



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104241574 B

(45)授权公告日 2019.03.19

(21)申请号 201410276393.9

(22)申请日 2014.06.19

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104241574 A

(43)申请公布日 2014.12.24

(30)优先权数据  
2013-130300 2013.06.21 JP

(73)专利权人 住友化学株式会社  
地址 日本国东京都

(72)发明人 川上刚史 王剑 峰本恭年  
米山贤史

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 蒋亭

(51)Int.Cl.

H01M 2/18(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/05(2010.01)

(56)对比文件

WO 2013/005796 A1, 2013.01.10,

WO 2013/005796 A1, 2013.01.10,

JP 特开2004-227972 A, 2004.08.12,

CN 1788377 A, 2006.06.14,

CN 102443252 A, 2012.05.09,

审查员 陈晨

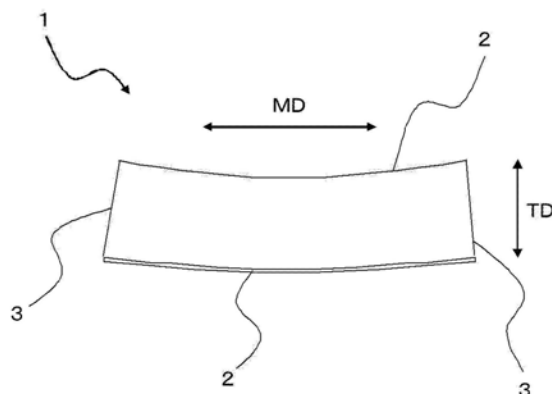
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

层叠多孔膜、非水电解液二次电池用间隔件  
及非水电解液二次电池

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种操作性良好的层叠多孔膜。其是在聚烯烃多孔膜的至少一面层叠有包含聚烯烃以外的聚合物的层的层叠多孔膜,在温度23℃湿度50%环境下静置1小时后的垂直于机械方向的边的浮抬量为15mm以下。



1. 一种层叠多孔膜,其是在聚烯烃多孔膜的至少一面层叠有包含聚烯烃以外的聚合物的层的层叠多孔膜,在温度23℃湿度50%环境下静置1小时后的垂直于机械方向的边的浮抬量为15mm以下,

在聚烯烃多孔膜的至少一面涂布包含聚烯烃以外的聚合物和媒质的涂覆液,在规定的干燥温度,边施加在与该干燥温度相同的温度环境下对聚烯烃多孔膜施加张力时的伸长率为1%以下的每1mm膜宽0.02N以上的膜张力,边进行干燥得到层叠多孔膜。

2. 根据权利要求1所述的层叠多孔膜,其是在聚烯烃多孔膜的一面层叠有包含聚烯烃以外的聚合物的层的层叠多孔膜。

3. 根据权利要求1或2所述的层叠多孔膜,其中,包含聚烯烃以外的聚合物的层还包含微粒。

4. 根据权利要求3所述的层叠多孔膜,其中,微粒为无机微粒。

5. 根据权利要求1所述的层叠多孔膜,其中,干燥温度为30~80℃。

6. 根据权利要求1所述的层叠多孔膜,其中,媒质的80重量%以上为水。

7. 根据权利要求1所述的层叠多孔膜,其中,在温度65℃环境下,聚烯烃多孔膜沿机械方向被施加每1mm膜宽0.05N/mm的膜张力时的伸长率为1%以下。

8. 一种权利要求1~7中任一项所述的层叠多孔膜的制造方法,其包括:

在聚烯烃多孔膜的至少一面涂布包含聚烯烃以外的聚合物和媒质的涂覆液,在规定的干燥温度,边施加在与该干燥温度相同的温度环境下对聚烯烃多孔膜施加张力时的伸长率为1%以下的每1mm膜宽0.02N以上的膜张力,边进行干燥。

9. 一种非水电解液二次电池用间隔件,其包含权利要求1~7中的任意一项所述的层叠多孔膜或者其包含由权利要求8所述的制造方法得到的层叠多孔膜。

10. 一种非水电解液二次电池,其包含权利要求9所述的非水电解液二次电池用间隔件。

## 层叠多孔膜、非水电解液二次电池用间隔件及非水电解液二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及层叠多孔膜、非水电解液二次电池用间隔件及非水电解液二次电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子二次电池等非水电解液二次电池作为用于个人电脑、便携电话、便携信息终端等的电池被广泛使用。

[0003] 非水电解液二次电池有内部短路或外部短路导致异常发热的情况。为了确保异常发热时的安全性而使用具有闭合功能的间隔件。聚烯烃多孔膜被用作具有闭合功能的间隔件。

