w 与数均分子量(M_n)之比 M_w/M_n]优选为1.0以上,更优选为3.0以上。另外,从得到充分的强度的观点考虑, M_w/M_n 优选为300以下,更优选小于100,进一步优选小于10,特别优选小于8。为了调节成这样的MWD的范围,可通过多步聚合来制备聚乙烯树脂。

[0042] 聚乙烯树脂的熔体流动速率(MFR)优选为2.0g/10分钟以下,更优选为0.01g/10分钟以上且1.0g/10分钟以下。MFR在上述范围内时,可避免得到的聚烯烃微多孔膜的戳穿强度等机械强度降低。需要说明的是,上述MFR是按照JIS K6922-2、在190℃、2.16kg负荷的条件下利用模具(长8mm,外径9.5mm,内径2.095mm)挤出已熔融的聚合物而测得的值。

[0043] (2) 其他树脂成分

[0044] 本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜可根据需要而含有其他树脂成分。作为其他树脂成分,优选为耐热性树脂,作为耐热性树脂,可举出例如熔点为150℃以上的结晶性树脂(包括部分为结晶性的树脂)、及/或玻璃化转变温度(T_g)为150℃以上的非晶性树脂。此处, T_g 是以按照JIS K7121测得的值。

[0045] 作为其他树脂成分的具体例,可举出聚酯、聚甲基戊烯[PMP或TPX(Transparent Polymer X),熔点:230~245℃]、聚酰胺(PA,熔点:215~265℃)、聚芳撑硫醚(PAS)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等偏二氟乙烯均聚物、聚四氟乙烯(PTFE)等氟代烯烃及它们的共聚物等含氟树脂;聚苯乙烯(PS,熔点:230℃)、聚乙烯醇(PVA,熔点:220~240℃)、聚酰亚胺(PI, T_g :280℃以上)、聚酰胺酰亚胺(PAI, T_g :280℃)、聚醚砜(PES, T_g :223℃)、聚醚醚酮(PEEK,熔点:334℃)、聚碳酸酯(PC,熔点:220~240℃)、纤维素乙酸酯(熔点:220℃)、三乙酸纤维素(熔点:300℃)、聚砜(T_g :190℃)、聚醚酰亚胺(熔点:216℃)等。其他树脂成分可由单一树脂成分形成,也可由多种树脂成分形成。其他树脂成分的优选的 M_w 根据树脂种类的不同而不同,通常为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$,更优选为 $1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ 。另外,可在不脱离本发明的主旨的范围内,适宜调节上述聚烯烃树脂组合物中的其他树脂成分的含量,上述聚乙烯树脂组合物中,可在约10重量份以下的范围内含有其他树脂成分。

[0046] (3) 结晶成核剂

[0047] 本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜可含有结晶成核剂。作为可使用的结晶成核剂,没有特别限定,可使用用于聚烯烃树脂用途的通常的化合物系结晶成核剂、微粒系结晶成核剂。作为结晶成核剂,可以是结晶成核剂、或预先在聚乙烯树脂中混合、分散微粒而成

的母料。

[0048] 结晶成核剂的配合量没有特别限定,相对于聚乙烯树脂100重量份而言,优选为0.1重量份以上且10重量份以下。

[0049] 需要说明的是,结晶成核剂为微粒系结晶成核剂时,其配合量相对于聚乙烯树脂100重量份而言优选为0.01重量份以上且10重量份以下,更优选为0.01重量份以上且5重量份以下。这是因为,微粒系结晶成核剂的配合量在上述范围内时,在聚乙烯树脂中的分散性变得良好,或者制造工艺上的问题减少、经济性优异。通过配合结晶成核剂,可促进其结晶化速度,得到的聚烯烃微多孔膜的细孔结构变得更加均匀且致密,其机械强度和耐电压特性提高。

[0050] (4) 其他添加剂

[0051] 需要说明的是,在上述那样的聚烯烃树脂组合物中,根据需要,可在不损害本实施方式的目的的范围内配合抗氧化剂、紫外线吸收剂、防粘连剂、颜料、染料等各种添加剂。

[0052] 在聚乙烯树脂中配合结晶成核剂以外的添加剂的情况下,其配合量相对于聚乙烯树脂100重量份而言优选为0.01重量份以上且小于10重量份。为0.01重量份以上时,能够充分地得到这些添加剂的效果,并且,容易控制制造时的添加量。小于10重量份时,从确保生产率、经济性的观点考虑是优选的。

[0053] 2. 聚烯烃微多孔膜的制造方法

[0054] 本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜可通过例如下述方法制造:以使得在预热及拉伸时凝胶状片材整体的平均温度成为聚乙烯的熔点-10℃以上且低于熔点的方式,对将聚乙烯树脂(组合物)溶液挤出成型而形成的凝胶状片材进行加热,同时进行拉伸处理。

[0055] (1) 聚乙烯树脂组合物的制备

[0056] 聚乙烯树脂(组合物)溶液可以通过在聚乙烯树脂组合物中进一步配合适当的制膜用溶剂、然后进行熔融混炼从而制备的熔融混炼物。聚乙烯树脂(组合物)溶液为聚乙烯树脂组合物与制膜用溶剂的熔融混炼物时,从制成微多孔膜时孔径的均匀性提高的观点考虑是优选的。作为熔融混炼方法,可利用例如日本专利第2132327号及日本专利第3347835号的说明书中记载的使用双螺杆挤出机的方法。熔融混炼方法为已知方法,因此省略说明。

[0057] 作为添加至聚乙烯树脂的制膜用溶剂,可使用壬烷、癸烷、萘烷、对二甲苯、十一碳烷、十二碳烷、液体石蜡等脂肪族或环式的烃、或沸点与它们对应的矿油馏分等。从使凝胶状片材中含有的制膜用溶剂的含量稳定的观点考虑,优选使用液体石蜡这样的不挥发性的溶剂。

[0058] 聚乙烯树脂组合物与制膜用溶剂的配合比例没有特别限定,相对于聚乙烯树脂20~30重量份而言,制膜用溶剂优选为70~80重量份。

[0059] (2) 凝胶状片材的形成

[0060] 从挤出机向模中供给聚乙烯树脂(组合物)溶液,呈片状挤出。也可将成分相同或不同的多种聚乙烯树脂(组合物)溶液从挤出机供给至一个模中,在模中呈层状进行层叠,然后呈片状挤出。

[0061] 挤出方法可以是平模法(flat die method)及吹胀法中的任一种。挤出温度优选为聚乙烯的熔点~熔点+120℃的范围。具体而言,优选为140~250℃。挤出速度优选为0.2

~15m/分钟。通过调节聚乙烯树脂(组合物)溶液的各挤出量,可调节凝胶状片材的厚度。

[0062] 为了避免在拉伸前的预热时凝胶状片材整体成为聚乙烯的熔点以上的温度,凝胶状片材的厚度的下限优选为100 μm 以上,更优选为300 μm 以上,进一步优选为500 μm 以上。另外,从使拉伸后的膜厚充分变薄的观点考虑,凝胶状片材的厚度的上限优选为2000 μm 以下,更优选为1800 μm 以下,进一步优选为1500 μm 以下。

[0063] 作为挤出方法,可利用例如日本专利第2132327号公报及日本专利第3347835号公报中公开的方法。

[0064] 将通过挤出成型得到的聚乙烯树脂组合物的挤出成型物进行冷却,形成凝胶状的凝胶状片材。作为凝胶状片材的形成方法,可利用例如日本专利第2132327号公报及日本专利第3347835号公报中公开的方法。优选至少在达到凝胶化温度为止以50 $^{\circ}\text{C}$ /分钟以上的速度实施冷却。冷却优选进行至达到25 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0065] (3) 凝胶状片材的拉伸

[0066] 接下来,沿至少单轴方向拉伸得到的凝胶状片材。凝胶状片材优选在加热后通过拉幅机法、辊法、吹胀法或它们的组合以规定的倍率进行拉伸。拉伸可以是单轴拉伸,也可以是双轴拉伸,优选双轴拉伸。作为双轴拉伸的方法,可举出同时双轴拉伸、逐次拉伸及多步拉伸(例如同时双轴拉伸及逐次拉伸的组合)等。其中,从可避免由辊与凝胶状片材接触引起的辊污染而导致的生产效率的降低、品质不良的观点考虑,优选同时双轴拉伸。

