

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680043785.4

[51] Int. Cl.

C08J 9/26 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

[43] 公开日 2008年11月26日

[11] 公开号 CN 101313018A

[22] 申请日 2006.11.22

[21] 申请号 200680043785.4

[30] 优先权

[32] 2005.11.24 [33] JP [31] 339450/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/323316 2006.11.22

[87] 国际公布 WO2007/060990 日 2007.5.31

[85] 进入国家阶段日期 2008.5.22

[71] 申请人 东燃化学株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 君岛康太郎 开米教充

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 李贵亮

权利要求书2页 说明书25页 附图5页

[54] 发明名称

聚烯烃微多孔膜及其制造方法、以及电池用
隔离件和电池

[57] 摘要

一种聚烯烃微多孔膜，其特征在于，含有聚乙烯类树脂，且所述聚烯烃微多孔膜具有如下特性：

(a) 遮断温度为135℃以下，所述遮断温度为以5℃/分钟的升温速度进行加热的同时测定的透气度达到 $1 \times 10^5 \text{ sec}/100\text{cm}^3$ 时的温度，(b) 以2gf的负荷及5℃/分钟的升温速度通过热机械分析进行测定的在135~145℃温度范围中的横向的最大熔融收缩率为40%以下，并且(c) 熔化温度为150℃以上，所述熔化温度为达到所述遮断温度后进一步持续升温的同时测定的所述透气度再次达到 $1 \times 10^5 \text{ sec}/100\text{cm}^3$ 时的温度。

1. 一种聚烯烃微多孔膜，其特征在于，含有聚乙烯类树脂，且所述聚烯烃微多孔膜具有如下特性：

(a) 遮断温度为 135℃以下，所述遮断温度为以 5℃/分钟的升温速度进行加热的同时测定的透气度达到 $1 \times 10^5 \text{sec}/100\text{cm}^3$ 时的温度，

(b) 以 2gf 的负荷及 5℃/分钟的升温速度通过热机械分析进行测定的在 135~145℃温度范围中的横向的最大熔融收缩率为 40%以下，并且

(c) 熔化温度为 150℃以上，所述熔化温度为达到所述遮断温度后进一步持续升温的同时测定的所述透气度再次达到 $1 \times 10^5 \text{sec}/100\text{cm}^3$ 时的温度。

2. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃微多孔膜，其特征在于，

所述聚乙烯类树脂通过 3~20℃/分钟范围内的一定升温速度条件下的差示扫描量热分析进行测定的结晶熔解热达到其 60%时的温度为 135℃以下。

3. 权利要求 1 或 2 所述的聚烯烃微多孔膜的制造方法，其特征在于，

将含有如下聚乙烯类树脂的聚烯烃树脂与成膜用溶剂进行熔融混炼，制备聚烯烃树脂溶液，使所述聚烯烃树脂溶液通过在 160~220℃范围内的一定温度下的熔融粘弹性测定而得到的储存弹性模量和损失弹性模量一致的角频率为 0.1rad/sec 以上，且在所述熔融粘弹性测定中的角频率为 0.01rad/sec 时的复粘性系数为 $1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上，将得到的聚烯烃树脂溶液从模具挤出，进行冷却得到凝胶状片材，从所得到的凝胶状片材中除去成膜用溶剂，

其中，所述聚乙烯类树脂通过 3~20℃/分钟范围内的一定升温速度条件下的差示扫描量热分析进行测定的结晶熔解热达到其 60%时的温度为 135℃以下。

4. 根据权利要求 3 所述的聚烯烃微多孔膜的制造方法，其特征在于，

在所述聚烯烃树脂和成膜用溶剂的熔融混炼中使用双螺杆挤出机，使所述聚烯烃树脂和成膜用溶剂的合计投入量 Q (kg/h) 对所述双螺杆挤出机的螺旋转速 N_s (rpm) 之比 Q/N_s 为 0.1~0.55kg/h/rpm。

5. 根据权利要求3或4所述的聚烯烃微多孔膜的制造方法,其特征在于,

将拉伸前的拉伸轴方向的长度作为100%,在拉伸方向上以1~80%/秒的速度对所述凝胶状片材进行拉伸。

6. 一种电池用隔离件,其特征在于,由权利要求1或2所述的聚烯烃微多孔膜构成。

7. 一种电池,其特征在于,具有由权利要求1或2所述的聚烯烃微多孔膜构成的电池用隔离件。

聚烯烃微多孔膜及其制造方法、以及电池用隔离件和电池

技术领域

本发明涉及聚烯烃微多孔膜及其制造方法、以及电池用隔离件和电池，特别涉及在遮断特性、耐熔融收缩性以及熔化特性的平衡上优异的聚烯烃微多孔膜及其制造方法、以及电池用隔离件和电池。

背景技术

聚乙烯微多孔膜主要作为电池用隔离件使用，特别是对于锂离子电池用隔离件，不仅要求优异的机械特性和透过性，而且也要求以下性质：由于电池的发热细孔闭塞而停止电池反应的性质（遮断特性）；和在超过遮断温度的温度下防止破膜的性质（熔化特性）等。

作为改善聚乙烯微多孔膜的物理性能的方法，提出了最优化原料组成、制造条件等。作为强度及透过性优异的聚烯烃微多孔膜，例如日本专利第2132327号提出了一种聚烯烃微多孔膜，其含有重均分子量（Mw）为 7×10^5 以上的超高分子量聚烯烃 1 重量%以上，且由分子量分布[重均分子量/数均分子量(Mw/Mn)]为 10~300 的聚烯烃组合物构成，空孔率为 35~95%，平均贯通孔径为 0.001~0.2 μ m，且 15mm 宽的断裂强度为 0.2kg 以上。

另外，日本特开 2004-196870 号提出了由聚乙烯、和重均分子量为 5×10^5 以上、且通过差示扫描量热计测定的熔解热为 90J/g 以上的聚丙烯构成的聚烯烃微多孔膜，日本特开 2004-196871 号提出了由聚乙烯、和重均分子量为 5×10^5 以上、且通过差示扫描量热计以 3~20 $^{\circ}$ C/分钟的升温速度测定的熔点为 163 $^{\circ}$ C 以上的聚丙烯构成的聚烯烃微多孔膜。日本特开 2004-196870 号及日本特开 2004-196871 号的聚烯烃微多孔膜，具有 120~140 $^{\circ}$ C 的遮断温度和 165 $^{\circ}$ C 以上的熔化温度，并且机械特性及透过性也优异。

作为具有高耐短路性（遮断特性）的聚乙烯微多孔膜，WO97/23554

公开了一种微多孔膜，其由根据红外分光法得到的末端乙烯基浓度是每10000个碳原子为2个以上的高密度聚乙烯或线状共聚聚乙烯构成，且具有131~136℃的熔化温度（遮断温度）。

但是，在引起电池反应失控的情况下，由于在隔离件遮断之后电池内的温度短时间上升，因此隔离件收缩时，在其端部发生短路，再次引起反应失控。但是，在上述各文献中记载的微多孔膜，即使超过遮断温度，维持形状防止短路的性能（耐熔融收缩性）也不充分。

发明内容

因此，本发明的目的在于提供在遮断特性、耐熔融收缩性以及熔化特性的平衡上优异的聚烯烃微多孔膜及其制造方法、以及电池用隔离件和电池。

本发明人鉴于上述目的进行广泛而深入的研究，结果发现通过下述(1)、(2)可以得到在遮断特性、耐熔融收缩性以及熔化特性的平衡上优异的聚烯烃微多孔膜，从而完成了本发明。所述(1)为得到一种遮断特性优异的聚烯烃微多孔膜，其来自含有以下聚乙烯类树脂的聚烯烃树脂，所述聚乙烯类树脂，以规定的升温速度通过差示扫描量热分析进行测定得到的结晶溶解热达到其60%时的温度为135℃以下。所述(2)，将含有上述聚乙烯类树脂的聚烯烃树脂与成膜用溶剂进行熔融混炼，制备聚烯烃树脂溶液，使通过在规定温度下的熔融粘弹性测定而得到的储存弹性模量和损失弹性模量一致的角频率为0.1rad/sec以上，并且使其熔融粘弹性测定中的角频率为0.01rad/sec时的复粘性系数为 $1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上，将得到的聚烯烃树脂溶液由模具挤出，进行冷却得到凝胶状片材，从得到的凝胶状片材中除去成膜用溶剂。

即，本发明的聚烯烃微多孔膜的特征在于，含有聚乙烯类树脂，且所述聚烯烃微多孔膜具有如下特性：(a)遮断温度为135℃以下，所述遮断温度为以5℃/分钟的升温速度进行加热的同时测定的透气度达到 $1 \times 10^5 \text{sec}/100 \text{cm}^3$ 时的温度，(b)以2gf的负荷及5℃/分钟的升温速度通过热机械分析进行测定的在135~145℃温度范围中的横向的最大熔融收缩率为40%以下，并且(c)熔化温度为150℃以上，所述熔化温度为达到所

述遮断温度后进一步持续升温的同时测定的所述透气度再次达到 $1 \times 10^5 \text{sec}/100\text{cm}^3$ 时的温度。

所述聚乙烯类树脂优选为：通过 $3 \sim 20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 范围内的一定升温速度条件下的差示扫描量热分析而测定的结晶熔解热达到其 60% 时的温度为 135°C 以下。