[0004] 在专利文献1中记载了在聚烯烃多孔膜层叠有包含纤维素醚和微粒的耐热层的层叠多孔膜。在专利文献2中记载了在聚烯烃多孔膜层叠有包含聚偏1,1-二氟乙烯的粘接层的层叠多孔膜。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2004-227972号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平10-189054号公报

### 发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 现有的层叠多孔膜不能够充分满足为了作为非水电解液二次电池用间隔件使用的与电极层叠时的操作性。

[0011] 用于解决课题的方法

[0012] 本发明包含以下的发明。

[0013] <1>一种层叠多孔膜,其是在聚烯烃多孔膜的至少一面层叠有包含聚烯烃以外的聚合物的层的层叠多孔膜,在温度23℃湿度50%环境下静置1小时后的垂直于机械方向的边的浮抬量为15mm以下。

[0014] <2>根据上述<1>所述的层叠多孔膜,其是在聚烯烃多孔膜的一面层叠有包含聚烯烃以外的聚合物的层的层叠多孔膜。

[0015] <3>根据上述<1>或<2>所述的层叠多孔膜,包含聚烯烃以外的聚合物的层还包含微粒。

[0016] <4>根据上述<3>所述的层叠多孔膜,其中,微粒为无机微粒。

[0017] <5>根据上述<1>~<4>中的任意一项所述的层叠多孔膜,其是如下得到的,在聚烯烃多孔膜的至少一面涂布包含聚烯烃以外的聚合物和媒质的涂覆液,在规定的干燥温度,边施加在与该干燥温度相同的温度环境下对聚烯烃多孔膜施加张力时的伸长率为1%以下的膜张力,边进行干燥。

[0018] <6>根据上述<5>所述的层叠多孔膜,其中,干燥温度为30~80℃。

[0019] <7>根据上述<5>或<6>所述的层叠多孔膜,其中,媒质的80重量%以上为水。

[0020] <8>根据上述<1>~<7>中的任意一项所述的层叠多孔膜,其中,聚烯烃多孔膜在温度65℃环境下,沿机械方向施加每1mm膜宽0.05N/mm的膜张力时的伸长率为1%以下。

[0021] <9>一种非水电解液二次电池用间隔件,其包含上述<1>~<8>中的任意一项所述的层叠多孔膜。

[0022] <10>一种非水电解液二次电池,其包含上述<9>所述的非水电解液二次电池用间隔件。

[0023] 发明效果

[0024] 为了作为非水电解液二次电池用间隔件使用,本发明的层叠多孔膜与电极层叠时的操作性良好。

## 附图说明

[0025] 图1是表示本发明的层叠多孔膜的示意说明图。

## 具体实施方式

[0026] 图1是表示本发明的层叠多孔膜(下面有时称为“层叠多孔膜”)的示意说明图。层叠多孔膜1是在聚烯烃多孔膜(下面有时称为“A层”)的至少一面层叠有包含聚烯烃以外的聚合物的层(下面有时称为“B层”)(未图示)的膜,包括机械方向(MD)的边(下面有时记为MD边。)和平行于与机械方向(MD)相垂直方向(TD)的边(下面有时记为TD边。)。需要说明的是,聚烯烃多孔膜也与层叠多孔膜同样包括MD边和TD边。

[0027] A层包含聚烯烃作为主要成分,若变为高温则熔融而无孔化。对于A层而言,将层叠多孔膜作为间隔件使用时,通过在电池的异常发热时熔融而无孔化,对层叠多孔膜赋予闭合的功能。

[0028] B层层叠于A层。对于B层而言,将层叠多孔膜作为间隔件使用时,赋予在聚烯烃的熔点以上的加热形状保持性、电极对层叠多孔膜的粘接性等功能。

[0029] <A层>

[0030] A层具有在其内部具有连结的细孔的结构,从一侧的面向另一侧的面能够透过气体、液体。

[0031] A层中,相对于所含固形成分而言的聚烯烃的比例通常超过50体积%,优选为70体积%以上,更优选为90体积%以上,进一步优选为95体积%以上。

[0032] 对于A层中包含的聚烯烃而言,从提高A层和包含A层的层叠多孔膜整体的强度的观点出发,优选包含重均分子量为 $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ 的高分子量聚烯烃。

[0033] 作为聚烯烃,可以列举将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯等烯烃聚合后的高分子量的单聚物或共聚物。在此之中优选以乙烯为主体的重均分子量100万以上的高分子量聚乙烯。