[0067] 对于拉伸凝胶状片材时的拉伸倍率(面积拉伸倍率)而言,单轴拉伸的情况下,优选为2倍以上,更优选为3~30倍。双轴拉伸的情况下,优选为9倍以上,更优选为16倍以上,特别优选为25倍以上。另外,优选长度及宽度方向(MD及TD方向)均为3倍以上,MD方向和TD方向上的拉伸倍率可以彼此相同或不同。使拉伸倍率为9倍以上时,可期待戳穿强度的提高。需要说明的是,所谓拉伸倍率,是指以即将拉伸之前的凝胶状片材为基准、即将供于下个工序之前的微多孔膜的面积拉伸倍率。

[0068] 本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜的制造方法的特征在于,在使得凝胶状片材整体的平均温度成为凝胶状片材中的聚乙烯树脂的熔点-10 $^{\circ}\text{C}$ 以上且低于熔点的方式进行加热的同时,进行拉伸处理。认为通过使凝胶状片材的温度在即将拉伸之前上升至熔点附近、提高分子运动性,可使得片层结构等晶体成为更容易被外部应力破坏的状态,从而能够适度地抑制在拉伸时生成伸展晶体,能够残留许多熔点更低的结构的聚乙烯。

[0069] 可在利用拉伸机的炉对凝胶状片材进行加热的同时进行拉伸。作为拉伸机的炉,如图1所示,可使用包含在长度方向上以等间隔划分而成的多个区域(zone)的炉,优选划分成数量为3~6个的区域。

[0070] 各区域的设定温度的平均值(拉伸机内的平均温度)为凝胶状片材中的聚乙烯树脂的熔点(T_m)-10 $^{\circ}\text{C}$ 以上且低于熔点。拉伸机内的平均温度低于 T_m -10 $^{\circ}\text{C}$ 时,构成所得聚烯烃微多孔膜的原纤的晶体的熔点无法充分地降低,故而不优选。另外,拉伸机内的平均温度为凝胶状片材中的聚乙烯树脂的熔点以上时,凝胶状片材在拉伸处理期间发生熔融,拉伸变得困难,故而不优选。具体而言,拉伸机内的平均温度优选为120 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0071] 优选设置在拉伸前仅进行凝胶状片材加热的预热炉。优选的是,在拉伸前的加热时,以使得仅凝胶状片材的至少一个表面部分成为凝胶状片材中的聚乙烯树脂的熔点以上的温度的方式来调节预热炉的设定温度、输送速度,并于聚烯烃的熔点以上的温度仅对凝

胶状片材的表面部分进行预热。由此,能够在表面部分残留许多与片层结构等取向晶体相比显示出低熔点的结构。

[0072] 需要说明的是,对于含有制膜用溶剂的凝胶状片材而言,制膜用溶剂可阻碍聚乙烯的晶体形成,从而形成有缺陷的(熔点低的)晶体,因此,凝胶状片材中的聚乙烯树脂的熔点比聚乙烯树脂本身低 10°C 左右。因此,本说明书中,所谓凝胶状片材中的聚乙烯树脂的熔点,是指不含有制膜用溶剂的状态的聚乙烯树脂的熔点 -10°C 。

[0073] 作为预热炉的设定温度的下限,优选为不含有制膜用溶剂的状态的聚乙烯树脂的熔点 -10°C 以上,更优选为熔点 -7°C 以上,特别优选为熔点以上。作为预热炉的设定温度的上限,优选为熔点 $+10^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为熔点 $+5^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0074] 对于拉伸前的凝胶状片材的加热而言,优选以使得仅凝胶状片材的表面部分成为聚乙烯的熔点以上的温度的方式在短时间内进行。优选的是,即将拉伸之前的凝胶状片材的表面温度成为聚乙烯的熔点 -10°C 以上。具体而言,优选成为 115°C 以上。若即将拉伸之前的凝胶状片材的表面温度成为聚乙烯的熔点 -10°C 以上,则能够更有效地抑制在拉伸时形成伸展晶体,故而优选。凝胶状片材的表面温度可利用辐射温度计以非接触的方式进行测定。

[0075] 作为第一炉10中的加热手段,没有特别限定,可举出例如与规定温度的液体或气体的接触、红外线的照射、或者高温的辊或板(plate)的推压。其中,从不易产生损伤、污染的观点考虑,优选与规定温度的气体(空气)的接触,特别优选如上述拉伸机中所采用的那样、在预热炉内向凝胶状片材表面吹喷规定温度的空气。需要说明的是,此时,也可以仅向凝胶状片材的一个面(并非上下两面)吹喷规定温度的空气。

[0076] 拉伸温度优选为聚乙烯的晶体分散温度(crystal dispersion temperature)(T_{cd})以上且 $T_{cd}+30^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为 $T_{cd}+5^{\circ}\text{C}$ 以上且 $T_{cd}+28^{\circ}\text{C}$ 以下,特别优选为 $T_{cd}+10^{\circ}\text{C}$ 以上且 $T_{cd}+26^{\circ}\text{C}$ 以下。拉伸温度在上述范围内时,能够抑制由拉伸导致的破膜,且可实现高倍率的拉伸。拉伸温度为拉伸炉的设定温度。

[0077] 晶体分散温度(T_{cd})可利用基于ASTM D4065的动态粘弹性的温度特性测定来求出。超高分子量聚乙烯、除超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯及聚乙烯树脂具有约 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的晶体分散温度,因此,优选将拉伸温度设为 $90\sim 130^{\circ}\text{C}$,更优选设为 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$,进一步优选设为 $114\sim 117^{\circ}\text{C}$ 。

[0078] 通过以上这样的拉伸,从而使得在聚乙烯片层间发生开裂,聚乙烯相变得微细,形成许多的原纤。原纤可形成三维地不规则连结的网眼结构。

[0079] (4) 制膜用溶剂的除去

[0080] 使用清洗溶剂,进行制膜用溶剂的除去(清洗)。聚烯烃相与制膜用溶剂相发生相分离,因此,除去制膜用溶剂后,可得到由形成微细的三维网眼结构的原纤形成、且具有三维地不规则连通的孔(空隙)的多孔质的膜。清洗溶剂及使用该清洗溶剂的制膜用溶剂的除去方法是已知的,故省略说明。可利用例如日本专利第2132327号说明书、日本特开2002-256099号公报中公开的方法。

[0081] (5) 干燥

[0082] 利用加热干燥法或风干法,对除去制膜用溶剂后的微多孔膜进行干燥。干燥温度优选为聚乙烯树脂的晶体分散温度(T_{cd})以下,特别优选为 $T_{cd}-5^{\circ}\text{C}$ 以下。将微多孔膜作为

100重量份(干燥重量)时,优选进行干燥直至残留清洗溶剂成为5重量份以下,更优选进行干燥直至残留清洗溶剂成为3重量份以下。

[0083] (6) 第二拉伸

[0084] 需要说明的是,可对实施了制膜用溶剂的除去及干燥后的微多孔膜实施至少沿单轴方向进一步拉伸的第二拉伸。微多孔膜的拉伸可在加热的同时与上述同样地利用拉幅机等实施。拉伸可以是单轴拉伸,也可以是双轴拉伸。双轴拉伸的情况下,可以是同时双轴拉伸及逐次双轴拉伸中的任何。

[0085] 第二拉伸中的拉伸温度没有特别限定,通常为90~135℃,更优选为95~130℃。

[0086] 第二拉伸中,微多孔膜拉伸的沿单轴方向的拉伸倍率(面积拉伸倍率)的下限优选为1.0倍以上,更优选为1.1倍以上,进一步优选为1.2倍以上。另外,上限优选设为1.8倍以下。单轴拉伸的情况下,将MD方向或TD方向设为1.0~2.0倍。双轴拉伸的情况下,面积拉伸倍率的下限优选为1.0倍以上,更优选为1.1倍以上,进一步优选为1.2倍以上。上限优选为3.5倍以下,将MD方向及TD方向分别设为1.0~2.0倍,MD方向与TD方向上的拉伸倍率可以彼此相同或不同。需要说明的是,所谓第二拉伸中的拉伸倍率,是指以即将进行第二拉伸之前的微多孔膜为基准,即将供于第二拉伸的在后工序之前的微多孔膜的拉伸倍率。

