



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102209632 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 200980144207. 3

H01M 2/16(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 11. 09

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

287852/08 2008. 11. 10 JP

287853/08 2008. 11. 10 JP

EP 1787805 A1, 2007. 05. 23,

EP 1787805 A1, 2007. 05. 23,

EP 0794583 A1, 1997. 09. 10,

JP 特开 2001-138455 A, 2001. 05. 22,

EP 1787805 A1, 2007. 05. 23,

EP 1787805 A1, 2007. 05. 23,

EP 0794583 A1, 1997. 09. 10,

JP 特开 2001-138455 A, 2001. 05. 22,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 05. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2009/069042 2009. 11. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/053172 JA 2010. 05. 14

审查员 马晨

(73) 专利权人 三菱树脂株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 寺川彻 山本美保 山田刚干

宇佐见康

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元

(51) Int. Cl.

B32B 27/32(2006. 01)

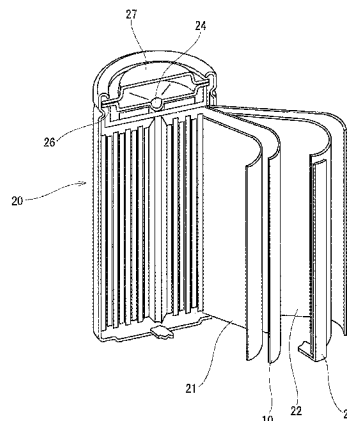
权利要求书4页 说明书32页 附图2页

(54) 发明名称

叠层多孔膜、锂电池用隔板及电池

(57) 摘要

本发明提供切断特性和击穿特性优异,且撕裂强度、尺寸稳定性好的叠层多孔膜。本发明的叠层多孔膜具有以聚丙烯类树脂为主成分的A层、以及含有聚乙烯类树脂的B层,且该叠层多孔膜具有β活性,上述叠层多孔膜在传送方向(MD)的撕裂强度(H_{MD})与在垂直于上述叠层多孔膜传送方向的方向(TD)的撕裂强度(H_{TD})之比(H_{MD}/H_{TD})为0.08~2.0。



1. 一种叠层多孔膜,其具有以聚丙烯类树脂为主成分的A层、和含有聚乙烯类树脂的B层,其中,A层树脂组合物中包含 β 晶型成核剂,且A层中聚丙烯类树脂在树脂组合物中占50质量%以上,且该叠层多孔膜具有 β 活性,

上述叠层多孔膜在传送方向MD的撕裂强度 H_{MD} 与在垂直于上述叠层多孔膜传送方向的方向TD的撕裂强度 H_{TD} 之比 H_{MD}/H_{TD} 为0.08~2.0,并且在135℃加热5秒钟后的透气度为10000秒/100ml以上,

所述撕裂强度按照JIS K7128-1标准进行测定,将试验片的切口方向为MD时的撕裂强度设为 H_{MD} 、切口方向为TD时的撕裂强度设为 H_{TD} ;

所述在135℃加热5秒钟后的透气度如下测定:将叠层多孔膜切成长60mm×宽60mm见方,将该膜夹在2片中央部开有 ϕ 40mm的圆形孔的铝板之间,所述铝板的材质:JIS A5052、尺寸:长60mm、宽60mm、厚1mm,并如图2(B)所示地用夹钳固定其周围,然后,在被2片铝板固定的状态下,将上述膜浸渍于甘油充满至距底面100mm的135℃油浴的中央部,进行了5秒钟加热,加热结束后,立即将该膜浸渍于另外准备的充满了25℃甘油的冷却槽中,并进行5分钟冷却,然后,利用2-丙醇、丙酮进行清洗,并在25℃的空气气氛中进行了15分钟干燥,然后,在25℃的空气气氛下,使用旭精工株式会社制造的数字型王研式透气度专用机、按照JIS P8117标准测定。

2. 根据权利要求1所述的叠层多孔膜,其中,上述在传送方向MD的撕裂强度 H_{MD} 为4.5N/cm以上。

3. 根据权利要求1所述的叠层多孔膜,其中,上述叠层多孔膜在传送方向MD的拉伸强度 T_{MD} 与在垂直于上述叠层多孔膜传送方向的方向TD的拉伸强度 T_{TD} 之比 T_{MD}/T_{TD} 为0.5~10,

所述拉伸强度的测定如下进行:使用拉伸压缩试验机,作为试验片,使用的是将叠层多孔膜沿测定方向切成长80mm、宽15mm的长方形的试验片,将试验片长度方向的两端部以夹具间距离40mm将其夹住,并在十字头速度200mm/分的条件下进行拉伸,将断裂点处的应力记录为拉伸强度,进行5次上述测定,计算出其平均值,其中,将试验片的测定方向为MD时的拉伸强度设为 T_{MD} 、测定方向为TD时的拉伸强度设为 T_{TD} 。

4. 根据权利要求2所述的叠层多孔膜,其中,上述叠层多孔膜在传送方向MD的拉伸强度 T_{MD} 与在垂直于上述叠层多孔膜传送方向的方向TD的拉伸强度 T_{TD} 之比 T_{MD}/T_{TD} 为0.5~10,

所述拉伸强度的测定如下进行:使用拉伸压缩试验机,作为试验片,使用的是将叠层多孔膜沿测定方向切成长80mm、宽15mm的长方形的试验片,将试验片长度方向的两端部以夹具间距离40mm将其夹住,并在十字头速度200mm/分的条件下进行拉伸,将断裂点处的应力记录为拉伸强度,进行5次上述测定,计算出其平均值,其中,将试验片的测定方向为MD时的拉伸强度设为 T_{MD} 、测定方向为TD时的拉伸强度设为 T_{TD} 。

5. 根据权利要求3所述的叠层多孔膜,其中,上述在垂直于上述叠层多孔膜传送方向的方向TD的拉伸强度 T_{TD} 为30MPa以上。

6. 根据权利要求4所述的叠层多孔膜,其中,上述在垂直于上述叠层多孔膜传送方向的方向TD的拉伸强度 T_{TD} 为30MPa以上。

7. 根据权利要求1所述的叠层多孔膜,其中,上述叠层多孔膜在传送方向MD拉伸3%

时的拉伸弹性模量为 500MPa 以上,

所述叠层多孔膜在传送方向 MD 拉伸 3% 时的拉伸弹性模量如下测定:使用拉伸压缩试验机,作为试验片,使用的是将叠层多孔膜切成在 MD 上长 200mm、在 TD 上宽 5mm 的试验片,在试验片的夹具间距离为 150mm、十字头速度为 5mm/min 的条件下进行拉伸,由夹具间拉伸 3% 时施加在测力传感器上的负荷、通过下式求出拉伸 3% 时的拉伸弹性模量,样品的厚度由测定 3 处后得到的平均值求得,

拉伸弹性模量 (MPa) = { 负荷 (kg) × 9.8(m/s²) / 拉伸距离 (mm) } / 截面积 (mm²) × 夹具间距离 (mm)

将测定 5 点后得到的拉伸弹性模量的平均值作为拉伸弹性模量。

8. 根据权利要求 2 所述的叠层多孔膜,其中,上述叠层多孔膜在传送方向 MD 拉伸 3% 时的拉伸弹性模量为 500MPa 以上,

所述叠层多孔膜在传送方向 MD 拉伸 3% 时的拉伸弹性模量如下测定:使用拉伸压缩试验机,作为试验片,使用的是将叠层多孔膜切成在 MD 上长 200mm、在 TD 上宽 5mm 的试验片,在试验片的夹具间距离为 150mm、十字头速度为 5mm/min 的条件下进行拉伸,由夹具间拉伸 3% 时施加在测力传感器上的负荷、通过下式求出拉伸 3% 时的拉伸弹性模量,样品的厚度由测定 3 处后得到的平均值求得,

拉伸弹性模量 (MPa) = { 负荷 (kg) × 9.8(m/s²) / 拉伸距离 (mm) } / 截面积 (mm²) × 夹具间距离 (mm)

将测定 5 点后得到的拉伸弹性模量的平均值作为拉伸弹性模量。

9. 根据权利要求 3 所述的叠层多孔膜,其中,上述叠层多孔膜在传送方向 MD 拉伸 3% 时的拉伸弹性模量为 500MPa 以上,

所述叠层多孔膜在传送方向 MD 拉伸 3% 时的拉伸弹性模量如下测定:使用拉伸压缩试验机,作为试验片,使用的是将叠层多孔膜切成在 MD 上长 200mm、在 TD 上宽 5mm 的试验片,在试验片的夹具间距离为 150mm、十字头速度为 5mm/min 的条件下进行拉伸,由夹具间拉伸 3% 时施加在测力传感器上的负荷、通过下式求出拉伸 3% 时的拉伸弹性模量,样品的厚度由测定 3 处后得到的平均值求得,

拉伸弹性模量 (MPa) = { 负荷 (kg) × 9.8(m/s²) / 拉伸距离 (mm) } / 截面积 (mm²) × 夹具间距离 (mm)

将测定 5 点后得到的拉伸弹性模量的平均值作为拉伸弹性模量。

10. 根据权利要求 4 所述的叠层多孔膜,其中,上述叠层多孔膜在传送方向 MD 拉伸 3% 时的拉伸弹性模量为 500MPa 以上,

所述叠层多孔膜在传送方向 MD 拉伸 3% 时的拉伸弹性模量如下测定:使用拉伸压缩试验机,作为试验片,使用的是将叠层多孔膜切成在 MD 上长 200mm、在 TD 上宽 5mm 的试验片,在试验片的夹具间距离为 150mm、十字头速度为 5mm/min 的条件下进行拉伸,由夹具间拉伸 3% 时施加在测力传感器上的负荷、通过下式求出拉伸 3% 时的拉伸弹性模量,样品的厚度由测定 3 处后得到的平均值求得,

拉伸弹性模量 (MPa) = { 负荷 (kg) × 9.8(m/s²) / 拉伸距离 (mm) } / 截面积 (mm²) × 夹具间距离 (mm)

将测定 5 点后得到的拉伸弹性模量的平均值作为拉伸弹性模量。

11. 根据权利要求 5 所述的叠层多孔膜,其中,上述叠层多孔膜在传送方向 MD 拉伸 3% 时的拉伸弹性模量为 500MPa 以上,

所述叠层多孔膜在传送方向 MD 拉伸 3% 时的拉伸弹性模量如下测定:使用拉伸压缩试验机,作为试验片,使用的是将叠层多孔膜切成在 MD 上长 200mm、在 TD 上宽 5mm 的试验片,在试验片的夹具间距离为 150mm、十字头速度为 5mm/min 的条件下进行拉伸,由夹具间拉伸 3% 时施加在测力传感器上的负荷、通过下式求出拉伸 3% 时的拉伸弹性模量,样品的厚度由测定 3 处后得到的平均值求得,

拉伸弹性模量 (MPa) = { 负荷 (kg) × 9.8(m/s²) / 拉伸距离 (mm) } / 截面积 (mm²) × 夹具间距离 (mm)

将测定 5 点后得到的拉伸弹性模量的平均值作为拉伸弹性模量。

12. 根据权利要求 6 所述的叠层多孔膜,其中,上述叠层多孔膜在传送方向 MD 拉伸 3% 时的拉伸弹性模量为 500MPa 以上,

所述叠层多孔膜在传送方向 MD 拉伸 3% 时的拉伸弹性模量如下测定:使用拉伸压缩试验机,作为试验片,使用的是将叠层多孔膜切成在 MD 上长 200mm、在 TD 上宽 5mm 的试验片,在试验片的夹具间距离为 150mm、十字头速度为 5mm/min 的条件下进行拉伸,由夹具间拉伸 3% 时施加在测力传感器上的负荷、通过下式求出拉伸 3% 时的拉伸弹性模量,样品的厚度由测定 3 处后得到的平均值求得,

拉伸弹性模量 (MPa) = { 负荷 (kg) × 9.8(m/s²) / 拉伸距离 (mm) } / 截面积 (mm²) × 夹具间距离 (mm)

将测定 5 点后得到的拉伸弹性模量的平均值作为拉伸弹性模量。

13. 根据权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的叠层多孔膜,其中,上述 B 层中含有从改性聚烯烃树脂、脂环族饱和烃树脂或其改性体、或蜡中选择的至少 1 种。

14. 根据权利要求 13 所述的叠层多孔膜,其中,上述 B 层中含有乙烯类共聚物。

15. 根据权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的叠层多孔膜,其孔隙率为 15 ~ 80%,