本发明的聚烯烃微多孔膜的制造方法的特征在于，将含有如下聚乙烯类树脂的聚烯烃树脂与成膜用溶剂进行熔融混炼，制备聚烯烃树脂溶液，使所述聚烯烃树脂溶液通过在 $160 \sim 220^\circ\text{C}$ 范围内的一定温度下的熔融粘弹性测定而得到的储存弹性模量和损失弹性模量一致的角频率为 $0.1\text{rad}/\text{sec}$ 以上，且在所述熔融粘弹性测定中的角频率为 $0.01\text{rad}/\text{sec}$ 时的复粘性系数为 $1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上，将得到的聚烯烃树脂溶液从模具挤出，进行冷却得到凝胶状片材，从所得到的凝胶状片材中除去成膜用溶剂，其中，所述聚乙烯类树脂通过 $3 \sim 20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 范围内的一定升温速度条件下的差示扫描量热分析进行测定的结晶熔解热达到其 60% 时的温度为 135°C 以下。

所述聚烯烃树脂和成膜用溶剂的熔融混炼中使用双螺杆挤出机，优选使所述聚烯烃树脂和成膜用溶剂的合计投入量 Q (kg/h) 对所述双螺杆挤出机的螺旋转速 N_s (rpm) 之比 Q/N_s 为 $0.1 \sim 0.55 \text{kg}/\text{h}/\text{rpm}$ 。将拉伸前的拉伸轴方向的长度作为 100%，优选在拉伸方向上以 $1 \sim 80\%/ \text{秒}$ 的速度对所述凝胶状片材进行拉伸。

本发明的电池用隔离件通过上述聚烯烃微多孔膜来形成。

本发明的电池具有由上述聚烯烃微多孔膜构成的电池用隔离件。

根据本发明，得到在遮断特性、耐熔融收缩性以及熔化特性的平衡上优异、并且在透过性和机械特性上也优异的聚烯烃微多孔膜。将本发明的聚烯烃微多孔膜作为电池用隔离件使用时，得到安全性、耐热性、保存特性和生产率优异的电池。

附图说明

图 1 是表示典型的熔解吸热曲线的例子的曲线图。

图 2 是与图 1 相同的熔解吸热曲线表示当结晶熔解热达到其 60% 时的

温度 T (60%) 的曲线。

图 3 是表示用于求算 ω_0 的 $\log \omega - \log G'$ 曲线及 $\log \omega - \log G''$ 曲线的典型例子的曲线图。

图 4 是表示用于求算遮断开始温度的温度 T-(透气度 p)⁻¹ 曲线的典型例子的曲线图。

图 5 是表示用于求算遮断温度、透气度变化率以及熔化温度的温度 T-透气度 p 曲线的典型例子的曲线图。

图 6 是表示用于求算最大熔融收缩率的温度-尺寸变化率曲线的典型例子的曲线图。

具体实施方式

[1]聚烯烃树脂

形成本发明的聚烯烃微多孔膜的聚烯烃树脂，含有如下所述的聚乙烯类树脂。

(1) 聚乙烯类树脂的结晶熔解热

聚乙烯类树脂，通过以 3~20°C/分钟范围内的一定升温速度的差示扫描量热 (DSC) 分析而测定得到的结晶熔解热 ΔH_m 达到其 60% 时的温度 (以下标记为 “T(60%)”) 为 135°C 以下。T(60%) 是聚乙烯 [均聚物或乙烯 · α -烯烃共聚物 (以下相同)] 的分子量、分子量分布、支链度、支链的分子量、支链点的分布、共聚物的分率等一次结构、以及结晶的大小及其分布、晶格的规则性等高次结构的形态影响的参数，是聚烯烃微多孔膜的遮断温度的指标。如果 T(60%) 超过 135°C，则将聚烯烃微多孔膜作为锂电池用隔离件使用时，遮断温度高，过热时的遮断响应性低。

聚乙烯类树脂的结晶熔解热 ΔH_m ，基于 JIS K7122 按照以下顺序进行测定。即，将聚乙烯类树脂样品 [在 210°C 下熔融压制的成型品 (厚度: 0.5mm)] 静置于差示扫描量热计 (Perkin Elmer, Inc. 制, Pyris Diamond DSC) 的样品支架内，在氮气氛围中 230°C 下热处理 1 分钟，以 10°C/分钟冷却至 30°C，在 30°C 保持 1 分钟，以 3~20°C/分钟的速度加热至 230°C。升温速度优选为 5~15°C/分钟的范围，更优选为 10°C/分钟。如图 1 所示，由在升温过程得到的 DSC 曲线 (熔解吸热曲线) 和基线围成的区域 (以阴影

表示的部分)的面积 S_1 计算热量。通过用样品的重量(单位: g)除热量(单位: J),求得结晶熔解热 ΔH_m (单位: J/g)。T(60%),如图2所示,作为以垂直相交于温度轴的直线 L_1 分割上述区域时的低温侧的区域(以阴影表示的部分)的面积 S_2 达到面积 S_1 的60%的温度来求得。

(2) 聚乙烯类树脂的成分

聚乙烯类树脂,只要 T(60%)满足上述范围,则可以为单一物质,也可以为由二种以上的聚乙烯构成的组合物。聚乙烯类树脂优选为:(a)超高分子量聚乙烯;(b)超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯;或(c)超高分子量聚乙烯与其以外的聚乙烯的混合物(聚乙烯组合物)。任意情况下对聚乙烯类树脂的重均分子量(Mw)都没有特别的限制,但优选为 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$,更优选为 $5 \times 10^4 \sim 15 \times 10^6$,特别优选为 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ 。

(a) 由超高分子量聚乙烯构成的情况

超高分子量聚乙烯具有 7×10^5 以上的 Mw。超高分子量聚乙烯不限于乙烯的均聚物,也可以是少量含有其他 α -烯烃的乙烯· α -烯烃共聚物。作为乙烯以外的 α -烯烃,优选为丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、醋酸乙烯、甲基丙烯酸甲酯、以及苯乙烯。超高分子量聚乙烯的 Mw 优选为 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$,更优选为 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ 。

(b) 由超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯构成的情况

超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯具有 1×10^4 以上~不足 7×10^5 的 Mw,优选为高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支链状低密度聚乙烯及链状低密度聚乙烯,更优选为高密度聚乙烯。Mw 为 1×10^4 以上~不足 7×10^5 的聚乙烯,不仅可以是乙烯的均聚物,也可以是含有少量丙烯、丁烯-1、己烯-1 等其他 α -烯烃的共聚物。作为这类共聚物,优选由单活性中心催化剂制造的共聚物。超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯不限于均聚物,也可以是两种以上超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯的混合物。

(c) 由聚乙烯组合物构成的情况

聚乙烯组合物是由 Mw 为 7×10^5 以上的超高分子量聚乙烯和其以外的 Mw 为 1×10^4 以上~不足 7×10^5 的聚乙烯(选自高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支链状低密度聚乙烯及链状低密度聚乙烯中的至少一种)构成的混

合物。超高分子量聚乙烯及其以外的聚乙烯可以与上述相同。该聚乙烯组合物，根据用途可以容易地控制分子量分布[重均分子量/数均分子量 (M_w/M_n)]。作为聚乙烯组合物，优选为上述超高分子量聚乙烯和高密度聚乙烯的组合物。聚乙烯组合物中使用的高密度聚乙烯的 M_w 优选为 1×10^5 以上~不足 7×10^5 ，更优选为 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ ，最优选为 $2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$ 。聚乙烯组合物中的超高分子量聚乙烯的含量，在将聚乙烯组合物总量设为 100 质量%时，优选为 1 质量%以上，更优选为 2~50 质量%。

(d) 分子量分布 M_w/M_n

M_w/M_n 为分子量分布的尺度，该值越大，分子量分布的幅度越大。聚乙烯类树脂的 M_w/M_n 没有限定，但聚乙烯类树脂由上述 (a) ~ (c) 中的任一种构成的情况下，均优选为 5~300，更优选为 10~100。如果 M_w/M_n 不足 5，则高分子量成分过多，熔融挤出困难，另外，如果 M_w/M_n 超过 300，则低分子量成分过多，引起微多孔膜的强度下降。聚乙烯（均聚物或乙烯· α -烯烃共聚物）的 M_w/M_n 可以根据多段聚合适当地进行调整。作为多段聚合法，优选为在第一段产生高分子量聚合物成分、在第二段产生低分子量聚合物成分的两段聚合。聚乙烯组合物的情况下， M_w/M_n 越大，则超高分子量聚乙烯与其以外的聚乙烯的 M_w 之差越大，反之也成立。聚乙烯组合物的 M_w/M_n 可以根据各成分的分子量及混合比例适当地进行调整。

(3) 可以添加的其他树脂

聚烯烃树脂在不影响本发明效果的范围内，可以是含有聚乙烯类树脂的同时、也含有聚乙烯以外的聚烯烃或者聚烯烃以外的树脂的组合物。因此，术语“聚烯烃树脂”应该理解为不仅仅是聚烯烃，也包括聚烯烃以外的树脂。作为聚乙烯以外的聚烯烃，可以使用选自各自的 M_w 为 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ 的聚丙烯、聚丁烯-1、聚戊烯-1、聚己烯-1、聚 4-甲基戊烯-1、聚辛烯-1、聚醋酸乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯及乙烯· α -烯烃共聚物、以及 M_w 为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ 的聚乙烯蜡中的至少一种。聚丙烯、聚丁烯-1、聚戊烯-1、聚己烯-1、聚 4-甲基戊烯-1、聚辛烯-1、聚醋酸乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯及聚苯乙烯不仅可以为均聚物，而且也可以为含有其他 α -烯烃的共聚物。

作为聚烯烃以外的树脂，可以列举熔点或玻璃化转变温度（ T_g ）为 150°C 以上的耐热性树脂。作为耐热性树脂，优选为熔点为 150°C 以上的结晶性树脂（含有部分结晶性的树脂）、及 T_g 为 150°C 以上的非晶性树脂。这里的熔点及 T_g 可以根据 JIS K7121 进行测定（以下相同）。