[0034] A层除聚烯烃以外,在不损害A层的功能的范围内,还可以包含其它成分。

[0035] 从将层叠多孔膜作为电池的间隔件时具有优异的离子透过性,且能够防止粒子向正极、负极进入的观点出发,A层的孔径优选为3μm以下,进一步优选为1μm以下。

[0036] A层的膜厚随着B层的膜厚的不同而不同,优选为4~40 $\mu\text{m}$ ,更优选为7~30 $\mu\text{m}$ 。

[0037] A层的孔隙率优选为20~80体积%,更优选为30~70体积%。若在上述范围内则离子透过性优异,将层叠多孔膜作为非水电解液二次电池用间隔件使用时显示优异的特性。

[0038] 从层叠多孔膜的强度、膜厚、操作性和重量,以及能够提高将层叠多孔膜作为电池的间隔件使用时的电池的重量能量密度、体积能量密度的观点出发,作为A层的每单位面积的质量通常为4~15 $\text{g}/\text{m}^2$ ,优选为5~12 $\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0039] 作为A层的制法,可以列举例如:向热塑性树脂添加增塑剂进行膜成形后,用适当的溶剂除去该增塑剂的方法(参照日本特开平7-29563号公报);使用包含通过已知的方法制造的热塑性树脂的膜,将该膜的结构上弱的非晶部分选择性地延伸而形成微细孔的方法(参照日本特开平7-304110号公报);向热塑性树脂添加微粒进行膜成型后,除去该微粒的方法(参照日本特开2002-69221号公报)。

[0040] 优选A层在温度65 $^{\circ}\text{C}$ 环境下,沿机械方向施加每1mm膜宽0.05N/mm的膜张力时的伸长率为1%以下。更优选为0.5%以下。若在上述范围内,则容易抑制得到的层叠多孔膜的TD边的浮抬(下面有时记为MD屈曲。)。在此,膜宽是TD边的长度。所谓伸长率是,膜张力施加后相对于膜张力施加前的MD边的长度的增加率。

[0041] <B层>

[0042] 对于B层而言,通过选择B层中包含的聚烯烃以外的聚合物的种类,例如作为粘接层、耐热层等发挥功能,赋予层叠多孔膜以与电极的粘接性、在聚烯烃的熔点以上条件下的加热形状保持性等功能。下面,作为B层的具体的例子可以列举粘接层和耐热层,但B层并不限于此。

[0043] B层为粘接层的情况下,对于使用包含层叠多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件,将正极和负极隔着该间隔件多层层叠而得到的非水电解液二次电池而言,由于A层和正极之间以及A层和负极之间分别隔着B层,由此A层和正极以及A层和负极分别通过B层更良好地接合。

[0044] B层为耐热层的情况下,对于包含层叠多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件而言,在高温的形状稳定性优异,在聚烯烃的熔点以上的温度的加热形状保持特性优异。

[0045] 聚烯烃以外的聚合物除聚烯烃以外,没有特别的限制,根据使B层发挥何种功能而选择即可。

[0046] B层为粘接层的情况下,作为聚烯烃以外的聚合物,优选以下的聚合物:对正极和负极与对聚烯烃多孔膜中的任意一个的粘接性优异,对于电池的电解液不溶,另外在该电池的使用范围内电稳定的聚合物,可以列举例如聚偏1,1-二氟乙烯系树脂。作为聚偏1,1-二氟乙烯系树脂,可以列举1,1-二氟乙烯的均聚物(即聚偏1,1-二氟乙烯)、1,1-二氟乙烯和其它能够共聚的单体的共聚物以及它们的混合物等。

[0047] B层为耐热层的情况下,作为聚烯烃以外的聚合物,优选如下的聚合物,即耐热性优异,按照后述使B层含有微粒时,使微粒彼此、A层与微粒的粘结性能优异,对电池的电解液不溶,另外在该电池的使用范围内电化学稳定的聚合物,可以列举例如聚四氟乙烯等含氟树脂;乙烯-四氟乙烯共聚物等含氟橡胶;苯乙烯-丁二烯共聚物及其氢化物、甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚醋酸乙烯酯、乙烯-醋酸乙烯酯-沃萨替酸(versatic acid一种有支链的烷烃羧酸)乙烯酯聚合物等橡胶类;聚苯醚、

聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、芳族聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰胺、聚酯等熔点、玻璃转化温度为180℃以上的树脂；聚乙烯醇、聚乙二醇、纤维素醚、海藻酸钠、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸等粘结剂树脂。

[0048] 在上述聚合物之中优选非水溶性高分子。在非水溶性高分子之中，优选选自芳族聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰胺、聚酯中的至少一种，特别优选芳族聚酰胺。