所述孔隙率如下测定:测定叠层多孔膜的实际质量 W1,并根据树脂组合物的密度及厚度计算孔隙率为 0% 时的质量 W0,根据这些值基于下式计算出孔隙率,

孔隙率 (%) = {(W0 - W1) / W0} × 100。

16. 根据权利要求 13 所述的叠层多孔膜,其孔隙率为 15 ~ 80%,

所述孔隙率如下测定:测定叠层多孔膜的实际质量 W1,并根据树脂组合物的密度及厚度计算孔隙率为 0% 时的质量 W0,根据这些值基于下式计算出孔隙率,

孔隙率 (%) = {(W0 - W1) / W0} × 100。

17. 根据权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的叠层多孔膜,其在 25°C 下的透气度为 10 ~ 1000 秒 / 100ml,

所述在 25°C 下的透气度是在 25°C 的空气气氛下,使用旭精工株式会社制造的数字型王研式透气度专用机、按照 JIS P8117 标准测定。

18. 根据权利要求 13 所述的叠层多孔膜,其在 25°C 下的透气度为 10 ~ 1000 秒 / 100ml,

所述在 25°C 下的透气度是在 25°C 的空气气氛下,使用旭精工株式会社制造的数字型王研式透气度专用机、按照 JIS P8117 标准测定。

19. 根据权利要求 15 所述的叠层多孔膜,其在 25°C 下的透气度为 10 ~ 1000 秒 / 100ml,

所述在 25℃ 下的透气度是在 25℃ 的空气气氛下,使用旭精工株式会社制造的数字型王研式透气度专用机、按照 JIS P8117 标准测定。

20. 根据权利要求 16 所述的叠层多孔膜,其在 25℃ 下的透气度为 10 ~ 1000 秒/100ml,所述在 25℃ 下的透气度是在 25℃ 的空气气氛下,使用旭精工株式会社制造的数字型王研式透气度专用机、按照 JIS P8117 标准测定。

21. 一种锂离子电池用隔板,其由权利要求 1 ~ 20 中任一项所述的叠层多孔膜制成。

22. 一种电池,其中组装有权利要求 21 所述的锂离子电池用隔板。

叠层多孔膜、锂电池用隔板及电池

技术领域

[0001] 本发明涉及叠层多孔膜,其可用于使用该叠层多孔膜的电池用隔板、包装用品、卫生用品、畜产品、农业用品、建筑用品、医疗用品、分离膜、光扩散板、反射片,特别优选作为各种电子设备等的电源使用的锂离子二次电池等非水电解质电池用隔板使用。

背景技术

[0002] 具有多个微细连通孔的高分子多孔体用于下述各种领域中:在超纯水的制造、药液的纯化、水处理等中使用的分离膜;在衣物、卫生材料等中使用的防水透湿膜;或者在电池等中使用的电池隔板等。

[0003] 特别是,二次电池作为 OA、FA、家用电器或通信设备等便携设备用电源被广为使用。尤其是在装备在设备中的情况下,由于容积效率高、有利于设备的小型化及轻质化,使用锂离子二次电池的便携设备越来越多。

[0004] 另一方面,大型二次电池在以负荷均衡(load leveling)、UPS、电动车为代表的与能量/环境问题相关的众多领域被研究开发,基于大容量、高输出功率、高电压及长期保存性优异的优点,作为非水电解液二次电池的一种的锂离子二次电池的用途非常广泛。

[0005] 锂离子二次电池所设计的使用电压的上限通常为 4.1 至 4.2V。由于在这样的高电压下水溶液发生电解,无法作为电解液使用。因此,可使用采用有机溶剂制成能耐受高电压的电解液的所谓非水电解液。

[0006] 作为非水电解液用溶剂,可使用能够使更多锂离子存在的高介电常数有机溶剂,作为该高介电常数有机溶剂,主要使用聚碳酸亚丙酯、聚碳酸亚乙酯等有机碳酸酯。作为溶剂中的锂离子源的支持电解质,将六氟化磷酸锂等反应性高的电解质溶解在溶剂中使用。

[0007] 在锂离子二次电池中,为了防止发生内部短路,隔板介于正极和负极之间。由于其作用,当然要求该隔板具有绝缘性。另外,为了赋予作为锂离子通路的透气性和电解液的扩散、保持功能,有必要为微孔结构。为了满足这些要求,使用叠层多孔膜作为隔板。

[0008] 最近,随着电池的高容量化,电池的安全性变得越来越重要。

[0009] 作为有助于电池用隔板安全的特性,有切断(shutdown)特性(下面,称为“SD 特性”)。该 SD 特性是指下述功能:在达到 100 ~ 140°C 左右的高温状态时,微孔闭塞,结果使电池内部的离子传导截断,从而可防止随后发生的电池内部温度上升。在用作电池用隔板的情况下,必须具有该 SD 特性。

[0010] 作为有助于安全的另一特性,有击穿(breakdown)特性(下面,称为“BD 特性”)。该 BD 特性是指下述功能:在即使表现出 SD 特性仍无法停止放热而成为更高温(160°C 以上)状态的情况下,膜不会发生破坏,能继续将正极和负极隔开。如果具有 BD 特性,则即使达到高温,仍能保持绝缘,可以防止电极间发生大范围短路,从而可防止因电池的异常放热而导致的着火等事故。因此,在作为电池用隔板使用的情况下,优选还具有 BD 特性,优选击穿温度(下面,称为“BD 温度”)为更高的温度。

[0011] 其中,“BD 温度”是指将本发明的叠层多孔膜嵌入框中并用烘箱加热时,发生膜破

坏的温度中最低的温度。

[0012] 为了具有优异的 BD 特性,温度上升时的尺寸稳定性是要求的重要特性之一。电池发生异常放热时,随着隔板的热收缩而导致的膜破坏等,会引起两极间发生短路,存在引起进一步放热的危险性,要求进一步改善耐热性。

[0013] 另一方面,为了具有优异的 SD 特性,希望在 100℃左右的高温下具有适度的收缩率。由于该特性与尺寸稳定性是背反特性,因此取得收缩率与 SD 特性的平衡是极为重要的。

[0014] 针对这样的要求,日本特开 2003-103624 号公报(专利文献 1)提出了以下方案:将超高分子量聚乙烯和溶剂进行混炼并制成片,经过拉伸处理后,对溶剂进行萃取,由此得到在 105℃下的尺寸稳定性良好的多孔膜。

[0015] 另外,日本专利第 3852492 号公报(专利文献 2)提出了下述电池用隔板的制造方法:将聚乙烯和聚丙烯的叠层膜在改变温度的条件下分两个阶段进行单向拉伸,由此使之多孔化。

[0016] 另一方面,还提出了多种将含有 β 晶型的聚丙烯片进行拉伸而得到多孔膜的方法。该多孔膜的制造方法的特征在于,通过利用 β 晶型来得到多孔结构,优选拉伸前的片中含有大量 β 晶型,因其拉伸后能得到多孔结构。另外,该方法为通常的双向拉伸方法,作为得到多孔膜的方法,其特征还在于生产性非常优异。

[0017] 例如,日本专利第 1953202 号公报(专利文献 3)提出了下述多孔膜的制造方法:将在聚丙烯中含有规定量填料和 β 晶型成核剂的树脂组合物制成片,在特定拉伸条件进行拉伸,由此得到多孔膜。另外,日本专利第 2509030 号公报(专利文献 4)中提出了对 β 晶型含有率高($K > 0.5$)的原始(オリジナル)聚丙烯膜进行双向拉伸而得到的超透过性聚丙烯的微多孔膜。此外,在日本专利第 3443934 号公报(专利文献 5)中提出了下述制造聚丙烯制多孔膜的方法:使聚丙烯中含有特定的酰胺类化合物,在特定条件下进行结晶化,得到含有 β 晶型的固化物,对该固化物进行拉伸,由此制造聚丙烯制多孔膜。

[0018] 现有技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献 1:日本特开 2003-103624 号公报

[0021] 专利文献 2:日本专利第 3852492 号公报

[0022] 专利文献 3:日本专利第 1953202 号公报

[0023] 专利文献 4:日本专利第 2509030 号公报

[0024] 专利文献 5:日本专利第 3443934 号公报

发明内容

[0025] 发明要解决的问题

[0026] 但是,利用上述专利文献 1 的制造方法制造的多孔膜在闭孔温度以上的热收缩率高,例如,如日本专利第 3307231 号所记载,在 150℃等高温下的收缩率高,不能说尺寸稳定性是充分的。

[0027] 另外,就该方法而言,由于是用洗涤用有机溶剂洗涤来除去整个多孔膜中含有的溶剂,因此需要大量的有机溶剂,从环境方面考虑是不优选的。

[0028] 另外,就上述专利文献 2 而言,该制造方法必须严格控制制造条件,并且很难说具有良好的生产性。例如,在制作多孔化之前的叠层膜时,边以高拉伸比(ドラフト比)控制超级结构边进行制膜,但以这样的高拉伸比进行稳定的制膜是非常困难的。而且,为了表现出多孔结构,有必要在低温区域和高温区域 2 个区域以小的拉伸速度进行多段拉伸,拉伸速度有很大限制,生产性变得非常差。

[0029] 另外,由于利用该制造方法制造的隔板是沿膜的传送方向进行单向拉伸而制造的,因此不仅与膜传送方向垂直方向的尺寸稳定性差,而且与膜传送方向垂直方向的耐撕裂性非常弱,存在易在传送方向产生裂纹的问题。

[0030] 另外,由于聚丙烯的结晶熔融温度高,因此上述专利文献 3~5 的聚丙烯多孔膜的 BD 特性优于聚乙烯多孔膜。但上述特性反而使 SD 特性完全发挥不出来,因此将这些多孔膜作为电池用隔板使用时,在确保电池安全性方面存在问题。

[0031] 本发明是鉴于上述问题而进行的,本发明的第一个课题在于提供一种叠层多孔膜,该叠层多孔膜在二次加工性方面可抑制撕裂,并且可获得力学特性的平衡。

[0032] 另外,本发明的第二个课题在于提供一种叠层多孔膜,该叠层多孔膜的热收缩率的平衡得到改善,能够确保尺寸稳定性,并且具有优异的切断特性。

[0033] 解决问题的方法

[0034] 为了解决上述第一个课题,作为第 1 发明,提供一种叠层多孔膜,该叠层多孔膜包含:以聚丙烯类树脂为主成分的 A 层、和以聚乙烯类树脂为主成分的 B 层,且该叠层多孔膜具有 β 活性,

[0035] 上述叠层多孔膜在传送方向(MD)的撕裂强度(H_{MD})与在垂直于 MD 方向的方向(TD)的撕裂强度(H_{TD})之比(H_{MD}/H_{TD})为 0.08~2.0。

[0036] 优选上述第 1 发明的叠层多孔膜具有下述物性:

[0037] a) 撕裂强度 H_{MD} 为 4.5N/cm 以上;

[0038] b) 叠层多孔膜在传送方向(MD)的拉伸强度(T_{MD})与在垂直于上述叠层多孔膜传送方向的方向(TD)的拉伸强度(T_{TD})之比(T_{MD}/T_{TD})为 0.5~10;

[0039] c) 上述拉伸强度 T_{TD} 为 30MPa 以上;

[0040] d) 上述叠层多孔膜在传送方向(MD)拉伸 3%时的拉伸弹性模量为 500MPa 以上。

[0041] 上述第 1 发明的叠层多孔膜具有作为 SD 特性及 BD 特性优异的锂电池用隔板的有效物性,尤其是在二次加工性方面,可以抑制撕裂,是力学特性得到平衡的叠层多孔膜。

[0042] 为了解决上述第二个课题,作为第 2 发明,提供一种叠层多孔膜,该叠层多孔膜具有:以聚丙烯类树脂为主成分的 A 层、和含有聚乙烯类树脂的 B 层,且该叠层多孔膜具有 β 活性,

[0043] 在 105℃加热 1 小时后,在垂直于该叠层多孔膜传送方向的方向(TD)上的收缩率 S_{TD2} 为 10%以下,

[0044] 在 105℃加热 1 小时后,在叠层多孔膜的传送方向(MD)以及在垂直于 MD 方向的方向(TD)上的收缩率之比 S_{MD2}/S_{TD2} 为 0.1~3.0。

[0045] 优选上述第 2 发明的叠层多孔膜具有下述物性:

[0046] e) 在 40℃加热 1 小时后,在垂直于上述叠层多孔膜传送方向的方向(TD)上的收缩率 S_{TD1} 低于 1%;