如果在聚乙烯类树脂中添加耐热性树脂，则将聚烯烃微多孔膜作为电池用隔离件使用时，由于熔化温度进一步提高，因此电池的高温保存特性提高。对耐热性树脂的熔点或 T_g 的上限没有特别限制，但从与聚乙烯类树脂的混炼容易性观点出发，优选为 350°C 以下，耐热性树脂的熔点或 T_g 更优选为 $170\sim 260^\circ\text{C}$ 。

作为耐热性树脂的具体例子，可以列举：聚酯（例如，聚对苯二甲酸丁二醇酯（熔点：约 $160\sim 230^\circ\text{C}$ ）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（熔点：约 $250\sim 270^\circ\text{C}$ ）等）、氟类树脂、聚酰胺（熔点： $215\sim 265^\circ\text{C}$ ）、聚亚芳基硫醚、等规聚苯乙烯（熔点： 230°C ）、聚酰亚胺（ T_g ： 280°C 以上）、聚酰胺酰亚胺（ T_g ： 280°C ）、聚醚砜（ T_g ： 223°C ）、聚醚醚酮（熔点： 334°C ）、聚碳酸酯（熔点： $220\sim 240^\circ\text{C}$ ）、乙酸纤维素（熔点： 220°C ）、三乙酸纤维素（熔点： 300°C ）、聚砜（ T_g ： 190°C ）、聚醚酰亚胺（熔点： 216°C ）等。耐热性树脂并不限定于由单一树脂成分构成的树脂，也可以是由多个树脂成分构成的树脂。

将聚乙烯类树脂和耐热性树脂的总量设为 100 质量%时，耐热性树脂的添加量优选为 3~30 质量%，更优选为 5~25 质量%。该含量若超过 30 质量%，则扎入强度、拉伸断裂强度及膜的平滑性下降。

[2]无机填充剂

在不影响本发明的效果的范围内，聚烯烃树脂中可以添加无机填充材料。作为无机填充材料，可以列举例如：二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、沸石、云母、粘土、高岭土、滑石、碳酸钙、氧化钙、硫酸钙、碳酸钡、硫酸钡、碳酸镁、硫酸镁、氧化镁、硅藻土、玻璃粉末、氢氧化铝、二氧化钛、氧化锌、缎光白、酸性白土等。无机填充材料并不限于一种，可以并用多个种类。其中优选使用二氧化硅及碳酸钙中的任一种。

[3]聚烯烃微多孔膜的制造方法

本发明的聚烯烃微多孔膜的制造方法包括：（1）将上述聚烯烃树脂和

成膜用溶剂进行熔融混炼、配制聚烯烃树脂溶液的工序；(2) 将所得到的聚烯烃树脂溶液从模具挤出的工序；(3) 冷却所得到的挤出成型体、形成凝胶状片材的工序；(4) 成膜用溶剂除去工序；以及(5) 干燥工序。根据需要，可以在工序(3)和(4)之间设计(6) 拉伸工序、(7) 热辊处理工序、(8) 热溶剂处理工序和(9) 热固定处理工序中的任意工序。可以在工序(5)之后设计(10) 拉伸微多孔膜的工序、(11) 热处理工序、(12) 由电离放射进行的交联处理工序、(13) 亲水化处理工序、(14) 表面被覆处理工序等。

(1) 聚烯烃树脂溶液的配制工序

聚烯烃树脂溶液，在聚烯烃树脂中添加适当的成膜用溶剂后，通过熔融混炼来配制。必要时，可以在聚烯烃树脂溶液中在不损害本发明的效果的范围内添加上述无机填充剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、防粘连剂、颜料、染料等各种添加剂。例如作为孔形成剂可以添加微粉硅胶。

作为成膜用溶剂，可以使用液体溶剂及固体溶剂中的任一种。作为液体溶剂，可以列举出：壬烷、癸烷、十氢化萘、对二甲苯、十一烷、十二烷、液体石蜡等脂肪族或环式的烃、以及沸点与它们相对应的矿物油馏分。为了得到溶剂含量稳定的凝胶状片材，优选使用液体石蜡这样的不挥发性液体溶剂。固体溶剂优选为熔点在80℃以下的固体溶剂，作为这样的固体溶剂，可以列举出：石蜡、蜡醇、硬脂醇、邻苯二甲酸二环己酯等。也可以将液体溶剂和固体溶剂并用。

液体溶剂的粘度，在25℃下优选为30~500cSt，更优选为30~200cSt。当25℃下的粘度低于30cSt时，容易发泡，难以进行混炼。另一方面，超过500cSt时，难以除去液体溶剂。

配制聚烯烃树脂溶液，使通过在160~220℃范围内的一定温度下的熔融粘弹性测定而得到的储存弹性模量(G')和损失弹性模量(G'')一致的角频率 ω_0 为0.1rad/sec以上，并且使在该熔融粘弹性测定中的角频率为0.01rad/sec时的复粘性系数(複素粘性率) $\eta^*(0.01)$ 为 $1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上。

如果聚烯烃树脂溶液的 ω_0 低于0.01rad/sec，则在将聚烯烃微多孔膜用作锂电池用隔离件的情况下，由于熔化温度降低、遮断后的温度上升，

可能发生电极的短路。聚烯烃树脂溶液的 ω_0 优选为 1~20rad/sec。

聚烯烃树脂溶液的 ω_0 是由聚乙烯类树脂的重均分子量 (Mw)、分子量分布、支链度、支链的分子量、支链点的分布、分子间的络合度、分子间的络合点间的分子量等影响的参数。这之外 ω_0 也受聚烯烃树脂与成膜用溶剂的比例的影响。通常聚乙烯为直链状且具有对数正态分子量分布的情况下，Mw 越大 ω_0 越小。另外，聚乙烯具有长链支链时 ω_0 小。

ω_0 使用市售的熔融粘弹性测定装置 (型号: RheoStress-300, Haake 公司制) 根据以下条件来求得。

测定温度: 160~220°C 范围内的一定温度

固定夹具: 平行板 (直径: 8mm)

间隙 (试样厚度): 0.3mm

测定角频率范围: 0.01~100rad/s

应变 (γ): 0.5%

样品: 将聚烯烃树脂溶液从模具挤出并冷却, 从所得到的凝胶状片材切割出直径 8mm 和厚度 0.5mm 的圆板片, 在测定温度下使其稳定后, 压缩成 0.3mm 的厚度。

在上述条件下测定相对于角频率 ω 的 G' 和 G'' 的响应, 如图 3 所示, 绘制 $\log \omega - \log G'$ 曲线和 $\log \omega - \log G''$ 曲线, 求算这些曲线的交点处的角频率, 得到 ω_0 。

如果聚烯烃树脂溶液的 $\eta^* (0.01)$ 低于 $1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$, 则在将聚烯烃微多孔膜用作锂电池用隔离件的情况下, 耐熔融收缩性和熔化特性低, 对于遮断后温度上升的破膜防止性差。聚烯烃树脂溶液的 $\eta^* (0.01)$ 优选为 $1.5 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上。对于聚烯烃树脂溶液的 $\eta^* (0.01)$ 的上限没有特别限制, 但为了得到良好的耐熔融收缩性, 优选为 $40,000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下。

聚烯烃树脂溶液的 $\eta^* (0.01)$, 在上述熔融粘弹性测定中, 使用角频率为 0.1rad/sec 时得到的 $G' (0.01)$ 和 $G'' (0.01)$, 根据下式 (1) 进行计算。

$$\eta^* (0.01) = (G' (0.01)^2 + G'' (0.01)^2)^{1/2} / 0.01 \dots (1)$$

为了配制聚烯烃树脂溶液, 使 ω_0 为 0.1rad/sec 以上, 并且 $\eta^* (0.01)$ 为 $1 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上, 在熔融混炼中使用双螺杆挤出机, 在将聚烯烃树脂

和成膜用溶剂装入双螺杆挤出机时,使聚烯烃树脂和成膜用溶剂的合计投入量 Q (kg/h) 对螺旋转速 N_s (rpm)之比 Q/N_s 为 $0.1\sim 0.55\text{kg/h/rpm}$ 。如果使 Q/N_s 低于 0.1kg/h/rpm ,则聚烯烃树脂过度,结果破裂损坏,使聚烯烃树脂溶液的 ω_0 低于 0.1rad/sec ,或者 η^* (0.01) 低于 $1\times 10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$,与强度或熔化温度的降低相关。另一方面,如果使 Q/N_s 超过 0.55kg/h/rpm ,则不能进行均匀地混炼。比值 Q/N_s 更优选为 $0.2\sim 0.5\text{kg/h/rpm}$ 。螺旋转速 N_s 优选为 180rpm 以上,更优选为 250rpm 以上。对螺旋转速 N_s 的上限没有特别限制,但优选为 500rpm 。

双螺杆挤出机可以为啮合型同向旋转双螺杆挤出机、啮合型异向旋转双螺杆挤出机、非啮合型同向旋转双螺杆挤出机以及非啮合型异向旋转双螺杆挤出机中的任一种。在具有自清洁作用方面、以及与异向旋转型相比可以负荷小转速高的方面,优选为啮合型同向旋转双螺杆挤出机。

双螺杆挤出机的螺旋的长度 (L) 与直径 (D) 之比 (L/D) 优选为 $20\sim 100$ 的范围,更优选为 $35\sim 70$ 的范围。当 L/D 低于 20 时,熔融混炼不充分,当 L/D 超过 100 时,聚烯烃树脂溶液的滞留时间过分增大。对于螺旋的形状没有特别的限制,可以是公知的形状。双螺杆挤出机的机筒内径优选为 $40\sim 100\text{mm}$ 。