[0049] 在上述聚合物之中，水溶性高分子在工艺、环境影响方面优选。在水溶性高分子之中，优选选自纤维素醚、聚乙烯醇和海藻酸钠中的至少一种，特别优选纤维素醚。作为纤维素醚具体可以列举羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)、羧乙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、氰乙基纤维素、氧乙基纤维素等，优选化学稳定性优异的CMC、HEC，特别优选CMC。

[0050] 相对于B层中包含的聚合物的总计为100体积%，B层中包含的聚烯烃以外的聚合物的比例超过50体积%，优选为70体积%以上，更优选为90体积%以上，进一步优选为95体积%以上。

[0051] B层中，除聚烯烃以外的聚合物之外，在不损害B层的功能的范围内，也可以包含其它成分。作为其它成分，可以列举例如微粒、分散剂、增塑剂、pH调节剂、聚合物等。

[0052] B层为耐热层的情况下，通过除聚烯烃以外的聚合物之外还包含微粒，B层作为加热形状保持特性更优异的耐热层发挥功能，另外，在B层的内部形成连结的细孔时，能够提高细孔的连通性。

[0053] 作为微粒，可以列举通常称为充填剂的无机或有机的填料，可以列举例如包含苯乙烯、乙烯基酮、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸甲酯等的单独或两种以上的共聚物，聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏1,1-二氟乙烯等氟系树脂，蜜胺树脂，尿素树脂，聚乙烯，聚丙烯，聚甲基丙烯酸酯等有机物的填料；包含碳酸钙、滑石、粘土、高岭土、二氧化硅、水滑石、硅藻土、碳酸镁、碳酸钡、硫酸钙、硫酸镁、硫酸钡、氢氧化铝、氢氧化镁、氧化钙、氧化镁、氧化钛、氧化铝、云母、沸石、玻璃等无机物的填料。从耐热性和化学的稳定性观点出发，作为填料优选无机填料，更优选无机氧化物，特别优选氧化铝。

[0054] 填料可以单独使用或将两种以上混合使用。

[0055] 作为氧化铝，可以列举 $\alpha$ -氧化铝、 $\beta$ -氧化铝、 $\gamma$ -氧化铝、 $\theta$ -氧化铝等， $\alpha$ -氧化铝的热、化学稳定性特别高，因此优选。

[0056] 作为微粒，可以列举球形、长圆形、矩形、葫芦形等形状的微粒、没有特定形状的无定形的微粒，可以根据微粒材料的制造方法、制作包含B层的成分的涂覆液时的分散条件适当选择并使用。

[0057] B层取决于其功能、非水电解液二次电池的电解液中的除聚烯烃以外的聚合物的溶胀度，优选为多孔质的层，优选其孔隙率为30~90体积%，更优选40~85体积%。对于其孔径而言，优选将孔近似为球形时的球的直径为3 $\mu$ m以下，进一步优选1 $\mu$ m以下。若孔径的平均的大小为3 $\mu$ m以下，则在制造非水电解液二次电池时，即使作为正极、负极的主要成分的碳粉、其细小碎片发生脱落也难以发生短路。

[0058] B层的厚度取决于其功能，但通常为0.1 $\mu$ m以上且15 $\mu$ m以下，优选为1 $\mu$ m以上且10 $\mu$ m以下。若B层的厚度为10 $\mu$ m以下，则得到的层叠多孔膜的MD屈曲容易被抑制，另外制造非水

电解液二次电池时,容易发现良好的负荷特性,若为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,则容易发现B层的功能。

[0059] 需要说明的是,B层形成于A层的两面时,B层的厚度为两面的总计厚度。

[0060] <在A层的至少一面层叠B层的方法>

[0061] 作为在A层的至少一面层叠B层的方法,可以列举分别制作A层和B层并贴合的方法;制作包含B层的成分和媒质的涂覆液(下面有时记为B液。),涂布于A层上并除去媒质的方法,制作B液并涂布于A层上并且除去媒质的方法,因简便而优选。

[0062] 媒质是溶剂或分散介质,只要是能使B层的成分均匀且稳定地溶解或分散的媒质即可。作为媒质,可以列举水、甲醇、乙醇、异丙醇等醇类,丙酮、甲苯、二甲苯、己烷、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等。媒质可以单独使用,也可以在相溶的范围内多种混合使用。