[0047] f) 在 150℃加热 1 小时后,在垂直于上述叠层多孔膜传送方向的方向 (TD) 上的收缩率 S_{TD3} 为 25% 以下;

[0048] g) 在 40℃加热 1 小时后,在上述叠层多孔膜的传送方向 (MD) 上的收缩率 S_{MD1} 低于 1%,并且在 105℃加热 1 小时后,在上述叠层多孔膜的传送方向 (MD) 上的收缩率 S_{MD2} 为 10% 以下;

[0049] h) 在 150℃加热 1 小时后,在上述叠层多孔膜的传送方向 (MD) 上的收缩率 S_{MD3} 为 18% 以下;

[0050] i) 通过广角 X 射线衍射测定求出的在上述叠层多孔膜的传送方向 (MD)、以及在垂直于 MD 的方向 (TD) 上的分子取向之比 O_{MD}/O_{TD} 为 5 以上。

[0051] 与第 1 发明相同,上述第 2 发明的叠层多孔膜具有作为 SD 特性及 BD 特性优异的锂电池用隔板的有效的物性,尤其是热收缩率的平衡得到改善,确保了尺寸稳定性、并具有优异的切断特性。

[0052] 上述第 1 发明以及第 2 发明的叠层多孔膜均至少 1 层具有 β 活性,因此可设置细微的多孔层,从而可以发挥优异的透气特性。

[0053] 就上述叠层多孔膜而言,优选通过在上述 A 层的树脂组合物中混合 β 晶型成核剂,制成上述具有 β 活性的叠层多孔膜。另外,优选在上述聚丙烯类树脂中混合 β 晶型成核剂,使上述 A 层获得上述 β 活性,优选该 β 晶型成核剂的混合量相对于上述聚丙烯类树脂 100 质量份为 0.0001 ~ 5.0 质量份。

[0054] 对于上述叠层多孔膜而言,“ β 活性”的有无通过下述方法判断:用后述的差示扫描量热仪检测到来自于 β 晶型的结晶熔融峰温时、或者用后述的广角 X 射线衍射测定装置进行测定检测到来自于 β 晶型的衍射峰时,判断具有 β 活性。

[0055] 无论本发明的叠层多孔膜是仅由上述 A 层及上述 B 层构成,还是进一步叠层有其它多孔层,上述 β 活性均在叠层多孔膜的状态下测定。

[0056] 另外,在第 1 发明及第 2 发明的叠层多孔膜中,上述 B 层是含有聚乙烯类树脂、并且具有比上述 A 层低的切断温度(下面,称为“SD 温度”)的层。

[0057] 在本发明中,“SD 温度”是指微孔发生闭塞的最低温度,具体而言,是用本发明的叠层多孔膜进行加热时,使加热后的透气度变成加热前透气度的 10 倍以上的温度中的最低温度。

[0058] 优选上述 B 层含有从改性聚烯烃树脂、脂环族饱和烃树脂或其改性物、乙烯类共聚物、或蜡中选择的化合物 (X) 中的至少 1 种。

[0059] 另外,优选多孔膜的孔隙率为 10 ~ 80%,在 25℃下的透气度为 10 ~ 1000 秒/100ml,并且在 135℃加热 5 秒钟后的透气度为 10000 秒/100ml 以上。

[0060] 另外,作为第 3 发明,提供一种锂离子电池用隔板,其包含上述第 1 发明或第 2 发明的叠层多孔膜。

[0061] 另外,作为第 4 发明,提供一种电池,其中组装有上述锂电池用隔板。

[0062] 发明的效果

[0063] 如上所述,由第 1 发明及第 2 发明构成的本发明的叠层多孔膜包含至少叠层有 2 层多孔层的叠层多孔膜,其中,多孔层中的 1 层具有以聚丙烯类树脂为主成分的 A 层、及含有聚乙烯类树脂的 B 层,因此,本发明的叠层多孔膜不仅保持了以往的聚丙烯类树脂制叠

层多孔膜的 BD 特性,而且具有在适当的温度范围内孔发生闭塞的 SD 特性。

[0064] 另外,由于本发明的叠层多孔膜具有 β 活性,因此具有微孔,能确保充分的连通性,上述 A 层可保持强度,因此,本发明的叠层多孔膜的针刺强度(ピン刺し強度)、撕裂强度等机械强度优异。因此,从保持结构、耐冲击性方面考虑,其在锂离子电池用隔板中是有用的。

[0065] 特别是,第 1 发明的叠层多孔膜在撕裂强度方面具有平衡良好的有效物性,且第 2 发明的叠层多孔膜能平衡良好地控制在高温下的收缩率,尺寸稳定性优异。

附图说明

[0066] [图 1] 是收纳有本发明的锂离子电池用隔板的锂离子电池的部分剖切立体图。

[0067] [图 2] (A)、(B) 是用于说明在 135°C 加热 5 秒钟后的透气度及广角 X 射线衍射测定时膜的固定方法的图。

[0068] 符号说明

[0069] 10 电池用隔板

[0070] 20 锂离子电池

[0071] 21 正极板

[0072] 22 负极板

[0073] 31 铝板

[0074] 32 膜

[0075] 33 夹具

[0076] 34 膜的纵向

[0077] 35 膜的横向

具体实施方式

[0078] 以下,针对本发明的叠层多孔膜的实施方式进行详细说明。

[0079] 首先,对上述第 1 发明的叠层多孔膜的实施方式进行说明。

[0080] 需要说明的是,该第 1 发明与上述第 2 发明的叠层多孔膜的主要构成要件相同。因此,在下述说明中,只要没有特殊限定记载为第 1 发明的叠层多孔膜、或者第 2 发明的叠层多孔膜,则是第 1、第 2 叠层多孔膜共同具有的结构。

[0081] 另外,在下述记载中,表述为“主成分”时,如无特别记载,包含在不妨碍该主成分功能的范围内允许含有其它成分的意思,该主成分的含有比例没有特别限制,包含主成分在组合物中占 50 质量%以上、优选占 70 质量%以上、特别优选占 90 质量%以上(包含 100%)的意思。

[0082] 另外,记载为“X ~ Y”(X、Y 为任意的数值)时,只要没有特别说明,表示“X 以上 Y 以下”的意思,还包含“优选大于 X 且小于 Y”的意思。

[0083] 本实施方式的叠层多孔膜为至少叠层了 2 层多孔层的叠层多孔膜,上述 2 层多孔层中的 1 层为以聚丙烯类树脂为主成分的 A 层,另 1 层为含有聚乙烯类树脂的 B 层,并且该叠层多孔膜具有 β 活性。

[0084] 本发明的叠层多孔膜的重要特征为具有上述 β 活性。

[0085] β 活性是表示拉伸前的膜状物中聚丙烯类树脂生成 β 晶型的一个指标。如果拉伸前的膜状物中的聚丙烯类树脂生成 β 晶型,通过随后进行拉伸而形成微孔,从而可以得到具有透气特性的叠层多孔膜。

[0086] 上述叠层多孔膜是否具有 β 活性可通过下述方法判断:用差示扫描量热仪对叠层多孔膜进行差热分析,通过是否能检测到来源于聚丙烯类树脂的 β 晶型的结晶熔融峰温来进行判断。

[0087] 具体而言,用差示扫描量热仪将叠层多孔膜以加热速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 从 25°C 加热至 240°C 后,保持 1 分钟,然后以冷却速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 从 240°C 降温至 25°C 后,保持 1 分钟,再以加热速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 从 25°C 升温至 240°C ,再升温时检测到来源于聚丙烯的 β 晶型的结晶熔融峰温 ($T_m\beta$) 时,判断为具有 β 活性。

[0088] 需要说明的是,作为上述叠层多孔膜的 β 活度,使用所检测的聚丙烯类树脂的来源于 α 晶型的结晶熔融热量 ($\Delta H_m\alpha$) 和来源于 β 晶型的结晶熔融热量 ($\Delta H_m\beta$),按照下式计算。

[0089] β 活度 (%) = $(\Delta H_m\beta / (\Delta H_m\beta + \Delta H_m\alpha)) \times 100$

[0090] 例如,为均聚聚丙烯的情况下,可由主要在 145°C 以上且低于 160°C 的范围内检测出的来源于 β 晶型的结晶熔融热量 ($\Delta H_m\beta$)、和主要在 160°C 以上 175°C 以下检测出的来源于 α 晶型的结晶熔融热量 ($\Delta H_m\alpha$) 计算。另外,例如为共聚有 1 ~ 4 摩尔%的乙烯而形成的无规聚丙烯的情况下,可由主要在 120°C 以上且低于 140°C 的范围检测出的来源于 β 晶型的结晶熔融热量 ($\Delta H_m\beta$)、和主要在 140°C 以上且 165°C 以下的范围检测出的来源于 α 晶型的结晶熔融热量 ($\Delta H_m\alpha$) 计算。

[0091] 优选叠层多孔膜的 β 活度大,优选 β 活度为 20% 以上。进一步优选为 40% 以上、特别优选为 60% 以上。如果叠层多孔膜具有 20% 以上的 β 活度,表示在拉伸前的膜状物中可生成大量聚丙烯类树脂的 β 晶型,通过拉伸形成大量微细且均匀的孔,其结果可制成电气性能优异的叠层多孔膜。

[0092] β 活度的上限值没有特别限制, β 活度越高则越可有效地得到上述效果,因此优选接近 100%。

[0093] 是否具有上述 β 活性还可根据由广角 X 射线衍射测定得到的实施了特定的热处理的叠层多孔膜的衍射曲线来判断。

[0094] 详细地讲,在高于聚丙烯类树脂的熔点的温度下 ($170 \sim 190^{\circ}\text{C}$) 进行热处理,缓慢冷却,使 β 晶型生成、成长,并对 β 晶型生成、成长后的隔板用叠层多孔膜进行广角 X 射线衍射测定,在 $2\theta = 16.0 \sim 16.5^{\circ}$ 范围内检测到来源于聚丙烯类树脂的 β 晶型的 (300) 面的衍射峰时,判断为具有 β 活性。

[0095] 与聚丙烯类树脂的 β 晶型结构及广角 X 射线衍射测定相关的详细内容,可以参考 Macromol. Chem. 187, 643-652 (1986)、Prog. Polym. Sci. Vol. 16, 361-404 (1991)、Macromol. Symp. 89, 499-511 (1995)、Macromol. Chem. 75, 134 (1964)、以及这些文献中列举的参考文献。 β 活性的详细评价方法示于后述的实施例中。

[0096] 作为获得上述叠层多孔膜的 β 活性的方法,可列举如下方法:不添加能促进上述 A 层树脂组合物中的聚丙烯类树脂的 α 晶型生成的物质的方法、如日本专利第 3739481 号公报中记载的添加实施了产生过氧化自由基的处理的聚丙烯的方法、以及向上述 A 层树脂

组合物中添加 β 晶型成核剂的方法等。

[0097] 其中,特别优选向上述 A 层的树脂组合物中添加 β 晶型成核剂来获得 β 活性。通过添加 β 晶型成核剂,可促进聚丙烯类树脂的 β 晶型更均匀且高效地生成,从而可以得到具备具有 β 活性的多孔层的叠层多孔膜。

[0098] 下面,对构成本发明的叠层多孔膜的各层的成分进行详细说明。

[0099] [A 层的说明]

[0100] 首先,对 A 层进行下述详细说明。

[0101] (聚丙烯类树脂的说明)

[0102] 作为 A 层中含有的聚丙烯类树脂,可以列举:均聚聚丙烯(丙烯均聚物);或丙烯与乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯或 1-癸烯等 α -烯烃形成的无规共聚物或嵌段共聚物等。其中,从叠层多孔膜的机械强度方面考虑,更优选使用均聚聚丙烯。

[0103] 另外,作为聚丙烯类树脂,优选表示立构规整性的全同立构五元组(isotactic pentad)分数(mmmm 分数)为 80~99%。更优选使用全同立构五元组分数为 83~99%、进一步优选为 85~99%的聚丙烯类树脂。若全同立构五元组分数过低,则膜的机械强度有可能降低。另一方面,全同立构五元组分数的上限是按照现阶段工业上能够得到的上限值来规定的,但将来工业水平能开发出规整性更高的树脂时,便不受该范围的限制。

[0104] 全同立构五元组分数(mmmm 分数)是指,相对于由任意连续 5 个亚丙基单元构成的碳-碳键形成的主链,作为侧链的 5 个甲基均位于同方向位置的立体结构或者其比例。甲基区域的信号的归属依据 A. Zambelli et al(Macromolecules 8,687,(1975))。