聚烯烃树脂溶液的熔融混炼温度,可以根据聚烯烃树脂的成分来适宜设定,但通常为聚烯烃树脂的熔点 $T_m+10^\circ\text{C}\sim T_m+110^\circ\text{C}$ 。聚烯烃树脂的熔点 T_m ,当聚烯烃树脂为 (a) 超高分子量聚乙烯、(b) 其以外的聚乙烯、或 (c) 聚乙烯组合物时,其为它们的熔点;当聚烯烃树脂为含有聚乙烯以外的聚烯烃或耐热性树脂的组合物时,其为在超高分子量聚乙烯、其以外的聚乙烯、或聚乙烯组合物中上述组合物含有的物质的熔点(以下相同)。超高分子量聚乙烯、其以外的聚乙烯、以及聚乙烯组合物具有约 $130\sim 140^\circ\text{C}$ 的熔点。由此,熔融混炼温度优选为 $140\sim 250^\circ\text{C}$,更优选为 $170\sim 240^\circ\text{C}$ 。成膜用溶剂可以在混炼开始前添加,也可以在混炼中从双螺杆挤出机的途中进行添加,但优选为后者。在熔融混炼时,为了防止聚烯烃树脂的氧化,优选添加抗氧化剂。

聚烯烃树脂溶液的树脂浓度,将聚烯烃树脂与成膜用溶剂的总量设定为 100 质量%时,聚烯烃树脂为 $10\sim 50$ 质量%,优选为 $20\sim 45$ 质量%。

如果使聚烯烃树脂的比例低于 10 质量%，则生产率下降，因此不优选。而且，在挤出聚烯烃树脂溶液时，在模具出口模出口膨胀(swell)或向内弯曲(neck-in)变大，挤出成形体的成形性和自身支撑性降低。另一方面，聚烯烃树脂的比例超过 50 质量%时，挤出成形体的成形性降低。

(2) 挤出工序

将熔融混炼后的聚烯烃树脂溶液直接、或者通过其他挤出机、或者冷却（一旦冷却）并进行颗粒化后再次通过挤出机从模具挤出。通常使用具有长方形口的片材用模具，但也可以使用二重圆筒状的中空状模具、吹塑模具等。在片材用模具的情况下，模具的间隙通常为 0.1~5mm，挤出时加热至 140~250℃。加热溶液的挤出速度优选为 0.2~15m/分。

(3) 凝胶状片材的形成工序

通过将模具挤出的成形体冷却，来形成凝胶状片材。冷却优选至少达到凝胶化温度以下以 50℃/分钟以上的速度进行。通过进行这样的冷却，可以将利用成膜用溶剂对聚烯烃树脂相进行微相分离得到的结构（由聚烯烃树脂相和成膜用溶剂相构成的凝胶结构）固定化。冷却优选达到 25℃以下。通常减慢冷却速度时，疑似细胞（疑似細胞）单位变大，得到的凝胶状片材的高次结构变粗，但加快冷却速度时，得到致密的细胞单位。当使冷却速度低于 50℃/分钟时，结晶度上升，难以得到适于拉伸的凝胶状片材。作为冷却方法，可以使用使其接触冷风、冷却水等冷介质的方法、使其接触冷却辊的方法等，但优选为使用冷却辊的方法。

(4) 成膜用溶剂的除去工序

在液体溶剂的除去（清洗）中使用清洗溶剂。由于凝胶状片材中的聚烯烃树脂相与成膜用溶剂相分离，所以如果除去液体溶剂，则可以得到多孔膜。液体溶剂的除去（清洗）可以使用公知的清洗溶剂进行。作为清洗溶剂，可以列举例如：戊烷、己烷、庚烷等饱和烃，二氯甲烷、四氯化碳等氯化烃，二乙醚、二噁烷等醚类，甲基乙基酮等酮类，三氟乙烷、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 等链状碳氟化合物， $C_5H_3F_7$ 等环状氢碳氟化合物， $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 等氢氟醚， $C_4F_9OCF_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_5$ 等全氟醚等易挥发性溶剂。这些清洗溶剂具有低表面张力（例如 25℃下为 24mN/m 以下）。通过使用低表面张力的清洗溶剂，可以得到具有更高空孔率及透过性的微多孔膜，

其抑制在形成微多孔的网状组织在清洗后的干燥时因气—液界面的表面张力而进行收缩。

膜的清洗，可以通过浸渍于清洗溶剂的方法、冲洗清洗溶剂的方法或者它们的组合进行。清洗溶剂相对于清洗前的膜 100 质量份，优选使用 300~30,000 质量份。利用清洗溶剂的清洗，优选进行至液体溶剂的残留量低于当初的添加量的 1 质量%。

(5) 膜的干燥工序

利用加热干燥法、风干法等，对通过除去成膜用溶剂而得到的聚烯烃微多孔膜进行干燥。干燥温度优选为聚烯烃树脂的结晶分散温度 T_{cd} 以下，特别优选为比 T_{cd} 低 5°C 以上。

聚烯烃树脂的结晶分散温度 T_{cd} ，当聚烯烃树脂为上述的 (a) 超高分子量聚乙烯、(b) 超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯、或 (c) 聚乙烯组合物时，其为它们的结晶分散温度；当聚烯烃树脂为含有聚乙烯以外的聚烯烃或耐热性树脂的组合物时，其为在超高分子量聚乙烯、其以外的聚乙烯、或聚乙烯组合物中上述组合物含有的物质的结晶分散温度（以下相同）。在此结晶分散温度是指基于 ASTM D4065 由动态粘弹性的温度特性测定求得的值。上述超高分子量聚乙烯、超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯、以及聚乙烯组合物具有约 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的结晶分散温度。

将微多孔膜设定为 100 质量%（干燥重量）时，干燥优选进行至残存清洗溶剂达到 5 质量%以下，更优选进行至 3 质量%以下。如果干燥不充分，则在后阶段进行热处理时，微多孔膜的空孔率降低，透过性变差，因此不优选。

(6) 拉伸工序

优选将清洗前的凝胶状片材在至少单轴方向上进行拉伸。凝胶状片材优选在加热后利用拉幅机法、辊法、吹塑薄膜法、压延法或这些方法的组合以规定的倍率进行拉伸。凝胶状片材由于含有成膜用溶剂，因此可以均匀地拉伸。通过拉伸机械强度提高的同时，细孔扩大，因此，在作为电池用隔离件使用的情况下特别优选。拉伸可以为单轴拉伸或双轴拉伸，但优选为双轴拉伸。双轴拉伸的情况下，可以为同时双轴拉伸、逐次拉伸或多段拉伸（例如同时双轴拉伸和逐次拉伸的组合）中的任意一种，特别优选

为同时双轴拉伸。

拉伸倍率,在单轴拉伸的情况下优选为2倍以上,更优选为3~30倍。双轴拉伸中在任意方向上优选为至少3倍以上、且面积倍率为9倍以上。面积倍率小于9倍的情况下,拉伸不充分,不能得到高弹性以及高强度的微多孔膜。另一方面,如果面积倍率超过400倍,则在拉伸装置、拉伸操作等方面产生制约。面积倍率的上限优选为50倍。

拉伸温度,优选为聚烯烃树脂的熔点 $T_m+10^\circ\text{C}$ 以下,更优选为上述 T_{cd} 以上~低于上述 T_m 的范围内。该拉伸温度超过 $T_m+10^\circ\text{C}$ 时,聚乙烯类树脂熔融,不能进行由拉伸形成的分子链的取向。另一方面,低于 T_{cd} 时,聚乙烯类树脂的软化不充分,容易由拉伸导致破膜,不能进行高倍率的拉伸。如上所述,聚乙烯类树脂具有约 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 的结晶分散温度。由此,拉伸温度通常在 $90\sim 140^\circ\text{C}$ 的范围内,优选在 $100\sim 130^\circ\text{C}$ 的范围内。

拉伸速度优选在拉伸轴方向上为 $1\sim 80\%/秒$ 。例如在单轴拉伸时,使长边方向(MD方向)或横向(TD方向)上为 $1\sim 80\%/秒$ 。在双轴拉伸时,使在MD方向和TD方向上分别为 $1\sim 80\%/秒$ 。在拉伸轴方向上的拉伸速度($\%/秒$),表示在凝胶状片材被拉伸的部分中,将拉伸前的拉伸轴方向的长度设为100%时,每1秒钟被拉伸的长度的比例。在使该拉伸速度低于 $1\%/秒$ 时,不能进行稳定地拉伸。另一方面,使该拉伸速度超过 $80\%/秒$ 时,耐熔融收缩性降低。拉伸速度更优选为 $2\sim 70\%/秒$ 。在双轴拉伸的情况下,MD方向和TD方向各拉伸速度只要为 $1\sim 80\%/秒$,则在MD方向和TD方向上可以互不相同,但优选相同。

由如上所述的拉伸,产生聚乙烯结晶片状层间的开裂,聚乙烯相(超高分子量聚乙烯、其以外的聚乙烯、或聚乙烯组合物)微细化,形成多数的原纤维。所得到的原纤维为三维网状结构(三维不规则地连结的网状结构)。

根据期望的物理性能,可以在膜厚方向设置温度分布来进行拉伸,由此,得到机械强度更加优异的微多孔膜。该方法具体记载于日本专利第3347854号中。

(7) 热辊处理工序

可以进行使热辊与凝胶状片材的至少一面接触的处理,由此微多孔膜

的耐压缩性提高。其具体方法记载于例如日本特愿 2005-271046 号中。

(8) 热溶剂处理工序

可以进行使凝胶状片材与热溶剂接触的处理，由此得到机械强度和透过性更加优异的微多孔膜。该方法具体记载于 WO2000/20493 中。

(9) 热固定处理

可以对拉伸后的凝胶状片材进行热固定处理。其具体方法记载于例如日本特开 2002-256099 号中。

(10) 微多孔膜的拉伸工序

可以将干燥后的聚烯烃微多孔膜在不影响本发明效果的范围内至少在单轴方向上进行拉伸。该拉伸可以在加热膜的同时，与上述同样通过拉伸机法等进行。

拉伸微多孔膜的温度，优选为聚烯烃树脂的熔点 T_m 以下，更优选在上述 $T_{cd} \sim T_m$ 以下的范围内。具体而言，在 $90 \sim 135^\circ\text{C}$ 的范围内，优选在 $95 \sim 130^\circ\text{C}$ 的范围内。在双轴拉伸的情况下，优选至少单轴方向上达到 1.1~2.5 倍，更优选达到 1.1~2.0 倍。当该倍率超过 2.5 倍时，可能对遮断温度出现不良影响。