[0087] (7) 热处理

[0088] 另外,可对干燥后的微多孔膜进行热处理。通过热处理,从而可使得晶体变得稳定,片层结构的大小变得均匀。作为热处理方法,可使用热固定处理及/或热松弛处理。所谓热固定处理,是指在保持膜的尺寸不变的同时进行加热的热处理。所谓热松弛处理,是指在加热过程中使膜沿MD方向、TD方向进行热收缩的热处理。热固定处理优选通过拉幅机方式或辊方式实施。热固定处理温度优选为 $T_{cd}-20^{\circ}\text{C}$ 以上且低于熔点 T_m 。

[0089] (8) 交联处理、亲水化处理

[0090] 另外,也可对接合后或拉伸后的微多孔膜进一步实施交联处理或亲水化处理。例如,可对微多孔膜照射 α 射线、 β 射线、 γ 射线、电子束等电离射线来进行交联处理。照射电子束的情况下,优选0.1~100Mrad的电子束量,优选100~300kV的加速电压。通过交联处理,微多孔膜的熔化温度上升。

[0091] 另外,亲水化处理可通过单体接枝、表面活性剂处理、电晕放电等实施。单体接枝优选在交联处理后进行。

[0092] 3. 层叠微多孔膜(多层多孔膜)

[0093] 本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜的另一实施方式中,可在其至少一个表面上设置多孔层,制成层叠多孔膜(多层多孔膜)。尤其在本发明涉及的聚烯烃微多孔膜的表面由彼此不规则地结合的许多弯曲的叶状(花瓣状)结构的聚集体形成的情况下,能够维持多孔层与聚烯烃微多孔膜的密合性,同时,即使为了形成多孔层而涂布涂布液,也仍然能够将气阻度上升幅度抑制在低水平。因此,在具有优异的耐热性的同时,离子透过性优异。

[0094] 作为多孔层,可举出例如使用含有填料和树脂粘结剂的含填料树脂溶液、耐热性树脂溶液等形成的多孔层。

[0095] 作为上述填料,可使用以往已知的无机填料、交联高分子填料等有机填料。填料利用其耐热性而承担支承·加强聚烯烃微多孔膜的作用,因此,构成树脂的玻璃化转变温度或熔点优选为150℃以上,进一步优选为180℃以上,进一步更优选为200℃以上,最优选为

210℃以上,上限无需特别设定。玻璃化转变温度高于分解温度时,分解温度在上述范围内即可。构成多孔层的树脂的玻璃化转变温度或熔点的下限为上述优选的范围时,能够得到充分的耐热破膜温度,从而能够确保高的安全性。另外,填料优选为电绝缘性高、且在锂离子二次电池的使用范围内电化学稳定的填料。上述填料可单独使用一种,或合用两种以上。

[0096] 上述填料的平均粒径没有特别限定,优选为0.1 μm 以上且3.0 μm 以下。

[0097] 作为上述填料在上述多孔层中所占的比例(重量分数),从耐热性的方面考虑,优选为50%以上且99.99%以下。

[0098] 作为上述树脂粘结剂,可优选使用前述聚烯烃树脂中含有的其他树脂成分的项中记载的聚烯烃、耐热性树脂。

[0099] 作为上述树脂粘结剂在上述填料和上述树脂粘结剂的总量中所占的比例,从二者的粘合性的方面考虑,优选以体积分数计为0.5%以上且8%以下。

[0100] 作为上述耐热性树脂,可优选使用与前述的聚乙烯树脂组合物中含有的其他树脂成分的项中记载的耐热性树脂同样的耐热性树脂。

[0101] 作为将上述含填料树脂溶液、耐热性树脂溶液涂布于聚烯烃微多孔膜的表面的方法,有凹版涂布法等,只要是能够实现需要的层厚、涂布面积的方法即可,没有特别限定。

[0102] 作为上述含填料溶液、耐热性树脂溶液的溶剂,优选为能够从涂布于聚烯烃微多孔膜的溶液中除去的溶剂,没有特别限定。具体而言,可举出例如N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、水、乙醇、甲苯、热二甲苯、二氯甲烷、己烷。

[0103] 作为除去溶剂的方法,只要是不对聚烯烃微多孔膜造成不良影响的方法即可,没有特别限定。具体而言,例如可举出下述方法:在固定聚烯烃微多孔膜的同时于其熔点以下的温度进行干燥的方法;减压干燥的方法;在浸渍于树脂粘结剂、耐热性树脂的不良溶剂中而使树脂凝固的同时提取出溶剂的方法。

[0104] 作为上述多孔层的厚度,从耐热性提高的观点考虑,优选为0.5 μm 以上且100 μm 以下。

[0105] 本实施方式的层叠多孔膜中,可根据目的适当调节上述多孔层的厚度在层叠多孔膜的厚度中所占的比例而使用。具体而言,优选为例如15%以上且80%以下,更优选为20%以上75%且以下。

[0106] 另外,上述多孔层可形成于层叠多孔膜的一个表面上,也可形成于两个面上。

[0107] 对于本发明的电池用隔膜而言,聚烯烃微多孔膜的气阻度(X秒/100cc空气)与层叠多孔膜的气阻度(Y秒/100cc空气)之差(Y-X)具有20秒/100cc空气 \leq Y-X \leq 100秒/100cc空气的关系。Y-X小于20秒/100cc空气时,无法得到充分的耐热性树脂层的密合性。另外,大于100秒/100cc空气时,可引起气阻度的大幅度上升,结果,在组入电池时离子透过性降低,因而成为不适合于高性能电池的隔膜。

[0108] 此外,电池用隔膜的气阻度是最重要的特性之一,优选为50~600秒/100cc空气,进一步优选为100~500秒/100cc空气,最优选为100~400秒/100cc空气。气阻度为上述优选范围时,能够得到充分的绝缘性,不易引起异物堵塞、短路、破膜,另一方面,膜电阻不会过高,可得到能够实际使用的范围的充放电特性、寿命特性。

[0109] 本发明中,多孔质膜A与多孔质膜B的界面处的剥离强度F(A/B)需要为F(A/B) \geq 1.0N/25mm。本发明中所谓优异的密合性,是表示剥离强度F(A/B)为1.0N/25mm以上,优选为

1.5N/25mm以上,进一步优选为2.0N/25mm以上。这是因为,上述F(A/B)表示多孔质膜B对于多孔质膜A的密合性,小于1.0N/25mm时,存在耐热性树脂层在上述电池组装工序中的高速加工时发生剥离的可能性。

[0110] 4. 电池用隔膜

[0111] 本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜可适用于使用水性电解液的电池、使用非水性电解质的电池中的任一种。具体而言,可优选用作镍氢电池、镍镉电池、镍锌电池、银锌电池、锂二次电池、锂聚合物二次电池等二次电池的隔膜。其中,优选用作锂离子二次电池的隔膜。

[0112] 锂离子二次电池中,隔着隔膜而层叠有正极和负极,隔膜含有电解液(电解质)。电极的结构没有特别限定,可使用以往已知的结构,例如,可采用将圆盘状的正极及负极以对置方式配设而成的电极结构(纽扣型)、将平板状的正极与负极交替层叠而成的电极结构(层叠型)、将层叠后的带状的正极与负极卷绕而成的电极结构(卷绕型)等。

[0113] 锂离子二次电池中使用的集电体、正极、正极活性物质、负极、负极活性物质及电解液没有特别限定,可适当组合使用以往已知的材料。

[0114] 需要说明的是,本发明不限于上述的实施方式,可在其主旨的范围内进行各种变形后实施。

[0115] 5. 聚烯烃微多孔膜的结构和物性

[0116] 对于本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜而言,聚乙烯微多孔膜的膜厚、孔隙率、孔径、关闭温度、气阻度等物性没有特别限制,优选调节为以下的范围。