[0105] 另外,就聚丙烯类树脂而言,优选作为表示分子量分布的参数多分散度(重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 之比,用 M_w/M_n 表示)为 1.5~10.0。更优选使用多分散度为 2.0~8.0、进一步优选使用多分散度为 2.0~6.0 的聚丙烯类树脂。 M_w/M_n 越小,表示分子量分布越窄,但 M_w/M_n 低于 1.5 时,不仅会产生挤出成型性降低等问题,而且工业生产也很困难。另一方面, M_w/M_n 大于 10.0 时,低分子量成分增多,叠层多孔膜的机械强度容易降低。 M_w/M_n 可通过 GPC(凝胶渗透色谱)法得到。

[0106] 另外,聚丙烯类树脂的熔体流动速率(MFR)没有特别限制,通常优选 MFR 为 0.1~15g/10 分,更优选为 0.5~10g/10 分。MFR 低于 0.1g/10 分时,成型加工时树脂的熔融粘度高,生产性降低。另一方面,MFR 高于 15g/10 分时,膜的机械强度不足,实际应用上容易产生问题。

[0107] MFR 是按照 JIS K7210,在温度 190°C、荷重 2.16kg 的条件下测定的。

[0108] (β 晶型成核剂的说明)

[0109] 作为本发明使用的 β 晶型成核剂,可以列举下面示出的物质,但只要是能增加聚丙烯类树脂的 β 晶型的生成、成长的物质即可,没有特别限定,另外,还可将 2 种以上混合使用。

[0110] 作为 β 晶型成核剂,例如可以列举:酰胺化合物;四氧杂螺化合物;喹吡啶酮类;具有纳米级大小的氧化铁;以 1,2-羟基硬脂酸钾、苯甲酸镁或琥珀酸镁、苯二甲酸镁等为代表的羧酸的碱金属盐或碱土金属盐;以苯磺酸钠或萘磺酸钠等为代表的芳香族磺酸化合物;二元或三元羧酸的二或三酯类;以酞菁蓝等为代表的酞菁类颜料;由作为有机二元酸

的成分 a 与作为元素周期表第 IIA 族金属的氧化物、氢氧化物或盐的成分 b 构成的双组分化合物；包含环状磷化合物和镁化合物的组合物等。对于其它成核剂的具体种类，记载在日本特开 2003-306585 号公报、日本特开平 06-289566 号公报、日本特开平 09-194650 号公报中。

[0111] 作为市售的 β 晶型成核剂的具体例子，可以列举：新日本理化株式会社制造的 β 晶型成核剂“NJ STAR NU-100”，作为添加有 β 晶型成核剂的聚丙烯类树脂的具体例子，可以列举：Aristech 公司制造的聚丙烯“BepolB-022SP”、Borealis 公司制造的聚丙烯“Beta(β)-PP BE60-7032”、mayzo 公司制造的聚丙烯“BNX BETAPP-LN”等。

[0112] 上述聚丙烯类树脂中添加的 β 晶型成核剂的比例需根据 β 晶型成核剂的种类或聚丙烯类树脂的组成等来适当调整，相对于聚丙烯类树脂 100 质量份，优选 β 晶型成核剂的量为 0.0001 ~ 5.0 质量份，更优选为 0.001 ~ 3.0 质量份，进一步优选为 0.01 ~ 1.0 质量份。如果 β 晶型成核剂的量为 0.0001 质量份以上，则在制造时可使聚丙烯类树脂的 β 晶型充分地生成、成长，可确保充分的 β 活性，在制成叠层多孔膜时也可确保充分的 β 活性，从而可得到所期望的透气性能。另一方面，如果添加 5.0 质量份以下，除了比较经济而有利之外， β 晶型成核剂不会渗出到膜表面等，因此优选。

[0113] 重要的是，上述 A 层以聚丙烯类树脂为主成分。具体而言，使用聚丙烯类树脂、 β 晶型成核剂时，相对于 A 层的总质量，聚丙烯类树脂和 β 晶型成核剂的总质量占 70 质量%以上、优选占 80 质量%以上、进一步优选占 90 质量%以上。

[0114] 在不损害上述本发明的目的及 A 层的特性的程度的范围内，A 层中还可以含有通常混合在树脂组合物中的添加剂或其它成分。作为上述添加剂，可以列举，用于改善、调整成型加工性、生产性及叠层多孔膜的各物性而添加的下述添加剂：因边缘等的修整损失 (trimming loss) 等而产生的再利用树脂、二氧化硅、滑石、陶土、碳酸钙等无机粒子、氧化钛、炭黑等颜料、阻燃剂、耐候稳定剂、耐热稳定剂、防静电剂、熔融粘度改良剂、交联剂、润滑剂、成核剂、增塑剂、防老剂、抗氧剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、中和剂、防雾剂、抗粘连剂、爽滑剂或着色剂等添加剂。具体而言，作为抗氧剂，可以列举：卤化铜、芳香胺等胺类抗氧剂；三乙二醇双 [3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基) 丙酸酯] 等酚类抗氧剂等。作为市售的产品，有“IRGANOXB225” (Ciba Specialty Chemicals 公司制造)。此外，还可以列举，《塑料配合剂 (プラスチック配合剂)》的 P178 ~ P182 记载的紫外线吸收剂、P271 ~ P275 记载的作为防静电剂的表面活性剂、P283 ~ P294 记载的润滑剂等。

[0115] [B 层的说明]

[0116] 下面，对 B 层进行说明。

[0117] (聚乙烯类树脂的说明)

[0118] 本发明的 B 层的特征在于，含有聚乙烯类树脂。B 层具有多个在厚度方向具有连通性的微孔，且如上所述只要由含有聚乙烯类树脂的组合物构成即可，可具有任意结构、构成。例如，可以是在由聚乙烯类树脂组合物构成的膜状物上设有上述微孔的结构；也可以是粒子状或纤维状微小物凝聚而形成层，且微小物彼此之间的间隙形成上述微孔的结构。优选本发明的 B 层具有可形成均匀的微孔、且容易对孔隙率等进行控制的前一种结构。

[0119] B 层中含有的聚乙烯类树脂的热特性是很重要的。也就是说，必须选择聚乙烯类树脂使构成 B 层的组合物的结晶熔融峰温低于构成上述 A 层的组合物的结晶熔融峰温。具体

而言,优选 B 层是结晶熔融峰温为 100℃ 以上且 150℃ 以下的聚乙烯类树脂。

[0120] 该结晶熔融峰温是按照 JIS K7121 标准,采用差示扫描量热仪以加热速度 10℃ / 分从 25℃ 开始升温时的结晶熔融温度的峰值。

[0121] 作为上述聚乙烯类树脂的种类,具体可以列举:单独的超低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、或超高密度聚乙烯等聚乙烯类树脂,以及乙烯-丙烯共聚物、或聚乙烯类树脂与其它聚烯烃类树脂的混合物。其中,优选单独的聚乙烯类树脂。

[0122] 优选上述聚乙烯类树脂的密度为 0.910 ~ 0.970g/cm³、更优选为 0.930 ~ 0.970g/cm³、进一步优选为 0.940 ~ 0.970g/cm³。如果密度为 0.910g/cm³ 以上,则作为锂离子电池用隔板使用时,可形成具有适度的 SD 特性的 B 层,因此优选。另一方面,如果密度为 0.970g/cm³ 以下,则不仅具有适度的 SD 特性,而且可保持拉伸性,因此优选。密度的测定可基于使用密度梯度管法的 JIS K7112 标准进行测定。

[0123] 另外,上述聚乙烯类树脂的熔体流动速率 (MFR) 没有特别限制,通常优选 MFR 为 0.03 ~ 15g/10 分、更优选为 0.3 ~ 10g/10 分。如果 MFR 为 0.03g/10 分以上,由于接近混合的聚丙烯类树脂的熔融粘度,成型加工时可以得到稳定的叠层多孔膜。另一方面,如果 MFR 为 15g/10 分以下,由于成型加工时树脂的熔融粘度充分低,在制造方面是优选的。

[0124] 需要说明的是,聚乙烯类树脂的制造方法没有特别限制,可以列举:使用公知的烯烃聚合用催化剂的公知的聚合方法,例如使用了以齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 型催化剂为代表的多活性点催化剂、以金属茂类催化剂为代表的单活性点催化剂的聚合方法等。

[0125] (化合物 (X) 的说明)

[0126] 优选在 B 层中添加促进多孔化的物质。其中,更优选 B 层中含有从改性聚烯烃树脂、脂环族饱和烃树脂或其改性体、乙烯类共聚物、或蜡中选择的化合物 (X) 中的至少 1 种。通过添加上述化合物 (X),可更高效地得到多孔结构,并且容易控制孔的形状及孔径。

[0127] 本发明的改性聚烯烃树脂是指,以用不饱和羧酸或其酸酐、或者硅烷类偶联剂改性的聚烯烃为主成分的树脂。作为不饱和羧酸或其酸酐,可以列举:丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、柠康酸、柠康酸酐、衣康酸、衣康酸酐或者它们的衍生物的单环氧化物与上述酸形成的酯化合物、分子内具有能够与这些酸反应的基团的聚合物与酸的反应生成物等。另外,还可使用这些酸的金属盐。其中,更优选使用马来酸酐。此外,可以分别单独使用它们的共聚物,或者将它们的共聚物混合 2 种以上使用。

[0128] 另外,作为硅烷类偶联剂,可以列举:乙烯基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等。

[0129] 制造改性聚烯烃树脂时,例如,可以预先在聚合物发生聚合的阶段使这些改性单体发生共聚,也可使经聚合后的聚合物与这些改性单体发生接枝共聚。另外,改性时,可单独使用这些改性单体,或将多个改性单体组合使用,所使用的改性单体的含有率优选在 0.1 质量% 以上且 5 质量% 以下的范围内。其中,优选使用经过接枝改性的改性聚烯烃树脂。

[0130] 如果列举市售的改性聚烯烃类树脂,可以列举例如“Admer”(三井化学株式会社制造)、“Modic”(三菱化学株式会社制造)等。

[0131] 关于脂环族饱和烃树脂及其改性体,可以列举:石油树脂、松香树脂、萜烯树脂、香豆酮树脂、茛树脂、香豆酮-茛树脂、及它们的改性体等。

[0132] 本发明的石油树脂是指：在由石脑油热分解等产生的副产物得到的 C4 ~ C10 脂肪族烯烃类或二烯烃类、具有烯键式不饱和键的 C8 以上的芳香族化合物中所含有的化合物的一种或二种以上发生均聚或者共聚而得到的脂肪族类、芳香族类及共聚类石油树脂。

[0133] 作为石油树脂，包括例如以 C5 馏分为主原料的脂肪族类石油树脂、以 C9 馏分为主原料的芳香族类石油树脂、它们的共聚类石油树脂、脂环族类石油树脂。作为萘烯树脂，可以列举：来源于 β -蒎烯的萘烯树脂、萘烯苯酚树脂；另外，作为松香类树脂，可以列举：松香、木松香等松香树脂、用甘油或季戊四醇改性的酯化松香树脂等。脂环族饱和烃树脂及其改性体与聚乙烯类树脂混合时显示出较好的相容性，但从色调、热稳定性方面考虑，更优选石油树脂，进一步优选使用氢化石油树脂。

[0134] 氢化石油树脂是通过惯用的方法使石油树脂氢化而得到的。可以列举例如，氢化脂肪族类石油树脂、氢化芳香族类石油树脂、氢化共聚类石油树脂以及氢化脂环族类石油树脂、以及氢化萘烯类树脂。在氢化石油树脂中，特别优选通过环戊二烯类化合物和芳香族乙烯基类化合物共聚加氢而成的氢化脂环族类石油树脂。作为市售的氢化石油树脂，可以列举“Alcon”（荒川化学工业株式会社制造）等。

[0135] 本发明的乙烯类共聚物是指：乙烯与选自乙酸乙烯酯、不饱和羧酸、不饱和羧酸酐、或羧酸酯等中的 1 种以上共聚而得到的化合物。

[0136] 就乙烯类共聚物而言，优选乙烯单体单元的含有率为 50 质量%以上、更优选为 60 质量%以上、进一步优选为 65 质量%以上。另一方面，关于上限，优选乙烯单体单元的含有率为 95 质量%以下，更优选为 90 质量%以下，进一步优选为 85 质量%以下。如果乙烯单体单元的含有率在规定的范围内，则可以更高效地形成多孔结构。