[0063] 从工序、环境影响的观点出发,优选媒质的80重量%以上为水,更优选仅为水。

[0064] 作为将B液涂布于A层的涂布方法,只要是能够均匀地湿法涂布的方法,没有特别的限制,可以采用现有已知的方法。作为涂布方法,可以列举例如毛细管涂布法、旋涂法、狭缝模涂法、喷涂法、辊涂法、丝网印刷法、柔性版印刷法、棒涂法、凹版涂布法、模涂法等。B层的厚度可以通过调节B液的涂布量、B液中的聚合物的浓度、B液包含微粒时的微粒相对于聚合物的比来控制。通常,向A层涂布B液和从涂布于A层的B液除去媒质是边传送A层边连续进行。通过按照这样,即使A层为长尺寸也能够连续地将A层和B层进行层叠。传送A层的传送方向为机械方向。

[0065] 作为得到B液的方法,只要是能够得到均质的B液的方法,就没有特别的限定。B液除聚烯烃以外的聚合物之外包含其它成分,特别是包含微粒时,优选机械搅拌法、超声波分散法、高压分散法、介质分散法等方法,在容易更均匀地分散方面,更优选高压分散法。此时的混合顺序只要没有产生沉淀物等特殊问题,是任意的:可以将聚合物和微粒等其它成分一起添加到媒质中进行混合,也可以按任意的顺序添加到媒质中进行混合,还可以分别溶解或分散于媒质后进行混合等。

[0066] B液的媒质包含水时,在将B液涂布于A层上之前,优选预先对A层进行亲水化处理。通过将A层进行亲水化处理而进一步提高涂布性,能够得到更均质的B层。该亲水化处理特别是在媒质中的水的浓度高时有效。

[0067] 对于A层的亲水化处理,可以列举基于酸、碱等的试剂处理、电晕处理、等离子体处理等。

[0068] 以较短时间能够将A层亲水化,并且基于电晕放电的聚烯烃的改质仅限于A层的表面附近,从不改变A层内部的性质而能够确保高涂布性的观点出发,优选电晕处理。

[0069] 对于从涂布于A层上的B液除去媒质而言,由于简便而优选干燥。作为干燥方法,可以列举例如自然干燥、鼓风干燥、加热干燥、减压干燥等,优选加热干燥。干燥温度取决于使用的媒质,优选为 $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ ,更优选为 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。只要是 $30^{\circ}\text{C}$ 以上能够得到充分的干燥速度,只要是 $80^{\circ}\text{C}$ 以下,能够得到外观良好的层叠多孔膜。

[0070] 对于干燥而言,从抑制得到的层叠多孔膜的MD屈曲的观点出发,优选:在规定的干燥温度,边施加在与该干燥温度相同的温度环境下对未涂布B液的A层施加张力时的A层的伸长率为1%以下的膜张力,边进行。对于该MD屈曲抑制效果而言,与在A层的两面层叠有B层的情况相比,仅在A层的一面层叠有B层的情况能够更显著地得到。

[0071] 在规定的温度环境下,未涂布B液的A层的伸长率为1%以下的膜张力可以利用加热拉伸试验来测定。

[0072] 对于膜张力而言,从抑制对A层产生起皱的观点出发,每1mm膜宽大于0N,优选为0.02N以上,更优选为0.05N以上。

[0073] 对于膜张力而言,在干燥中施加一定时间即可,优选在干燥中一直施加。另外,开始施加膜张力可以从干燥途中开始,但优选从B液涂布后干燥前开始,更优选从B液涂布前开始。另外,B液的涂布可以在与干燥温度相同的温度环境下进行,也可以在保持原状的相同的温度进行干燥。

[0074] 对于层叠多孔膜而言,在温度23℃湿度50%环境下静置1小时后的TD边的浮抬量(下面有时记为MD屈曲量。)为15mm以下。优选MD屈曲量为10mm以下,更优选为5mm以下。层叠多孔膜的MD屈曲量为15mm以下,因此在作为非水电解液二次电池用间隔件使用时容易与电极层叠,操作性良好。另外,即使在电池组装时间隔件断裂而中断作业,间隔件的端部的位置几乎无变化,因此能够迅速恢复作业。为了得到MD屈曲量为上述范围内的层叠多孔膜,可以列举例如按照前述,在B层形成时边施加规定的膜张力边干燥的方法,此外,作为聚烯烃多孔膜,使用上述规定的膜或使B层的厚度为上述范围内是有效的。若MD屈曲量大,则层叠多孔膜通过TD边浮抬而MD边明显弯曲,因此难以与电极层叠而操作性降低。

[0075] MD屈曲量是如下的值,即,将裁切为MD边长度为300mm、TD边长度为200mm的矩形的层叠多孔膜在温度23℃湿度50%环境下静置于平坦面上1小时后,测定TD边距该平坦面的浮抬最大之处的从该平坦面到TD边的距离并求得值。