[0117] (1) 关闭温度

[0118] 本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜是以聚乙烯树脂组合物为主成分的聚烯烃微多孔膜,通过差示扫描量热分析(DSC)以10°C/分钟的升温速度升温至230°C时,当将总熔化热(ΔH_{all})作为100%时,低于聚乙烯的平衡熔点(T_m^0)的熔化热($\Delta H_{<T_m^0}$)的比例为95%以上,由此,能够使关闭温度与以往的聚烯烃微多孔膜相比显著降低。

[0119] 对于本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜而言,利用升温阻抗测定测得的关闭温度低于134°C,优选低于132°C。若关闭温度低于134°C,则将聚烯烃微多孔膜用作锂电池用隔膜时,能够得到过热时的高阻断响应性。

[0120] (2) 熔化热的比例

[0121] 对于本发明涉及的聚烯烃微多孔膜而言,低于聚乙烯的平衡熔点(T_m^0)的熔化热($\Delta H_{<T_m^0}$)的比例的下限为95%以上,优选为97%以上。上述低于聚乙烯的平衡熔点(T_m^0)的熔化热($\Delta H_{<T_m^0}$)的比例小于95%时,片层结构这样的低熔点聚烯烃结构的相对量不充分,无法充分地使关闭温度降低。需要说明的是,作为本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜的主要成分即聚乙烯树脂的平衡熔点,可使用141°C。

[0122] 本发明的一个优选实施方式中,通过差示扫描量热分析(DSC)以10°C/分钟的升温速度升温至230°C时,当将总熔化热(ΔH_{all})作为100%时,若 $\Delta H_{135-140^\circ\text{C}}$ 比 $\Delta H_{140-145^\circ\text{C}}$ 大25%以上,则作为高熔点晶体的取向晶体区域将大幅减少,分子运动性升高,从而成为容易松弛的材料,可显示出减少热收缩的效果。

[0123] 本发明的一个优选实施方式中,通过差示扫描量热分析(DSC)以10°C/分钟的升温速度升温至230°C时,当将总熔化热(ΔH_{all})作为100%时,130°C以上且低于135°C的熔化热

($\Delta H_{130^{\circ}\text{C}-135^{\circ}\text{C}}$) 优选为23%以上,更优选为25%以上,进一步优选为28%以上。 $\Delta H_{130^{\circ}\text{C}-135^{\circ}\text{C}}$ 为23%以上时,关闭温度附近的低熔点的聚烯烃结构的相对量增多,容易得到低关闭温度。

[0124] 本发明的一个优选实施方式中, $\Delta H_{\geq T_{m0}}$ 的比例优选为2%以上,更优选为2.5%以上。 $\Delta H_{\geq T_{m0}}$ 的比例为2%以上时,伸展晶体等高强度的聚烯烃结构的量变得充分,容易确保熔化温度,故而优选。

[0125] (3) 气阻度

[0126] 本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜能够同时实现低关闭温度和低气阻度。从离子透过性的观点考虑,本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜的气阻度的上限在膜厚为12 μm 的情况下优选为300秒/100cc以下,更优选为200秒/100cc以下,进一步优选为150秒/100cc以下,进一步更优选为140秒/100cc以下。气阻度为300秒/100cc以下时,能够充分地确保离子透过性,并能够抑制用作电池用隔膜时的电阻。另外,气阻度的下限为30秒/100cc以上,优选为50秒/100cc以上,更优选为60秒/100cc以上。气阻度为30秒/100cc以上时,膜结构不会成为过度疏松的状态,用作电池用隔膜时,能够在电池内部的温度上升时确保快速的关闭。

[0127] (4) 表面状态

[0128] 本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜的表面的至少一部分可由彼此不规则地结合的多个弯曲的叶状(花瓣状、片状)结构的聚集体形成。在使表面的至少一部分为上述叶状结构的情况下,成为叶状结构一侧的表面粗糙度优选为40nm以上。如图4所示,上述叶状结构的聚集体是如连续气泡体那样具有连续的微细孔的结构,相当于连续气泡体的气泡壁的部分形成叶状结构。该叶状结构为不定形的弯曲的叶状、花瓣状或片状的结构,具有相对于厚度而言面积足够大的不定形的弯曲的面。多个叶状结构各自组入彼此、同时不规则地结合,例如,共用各自的面、边、或介由线状体彼此结合,从而形成聚集体。作为单片叶状结构的厚度,为10~100nm左右。

[0129] 从得到充分的降低关闭温度的效果的观点考虑,由叶状(花瓣状、片状)结构的聚集体形成的表面部分的厚度在本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜的厚度中所占比例的下限优选为3%以上,更优选为5%以上。另外,从确保充分的强度的观点考虑,上限优选为20%以下,更优选为15%以下,进一步更优选为10%以下,特别优选小于9%。由叶状(花瓣状)结构的聚集体形成的表面部分的厚度可由利用扫描电子显微镜(SEM)得到的膜的截面图像(30000倍)测定。

[0130] 上述由叶状结构的聚集体形成的表面部分的平均细孔径与该表面部分以外的区域的平均细孔径不同。由叶状结构的聚集体形成的表面部分的平均细孔径优选大于0.1 μm ,更优选为0.12 μm 以上,进一步优选为0.15 μm 以上。平均细孔径的上限没有特别限制,从抑制枝晶的生长的观点考虑,优选为2 μm 以下,更优选为1 μm 以下,进一步优选为0.5 μm 以下。由叶状结构的聚集体形成的表面部分以外的区域具有由纤维状的原纤形成的致密的三维网眼结构,为了充分确保低气阻,其平均细孔径优选为0.01 μm 以上,更优选为0.03 μm 以上。由叶状结构的聚集体形成的表面部分以外的区域的平均细孔径的上限没有特别限定,优选为0.10 μm 以下,更优选为0.085 μm 以下。

[0131] 对于本实施方式的微多孔膜的至少一个表面而言,可以是其一部分由叶状结构的聚集体形成,优选至少一个表面的90%以上由叶状结构的聚集体形成,更优选至少一个表面的100%由叶状结构的聚集体形成。

[0132] 根据图4的SEM图像,实施例1的聚乙烯微多孔膜的表面被由聚乙烯形成的、彼此不规则地结合的许多弯曲的叶状(花瓣状、片状)结构的聚集体覆盖。参考图4所示的微多孔膜表面的SEM图像、图5所示的示出表面粗糙度与关闭温度的关系的图可知,表面粗糙度的值越大,则具有越低的关闭温度。另外,由图6所示聚乙烯微多孔膜的截面图可见,通过预热时的凝胶状片材表面的再熔融而使得仅膜的表面部分被再次熔融。如上文所述,该经再熔融的表面部分形成了叶状结构的聚集体。

[0133] 本实施方式的聚烯烃微多孔膜的至少一个表面由叶状结构的聚集体形成的情况下,经叶状结构被覆的表面的表面粗糙度的下限优选为40nm以上,更优选为50nm以上,进一步优选为70nm以上。表面粗糙度为40nm以上时,在聚烯烃微多孔膜的表面部分中将含有许多片层结构等具有平衡熔点以下的熔点的结构,能够进一步降低关闭温度,故而优选。另外,作为表面粗糙度的上限,没有特别限定,优选为180nm以下,更优选为160nm以下,进一步优选为120nm以下,特别优选为100nm以下。表面粗糙度为180nm以下时,从容易确保充分的膜强度的观点考虑是优选的。需要说明的是,表面粗糙度可使用后述的原子力显微镜进行测定。

[0134] (5) 热收缩率(105℃,8小时后)

[0135] 本实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜的热收缩率(105℃,8小时)没有特别限定,机械方向(MD)及横向(TD)均优选为8%以下,更优选为5%以下,特别优选为3%以下。若热收缩率(105℃,8小时)为8%以下,则用作锂电池用隔膜时,在发热时更不易发生由破膜导致的短路。

[0136] (6) 热收缩(120℃)