[0137] 上述乙烯类共聚物优选使用 MFR 为 0.1g/10 分以上且 10g/10 分以下的乙烯类共聚物。如果 MFR 为 0.1g/10 分以上，则可以保持良好的挤出加工性，而如果 MFR 为 10g/10 分以下，则不易发生膜强度降低，因此优选。

[0138] 就上述乙烯类共聚物而言，可以从商业上获得的可列举：作为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的“EVAFLEX”（三井杜邦聚合化学株式会社制造）、“Novatec EVA”（日本聚乙烯公司制造）、作为乙烯-丙烯酸共聚物的“NUC 共聚物”（日本尤尼卡公司制造）、“EVAFLEX-EAA”（三井杜邦聚合化学株式会社制造）、“REXPEARL EAA”（日本乙烯公司（日本工チレン社）制造）、作为乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物的“ELVALOY”（三井杜邦聚合化学株式会社制造）、“REXPEARL EMA”（日本乙烯公司制造）、作为乙烯-丙烯酸乙酯共聚物的“REXPEARL EEA”（日本乙烯公司制造）、作为乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物的“Acryft”（住友化学株式会社制造）、作为乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐三元共聚物的“Bondine”（住友化学株式会社制造）、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-乙酸乙酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物、作为乙烯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物的“bond fast”（住友化学株式会社制造）等。

[0139] 本发明的蜡是指满足下述性质 (i) 及 (ii) 的有机化合物。

[0140] (i) 熔点为 40°C ~ 200°C。

[0141] (ii) 在比熔点高 10°C 的温度下的熔融粘度为 50Pa·s 以下。

[0142] 就蜡而言，包括极性或非极性蜡、聚丙烯蜡、聚乙烯蜡及蜡改性剂。具体可列举：极性蜡、非极性蜡、费托蜡、氧化费托蜡、羟基硬脂酰胺蜡（ヒドロキシステアロマイドワ

ックス)、功能化蜡、聚丙烯蜡、聚乙烯蜡、蜡改性剂、无定形蜡、巴西棕榈蜡、蓖麻油蜡、微晶蜡、蜜蜡、加洛巴蜡、蓖麻蜡、植物蜡、小烛树蜡、日本蜡、小冠巴西棕榈(ouricury)蜡、花旗松蜡(douglas fir bark wax)、米糠蜡、霍霍巴蜡、杨梅蜡、褐煤蜡、天然地蜡(ozokerite wax)、地蜡(ceresin wax)、石油蜡、石蜡、化学改性烃蜡、取代酰胺蜡、以及它们的组合及衍生物。其中,从能够有效形成多孔结构的观点考虑,优选石蜡、聚乙烯蜡、微晶蜡,从SD特性的观点出发,更优选能够实现孔径的进一步微小化的微晶蜡。作为市售的聚乙烯蜡,可列举“FT-115”(日本精蜡株式会社制造);作为微晶蜡,可列举“Hi-Mic”(日本精蜡株式会社制造)等。

[0143] 在上述化合物(X)中,作为锂离子电池用隔板使用时,更优选能更有效发挥SD特性的脂环族饱和烃树脂或其改性体、乙烯类共聚物、或蜡,从成型性方面考虑,更优选蜡。

[0144] 使聚乙烯类树脂与化合物(X)的界面剥离、以形成微孔的情况下,相对于B层中所含的聚乙烯类树脂100质量份,上述化合物(X)的配合量的下限优选为1质量份以上、更优选为5质量份以上、进一步优选为10质量份以上。另一方面,上述化合物(X)的配合量的上限优选为50质量份以下、更优选为40质量份以下、进一步优选为30质量份以下。相对于聚乙烯类树脂100质量份,通过使上述化合物(X)的配合量为1质量份以上,可充分获得目标的显示良好多孔结构的效果。另外,通过使化合物(X)的配合量为50质量份以下,可确保更稳定的成型性。

[0145] 在B层中,除了聚乙烯类树脂以及用以促进多孔化的化合物(X)以外,还可以在破坏叠层多孔膜的热特性,具体而言,在不破坏SD特性的范围内,根据需要而使用热塑性树脂。作为可与上述聚乙烯类树脂混合的其它热塑性树脂,可列举:苯乙烯、AS树脂、或ABS树脂等苯乙烯类树脂;聚氯乙烯、氟树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯或聚芳酯等酯类树脂;聚缩醛、聚苯醚、聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮或聚苯硫醚等醚类树脂;尼龙6、尼龙66、尼龙612等聚酰胺类树脂等热塑性树脂。

[0146] 此外,根据需要,还可以在B层中添加热塑性弹性体等被称为橡胶成分的物质。作为热塑性弹性体,可列举苯乙烯-丁二烯类、聚烯烃类、聚氨酯类、聚酯类、聚酰胺类、1,2-聚丁二烯、聚氯乙烯类、离聚物等。

[0147] 在B层中,除了聚乙烯类树脂以及用以促进多孔化的化合物(X)以外,还可以包含通常可配合到树脂组合物中的添加剂或其它成分。作为上述添加剂,可列举为了改善、调整成型加工性、生产性及叠层多孔膜的各种物性而添加的因边缘等的修整损失等产生的再利用树脂、或二氧化硅、滑石、高岭土、碳酸钙等无机粒子、氧化钛、炭黑等颜料、阻燃剂、耐候性稳定剂、耐热稳定剂、抗静电剂、熔融粘度改良剂、交联剂、润滑剂、成核剂、增塑剂、抗氧化剂、抗氧剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、中和剂、防雾剂、抗粘连剂、滑爽剂或着色剂等添加剂。

[0148] 其中,成核剂具有控制聚乙烯类树脂的晶体结构、使拉伸开孔时的多孔结构变得微细的效果,故优选。作为市售的成核剂,可列举“Ge1 A11 D”(新日本理化株式会社制造)、“ADK STAB”(旭电化工业株式会社制造)、“Hyperform”(Milliken Chemical公司制造)、或“IRGACLEAR D”(Ciba Specialty Chemicals公司制造)等。另外,作为添加有成核剂的聚乙烯类树脂的具体例,可商业获取的有“RIKEMASTER”(Riken Vitamin公司制造)等。

[0149] [叠层结构的说明]

[0150] 针对本发明的叠层多孔膜的叠层结构进行说明。

[0151] 只要形成基本的结构、即至少存在 A 层和 B 层的结构即可,并无特殊限制。最简单的结构是 A 层与 B 层的两层结构,第二简单的结构是两外层与中层的两种三层结构,这些是优选的结构。对于结构为两种三层的形态的情况,可以是 A 层 /B 层 /A 层,也可以是 B 层 /A 层 /B 层。另外,还可以根据需要而组合具有其它功能的层,从而得到三种三层的形态。此外,作为层数,也可以根据需要而增加为 4 层、5 层、6 层、7 层。

[0152] 作为 A 层与 B 层的总厚度比,优选 A 层 /B 层的值为 0.05 ~ 20、更优选为 0.1 ~ 15、进一步优选为 0.5 ~ 12。通过使 A 层 /B 层的值为 0.05 以上,可充分发挥出 A 层的 BD 特性及强度。另外,通过使 A 层 /B 层的值为 20 以下,可以在例如用于电池时充分发挥出 SD 特性,并确保安全性。此外,对于除了 B 层及 A 层以外还存在其它层的情况,相对于叠层体的总厚度 1,优选其它层的总厚度为 0.05 ~ 0.5,更优选为 0.1 ~ 0.3。

[0153] [叠层多孔膜的形状及物性的说明]

[0154] 作为叠层多孔膜的形态,可以是平面状、管状中的任意形状,但由于取平面状形态时,可以获取数块制品,从而获得良好的生产性,进而,还能够实现对内表面的涂敷等处理,从这些观点考虑,优选为平面状。

[0155] 本发明的叠层多孔膜的厚度优选为 50 μm 以下、更优选为 40 μm 以下、进一步优选为 30 μm 以下。另一方面,作为其厚度的下限,优选为 5 μm 以上、更优选为 10 μm 以上、进一步优选为 15 μm 以上。本发明的叠层多孔膜作为锂离子电池用隔板使用时,如果厚度为 50 μm 以下,则可以充分地表现出叠层多孔膜的透气特性,因此可降低电阻,从而可以充分确保电池的性能。另外,如果厚度为 5 μm 以上,则不仅可保持作为锂离子电池用隔板所必要的强度,而且可以实质上获得必要的电绝缘性,即使在例如施加大电压的情况下,也不易发生短路,可获得优异的安全性。

[0156] 本发明的叠层多孔膜的物性可根据 A 层或 B 层的组成、叠层数、叠层比、与其它性质层的组合、制造方法来自由调整。

[0157] 本发明的叠层多孔膜的 SD 温度的下限优选为 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上、更优选为 110 $^{\circ}\text{C}$ 以上、进一步优选为 120 $^{\circ}\text{C}$ 以上。另一方面,上述 SD 温度的上限优选为 140 $^{\circ}\text{C}$ 以下。如果在低于 100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下显示 SD 特性,则在例如将本发明的叠层多孔膜用作锂离子电池用隔板、并于夏季将该电池放置在汽车车内的情况下,可能会根据放置场所不同而导致温度上升至 100 $^{\circ}\text{C}$ 附近,而在该状态下,会导致电池的功能消失,因此不优选。另一方面,当温度高于 140 $^{\circ}\text{C}$ 时,无法充分确保作为电池的安全性。

[0158] 作为调节 SD 温度的方法,下述方法是有效的:选择具有接近于所希望的 SD 温度的结晶熔融峰温的热塑性树脂作为包含在 B 层中的热塑性树脂、及相对地增减 B 层的厚度等方法。

[0159] (在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的透气度)

[0160] 优选本发明的叠层多孔膜在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的透气度为 1000 秒 /100ml 以下、更优选为 950 秒 /100ml 以下、进一步优选为 900 秒 /100ml 以下。通过使在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的透气度为 1000 秒 /100ml 以下,作为锂离子电池用隔板使用时,在室温使用时可以具有充分优异的电池性能。

[0161] 另外,叠层多孔膜在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的透气度低意味着作为锂离子电池用隔板使用时电荷容

易迁移, 电池性能优异, 因此优选。另一方面, 其下限没有特别限制, 但优选为 10 秒 /100ml 以上、更优选为 50 秒 /100ml 以上、进一步优选为 100 秒 /100ml 以上。如果在 25℃ 的透气度为 10 秒 /100ml 以上, 作为锂离子电池用隔板使用时, 可以避免发生内部短路等事故。

[0162] (在 135℃ 加热 5 秒钟后的透气度)

[0163] 本发明的叠层多孔膜作为锂离子电池用隔板使用时, 优选具有 SD 特性。具体而言, 优选在 135℃ 加热 5 秒钟后的透气度为 10000 秒 /100ml 以上、更优选为 25000 秒 /100ml 以上、进一步优选为 50000 秒 /100ml 以上。通过使在 135℃ 加热 5 秒钟后的透气度为 10000 秒 /100ml 以上, 在异常放热时孔隙迅速闭塞, 电流被截断, 因此可避免电池的破裂等事故。

[0164] 另外, 上述 SD 特性受孔隙率、孔径影响。例如, 通过向聚乙烯类树脂中添加化合物 (X) 并调整上述化合物 (X) 的种类及混合量、或者通过添加成核剂使聚乙烯类树脂的结晶微小化, 可以控制在 135℃ 加热 5 秒钟后的透气度, 但并不限于上述内容。

[0165] 另外, 就制造方法而言, 可以通过调整拉伸倍率、拉伸温度、或松弛条件等使在 135℃ 加热 5 秒钟后的透气度为 10000 秒 /100ml 以上。

[0166] 孔隙率是用于规定多孔结构的重要参数, 其是表示膜中空间部分比例的数值。就本发明的叠层多孔膜而言, 优选孔隙率为 15% 以上、更优选为 20% 以上、进一步优选为 30% 以上、特别优选为 40% 以上。另一方面, 优选其上限为 80% 以下、更优选为 70% 以下、进一步优选为 65% 以下。如果孔隙率为 15% 以上, 则可充分地确保连通性, 从而可制成透气特性优异的叠层多孔膜。另外, 如果孔隙率为 80% 以下, 则可充分地保持叠层多孔膜的机械强度, 从操作方面考虑, 也是优选的。

[0167] 另外, 就本发明的叠层多孔膜而言, 在膜的传送方向 (下面, 称为“MD”)、以及在垂直于膜的传送方向的方向 (下面, 称为“TD”) 的力学特性平衡是很重要的。