(11) 热处理工序

优选通过公知的方法对干燥后的膜进行热固定处理和/或热缓和/或热退火处理。根据对聚烯烃微多孔膜要求的物理性能，适宜选择这些方法即可。通过热处理结晶稳定，片状层变均匀。

(12) 膜的交联处理工序

可以通过对干燥后的聚烯烃微多孔膜照射 α 射线、 β 射线、 γ 射线、电子射线等电离放射线来实施交联处理。在照射电子射线的情况下，优选 0.1~100Mrad 的电子射线量，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。

(13) 亲水化处理工序

可以通过用公知的方法进行单体接枝处理、表面活性剂处理、电晕放电处理、等离子体处理等，对干燥后的聚烯烃微多孔膜实施亲水化处理。

(14) 表面被覆处理工序

干燥后的聚烯烃微多孔膜，通过在表面上被覆聚偏氟乙烯、聚四氟乙

烯等氟树脂多孔体、或聚酰亚胺、聚苯硫醚等多孔体，在作为电池用隔离件使用的情况下的熔化特性提高。可以在干燥后的聚烯烃微多孔膜的至少一个面上形成含有聚丙烯的被覆层。作为被覆用聚丙烯，可以列举例如 WO2005-054350 中公开的物质。

[4]聚烯烃微多孔膜的物理性能

聚烯烃微多孔膜具有以下物理性能。

(1) 135℃以下的遮断温度

如果遮断温度超过 135℃，则将聚烯烃微多孔膜作为锂电池用隔离件使用的情况下，过热时的遮断响应性低。

(2) 40%以下的最大熔融收缩率

以 2gf 的负荷及 5℃/分钟的升温速度通过热机械分析而测定得到的在 135~145℃温度范围中横向的最大熔融收缩率（尺寸变化率的最大值）如果超过 40%，则将聚烯烃微多孔膜作为锂电池用隔离件使用的情况下，由于电池的发热隔离件收缩，在其端部发生短路的可能性增高。最大熔融收缩率优选为 35%以下。

(3) 150℃以上的熔化温度

如果熔化温度低于 150℃，则对于遮断后温度上升的破膜防止性差。由本发明优选的实施方式形成的聚烯烃微多孔膜具有以下物理性能。

(4) 20~800 秒/100cm³的透气度（膜厚 20μm 换算）

如果将膜厚换算为 20μm 的透气度为 20~800 秒/100cm³，则将聚烯烃微多孔膜作为电池隔离件使用时，电池容量大，并且电池的循环特性也良好。如果透气度低于 20 秒/100cm³，则电池内部的温度上升时，不能充分地进行遮断。

(5) 25~80%的空孔率

如果空孔率低于 25%，则不能得到良好的透气度。另一方面，如果超过 80%，则在将聚烯烃微多孔膜用作电池隔离件时的强度不充分，电极短路的危险大。

(6) 3,000mN/20μm 以上的扎入强度

扎入强度低于 3,000mN/20μm 时，在将聚烯烃微多孔膜作为电池用隔离件装入到电池中时，可能发生电极的短路。

(7) 60,000kPa 以上的拉伸断裂强度

如果拉伸断裂强度在 MD 方向和 TD 方向上均为 60,000kPa 以上, 则作为电池用隔离件使用时不用担心破膜。

(8) 60% 以上的拉伸断裂伸度

如果拉伸断裂伸度在 MD 方向和 TD 方向上均为 60% 以上, 则作为电池用隔离件使用时不用担心破膜。

(9) 130℃ 以下的遮断开始温度

如果遮断开始温度超过 130℃, 则将聚烯烃微多孔膜作为锂电池用隔离件使用的情况下, 过热时的遮断响应性低。

(10) 9,000sec/100cm³/℃ 以上的透气度变化率

遮断开始后的透气度变化率为 9,000sec/100cm³/℃ 以上。如果透气度变化率低于 9,000sec/100cm³/℃, 则将聚烯烃微多孔膜作为锂电池用隔离件使用的情况下, 过热时的遮断响应性低。透气度变化率优选为 12,000 sec/100cm³/℃ 以上。

这样, 由本发明的优选实施方式形成的聚烯烃微多孔膜, 在遮断特性、耐熔融收缩性和熔化特性的平衡上优异, 并且在透气性及机械特性上也优异。

[5] 电池用隔离件

由本发明的聚烯烃微多孔膜构成的电池用隔离件, 可以根据电池的种类来适当选择, 但优选具有 5~50μm 的膜厚, 更优选具有 7~35μm 的膜厚。

[6] 电池

本发明的聚烯烃微多孔膜, 可以优选用作镍-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离件, 特别优选用作锂二次电池的隔离件。以下以锂二次电池为例进行说明。

在锂二次电池中通过隔离件层压正极和负极, 隔离件含有电解液(电解质)。对电极的结构没有特别限定, 可以为公知的结构。例如, 可以成为圆盘状的以对向的方式配设有正极和负极的电极结构(硬币(coin)型)、平板状的交替层压有正极和负极的电极结构(层压型)、带状的层叠并卷

绕有正极和负极的电极结构（卷绕型）等。

正极通常具有（a）集电体和（b）在其表面上形成的、含有可吸留放出锂离子的正极活性物质的层。作为正极活性物质，可以列举出：过渡金属氧化物、锂与过渡金属的复合氧化物（锂复合氧化物）、过渡金属硫化物等无机化合物等，作为过渡金属，可以列举出：V、Mn、Fe、Co、Ni等。作为锂复合氧化物的优选例，可以列举出：镍酸锂、钴酸锂、锰酸锂、将 α -NaFeO₂型结构作为母体的层状锂复合氧化物等。负极具有（a）集电体和（b）在其表面形成的含有负极活性物质的层。作为负极活性物质，可以列举出：天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑等碳质材料。

电解液可以通过将锂盐溶解于有机溶剂来得到。作为锂盐，可以列举：LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、Li₂B₁₀Cl₁₀、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₃(C₂F₅)₃、低级脂肪族羧酸锂盐、LiAlCl₄等。它们可以单独使用，也可以作为两种以上的混合物使用。作为有机溶剂，可以列举：碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸乙基甲基酯、 γ -丁内酯等高沸点及高介电常数的有机溶剂，或四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二氧杂戊环、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等低沸点及低粘度的有机溶剂。它们可以单独使用，也可以作为两种以上的混合物使用。特别是由于高介电常数的有机溶剂的粘度高，低粘度的有机溶剂的介电常数低，所以优选使用二者的混合物。

在组装电池时，使隔离件浸渗电解液。这样，可以向隔离件（聚烯烃微多孔膜）赋予离子透过性。含浸处理通常通过在常温下将聚烯烃微多孔膜浸渍于电解液中进行。在组装圆筒型电池的情况下，依次层压例如正极片材、由聚烯烃微多孔膜构成的隔离件以及负极片材，从一端卷绕所得到的层压体，制成卷绕型电极元件。可以将得到的电极元件插入电池罐中，使所述电解液浸渗，进而隔着衬垫对兼作具备安全阀的正极端子的电池盖进行铆接，从而制作电池。

实施例

通过以下的实施例对本发明更详细地进行说明，但本发明并不限于这些例子。

实施例 1

在由重均分子量 (M_w) 为 2.5×10^6 的超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 30 质量% 和 M_w 为 2.8×10^5 的高密度聚乙烯 (HDPE) 70 质量% 构成的聚乙烯 (PE) 组合物 100 质量份中, 干式混合四[亚甲基-3-(3,5-二特丁基-4-羟苯基)-丙酸酯]甲烷 0.375 质量份。对由 UHMWPE 和 HDPE 构成的 PE 组合物进行测定而得到的 $T(60\%)$ 为 134.3°C , 熔点为 135°C , 结晶分散温度为 100°C 。

在以下的条件下通过凝胶渗透色谱 (GPC) 法求得 UHMWPE 及 HDPE 的 M_w (以下相同)。

·测定装置: Waters Corporation 制造的 GPC-150C

·色谱柱: 昭和电工株式会社制造的 Shodex UT806M

·柱温: 135°C

·溶剂 (流动相): 邻二氯苯

·溶剂流速: 1.0ml/分

·样品浓度: 0.1 质量% (溶解条件: $135^\circ\text{C}/1\text{h}$)

·进样量: 500 μl

·检测器: Waters Corporation 制造的示差折射仪 (Differential Refractometer)

·标准曲线: 由使用单分散聚苯乙烯标准样品得到的标准曲线, 使用规定的换算常数作成。

向强混炼型双螺杆挤出机 (内径 58mm, $L/D=42$) 中投入所得到的混合物 30 质量份, 从双螺杆挤出机的侧面进料口 (side feeder) 供给液体石蜡 70 质量份 (聚乙烯组合物和液体石蜡的合计投入量 Q : 90kg/h), 保持螺旋转速 N_s 为 300rpm 的同时, 在 210°C 的温度下进行熔融混炼 (Q/N_s : 0.3kg/h/rpm), 在挤出机中配制聚乙烯溶液。对聚乙烯溶液在 180°C 下进行测定而得到的 ω_0 为 9.8rad/sec, $\eta^*(0.01)$ 为 26,000Pa·s。