[0137] 本发明的一个实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜的热收缩率(120℃)的上限在机械方向(MD)及横向(TD)上均优选为2.0%以下,更优选为1.0%以下,进一步优选为0.5%以下,特别优选为0.1%以下。作为热收缩率(120℃)的下限,优选为-2.0%以上,更优选为-1.0%以上,进一步优选为-0.3%以上。120℃在锂离子二次电池通常在充电及放电中达到的温度范围之内,因此,通过为上述范围,将本发明涉及的聚烯烃微多孔膜用作锂离子电池的隔膜时,能够赋予该电池优异的高温安全性。具体而言,电池成为高温状态时,在电池内部的聚烯烃微多孔膜的收缩足够小,从而能够防止电极在电池内部彼此接触而发生内部短路。

[0138] (7) 孔隙率

[0139] 从提高膜强度、耐电压特性的观点考虑,本实施方式的聚烯烃微多孔膜的孔隙率的上限为60%以下,优选为50%以下。另外,从锂离子等的离子透过性及电解液含量的观点考虑,孔隙率的下限优选为20%以上,更优选为30%以上,特别优选为40%以上。通过使孔隙率为上述范围内,从而离子透过性、膜强度及电解液含量的均衡性变得良好,可消除电池反应的不均匀性,结果,可抑制枝晶产生。另外,由于膜结构的缺陷减少,因此耐电压特性提高。即,使用本实施方式的聚烯烃微多孔膜作为电池用隔膜的锂离子二次电池能够得到良好的安全性、强度、透过性。孔隙率的测定方法见后述。

[0140] 聚烯烃微多孔膜的孔隙率可使用以往已知的方法进行调节,也可通过下述来进行调节:控制混合物的结晶化速度,利用结晶成核剂等而使聚烯烃树脂的晶体变得微细;控制温度、拉伸条件。

[0141] (8) 平均流量孔径

[0142] 从提高膜强度、耐电压特性的观点考虑,本实施方式的聚烯烃微多孔膜的平均流量孔径的上限优选为300nm以下,更优选为100nm以下,进一步更优选为50nm以下,特别优选为40nm以下。本实施方式的聚烯烃微多孔膜的平均流量孔径的下限没有特别限定,从后述的气阻度的关系考虑,优选为5nm以上,更优选为10nm以上,特别优选为20nm以上。本实施方式的聚烯烃微多孔膜的平均流量孔径为上述范围时,微多孔膜的结构变得致密,因此,能够得到具有高强度及高耐电压特性的微多孔膜。

[0143] (9) 最大孔径

[0144] 从提高膜强度、耐电压特性的观点考虑,本实施方式的聚烯烃微多孔膜的最大孔径的上限优选为500nm以下,更优选为300nm以下,进一步优选为80nm以下。本实施方式的聚烯烃微多孔膜的最大孔径的下限没有特别限定,从后述的气阻度的关系考虑,优选为1nm以上,更优选为5nm以上。本实施方式的聚烯烃微多孔膜的最大孔径为上述范围时,可形成结构致密的膜,能够得到膜强度优异、高耐电压特性的微多孔膜。

[0145] 聚烯烃微多孔膜的最大孔径、平均流量孔径可使用例如Perm-Porometer (PMI公司制,CFP-1500A),以干燥模式(Dry-up)、湿润模式(Wet-up)的顺序进行测定。对于湿润模式而言,向用表面张力已知的PMI公司制Galwick(商品名)充分浸渍过的微多孔膜施加压力,将由空气开始贯通的压力换算的孔径作为最大孔径。

[0146] 对于平均流量孔径,由干燥模式测定中的表示压力、流量曲线的1/2斜率的曲线与湿润模式测定的曲线相交的点的压力来换算孔径。压力和孔径的换算可使用以下数学式。

[0147] 式: $d=C \cdot \gamma / P$

[0148] (上述式中,“d(μm)”为微多孔膜的孔径、“γ(m N/m)”为液体的表面张力,“P(Pa)”为压力,“C”为常数。)

[0149] 聚烯烃微多孔膜的平均流量孔径、最大孔径可通过下述方式来进行调节:控制混合物的结晶化速度,利用结晶成核剂等使聚烯烃树脂的晶体变得微细;控制温度、拉伸条件。

[0150] (10) 戳穿强度

[0151] 从在作为锂离子二次电池组入电极时抑制针孔的产生的观点考虑,将聚烯烃微多孔膜的膜厚设为20μm时的戳穿强度优选为300gf以上,更优选为350gf以上。

[0152] 将聚烯烃微多孔膜的膜厚设为20μm时的戳穿强度可通过下述方式来进行调节:控制混合物的结晶化速度,利用结晶成核剂等使聚烯烃树脂的晶体变得微细;控制温度、拉伸条件。

[0153] (11) 膜厚

[0154] 本实施方式的微多孔膜的膜厚优选为1~30μm,更优选为1~20μm。膜厚的测定方法见后述。

[0155] 实施例

[0156] 利用以下的实施例及比较例,对本发明得到的效果进行说明。但是,本发明的技术范围不限于以下的实施例。实施例中的试验方法如下。

[0157] (1) 关闭温度

[0158] 关闭温度通过升温阻抗测定求出。使用solartron SI1250(频率响应分析器

(FREQUENCY RESPONSE ANALYZER) 及SI1287 (ELECTRO CHEMICAL INTERFACE), 使用尺寸为75 (MD) × 100 (TD) mm²的聚乙烯微多孔膜作为试样, 在手套箱 (glove box) 内实施测定。电解液使用了LiPF₆ (EC:EMC=4:6V%) 的1mol/L溶液 (LiPF₆:六氟磷酸锂, EC:碳酸乙烯酯, EMC:碳酸甲乙酯)。测定条件为经30分钟从室温升温至200℃。使用恒温槽, 利用温度记录计来实施试样的升温。将阻抗的值到达10³ Ω/cm²时的温度规定为关闭温度, 并进行评价。

[0159] (2) 差示扫描量热分析 (DSC)

[0160] 使用Parking Elmer制PYRIS Diamond DSC, 在氮气气氛下实施。将重量为约5.5~6.5毫克的试样密封于铝制试样盘中。将试样设置于装置后, 于30℃维持1分钟, 确认值为恒定后, 以10℃/分钟从30℃升温至230℃。以连结40℃与200℃的直线为基线, 根据熔化吸热峰读取微多孔膜的熔点 (T_m)。另外, 求出141℃ (相当于聚乙烯的平衡熔点) 以上的吸热量和低于141℃的吸热量。

[0161] (3) 气阻度

[0162] 由聚烯烃微多孔膜的气阻度与层叠多孔膜的气阻度之差求出气阻度上升幅度时的气阻度的测定使用了TESTER产业株式会社制的Gurley式透气度测定仪B型。将聚烯烃多孔质膜或层叠多孔膜以不产生褶皱的方式固定于夹板与垫板之间, 按照JIS P8117测定任意5处, 将其平均值作为气阻度 [秒/100cc空气] 使用。

[0163] 气阻度上升幅度通过下式求出。

[0164] 式: 气阻度上升幅度 = Y - X

[0165] X为聚烯烃多孔质膜的气阻度 (秒/100cc空气)

[0166] Y为电池用隔膜整体的气阻度 (秒/100cc空气)

[0167] 所谓将膜厚设为12μm时的气阻度, 是指在膜厚为T1 (μm) 的微多孔膜中测得的气阻度为P1时, 利用式: P2 = (P1 × 12) / T1 算出的气阻度P2。需要说明的是, 以下, 只要对膜厚没有特别记载, 则用语“气阻度”表示“将膜厚设为12μm时的气阻度”。

[0168] (4) 表面粗糙度

[0169] 对于表面粗糙度而言, 使用原子力显微镜 (SII制AFM SPA500) 对算术平均粗糙度 (Ra) 进行测定。测定范围设为4 × 4μm²。测定在凝胶状片材的阶段发生了再熔融的表面, 作为表面粗糙度进行评价。将凝胶状片材的两个面再熔融时, 使用两个面的表面粗糙度的平均值。另外, 通过对聚烯烃微多孔膜的再熔融后的面进行观察, 从而算出微多孔膜的平均表面粗糙度。

[0170] (5) 热收缩率 (105℃, 8小时)

[0171] 热收缩率 (105℃, 8小时) 使用TABAI制洁净炉PVHC-210进行测定。将聚烯烃微多孔膜冲压成50mm见方的正方形, 测定在炉内于105℃热处理8小时前后的试样的MD及TD方向的尺寸, 利用下式求出MD及TD方向各自的热收缩率。