[0168] 通常, 对于通过拉伸制造的叠层多孔膜而言, 根据制造方法的不同, 其力学特性的平衡变化很大。

[0169] 例如, 沿 MD 强烈取向地拉伸而成的多孔膜的情况下, MD 的拉伸弹性模量及拉伸强度优异, 但 MD 的撕裂强度及 TD 的拉伸强度则通常会降低。反之, 沿 TD 强烈取向地拉伸而成的多孔膜的情况下, TD 的拉伸弹性模量及拉伸强度优异, 但 TD 的撕裂强度及 MD 的拉伸强度则通常会降低。

[0170] 进行 MD 和 TD 的双向拉伸时, 根据 MD 及 TD 的拉伸倍率、拉伸温度的不同, 力学特性变化很大。

[0171] 就适当具有各种力学特性的多孔膜而言, 重要的是 MD 的撕裂强度 (H_{MD}) 和 TD 的撕裂强度 (H_{TD}) 之比 (H_{MD}/H_{TD}) 为 0.080 ~ 2.0。

[0172] 通过使 H_{MD}/H_{TD} 为 0.080 以上, 可以降低在 MD 产生裂纹的容易度, 因此不仅可抑制二次加工时的裂纹、及与突起物接触时在 MD 产生裂纹, 还具有易于用切割器等刀具在 TD 对膜进行切割的效果。优选 H_{MD}/H_{TD} 为 0.10 以上、更优选为 0.13 以上。

[0173] 另一方面, 通过使 H_{MD}/H_{TD} 的上限为 2.0 以下, 可充分确保 MD 和 TD 的力学特性的平衡, 可各向同性地形成多孔结构。另外, 由于可充分地获得 MD 的拉伸弹性模量, 膜不易因从卷辊上打开时等施加的张力而伸长, 从进行二次加工方面考虑是优选的。优选 H_{MD}/H_{TD} 为 1.5 以下、更优选为 1.0 以下, 进一步优选为 0.5 以下。

[0174] 另外, 优选 H_{MD} 为 4.5N/cm 以上、更优选为 5.5N/cm 以上。通过使上述 H_{MD} 为 4.5N/

cm 以上,可降低在 MD 产生裂纹的容易度。 H_{MD} 的上限值没有特别限制,优选使上述 H_{MD}/H_{TD} 在上述范围内。

[0175] 优选 MD 的拉伸强度 (T_{MD}) 与 TD 的拉伸强度 (T_{TD}) 之比 (T_{MD}/T_{TD}) 为 0.5 ~ 10。

[0176] 通过使 T_{MD}/T_{TD} 为 0.5 以上,可以确保 MD 和 TD 的力学特性的平衡,不仅可各向同性地形成多孔结构,而且还可以得到充分的 MD 的拉伸弹性模量。更优选 T_{MD}/T_{TD} 为 1.0 以上、进一步优选为 2.0 以上。

[0177] 另一方面,通过使 T_{MD}/T_{TD} 为 10 以下,可充分地降低在 MD 产生裂纹的容易度。更优选 T_{MD}/T_{TD} 为 4.5 以下,进一步优选为 3.0 以下。

[0178] 另外,优选 T_{TD} 为 30MPa 以上、更优选为 35MPa 以上。如果 T_{TD} 为 30MPa 以上,则在对该膜进行操作时具有充分的强度。另一方面, T_{TD} 的上限没有特别限制,优选使上述 T_{MD}/T_{TD} 在上述范围内。

[0179] 就本发明的叠层多孔膜而言,重要的是操作时 MD 的力学特性,优选 MD 拉伸 3% 时的拉伸弹性模量为 500MPa 以上、更优选为 700MPa 以上。

[0180] 通过使 MD 拉伸 3% 时的拉伸弹性模量为 500MPa 以上,因从卷辊上打开、或因二次加工时的张力导致的变形少,不易发生膜弯折、褶皱。另一方面,其上限没有特别限制,但作为可充分保持柔软性等物性的范围,优选为 6000MPa 以下。

[0181] 优选本发明的叠层多孔膜通过双向拉伸而得到。通过双向拉伸,可以得到各向异性减小、物性取得了充分平衡的叠层多孔膜。

[0182] 另外,本发明的叠层多孔膜的其它物性也可以根据构成 A 层、B 层的树脂组合物的组成、层结构、制造方法等自由地调节。

[0183] [制造方法的说明]

[0184] 以下,针对本发明的叠层多孔膜的制造方法进行说明,但本发明并不仅限于利用下述制造方法制造的叠层多孔膜。

[0185] 根据多孔化和叠层的顺序,可以将本发明的叠层多孔膜的制造方法大致划分为下面的三种。

[0186] (a) 制作以聚丙烯类树脂为主成分的 A 层的多孔膜 (以下称其为“多孔膜 PP”) 和含有聚乙烯类树脂的 B 层的多孔膜 (以下称其为“多孔膜 PE”),然后,至少将多孔膜 PP 和多孔膜 PE 叠层的方法。

[0187] (b) 制作至少由以聚丙烯类树脂为主成分的膜状物 (以下称其为“无孔膜状物 PP”) 和以聚乙烯类树脂为主成分的膜状物 (以下称其为“无孔膜状物 PE”) 这两层构成的叠层无孔膜状物,然后,对该无孔膜状物进行多孔化的方法。

[0188] (c) 对以聚丙烯类树脂为主成分的 A 层和含有聚乙烯类树脂的 B 层这两层中的任意一层进行多孔化,然后,将该层与另一层的无孔膜状物进行叠层,再进行多孔化的方法。

[0189] 作为上述的方法 (a),可列举将多孔膜 PP 与多孔膜 PE 进行层压的方法、或利用粘接剂等进行叠层的方法。

[0190] 作为上述的方法 (b),可列举:分别制作无孔膜状物 PP 和无孔膜状物 PE,并通过将无孔膜状物 PP 与无孔膜状物 PE 进行层压或利用粘接剂等叠层,然后再进行多孔化的方法;或者,通过进行共挤出来制作叠层无孔膜状物,然后再进行多孔化的方法等。

[0191] 作为上述的方法 (c),可列举:将多孔膜 PP 与无孔膜状物 PE、或者将无孔膜状物

PP 与多孔膜 PE 进行层压的方法、或利用粘接剂等进行叠层化的方法。在本发明中,从工序的简化、生产性方面考虑,优选方法 (b),更优选使用共挤出的方法。

[0192] 除了上述分类以外,还可以根据 B 层的多孔化方法对本发明的叠层多孔膜的制造方法加以分类。

[0193] 即, A 层具有 β 活性时,可通过进行拉伸来容易地形成微孔。另一方面,作为对 B 层进行多孔化的方法,可采用例如拉伸法、相分离法、提取法、化学处理法、照射蚀刻法、发泡法、或将这些技术组合等公知的方法。其中,本发明中优选采用拉伸法。

[0194] 上述拉伸法是指,在树脂中混合化合物,利用由此得到的组合物形成无孔层或无孔膜状物,并通过拉伸使树脂与化合物的界面剥离,从而形成微孔的方法。上述相分离法是被称为转换法或微相分离法的技术,是基于高分子溶液的相分离现象形成细孔的方法。具体而言,可大致分为:(a)通过高分子的相分离形成微孔的方法、(b)在聚合时边形成微孔边进行多孔化的方法。作为前一方法,包括使用溶剂的溶剂凝胶化法、和热熔融骤冷凝固法,可以使用其中的任意方法。

[0195] 就上述提取法而言,是将可在后续步骤中除去的添加剂混合到构成 B 层的热塑性树脂组合物中,形成无孔层或无孔膜状物,然后,利用药品等提取上述添加剂,以形成微孔的方法。作为添加剂,可列举高分子添加剂、有机物添加剂、无机物添加剂等。

[0196] 作为使用高分子添加剂的实例,可列举:使用对于有机溶剂的溶解性不同的两种聚合物形成无孔层或无孔膜状物,并将该无孔层或无孔膜状物浸渍于仅溶解上述两种聚合物中的一种聚合物的有机溶剂中,以提取这种聚合物的方法。更具体而言,可列举:形成包含聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯的无孔层或无孔膜状物,再利用丙酮及正己烷提取聚乙酸乙烯酯的方法;或者,使嵌段共聚物或接枝共聚物中含有亲水性聚合物,形成无孔层或无孔膜状物,再利用水除去亲水性聚合物的方法等。

[0197] 作为使用有机物添加剂的实例,可列举:在对于构成 B 层的热塑性树脂显示不溶性的有机溶剂中配合可溶的物质,形成无孔层或无孔膜状物,再浸渍于上述有机溶剂中,以提取并除去上述物质的方法。

[0198] 作为上述物质,可列举例如硬脂醇或蜡醇等高级脂肪醇、正癸烷或正十二碳烷等正烷烃类、石蜡、液体石蜡或煤油等,这些物质可利用异丙醇、乙醇、己烷等有机溶剂进行提取。此外,作为上述物质,还可以列举蔗糖、砂糖等可溶于水的物质,这些物质可利用水进行提取,因此具备环境负担小的优点。

[0199] 上述化学处理法是通过高分子基体的键进行化学切断、或相反地进行键合反应,来形成微孔的方法。具体可列举通过氧化还原剂处理、碱处理、酸处理等药品处理来形成微孔的方法。

[0200] 上述照射蚀刻法是通过照射中子束或激光等来形成微小空穴的方法。

[0201] 上述熔粘法是利用聚四氟乙烯、聚乙烯或聚丙烯等聚合物微细粉末,在成型后对上述聚合物微细粉末进行烧结的方法。

[0202] 作为上述发泡法,包括机械发泡法、物理发泡法、或化学发泡法等,本发明中可使用其中的任意方法。

[0203] 作为本发明的叠层多孔膜的制造方法的优选实施方式,可列举具有下述特征的叠层多孔膜的制造方法:使用具有 β 活性的以聚丙烯类树脂为主成分的树脂组合物、和含有

聚乙烯类树脂及化合物 (X) 的树脂组合物,制作至少由 A 层和 B 层这两层构成的叠层无孔膜状物,并对上述叠层无孔膜状物进行拉伸,由此形成大量在厚度方向上具有连通性的微孔。

[0204] 对于叠层无孔膜状物的制作方法没有特殊限制,可采用公知的方法,可列举例如:利用挤出机使树脂组合物熔融、并从 T 型模头共挤出,再利用浇铸辊进行冷却固化的方法。此外,还可采用将利用管式法(チューブラー法)制造的膜切开并制成平面状的方法。

[0205] 作为叠层无孔膜状物的拉伸方法,包括辊拉伸法、压延法、拉幅机拉伸法、同时双向拉伸法等方法,优选将这些方法单独使用或将两种以上组合后进行双向拉伸。

[0206] 作为例子,可列举下述叠层多孔膜制造方法:使用用于构成 A 层的具有 β 活性的以聚丙烯类树脂为主成分的树脂组合物、和用于构成 B 层的含有聚乙烯类树脂和化合物 (X) 的树脂组合物,为了能够利用拉伸法进行多孔化,通过从 T 型模头共挤出来制作两种三层结构的叠层无孔膜状物,并通过进行双向拉伸对上述叠层无孔膜状物进行多孔化,由此来制造叠层多孔膜。以下,针对该制造方法进行说明。

[0207] 优选构成 A 层的树脂组合物至少含有聚丙烯类树脂及 β 晶型成核剂。对于这些原材料,优选利用亨舍尔混合机、超级混合机、转鼓型混合机等进行混合、或将所有成分装入到袋中进行手动混合,然后利用单螺杆或双螺杆挤出机、捏合机等、优选利用双螺杆挤出机进行熔融混炼,然后进行颗粒化。

[0208] 制作构成 B 层的树脂组合物时,利用亨舍尔混合机、超级混合机、转鼓型混合机等将在 B 层的说明中叙述的聚乙烯类树脂、化合物 (X) 及根据需要使用的其它添加物等原材料混合,然后利用单螺杆或双螺杆挤出机、捏合机等、优选利用双螺杆挤出机进行熔融混炼,然后进行颗粒化。

[0209] 将上述 A 层用树脂组合物的颗粒和上述 B 层用树脂组合物的颗粒投入到挤出机中,从 T 型模头共挤出用口模中挤出。作为 T 型模头的种类,可以是两种三层用多歧管型,也可以是两种三层用喂料块(feed block)型。