[0076] 层叠多孔膜整体(A层+B层)的厚度通常为5~50 $\mu\text{m}$ ,优选为8~40 $\mu\text{m}$ ,特别优选为9~30 $\mu\text{m}$ 。若层叠多孔膜整体的厚度为5 $\mu\text{m}$ 以下,则将层叠多孔膜作为间隔件使用而制造非水电解液二次电池时,容易产生内部短路导致的初期不良,另外,若为50 $\mu\text{m}$ 以上,则有该电池的容量变小的倾向。

[0077] 对于层叠多孔膜,在不损害本发明的目的的范围内也可以含有A层和B层以外的例如耐热膜、粘接膜、保护膜等多孔膜。

[0078] 层叠多孔膜可以作为电池、特别是锂二次电池等非水电解液二次电池的间隔件适当使用。

[0079] 若使用非水电解液二次电池用间隔件制造非水电解液二次电池,则成为具有高负荷特性、间隔件发挥优异的闭合功能的优异的非水电解液二次电池。

[0080] 下面,通过实施例进一步详细说明本发明,但本发明并非限定于这些实施例。

[0081] 实施例

[0082] 在实施例和比较例中,A层和层叠多孔膜的物性等用以下的方法测定。

[0083] (1) A层的伸长率行为:

[0084] 使用拉伸试验机(A&D社制造,TENSILON万能试验机RTG-1310),依据JISK7127在各测定温度下,以应变速率为250%/分钟进行拉伸试验。由得到的在30℃或55℃的应变-应力曲线,求得A层的伸长率为1%以下的膜张力和在65℃、将0.05N/mm的张力施加于A层时的伸长率。

[0085] (2) 厚度测定(单位: $\mu\text{m}$ ):

[0086] 层叠多孔膜的厚度用三丰株式会社制造的高精度数字化测长机测定。



[0087] (3) 每单位面积的质量(单位:  $\text{g}/\text{m}^2$ ):

[0088] 将层叠多孔膜切成边长为10cm的正方形,测定重量W(g)。

[0089] 利用每单位面积的质量( $\text{g}/\text{m}^2$ ) =  $W / (0.1 \times 0.1)$  算出。B层的每单位面积的质量利用从层叠多孔膜的每单位面积的质量减去A层的每单位面积的质量而算出。

[0090] (4) MD屈曲量(单位:mm):

[0091] 将层叠多孔膜裁切为MD边长度为300mm、TD边长度为200mm的矩形而得到样品,将得到的样品在温度23℃湿度50%环境下在平坦面上静置1小时后,用尺子测定TD边距该平坦面的浮抬最大之处的从该平坦面到TD边的距离,将求得的价值作为MD屈曲量。另外,样品的MD边卷为筒状的情况下无法测定。

[0092] <聚烯烃多孔膜A1(A层)>

[0093] 超高分子量聚乙烯粉末(GUR4032, Ticona株式会社制造)为70重量份,重均分子量1000的聚乙烯蜡(FNP-0115, 日本精蜡株式会社制造)为30重量份,相对于超高分子量聚乙烯和聚乙烯蜡的总计100重量份,添加抗氧化剂(Irg1010, 汽巴精化株式会社制造)0.4重量份、抗氧化剂(P168, 汽巴精化株式会社制造)0.1重量份、硬脂酸钠1.3重量份,进一步以成为相对于总体积的37体积%的方式添加平均粒径0.1 $\mu\text{m}$ 的碳酸钙(丸尾钙株式会社制造),将这些保持粉末,用亨舍尔混合机混合后,用双轴混炼机熔融混炼而成为聚烯烃树脂组合物。将聚烯烃树脂组合物用表面温度为150℃的一对辊压制而制作片材。通过将该片材浸渍于盐酸水溶液(盐酸4mol/L, 非离子系表面活性剂0.5重量%)而除去碳酸钙,继而在105℃延伸至6倍而得到聚烯烃多孔膜A1。

[0094] 对于得到的聚烯烃多孔膜A1(膜厚:18 $\mu\text{m}$ ,每单位面积的质量:7 $\text{g}/\text{m}^2$ )的伸长率成为1%以下的膜张力而言,对于每1mm膜宽,在55℃为0.17N/mm以下。另外,在65℃施加0.05N/mm的张力时的膜的伸长率为0.3%。

[0095] <聚烯烃多孔膜A2(A层)>

[0096] 作为聚烯烃多孔膜A2,使用市售的聚乙烯多孔膜(膜厚:12 $\mu\text{m}$ ,每单位面积的质量:7.0 $\text{g}/\text{m}^2$ )。