将所得到的聚乙烯溶液, 从双螺杆挤出机供给到 T 模具, 使其挤出成为厚度为 1.0mm 的片状成形体。将挤出成形体用温调为 50°C 的冷却辊引出, 同时进行冷却, 形成凝胶状片材。对所得到的凝胶状片材, 通过间歇式拉伸机在 116°C 下、在两个方向上均以 20%/秒的速度, 进行同时双轴拉伸, 使 MD 方向和 TD 方向上均达到 5 倍。将拉伸凝胶状片材固定于框板

[尺寸: 30cm×30cm、铝制]上, 在调温至 25℃的二氯甲烷的清洗槽中浸渍, 以 100rpm 摇动 3 分钟, 同时进行清洗, 从而除去液体石蜡。在室温下风干清洗后的膜, 固定于拉幅机上, 通过在 125℃下进行热固定处理 10 分钟而制作聚乙烯微多孔膜。

实施例 2

除了使聚乙烯组合物和液体石蜡的合计投入量 Q 对螺旋转速 N_s 之比为 0.15、配制 ω_0 为 12rad/sec、 $\eta^*(0.01)$ 为 18,000Pa·s 的聚乙烯溶液以外, 其他与实施例 1 同样地制备聚乙烯微多孔膜。

实施例 3

除了使聚乙烯组合物和液体石蜡的合计投入量 Q 对螺旋转速 N_s 之比为 0.45、配制 ω_0 为 8.5rad/sec、 $\eta^*(0.01)$ 为 32,000Pa·s 的聚乙烯溶液以外, 其他与实施例 1 同样地制备聚乙烯微多孔膜。

实施例 4

除了使用由 UHMWPE 20 质量%和 HDPE 80 质量%构成的、 $T(60\%)$ 为 133.9℃的聚乙烯组合物以外, 其他与实施例 1 同样操作, 配制 ω_0 为 13rad/sec、 $\eta^*(0.01)$ 为 17,000Pa·s 的聚乙烯溶液。使用所得到的聚乙烯溶液, 与实施例 1 同样地制备聚乙烯微多孔膜。

实施例 5

除了使用由 UHMWPE 20 质量%和 M_w 为 3.0×10^5 的 HDPE 80 质量%构成的、 $T(60\%)$ 为 132.9℃的聚乙烯组合物以外, 其他与实施例 1 同样操作, 配制 ω_0 为 2.1rad/sec、 $\eta^*(0.01)$ 为 35,000Pa·s 的聚乙烯溶液。使用所得到的聚乙烯溶液, 与实施例 1 同样地制备聚乙烯微多孔膜。

比较例 1

除了使用由 M_w 为 2.2×10^6 的 UHMWPE 30 质量%和 M_w 为 3.0×10^5 的 HDPE 70 质量%构成的、 $T(60\%)$ 为 135.9℃的聚乙烯组合物以外, 其他与实施例 1 同样操作, 配制 ω_0 为 21rad/se、 $\eta^*(0.01)$ 为 15,000Pa·s 的聚乙烯溶液。使用所得到的聚乙烯溶液, 与实施例 1 同样地制备聚乙烯微多孔膜。

比较例 2

除了将双轴拉伸的速度设定为 MD 方向和 TD 方向上均为 100%/秒、

同时将热固定处理温度设定为 122℃ 以外，与实施例 5 同样制备聚乙烯微多孔膜。

比较例 3

除了使聚乙烯组合物和液体石蜡的合计投入量 Q 对螺旋转速 N_s 之比为 0.05 以外，其他与实施例 5 同样操作，配制 ω_0 为 55rad/se、 η^* (0.01) 为 8,000Pa·s 的聚乙烯溶液。使用所得到的聚乙烯溶液，并且除了将热固定处理温度设定为 122℃ 以外，与实施例 5 同样地制备聚乙烯微多孔膜。

比较例 4

除了使聚乙烯组合物和液体石蜡的合计投入量 Q 对螺旋转速 N_s 之比为 0.6 以外，其他与实施例 5 同样操作，配制聚乙烯溶液，但未得到均匀的混炼物。

通过以下方法测定实施例 1~5 及比较例 1~4 中得到的聚乙烯微多孔膜的物理性能，结果示于表 1 中。

(1) 平均膜厚 (μm)

在微多孔膜的 30cm 的宽度范围内，以 5mm 的长边方向间隔，通过接触式厚度计测定膜厚，对膜厚的测定值进行平均。

(2) 透气度 ($\text{sec}/100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$)

通过王研式透气度计（旭精工株式会社制，EGO-1T）对膜厚 T_1 的微多孔膜进行测定，将所得到的透气度 P_1 利用式： $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$ 换算成膜厚为 20 μm 时的透气度 P_2 。

(3) 空孔率 (%)

通过质量法进行测定。

(4) 扎入强度 ($\text{mN}/20\mu\text{m}$)

对用前端为球面（曲率半径 R : 0.5mm）的直径 1mm 的针、以 2mm/秒的速度扎入膜厚 T_1 的微多孔膜时的最大负荷进行测定。利用式： $L_b = (L_a \times 20) / T_1$ ，将最大负荷的测定值 L_a 换算成膜厚为 20 μm 时的最大负荷 L_b ，得到扎入强度。

(5) 拉伸断裂强度以及拉伸断裂伸度

使用宽 10mm 的长条状试片，根据 ASTM D882 进行测定。

(6) 遮断温度

遮断温度 (T_{SD}), 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度对聚乙烯微多孔膜进行加热, 同时通过王研式透气度计 (旭精工株式会社制, EGO-1T) 测定透气度, 计算透气度达到检测限 $1 \times 10^5 \text{sec}/100 \text{cm}^3$ 的温度, 得到遮断温度。

(7) 遮断开始温度 (T_S)

由与上述遮断温度的测定中得到的温度 T 对应的透气度 p 的数据, 绘制如图 4 所示的表示透气度 p 的倒数对温度的关系的曲线, 计算从升温开始温度 (室温) 至遮断开始前的直线部分的延长线 L_2 、与从遮断开始后至遮断温度 (T_{SD}) 的直线部分的延长线 L_3 的交点的温度, 得到遮断开始温度 (T_S)。

(8) 遮断开始后的透气度变化率

由与上述遮断温度的测定中得到的温度 T 对应的透气度 p 的数据, 绘制如图 5 所示的温度-透气度曲线, 计算透气度为 $1 \times 10^4 \text{sec}/100 \text{cm}^3$ 的温度下的曲线的斜度 ($\Delta p/\Delta T$, 图 5 中透气度为 $1 \times 10^4 \text{sec}/100 \text{cm}^3$ 处的连接线 L_4 的斜率), 得到透气度变化率。

(9) 最大熔融收缩率

使用热机械分析装置 (セイコーインスツル株式会社制, TMA/SS6000), 将 10mm (TD) \times 3mm (MD) 的试验片以负荷 2g 在试验片的长边方向上进行拉伸, 同时以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温开始进行升温, 以 23°C 下的尺寸作为基准, 测定尺寸变化率, 绘制如图 6 所示的温度-尺寸变化率曲线, 将在 $135 \sim 145^{\circ}\text{C}$ 温度范围中的收缩率的最大值作为最大熔融收缩率。

(10) 熔化温度

达到上述遮断温度后, 再以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度继续加热, 计算透气度再次达到 $1 \times 10^5 \text{sec}/100 \text{cm}^3$ 时的温度, 得到熔化温度 (T_{MD}) (参照图 5)。

表 1

例 No.	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	
树脂组成					
PE 组合物					
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾ 质量 %	2.5 × 10 ⁶ 30	2.5 × 10 ⁶ 30	2.5 × 10 ⁶ 30	2.5 × 10 ⁶ 20
HDPE	Mw ⁽¹⁾ 质量 %	2.8 × 10 ⁵ 70	2.8 × 10 ⁵ 70	2.8 × 10 ⁵ 70	2.8 × 10 ⁵ 80
T (60%) ⁽²⁾ (°C)		134.3	134.3	134.3	133.9
制膜条件					
PE 溶液					
PE 浓度 (质量%)		30	30	30	30
混炼条件	Q ⁽³⁾ (kg/h)	90	45	135	90
	Ns ⁽⁴⁾ (rpm)	300	300	300	300
	Q/Ns (kg/h/rpm)	0.3	0.15	0.45	0.3
	ω ₀ ⁽⁵⁾ (rad/sec)	9.8	12	8.5	13
	η* (0.01) ⁽⁶⁾ (Pa·s)	26,000	18,000	32,000	17,000
拉伸					
温度 (°C)		116	116	116	116
倍率 (MD×TD)		5×5	5×5	5×5	5×5
变形速度 (%/sec)		20	20	20	20
热固定处理					
温度 (°C)		125	125	125	125
时间 (分钟)		10	10	10	10
微多孔膜的物理性能					
平均膜厚 (μm)		19.7	20.3	19.6	21
透气度 (sec/100 cm ³)		429	462	469	388
空孔率 (%)		41	40	40	42
扎入强度 (g/20 μm)		516	524	511	464
	(mN/20 μm)	5,056.8	5,135.2	5,007.8	4,547.2
拉伸断裂强度 (kg/cm ²)	MD	1,490	1,480	1,510	1,250
	(kPa)	146,020	145,040	147,980	122,500
	(kg/cm ²)	1,220	1,230	1,210	1,090
	(kPa)	119,560	120,540	118,580	106,820
拉伸断裂伸长度 (%)	MD	130	100	110	160
	(%)	220	220	210	270
遮断开始温度 (°C)		125.2	124.9	125.5	129.1
透气度变化率 (sec/100 cm ³ /°C)		17,800	16,200	16,400	20,010
遮断温度 (°C)		134.3	134.2	134.7	134
最大熔融收缩率 (%)	TD	30	27	35	26
熔化温度 (°C)		158.6	156.9	158.9	156.9

表 1 (续)