[0210] 所使用的 T 型模头的间隙(gap)由最终的必要的膜厚度、拉伸条件、拉伸率、各种条件等决定,但通常为 0.1~3.0mm 左右、优选为 0.5~1.0mm。T 型模头的间隙小于 0.1mm 时,从生产速度的观点来看不优选;另外,间隙大于 3.0mm 时,会导致拉伸率增大,因此从生产稳定性方面考虑不优选。

[0211] 在挤出成型中,挤出加工温度可根据树脂组合物的流动特性及成型性等适当调整,但基本上优选为 150~300℃、更优选为 180~280℃的范围。挤出加工温度为 150℃以上时,熔融树脂的粘度足够低、成型性优异,故优选。另一方面,挤出加工温度为 300℃以下时,可抑制树脂组合物的劣化。

[0212] 在本发明中,浇铸辊的冷却固化温度是非常重要的,可使拉伸前的膜状物中的 β 晶型生成、成长,并对膜状物中的 β 晶型比例进行调整。优选浇铸辊的冷却固化温度为 80~150℃、更优选为 90~140℃、进一步优选为 100~130℃。通过使冷却固化温度为 80℃以上,可使冷却固化后的膜状物中的 β 晶型比例充分增加,故优选。此外,通过使冷却固化温度为 150℃以下,不易发生挤出后的熔融树脂粘结、缠绕在浇铸辊上等事故,可有效获得膜状物,因此优选。

[0213] 优选通过将浇铸辊设定在上述温度范围内,使所得拉伸前的膜状物的 β 晶型比

例调整至 30 ~ 100%，更优选调整至 40 ~ 100%、进一步优选调整至 50 ~ 100%、特别优选调整至 60 ~ 100%。通过使拉伸前的膜状物的 β 晶型比例为 30% 以上，容易通过随后的拉伸操作进行多孔化，从而获得透气特性优异的多孔膜。

[0214] 拉伸前的膜状物的 β 晶型比例可由下述方法得到：使用差示扫描量热仪以 10°C / 分的加热速度将该膜状物从 25°C 升温至 240°C，利用此时检测出的来自聚丙烯的 α 晶型的结晶熔融热量 ($\Delta H_m \alpha$) 和来自 β 晶型的结晶熔融热量 ($\Delta H_m \beta$)，由下式计算得到。

[0215] β 晶型比例 (%) = $[\Delta H_m \beta / (\Delta H_m \beta + \Delta H_m \alpha)] \times 100$

[0216] 接着，对得到的叠层无孔膜状物进行双向拉伸。双向拉伸可以是同时双向拉伸，也可以是依次双向拉伸。在制作作为本发明的目标的具有优异 SD 特性的叠层多孔膜时，更优选能够在各拉伸工序中选择拉伸条件、易于对多孔结构进行控制的依次双向拉伸。这里，将对膜状物的接取（传送）方向（MD）的拉伸称为“纵向拉伸”，将垂直于该 MD 的方向（TD）上的拉伸称为“横向拉伸”。

[0217] 采用依次双向拉伸时，优选纵向拉伸倍率为 2 ~ 10 倍、更优选为 3 ~ 8 倍、进一步优选为 3 ~ 7 倍。通过以 2 倍以上的拉伸倍率进行纵向拉伸，可产生适度的空穴起点（空穴起点）。通过以 10 倍以下的拉伸倍率进行纵向拉伸，可表现出适度的空穴起点。

[0218] 拉伸温度须根据所使用的树脂组合物的组成、结晶熔融峰温、结晶度等而适当选择，将纵向拉伸时的拉伸温度大致控制为 0 ~ 135°C、优选控制为 15 ~ 130°C。如果在上述温度范围内，则容易控制多孔结构，从而容易获得机械强度、收缩率等各物性的平衡。

[0219] 另外，如果拉伸温度低于 0°C，则由于拉伸应力变得非常强，容易发生拉伸断裂，并且利用辊进行拉伸时，对设备的负荷大，辊与拉伸前膜状物的密合性变差，因此，容易产生拉伸不均这样的问题。另一方面，如果拉伸温度高于 135°C，则由于 B 层中的聚乙烯类树脂发生流动，因此很难进行稳定的拉伸。

[0220] 优选横向拉伸时的拉伸倍率为 1.1 ~ 10 倍、更优选为 1.2 ~ 8 倍、进一步优选为 1.4 ~ 7 倍。通过在上述范围内进行横向拉伸，可使纵向拉伸形成的空穴起点适度地扩大，从而表现出微细的多孔结构，而且易取得物性的平衡。

[0221] 横向拉伸时的拉伸温度大致为 80 ~ 150°C、优选为 90 ~ 140°C。通过在上述范围内进行横向拉伸，可使纵向拉伸形成的空穴起点适度地扩大，从而表现出微细的多孔结构。另外，作为上述拉伸步骤的拉伸速度，优选为 500 ~ 12000% / 分、更优选为 1500 ~ 10000% / 分、进一步优选为 2500 ~ 8000% / 分。

[0222] 其中，优选纵向拉伸时的拉伸倍率与横向拉伸时的拉伸倍率的拉伸倍率比为 1.0 以上、更优选为 1.2 以上、进一步优选为 1.5 以上。另一方面，作为其下限，优选为 2.5 以下、更优选为 2.4 以下、进一步优选为 2.2 以下。通过将拉伸倍率比调整在上述范围内，可以得到在膜的传送方向及垂直于传送方向的方向上的撕裂强度得到平衡的叠层多孔膜。

[0223] 为了改善尺寸稳定性等，优选将由此得到的叠层多孔膜在 100 ~ 150°C 左右、更优选在 110 ~ 140°C 左右的温度下进行热处理。在热处理步骤中，可根据需要进行 1 ~ 25% 的松弛处理。在该热处理后，均匀地进行冷却，卷取，由此得到本发明的叠层多孔膜。

[0224] [电池用隔板的说明]

[0225] 接着，参照图 1 对收纳有本发明的上述叠层多孔膜作为电池用隔板的非水电解质电池进行说明。

[0226] 隔着电池用隔板 10, 将正极板 21、负极板 22 这两极相互层叠并卷绕为螺旋状, 再利用止卷带 (巻き止めテープ) 封住外侧, 从而得到卷绕体。其中, 卷绕为该螺旋状时, 优选电池用隔板 10 的厚度为 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、特别优选为 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 。通过使电池用隔板 10 的厚度为 $5 \mu\text{m}$ 以上, 可使电池用隔板变得不易被破坏; 通过使电池用隔板 10 的厚度为 $40 \mu\text{m}$ 以下, 可以在卷绕并收纳在特定的电池罐 (電池缶) 中时增大电池面积, 进而能够增加电池容量。

[0227] 将由上述正极板 21、电池用隔板 10 及负极板 22 卷成一体而得到的卷绕体收纳在有底圆筒状的电池外壳内, 并与正极及负极的引线 (リード体) 24、25 焊接。接着, 将上述电解质注入到电池罐内, 使电池用隔板 10 等充分浸透有电解质后, 隔着垫圈 26 用正极盖 27 对电池罐的开口边缘实施封口, 并进行预充电、熟化处理 (ageing), 从而制作筒型的非水电解质电池。

[0228] 作为电解液, 使用的是将锂盐溶解在有机溶剂中而得到的电解液。作为有机溶剂, 并无特殊限制, 可列举例如: 碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、碳酸二甲酯、丙酸甲酯或乙酸丁酯等酯类; 乙腈等腈类; 1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二甲氧基甲烷、二甲氧基丙烷、1,3-二氧杂戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃或 4-甲基-1,3-二氧杂戊环等醚类; 或环丁砜等, 上述溶剂可单独使用, 也可以将两种以上混合使用。其中, 优选使用在碳酸亚乙酯 1 质量份中混合有 2 质量份的碳酸甲乙酯的溶剂中溶解了 1.0mol/L 比例的六氟磷酸锂 (LiPF_6) 而得到的电解质。

[0229] 作为负极, 可使用由碱金属或包含碱金属的化合物与不锈钢网等集电材料经一体化而得到的材料。作为所述碱金属, 可列举例如锂、钠或钾等。作为所述包含碱金属的化合物, 可列举例如由碱金属与铝、铅、镉、钾、镉、锡或镁等形成的合金、以及由碱金属与碳材料形成的化合物、由低电位的碱金属与金属氧化物或硫化物形成的化合物等。

[0230] 负极中使用碳材料的情况下, 作为碳材料, 只要是能够掺杂、脱掺杂锂离子的材料即可, 可使用例如石墨、热解碳类、焦炭类、玻璃状碳类、有机高分子化合物的烧结体、中间碳微球、碳纤维、活性炭等。

[0231] 在本实施方式中, 作为负极, 使用通过下述方法制作的负极板: 将偏氟乙烯溶解于 N-甲基吡咯烷酮中, 向所得溶液中混合平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 的碳材料, 制成浆料, 使该负极合剂浆料通过 70 目的网以除去较大粒子, 然后, 将其均匀涂布在由厚 $18 \mu\text{m}$ 的带状铜箔制成的负极集电体的两面, 使其干燥, 接着, 利用辊压机进行压缩成型, 然后进行裁切, 以获得带状的负极板。

[0232] 作为正极, 使用的是如下制作的成型体: 使用锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、二氧化锰、五氧化钒或铬氧化物等金属氧化物、二硫化钼等金属硫化物等作为活性物质, 向这些正极活性物质中适当添加导电助剂、聚四氟乙烯等粘结剂等, 制成合剂, 再以不锈钢网等集电材料作为芯材, 由上述合剂加工为成型体。

[0233] 在本实施方式中, 作为正极, 使用的是通过下述方法制作的带状正极板。即, 以 $90 : 5$ 的质量比向锂钴氧化物 (LiCoO_2) 中添加作为导电助剂的鳞状石墨 (锂钴氧化物: 鳞状石墨 = $90 : 5$) 并进行混合, 并将该混合物与将聚偏氟乙烯溶解在 N-甲基吡咯烷酮中而得到的溶液混合, 制成浆料。使该正极合剂浆料通过 70 目的网以除去较大粒子, 然后, 将其均匀涂布在由厚 $20 \mu\text{m}$ 的铝箔制成的正极集电体的两面, 使其干燥, 接着, 利用辊压机进

行压缩成型,然后进行裁切,以获得带状的正极板。

[0234] 实施例

[0235] [实施例的说明]

[0236] 下面,示出实施例以及比较例,对本发明的叠层多孔膜进行更详细说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0237] (实施例 1)

[0238] 相对于聚丙烯类树脂 (Prime Polymer 公司制造, Prime Polypro F300SV, MFR : 3g/10 分钟)100 质量份,添加作为 β 晶型成核剂的 3,9-双 [4-(N-环己基氨基甲酰基) 苯基]-2,4,8,10-四氧螺 [5.5] 十一碳烷 0.1 质量份,并利用同向双螺杆挤出机 (东芝机械株式会社制造,口径 ϕ 40mm、螺杆有效长度 $L/D = 32$) 在 280°C 下进行熔融混炼,得到了加工为颗粒状的树脂组合物 A1。

[0239] 另外,向作为聚乙烯类树脂的高密度聚乙烯 (Prime Polymer 公司制造, Hi-Zex3300F, 密度 :0.950g/cm³, MFR :1.1g/10 分钟)80 质量份中加入加氢石油树脂 (荒川化学工业株式会社制造, ALCONP115)20 质量份,并使用同向双螺杆挤出机 (东芝机械株式会社制造,口径 ϕ 35mm、螺杆有效长度 $L/D = 32$) 在 230°C 下进行熔融混炼,得到了加工为颗粒状的树脂组合物 B1。

[0240] 分别利用挤出机于 200°C 将树脂组合物 A1 及 B1 挤出,并通过两种三层的喂料块从多层成型用 T 型模头挤出,进行叠层,并使拉伸后的膜厚比例达到 $A1/B1/A1 = 2/1/2$, 然后,利用 125°C 的浇铸辊使膜冷却固化,得到叠层无孔膜状物。

[0241] 将上述叠层无孔膜状物进行如下的依次双向拉伸:在 110°C 沿 MD 拉伸至 3.8 倍、接着在 105°C 沿 TD 拉伸至 2.5 倍,然后在 115°C 热松弛 14%,得到叠层多孔膜。

[0242] (实施例 2)

[0243] 按照与实施例 1 相同的方法将树脂组合物 A1 以及 B1 叠层后,用 125°C 的浇铸辊使之冷却固化,制作叠层无孔膜状物。

[0244] 将上述叠层无孔膜状物进行如下的依次双向拉伸:在 110°C 沿 MD 拉伸至 3.8 倍、接着在 105°C 沿 TD 拉伸至 2.5 倍,然后在 115°C 沿 TD 松弛 14%,得到叠层多孔膜。