[0097] 对于聚烯烃多孔膜A2的伸长率成为1%以下的膜张力而言,对于每1mm膜宽,在30℃下为0.10N/mm以下,在55℃为0.07N/mm以下。另外,在65℃施加0.05N/mm的张力时的膜的伸长率为1.2%。

[0098] 实施例1

[0099] (1) B1液的制备

[0100] 用以下步骤制作B1液。

[0101] 向纯水:异丙醇的重量比为95:5的媒质中以固体成分浓度为28重量%的方式,按3:100的重量比添加羧甲基纤维素(CMC, 大赛璐精细化工株式会社:1110)和氧化铝(住友化学制造:AKP3000)并混合,在高压分散条件下进行3次处理,由此制备B1液。

[0102] (2) 层叠多孔膜的制造

[0103] 使用凹版涂覆机,在聚烯烃多孔膜A1的一面直接涂布B1液,边施加每1mm膜宽0.04N/mm的膜张力边在55℃干燥,由此得到整体的厚度为22 $\mu\text{m}$ 的层叠多孔膜。将得到的层叠多孔膜的物性示于表1中。

[0104] 实施例2

[0105] 在实施例1的(2)层叠多孔膜的制造中,除A层为聚烯烃多孔膜A2以外,以相同的操作得到整体的厚度为15 $\mu$ m的层叠多孔膜。将得到的层叠多孔膜的物性示于表1中。

[0106] 实施例3

[0107] 在实施例2中,除干燥温度为30℃以外,以相同的操作得到整体的厚度为15 $\mu$ m的层叠多孔膜。将得到的层叠多孔膜的物性示于表1中。

[0108] 实施例4

[0109] (1) B2液的制备

[0110] 用以下步骤制作B2液。

[0111] 向纯水:异丙醇的重量比为90:10的媒质中以固体成分浓度为20重量%的方式,按3:100的重量比添加聚乙烯醇(和光纯药工业株式会社制造:聚乙烯醇3500,部分皂化型)和氧化铝(住友化学制造:AKP3000)并混合,在高压分散条件下进行处理,由此制备B2液。

[0112] (2) 层叠多孔膜的制造

[0113] 使用凹版涂覆机,在聚烯烃多孔膜A2的一面直接涂布B2液,边施加每1mm膜宽0.07N/mm的膜张力边在60℃干燥,由此得到整体的厚度为16 $\mu$ m的层叠多孔膜。将得到的层叠多孔膜的物性示于表1中。

[0114] 实施例5

[0115] (1) B3液的制备

[0116] 用以下步骤制作B3液。

[0117] 向N-甲基吡咯烷酮媒质中以固体成分浓度为4.4重量%的方式,按1:1:1的重量比添加芳族聚酰胺树脂、氧化铝1(Evonik工业社制造:氧化铝C)和氧化铝2(住友化学制造:AA03)并混合,在高压分散条件下处理,由此制备B3液。

[0118] (2) 层叠多孔膜的制造

[0119] 与实施例1的方法同样操作,得到层叠多孔膜。得到的层叠多孔膜的MD屈曲量为15mm以下。

[0120] 实施例6

[0121] (1) B4液的制备

[0122] 用以下步骤制作B4液。

[0123] 向纯水:异丙醇的重量比为95:5的媒质中以固体成分浓度为28重量%的方式,按3:1:100的重量比添加苯乙烯-丁二烯橡胶、羧甲基纤维素(大赛璐精细化工株式会社:1110)和氧化铝(住友化学制造:AKP3000)并混合,在高压分散条件下进行处理,由此制备B4液。

[0124] (2) 层叠多孔膜的制造

[0125] 与实施例1的方法同样操作,得到层叠多孔膜。得到的层叠多孔膜的MD屈曲量为15mm以下。

[0126] 实施例7

[0127] (1) B5液的制备

[0128] 用以下步骤制作实施例7的B5液。

[0129] 向纯水:异丙醇的重量比为95:5的媒质中以固体成分浓度为28重量%的方式,按3:1:100的重量比添加乙烯-乙酸乙烯酯-沃萨替酸乙烯酯聚合物(住化Chemtex制造:Sumikaflex(注册商标)950HQ)、羧甲基纤维素(大赛璐精细化工株式会社:1110)和氧化铝