例 No.	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3
树脂组成				
PE 组合物				
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾ 质量 %	2.5 × 10 ⁶ 20	2.2 × 10 ⁶ 30	2.5 × 10 ⁶ 20
HDPE	Mw ⁽¹⁾ 质量 %	3.0 × 10 ⁵ 80	3.0 × 10 ⁵ 70	3.0 × 10 ⁵ 80
T (60%) ⁽²⁾ (°C)		132.9	135.9	132.9
制膜条件				
PE 溶液				
PE 浓度 (质量 %)		30	30	30
混炼条件	Q ⁽³⁾ (kg/h)	90	90	90
	Ns ⁽⁴⁾ (rpm)	300	300	400
	Q/Ns (kg/h/rpm)	0.3	0.3	0.3
	ω ₀ ⁽⁵⁾ (rad/sec)	2.1	2.1	2.1
	η* (0.01) ⁽⁶⁾ (Pa·s)	35,000	15,000	35,000
拉伸				
温度 (°C)		116	116	116
倍率 (MD×TD)		5×5	5×5	5×5
变形速度 (%/sec)		20	20	100
热固定处理				
温度 (°C)		125	125	122
时间 (分钟)		10	10	10
微多孔膜的物理性能				
平均膜厚 (μm)		20.5	19.5	19.7
透气度 (sec/100 cm ³)		509	483	441
空孔率 (%)		38	39	41
扎入强度 (g/20 μm)		332	477	512
(mN/20 μm)		3,253.6	4,674.6	5,017.6
拉伸断裂强度 (kg/cm ²)	MD	820	1,270	1,320
(kPa)	MD	80,360	124,460	129,360
(kg/cm ²)	TD	660	1,130	1,200
(kPa)	TD	64,680	110,740	117,600
拉伸断裂伸长率 (%)	MD	70	200	170
	TD	110	310	250
遮断开始温度 (°C)		125.3	126.9	124.3
透气度变化率 (sec/100 cm ³ /°C)		9,700	8,300	14,000
遮断温度 (°C)		132.8	136.2	133.4
最大熔融收缩率 (%)	TD	31	22	53
熔化温度 (°C)		152.4	158.7	160.4

表 1 (续)

例 No.		比较例 4
树脂组成		
PE 组合物		
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾ 质量 %	2.5 × 10 ⁶ 20
HDPE	Mw ⁽¹⁾ 质量 %	3.0 × 10 ⁵ 80
T (60%) ⁽²⁾ (°C)		132.9
制膜条件		
PE 溶液		
PE 浓度 (质量%)		30
混炼条件	Q ⁽³⁾ (kg/h)	60
	Ns ⁽⁴⁾ (rpm)	100
	Q/Ns (kg/h/rpm)	0.6
	ω_0 ⁽⁵⁾ (rad/sec)	—
	η^* (0.01) ⁽⁶⁾ (Pa·s)	—
拉伸		
温度 (°C)		—
倍率 (MD×TD)		—
变形速度 (%/sec)		—
热固定处理		
温度 (°C)		—
时间 (分钟)		—
微多孔膜的物理性能		
平均膜厚 (μm)		—
透气度 (sec/100 cm ³)		—
空孔率 (%)		—
扎入强度 (g/20 μm)		—
(mN/20 μm)		—
拉伸断裂强度 (kg/cm ²)	MD	—
(kPa)	MD	—
(kg/cm ²)	TD	—
(kPa)	TD	—
拉伸断裂伸度 (%)	MD	—
(%)	TD	—
遮断开始温度 (°C)		—
透气度变化率 (sec/100 cm ³ /°C)		—
遮断温度 (°C)		—
最大熔融收缩率 (%)	TD	—
熔化温度 (°C)		—

注：(1) Mw 表示重均分子量。

(2) 为由 DSC 分析得到的结晶溶解热 ΔH_m 达到其 60% 时的温度。

升温速度：10°C/分钟。

(3) Q 表示双螺杆挤出机中聚乙烯组合物和液体石蜡的合计投入量。

(4) N_s 表示螺旋转速。

(5) ω_0 为通过熔融粘弹性测定得到的储存弹性模量 (G') 和损失弹性模量 (G'') 一致的角频率。测定温度：180°C。

(6) $\eta^*(0.01)$ 表示在熔融粘弹性测定中角频率为 0.01rad/sec 时的复粘性系数。

表 1 中，实施例 1~5 的聚乙烯微多孔膜的遮断温度为 135°C 以下，最大熔融收缩率为 40% 以下，熔化温度为 150°C 以上，显示了低遮断温度、优异的耐熔融收缩性、以及高熔化温度。另外，透过性和机械强度也优异。与此相对，比较例 1 的膜的 $T(60\%)$ 超过 135°C，因此，与实施例 1~5 相比，遮断温度更高，遮断开始后的透气度变化率差，不足 9,000 sec/100 cm³/°C。比较例 2 的膜的拉伸速度超过 80%/秒，因此与实施例 1~5 相比，耐熔融收缩性差。比较例 3 的膜，聚乙烯组合物和液体石蜡的合计投入量 Q 对螺旋转速 N_s 之比低于 0.1kg/h/rpm，因此，聚乙烯溶液的 $\eta^*(0.01)$ 不足 10,000Pa·s，由此与实施例 1~5 相比，熔化温度更低。