[0172] 式: 收缩率 (%) = (初始尺寸 - 热收缩后的尺寸) ÷ 初始尺寸 × 100

[0173] (6) 热收缩率 (120℃)

[0174] 对于热收缩率 (120℃) 而言, 使用Seiko Instruments Inc. 制TMA/SS6100, 利用下式求出MD及TD方向各自的热收缩率。将聚烯烃微多孔膜切成宽3mm、长100mm, 将其作为试样。测定中, 在恒定负荷 (19.6mN) 下, 使温度从30上升至210℃, 将到达120℃时的试样的伸缩率作为聚烯烃微多孔膜的120℃热收缩, 进行评价。

[0175] 式:收缩率(%) = (初始尺寸-热收缩后的尺寸) ÷ 初始尺寸 × 100

[0176] (7) 孔隙率

[0177] 利用下式,根据微多孔膜的质量 w_1 、和尺寸相同且没有孔隙的膜(由与微多孔膜相同的聚乙烯组合物形成)的质量 w_2 算出孔隙率。

[0178] 式:孔隙率(%) = $(w_2 - w_1) / w_2 \times 100$

[0179] (8) 戳穿试验

[0180] 将膜厚设为20 μm 时的戳穿强度如下求出:用前端为球面(曲率半径 $R:0.5\text{mm}$)的直径为1mm的针以2mm/秒的速度戳穿膜厚为 T_1 (μm) 的微多孔膜,测定此时的最大负荷,通过式: $L_2 = (L_1 \times 20) / T_1$,将该最大负荷的测定值 L_1 (gf) 换算为将膜厚设为20 μm 时的最大负荷 L_2 。基于下述指标进行评价。

[0181] ◎(良好):戳穿强度为350gf以上。

[0182] ○(合格):戳穿强度为300gf以上且低于350gf。

[0183] ×(不合格):戳穿强度低于300gf。

[0184] (9) 最大孔径

[0185] 式:微多孔膜的最大孔径通过根据ASTM F316-86的方法(泡点法)进行测定。需要说明的是,分别使用了PMI公司制的Perm-Porometer(型号:CFP-1500A)作为测定器,使用Galwick作为测定液。

[0186] (10) 熔化温度(meltdown temperature)

[0187] 聚烯烃微多孔膜的熔化温度通过热机械分析(TMA)进行测定。将聚烯烃微多孔膜切成宽3mm、长100mm,制作长边为TD方向的试样和长边为MD方向的试样,从30 $^{\circ}\text{C}$ 以5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟升温。将试样熔融并断裂的温度定义为熔化温度。

[0188] (11) 熔点

[0189] 使用SII NanoTechnology Inc.制的差示扫描量热计(DSC) DSC6220,在氮气气氛下将5mg树脂试样以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温速度升温,将此时观察到的熔化峰的顶点温度作为熔点。

[0190] (12) M_w 和MWD

[0191] 在以下条件下,利用凝胶渗透色谱(GPC)法求出UHMWPE及HDPE的 M_w 。

[0192] • 测定装置:Waters Corporation制GPC-150C

[0193] • 色谱柱:昭和电工株式会社制Shodex UT806M

[0194] • 柱温:135 $^{\circ}\text{C}$

[0195] • 溶剂(流动相):邻二氯苯

[0196] • 溶剂流速:1.0ml/分钟

[0197] • 试样浓度:0.1重量%(溶解条件:135 $^{\circ}\text{C}$ /1h)

[0198] • 进样量:500 μl

[0199] • 检测器:Waters Corporation制示差折射仪(RI检测器)

[0200] • 校正曲线:根据使用单分散聚苯乙烯标准试样得到的标准曲线,采用规定的换算常数制成。

[0201] (13) 膜厚测定

[0202] 利用接触厚度计(Mitsutoyo Corporation制Lightmatic)测定微多孔膜的95mm \times

95mm的范围内的5处的膜厚,求出膜厚的平均值。

[0203] (14) SEM

[0204] 使用电场发射型扫描电子显微镜(日本电子/JSM-6701F)进行微多孔膜表面的观察。预先对微多孔膜实施Pt蒸镀(离子溅射:溅射电流为20mA,时间为20秒)处理,在加速电压为2.00keV的条件下观察其表面。另外,利用离子研磨装置(Hitachi High-Technologies Corporation,IM4000)切割微多孔膜,制作用于截面观察的测定试样。Pt蒸镀等使用与表面观察相同的方法进行。

[0205] (15) 多孔层和多层多孔膜的剥离强度(胶带剥离力)

[0206] (剥离试验片的制作)

[0207] 将实施例、比较例中制作的层叠多孔膜(机械方向120mm×宽度方向25mm)以未混入空气的方式设置于玻璃板上。以双面胶带(机械方向100mm×宽度方向20mm,清和产业株式会社制,透明薄膜双面胶带SFR-2020)的机械方向沿着隔膜的机械方向的方式设置双面胶带,并从其上方用重量为2kg的橡胶辊(TESTER产业株式会社制SA-1003-B,手动型,橡胶强度为 80 ± 5 Hz)往复处理5次并进行压接。在该双面胶带与层叠多孔膜形成的层叠体的隔膜侧,将玻璃纸胶带(cellophane tape)(株式会社Nichiban制,Cellotape(注册商标),植物系,No.405,机械方向100mm×宽度方向15mm)在机械方向上粘贴90mm左右,在剩余10mm左右的部位上粘贴切割成机械方向120mm×宽度方向25mm的纸。用2kg橡胶辊将其往复压接5次。剥离双面胶带的剥离衬里,以使得层叠多孔膜的机械方向与SUS板长度方向平行的方式贴附于SUS板(厚度为3mm,长150mm×宽50mm)上,用2kg橡胶辊往复处理2次并进行压接。将其作为剥离试验片。

[0208] (胶带剥离力的测定方法)

[0209] 使用万能试验机(株式会社岛津制作所制,AGS-J),在测力传感器(load cell)侧夹头处夹入附着于玻璃纸胶带的纸(已切割成机械方向120mm×宽度方向25mm),然后将SUS板侧夹入与其相对的下部夹头,以100mm/分钟的试验速度实施180度剥离试验。将剥离试验中的冲程为20mm至70mm的测定值进行平均化所得到的值作为剥离试验片的剥离力。测定合计3个剥离试验片,将剥离力的平均值作为胶带剥离力。

[0210] 需要说明的是,剥离界面中,有时多孔层面会残留于多层多孔膜侧,这种情况下,也作为多孔层和聚烯烃多层微多孔膜的剥离强度算出。

[0211] [实施例1~3]

[0212] 向由Mw为 5.6×10^5 且MWD为4.05的高密度聚乙烯70重量份、和Mw为 1.9×10^6 且MWD为5.09的超高分子量聚乙烯30重量份组成的聚乙烯树脂(熔点为135℃,晶体分散温度为90℃)中添加酚系抗氧化剂(相对于每100重量份的聚乙烯树脂为0.08重量份)、磷系抗氧化剂(相对于每100重量份的聚乙烯树脂为0.08重量份),得到聚乙烯树脂组合物。将得到的聚乙烯树脂组合物28.5重量份投入双螺杆挤出机(强混炼型区段),从该双螺杆挤出机的侧进料器供给液体石蜡71.5重量份,于190℃以300rpm进行熔融混炼,在挤出机中制备聚乙烯树脂溶液。

[0213] 将进行上述操作所制备的聚乙烯树脂组合物溶液于240℃从设置于挤出机前端的T模中挤出,在用冷却辊牵引的同时成型为凝胶状片材(宽度为330mm)。将该凝胶状片材导入至装载有加热炉的图1那样的拉伸机中,进行5×5倍同时双轴拉伸。凝胶状片材的表面温