(住友化学制造:AKP3000)并混合,在高压分散条件下进行处理,由此制备B5液。

[0130] (2) 层叠多孔膜的制造

[0131] 与实施例1的方法同样操作,得到层叠多孔膜。得到的层叠多孔膜的MD屈曲量为15mm以下。

[0132] 实施例8

[0133] (1) B6液的制备

[0134] 用以下步骤制作实施例8的B6液。

[0135] 向纯水:异丙醇的重量比为95:5的媒质中以固体成分浓度为28重量%的方式,按5:2:100的重量比添加苯乙烯-丙烯酸共聚物(昭和电工制造:Polysol(注册商标)AP-1900)、羧甲基纤维素(大赛璐精细化工株式会社:1110)和氧化铝(住友化学制造:AKP3000)并混合,在高压分散条件下进行处理,由此制备B6液。

[0136] (2) 层叠多孔膜的制造

[0137] 与实施例1的方法同样操作,制作层叠多孔膜。得到的层叠多孔膜的MD屈曲量为15mm以下。

[0138] 比较例1

[0139] 在实施例2中,除每1mm膜宽的膜张力为0.13N/mm以外,以相同的操作得到整体的厚度为15 $\mu$ m的层叠多孔膜。将得到的层叠多孔膜的物性示于表1中。需要说明的是,得到的层叠多孔膜的MD边卷成筒状,对于MD屈曲量无法测定。

[0140] 【表1】

	干燥温度 [°C]	膜张力 [N/m]	厚度 [ $\mu$ m]	每单位面积的质量 [g/m <sup>2</sup> ]	MD 屈曲量 [mm]
[0141] 实施例 1	55	0.04	22	6.8	7
实施例 2	55	0.04	15	3.8	11
实施例 3	30	0.04	15	3.8	8
实施例 4	55	0.07	16	4.1	15
比较例 1	55	0.13	15	3.8	无法测定

[0142] 实施例1~4中得到的各层叠多孔膜在作为非水电解液二次电池用间隔件使用时容易与电极层叠,操作性良好。另外,实施例5~8中得到的各层叠多孔膜在作为非水电解液二次电池用间隔件使用时容易与电极层叠,操作性良好。比较例1中得到的层叠多孔膜卷成筒状,在作为非水电解液二次电池用间隔件使用时难以与电极层叠,操作性差。

[0143] 产业上的可利用性

[0144] 为了作为非水电解液二次电池用间隔件使用,本发明的层叠多孔膜与电极层叠时的操作性良好。

[0145] 符号说明

[0146] 1 层叠多孔膜

[0147] 2 MD边

[0148] 3 TD边

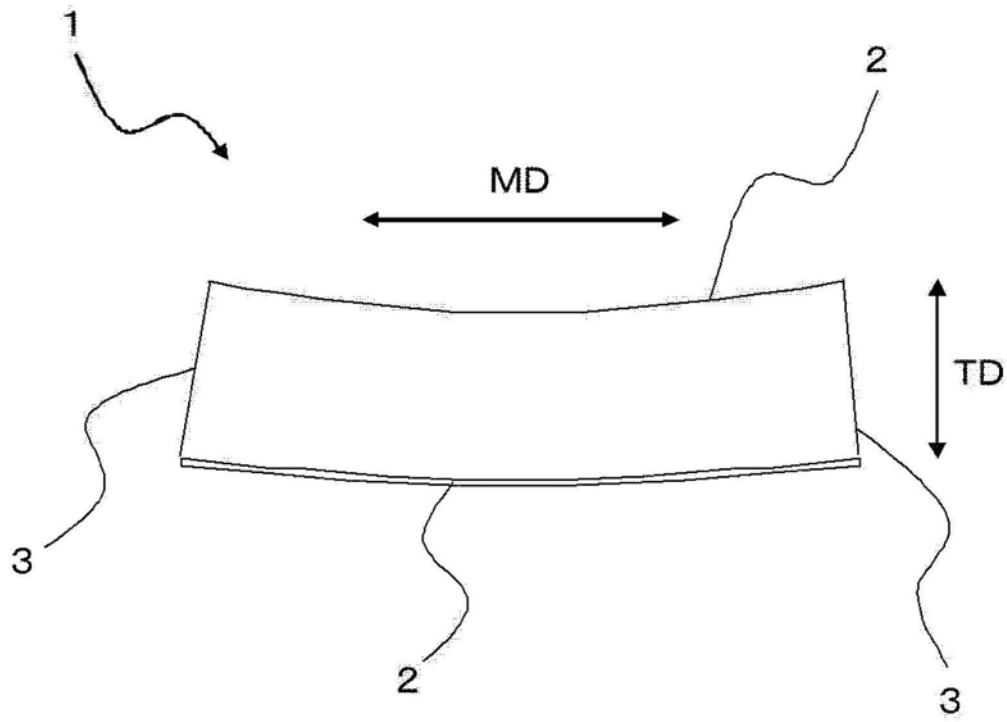


图1