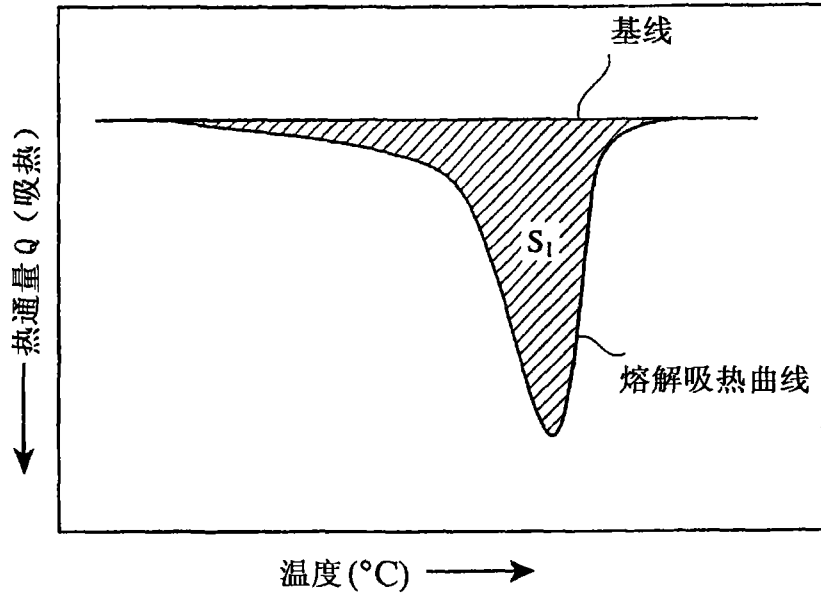


图 1

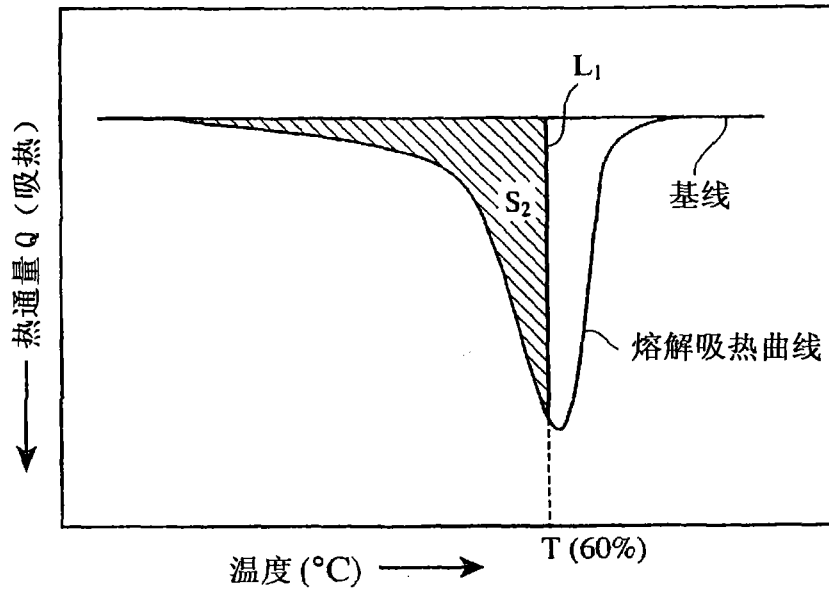


图 2

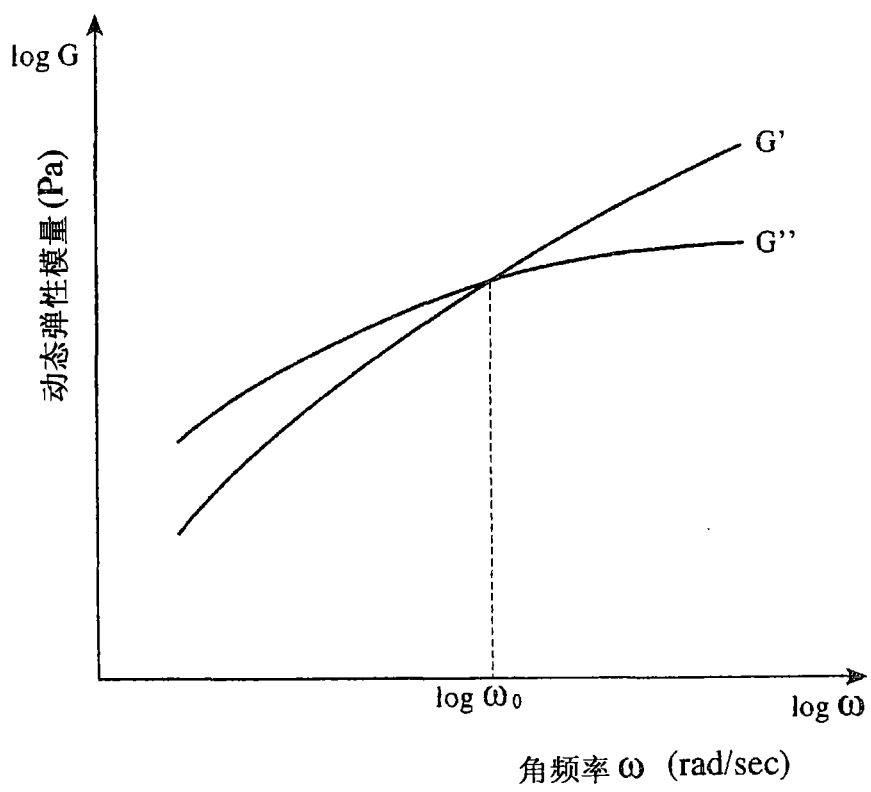


图 3

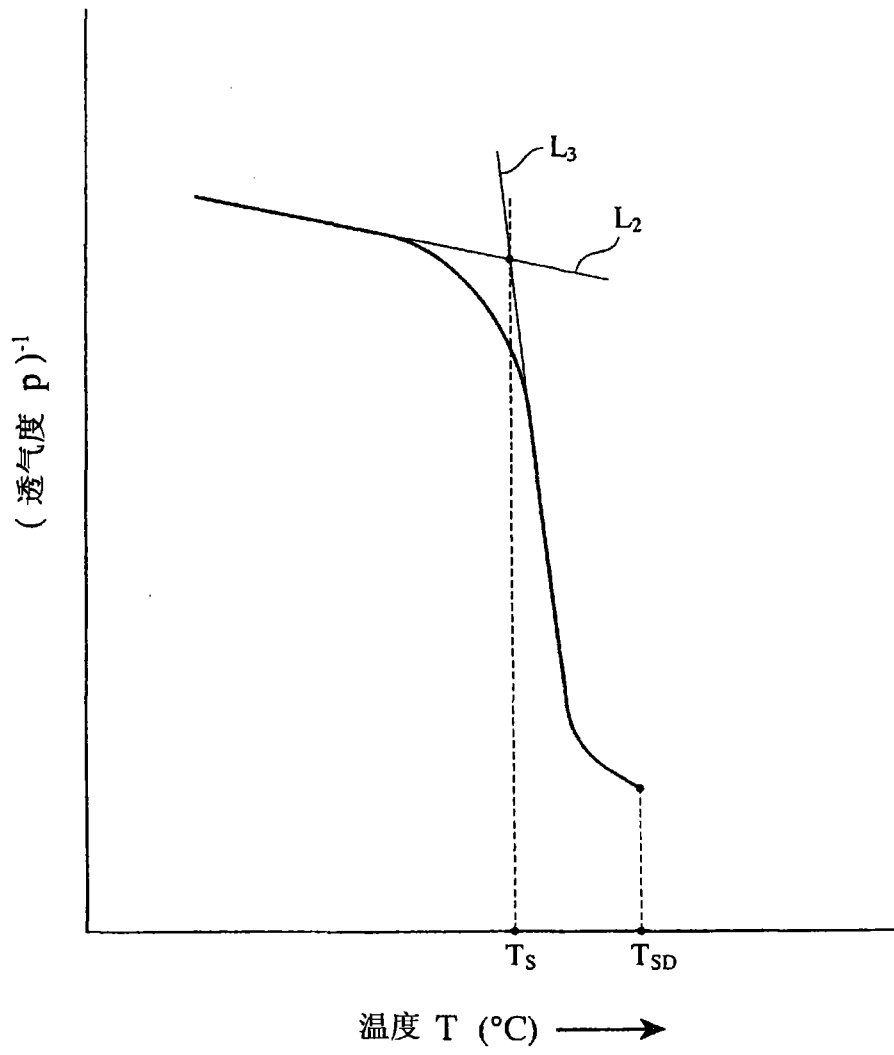


图 4

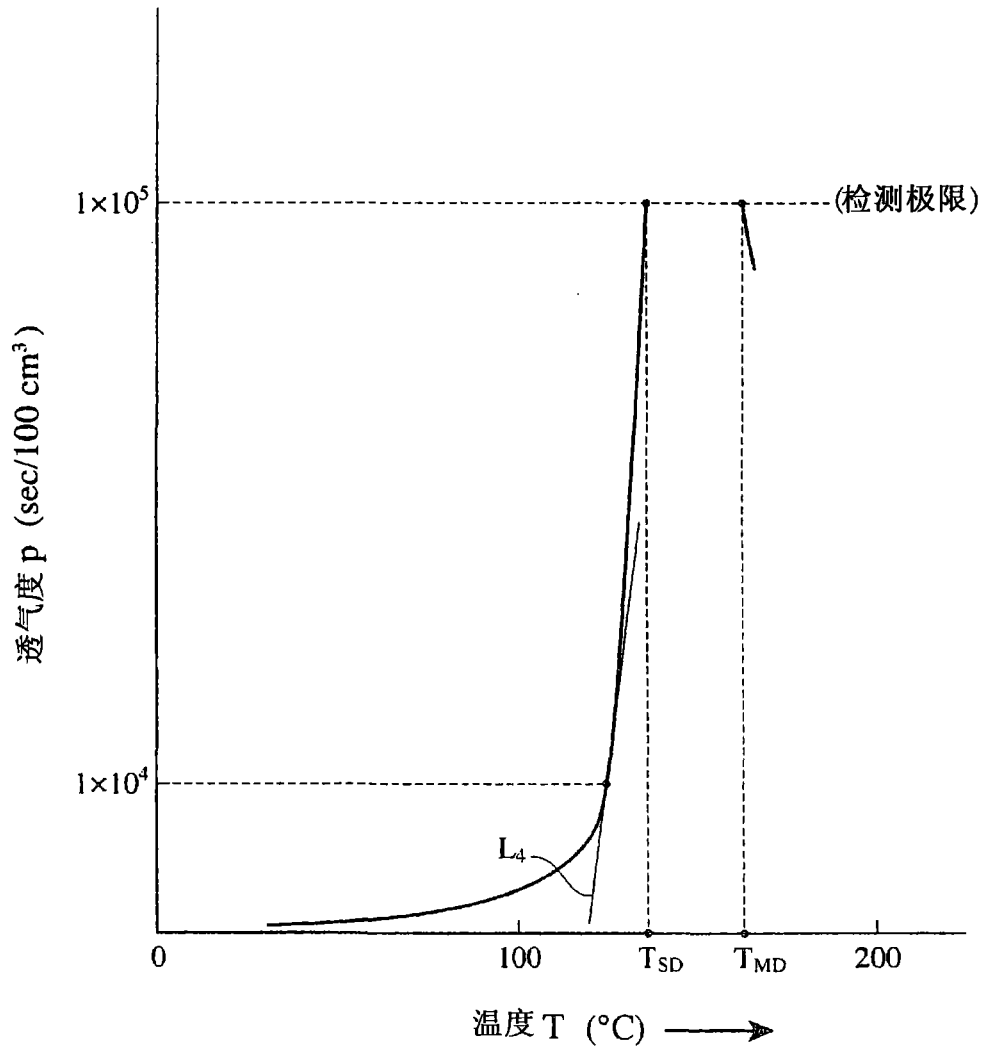


图 5

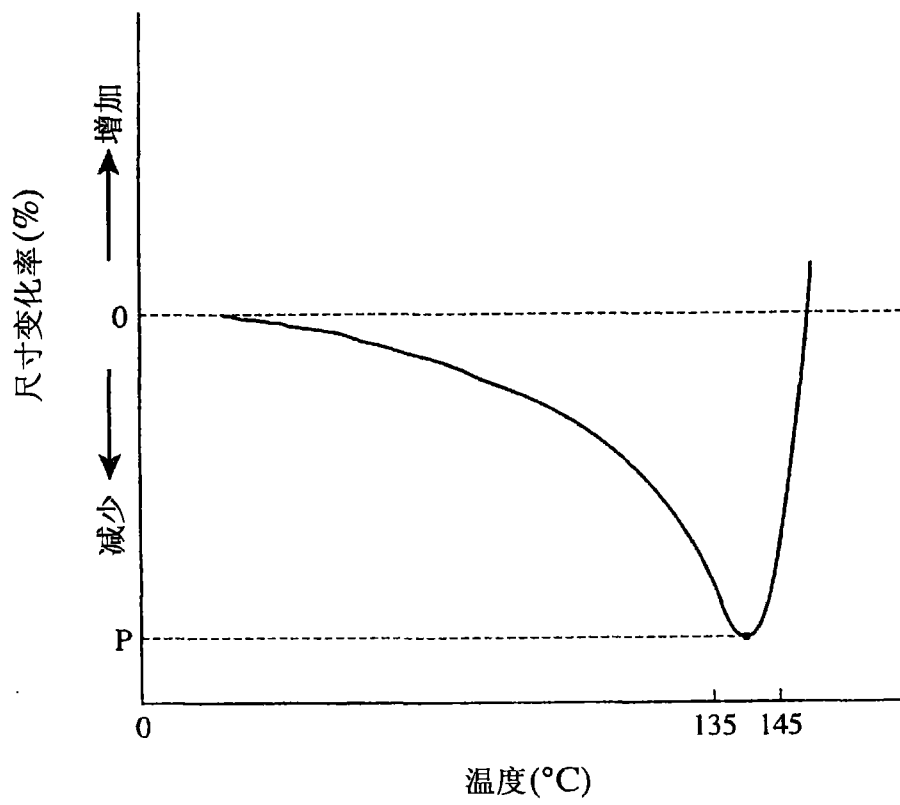


图 6