度利用辐射温度计以非接触方式测定。将该经拉伸的凝胶状片材浸入已调节为25℃的二氯甲烷的浴槽,除去存在于凝胶状片材中的液体石蜡,直到所述液体石蜡的量以容量计成为1%以下。然后,于室温自然干燥24小时。在炉内将干燥后的凝胶状片材于120℃的条件下热处理10分钟,制作聚乙烯微多孔膜。各实施例中的拉伸机内的平均温度、即将拉伸之前的凝胶状片材的温度、预热温度、凝胶状片材的厚度、输送速度、膜厚示于表1,关闭温度、透气度等各物性示于表2。

[0214] [实施例4]

[0215] (涂布液的制备)

[0216] 作为氟系树脂,使用了聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(VdF/HFP=92/8(重量比))(重均分子量为100万)。以使得氧化铝粒子相对于氟系树脂和氧化铝粒子的合计而言为52体积%、且固态成分浓度为17重量%的方式,配合上述氟系树脂及平均粒径为0.5 μ m的氧化铝粒子、N-甲基-2-吡咯烷酮,使树脂成分完全溶解后,与氧化锆珠(东丽(株)制,“TORAYCERAM”(注册商标)珠,直径为0.5mm)一同装入聚丙烯制的容器,在油漆搅拌器(Paint shaker)((株)东洋精机制作所制)中分散6小时。接着,用过滤极限为5 μ m的过滤器进行过滤,调配涂布液(a)。另外,以涂布前尽量不与外部气体接触的方式密闭保存涂布液。

[0217] (多孔层的层叠)

[0218] 通过浸渍涂布法,将上述涂布液(a)涂布于以与实施例2同样的条件制成的聚烯烃微多孔膜的两面上,然后经2秒使其从温度为25℃、且充满微粒化的水滴的湿润区域中通过,接着在0.5秒后使其进入水溶液中(凝固槽)3秒,用纯水洗涤后,使其从70℃的热风干燥炉中通过从而进行干燥,得到最终厚度为19.5 μ m的多层多孔膜。

[0219] [比较例1~3]

[0220] 如表1所示,将拉伸机内的平均温度、即将拉伸之前的凝胶状片材的温度、预热温度设为低于实施例1~3的温度,制作了聚烯烃微多孔膜。

[0221] [比较例4]

[0222] 作为聚烯烃微多孔膜,使用了在与比较例3同样的条件下制作的聚烯烃微多孔膜,除此以外,与实施例4同样地制作多层多孔膜。

[0223] 表2为各实施例及比较例涉及的聚乙烯微多孔膜的熔化热($\Delta H_{<141^{\circ}\text{C}}$, $\Delta H_{\geq 141^{\circ}\text{C}}$)。实施例1~3涉及的聚乙烯微多孔膜的 $\Delta H_{<141^{\circ}\text{C}}$ 均为95%以上。

[0224] 根据该表可知,实施例1~3涉及的聚乙烯微多孔膜具有与比较例1~3相比为相同水平或其以下的气阻度,且具有低关闭温度。

[0225] 表3是由作为聚烯烃微多孔膜的实施例2及比较例3的气阻度与作为层叠多孔膜的实施例4及比较例4的气阻度之差求出气阻度上升幅度的结果。

[0226] 根据该表可知,实施例4与比较例4在剥离强度方面几乎没有差异,但比较例3的聚烯烃微多孔膜的气阻度在设置多孔层后上升10%左右,与此相对,作为本发明涉及的聚烯烃微多孔膜的实施例2的气阻度即使设置多孔层也仅上升2%,气阻度上升幅度被抑制在低水平。

[0227] [表1]

[0228]

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3
拉伸机内的平均温度 (°C)	121.5	121.2	120.6	117.9	119.3	118.2
即将拉伸之前的温度 (°C)	118	120	118	111	113	114
预热温度 (°C)	135	135	130	123	125	125
凝胶状片材的厚度 (μm)	800	1200	1200	800	800	800
输送速度 (m/分钟)	45	25	25	45	45	25
膜厚 (μm)	10.99	15.73	16.54	11.14	12.27	17.07

[0229] [表2]

[0230]

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3
$(\Delta H_{>141^{\circ}\text{C}}/\Delta H_{\text{all}}) \times 100$	3.4	4	3.3	10.4	15.4	12.7
$(\Delta H_{<141^{\circ}\text{C}}/\Delta H_{\text{all}}) \times 100$	96.6	96	96.7	89.6	84.6	87.3
$\{(\Delta H_{135-140^{\circ}\text{C}}-\Delta H_{140-145^{\circ}\text{C}})/\Delta H_{\text{all}}\} \times 100$	33	32	33	19	24	24
$(\Delta H_{130^{\circ}\text{C}-135^{\circ}\text{C}}/\Delta H_{\text{all}}) \times 100$	30	30	29	20	22	22
关闭温度 (°C) Imp 测定	131.7	130.7 5	131.1 5	135.1 5	134.6	134.9
12μm 时的气阻度 (秒/100cc 空气)	145.3	107.8	135.9	151.9	151.0	127.7
孔隙率 (%)	40.2	45.9	42.3	41.7	42.1	45.5
戳穿强度 (gf/20 μm)	◎	○	◎	◎	◎	◎
热收缩 (%) 105°C/8 小时						
MD 方向	5.0	5.5	5.1	5.5	6.1	6.9
TD 方向	2.6	3.1	2.5	2.9	3.3	3.2
最大孔径 (nm)	51.8	50.5	54.6	41.5	45.2	55.3
热收缩 (%) 120°C						
MD 方向	-1.4	-0.9	1.2	2.3	1.3	3.6
TD 方向	-1.6	-0.9	-0.2	-0.4	0.4	0.9
熔化温度 (°C)						
MD 方向	144	146.3	147.3	148.8	148.1	149
TD 方向	146.5	147.8	148.4	148.9	148.4	149.9
表面粗糙度 (nm)	71.0	306.0	140.5	13.1	13.2	21.4
戳穿强度	◎	○	◎	◎	◎	◎
表面积 (4×4 μm ²) (μm ²)	25.56	32.67	27.80	16.73	16.80	19.44
熔点 (°C)	136.0	135.8	136.0	136.8	136.6	136.6

[0231] [表3]

		实施例 4	比较例 4
涂布前	气阻度 (秒/100cc 空气)	151	202
	厚度 (μm)	16.3	16.7
	12 μm 时的气阻度 (秒/100cc 空气)	111.18	145.38
涂布后	气阻度 (秒/100cc 空气)	184	253
	厚度 (μm)	19.5	19.5
	12 μm 时的气阻度 (秒) (秒/100cc 空气)	113.16	155.52
	单位面积重量 ($5\times 5\text{cm}^2$) (g)	0.0299	0.0296
	剥离强度 (mN/mm)	524	506
12 μm 时的气阻度上升幅度 (秒/100cc 空气)		2.0	10.1

[0233] 附图标记说明

[0234] 10 预热炉

[0235] 20 拉伸炉

[0236] 30 热固定炉

[0237] 40 拉幅拉伸机

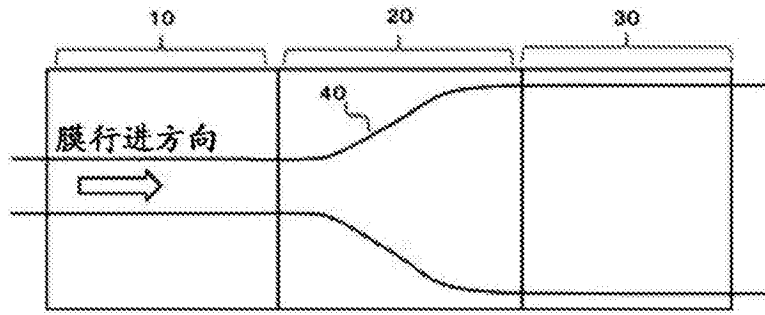


图1

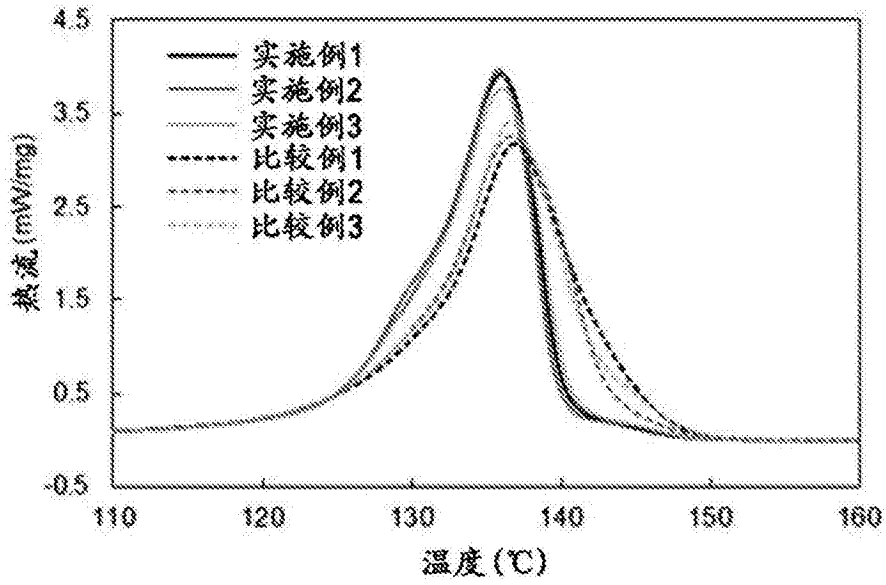


图2

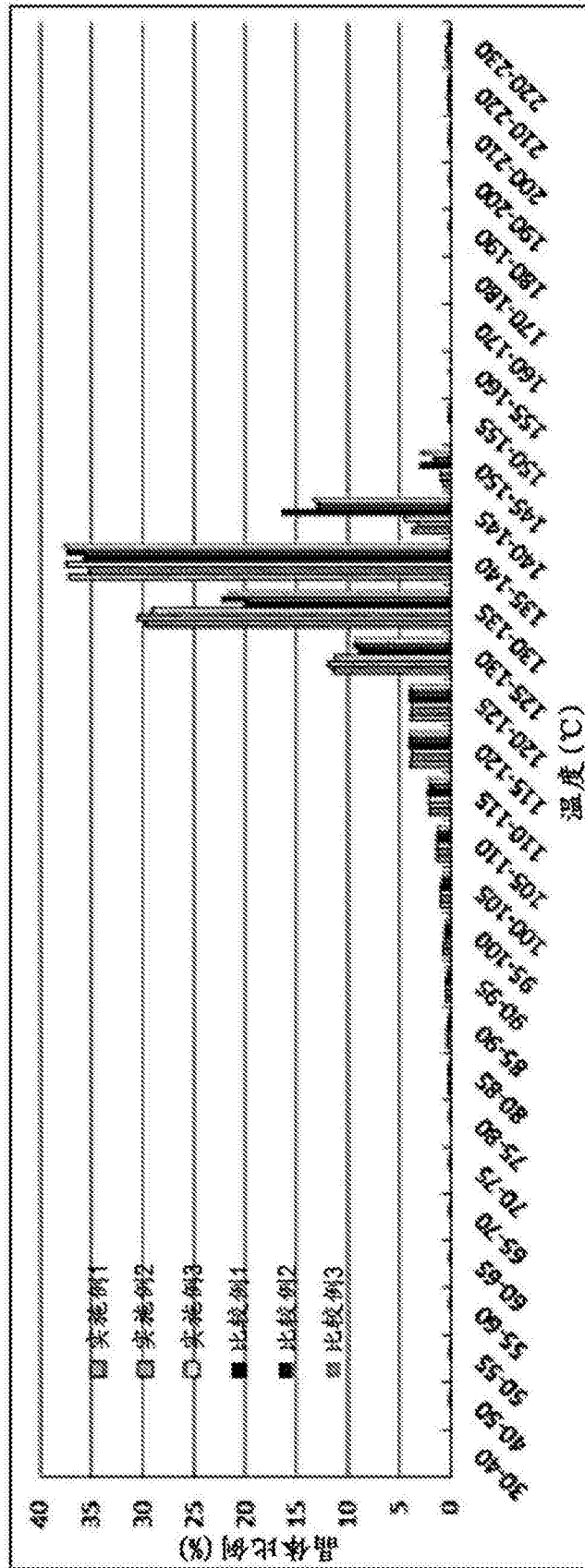


图3

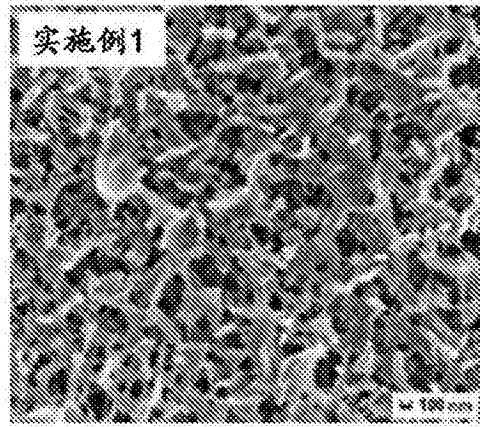


图4

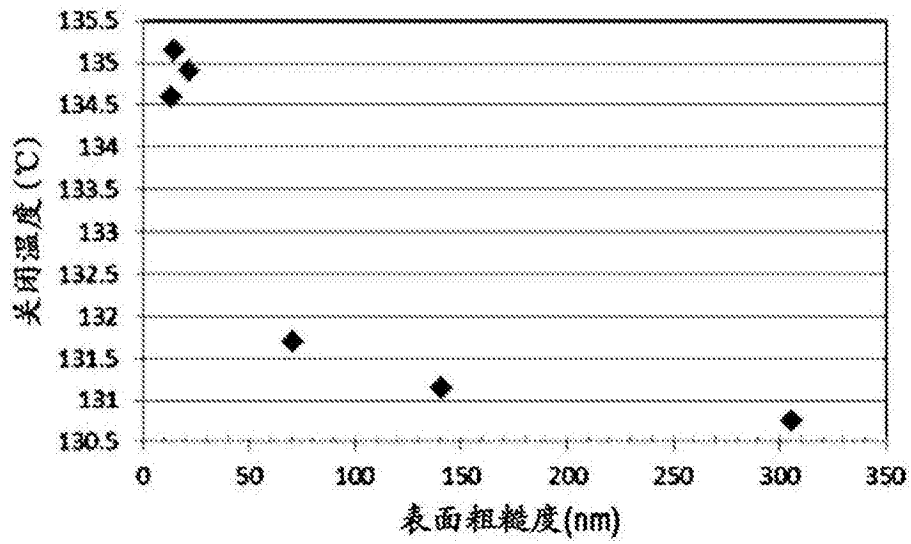


图5

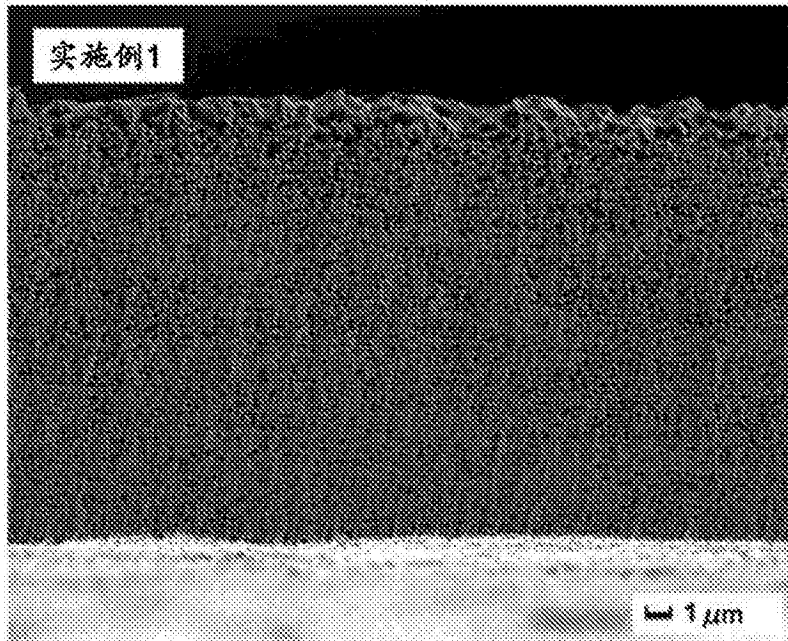


图6