[0245] (实施例 3)

[0246] 相对于聚丙烯类树脂 (Prime Polymer 公司制造, Prime Polypro F300SV, MFR : 3g/10 分钟)40 质量份,添加聚丙烯类共聚物树脂 (住友化学株式会社制造的 D101, MFR : 0.5g/10 分)60 质量份、作为 β 晶型成核剂的 3,9-双 [4-(N-环己基氨基甲酰基) 苯基]-2,4,8,10-四氧螺 [5.5] 十一碳烷 0.1 质量份,并利用同向双螺杆挤出机 (东芝机械株式会社制造,口径 ϕ 40mm、螺杆有效长度 $L/D = 32$) 在 280°C 下进行熔融混炼,得到了加工为颗粒状的树脂组合物 A2。

[0247] 另外,向作为聚乙烯类树脂的高密度聚乙烯 (Prime Polymer 公司制造, Hi-Zex3300F, 密度 :0.950g/cm³, MFR :1.1g/10 分钟)90 质量份中加入加氢石油树脂 (荒川化学工业株式会社制造, ALCONP115)10 质量份,并使用同向双螺杆挤出机 (东芝机械株式会社制造,口径 ϕ 35mm、螺杆有效长度 $L/D = 32$) 在 230°C 下进行熔融混炼,得到了加工为颗粒状的树脂组合物 B2。

[0248] 分别利用挤出机于 200°C 将树脂组合物 A2 及 B2 挤出,并通过两种三层的喂料块

从多层成型用 T 型模头挤出,进行叠层,并使拉伸后的膜厚比例达到 $A2/B2/A2 = 2/1/2$,然后,利用 127°C 的浇铸辊使膜冷却固化,得到叠层无孔膜状物。

[0249] 将上述叠层无孔膜状物进行如下的依次双向拉伸:在 90°C 沿 MD 拉伸至 5.0 倍、接着在 90°C 沿 TD 拉伸至 2.5 倍,然后在 125°C 热松弛 22%,得到叠层多孔膜。

[0250] (实施例 4)

[0251] 按照与实施例 1 相同的方法将树脂组合物 A1 以及 B1 叠层后,用 127°C 的浇铸辊使之冷却固化,制作叠层无孔膜状物。

[0252] 将上述叠层无孔膜状物进行如下的依次双向拉伸:在 95°C 沿 MD 拉伸至 5.4 倍、接着在 95°C 沿 TD 拉伸至 2.5 倍,然后在 125°C 热松弛 22%,得到叠层多孔膜。

[0253] (实施例 5)

[0254] 相对于聚丙烯类树脂 (Prime Polymer 公司制造, Prime Polypro F300SV, MFR: 3g/10 分钟) 100 质量份,添加作为 β 晶型成核剂的 3,9-双 [4-(N-环己基氨基甲酰基)苯基]-2,4,8,10-四氧螺 [5.5] 十一碳烷 0.1 质量份、抗氧化剂 (Ciba Specialty Chemicals 公司制造, IRGANOX-B225) 0.2 质量份,并利用同向双螺杆挤出机 (东芝机械株式会社制造, 口径 ϕ 40mm、螺杆有效长度 $L/D = 32$) 在 280°C 下进行熔融混炼,得到了加工为颗粒状的树脂组合物 A3。

[0255] 分别利用挤出机于 200°C 将树脂组合物 A3 及 B1 挤出,并通过两种三层的喂料块从多层成型用 T 型模头挤出,进行叠层,并使拉伸后的膜厚比例达到 $A3/B1/A3 = 2/1/2$,然后,利用 127°C 的浇铸辊使膜冷却固化,得到叠层无孔膜状物。

[0256] 将上述叠层无孔膜状物进行如下的依次双向拉伸:在 95°C 沿 MD 拉伸至 4.3 倍、接着在 95°C 沿 TD 拉伸至 2.5 倍,然后在 125°C 热松弛 22%,得到叠层多孔膜。

[0257] (实施例 6)

[0258] 相对于聚丙烯类树脂 (Prime Polymer 公司制造, Prime Polypro F300SV, MFR: 3g/10 分钟) 100 质量份,添加作为 β 晶型成核剂的 3,9-双 [4-(N-环己基氨基甲酰基)苯基]-2,4,8,10-四氧螺 [5.5] 十一碳烷 0.2 质量份、抗氧化剂 (Ciba Specialty Chemicals 公司制造, IRGANOX-B225) 0.2 质量份,并利用同向双螺杆挤出机 (东芝机械株式会社制造, 口径 ϕ 40mm、螺杆有效长度 $L/D = 32$) 在 280°C 下进行熔融混炼,得到了加工为颗粒状的树脂组合物 A5。

[0259] 另外,向作为聚乙烯类树脂的高密度聚乙烯 (Prime Polymer 公司制造, Hi-Zex3300F, 密度: 0.950g/cm³, MFR: 1.1g/10 分钟) 90 质量份中加入微晶蜡 (日本精蜡株式会社制造, Hi-Mic1090) 10 质量份,并使用同向双螺杆挤出机 (东芝机械株式会社制造, 口径 ϕ 35mm、螺杆有效长度 $L/D = 32$) 在 200°C 下进行熔融混炼,得到了加工为颗粒状的树脂组合物 B4。

[0260] 按照与实施例 1 相同的方法将树脂组合物 A5 以及 B4 叠压后,用 125°C 的浇铸辊使之冷却固化,制作叠层无孔膜状物。

[0261] 将上述叠层无孔膜状物进行如下的依次双向拉伸:在 110°C 沿 MD 拉伸至 4.5 倍、接着在 110°C 沿 TD 拉伸至 2.4 倍,然后在 125°C 热松弛 15%,得到叠层多孔膜。

[0262] (实施例 7)

[0263] 按照与实施例 1 相同的方法将树脂组合物 A5 以及 B4 叠层后,用 125°C 的浇铸辊使

之冷却固化,制作叠层无孔膜状物。

[0264] 将上述叠层无孔膜状物进行如下的依次双向拉伸:在 110°C 沿 MD 拉伸至 5.0 倍、接着在 110°C 沿 TD 拉伸至 2.4 倍,然后在 125°C 热松弛 8%,得到叠层多孔膜。

[0265] (比较例 1)

[0266] 相对于聚丙烯类树脂 (Prime Polymer 公司制造, Prime Polypro F300SV, MFR: 3g/10 分钟) 100 质量份,添加作为 β 晶型成核剂的 3,9-双[4-(N-环己基氨基甲酰基)苯基]-2,4,8,10-四氧螺[5.5]十一碳烷 0.2 质量份、抗氧化剂 (Ciba Specialty Chemicals 公司制造, IRGANOX-B225) 0.2 质量份,并利用同向双螺杆挤出机 (东芝机械株式会社制造, 口径 ϕ 40mm、螺杆有效长度 $L/D = 32$) 在 280°C 下进行熔融混炼,得到了加工为颗粒状的树脂组合物 A4。

[0267] 另外,向作为聚乙烯类树脂的高密度聚乙烯 (Prime Polymer 公司制造, Hi-Zex3300F, 密度: 0.950g/cm³, MFR: 1.1g/10 分钟) 80 质量份中加入微晶蜡 (日本精蜡株式会社制造, Hi-Mic1090) 20 质量份,并使用同向双螺杆挤出机 (东芝机械株式会社制造, 口径 ϕ 35mm、螺杆有效长度 $L/D = 32$) 在 200°C 下进行熔融混炼,得到了加工为颗粒状的树脂组合物 B3。

[0268] 分别利用挤出机于 200°C 将树脂组合物 A4 及 B3 挤出,并通过两种三层的喂料块从多层成型用 T 型模头挤出,进行叠层,并使拉伸后的膜厚比例达到 $A4/B3/A4 = 3/1/3$,然后,利用 127°C 的浇铸辊使膜冷却固化,得到叠层无孔膜状物。

[0269] 将上述叠层无孔膜状物进行如下的依次双向拉伸:在 90°C 沿 MD 拉伸至 5.0 倍、接着在 90°C 沿 TD 拉伸至 2.5 倍,然后在 125°C 热松弛 22%,得到叠层多孔膜。

[0270] (比较例 2)

[0271] 分别用挤出机进行挤出,使得最外层为聚丙烯类树脂 (Prime Polymer 公司制造, Prime Polypro F300SV, MFR: 3g/10 分钟)、并且中间层为作为聚乙烯类树脂的高密度聚乙烯 (Prime Polymer 公司制造, Hi-Zex3300F, 密度: 0.950g/cm³, MFR: 1.1g/10 分钟),通过两种三层的喂料块从多层成型用 T 型模头挤出,进行叠层,并使拉伸后的膜厚比例为 1/1/1,然后,利用 100°C 的浇铸辊使膜冷却固化,得到叠层无孔膜状物。

[0272] 将上述叠层无孔膜状物在加热至 120°C 的热风循环烘箱中放置 24 小时,进行热处理。然后,将经过热处理的叠层无孔膜状物用辊拉伸机在 25°C 沿 MD 拉伸 1.7 倍、接着在 100°C 沿 MD 拉伸 2.0 倍,得到叠层多孔膜。

[0273] (比较例 3)

[0274] 按照与实施例 1 相同的方法将树脂组合物 A5 以及 B4 叠层后,用 125°C 的浇铸辊使之冷却固化,制作叠层无孔膜状物。

[0275] 将上述层压无孔膜状物进行如下的依次双向拉伸:在 110°C 沿 MD 拉伸至 5.0 倍、接着在 110°C 沿 TD 拉伸至 2.2 倍,然后在 125°C 热松弛 15%,得到叠层多孔膜。

[0276] 对于实施例、比较例中得到的多孔膜,将实施例 1~7 的制造条件归纳于表 1 中、将比较例 1~3 的制造条件归纳于表 2 中。另外,实施例 1~7 的物性值归纳于表 3 中,比较例 1~3 的物性值归纳于表 4 中。

[0277] (1) 层比

[0278] 切出叠层多孔膜的截面,利用扫描型电子显微镜 (日立制作所制造, S-4500) 进行

观察,并由其层结构及厚度测定了层比。

[0279] (2) 厚度

[0280] 利用 1/1000mm 的千分表 (dial gauge),非特定地取 30 个部位进行面内厚度的测定,将其平均值作为厚度。

[0281] (3) 孔隙率

[0282] 测定叠层多孔膜的实际质量 W_1 ,并根据树脂组合物的密度及厚度计算孔隙率为 0% 时的质量 W_0 ,根据这些值基于下式计算出孔隙率。

$$[0283] \text{ 孔隙率 (\%)} = \{(W_0 - W_1) / W_0\} \times 100$$

[0284] (4) 拉伸强度

[0285] 测定时,使用拉伸压缩试验机 (Intesco 公司制造,200X 型)。作为试验片,使用的是将叠层多孔膜沿测定方向切成长 80mm、宽 15mm 的长方形的试验片。将试验片长度方向的两端部以夹具间距离 40mm 将其夹住,并在十字头速度 (crosshead speed) 200mm/ 分的条件下进行拉伸,将断裂点处的应力记录为拉伸强度。进行 5 次上述测定,计算出其平均值。

[0286] 将试验片的测定方向为 MD 时的拉伸强度设为 T_{MD} 、测定方向为 TD 时的拉伸强度设为 T_{TD} 。

[0287] (5) 透气度

[0288] 在 25°C 的空气气氛下,按照 JIS P8117 标准测定透气度 (秒 /100ml)。测定时,使用数字型王研式透气度专用机 (旭精工株式会社制造)。

[0289] (6) 在 135°C 加热 5 秒钟后的透气度

[0290] 将叠层多孔膜切成长 60mm × 宽 60mm 见方,如图 2(A) 所示地将该膜夹在 2 片中央部开有 ϕ 40mm 的圆形孔的铝板 (材质:JIS A5052,尺寸:长 60mm、宽 60mm、厚 1mm) 之间,并如图 2(B) 所示地用夹钳 (KOKUYO 公司制造,双面夹钳“KURI-J35”) 固定其周围。然后,在被 2 片铝板固定的状态下,将上述膜浸渍于甘油 (Nacalai Tesque 公司制造,1 级) 充满至距底面 100mm 的 135°C 油浴 (AZ ONE 公司制造,OB-200A) 的中央部,进行了 5 秒钟加热。加热结束后,立即将该膜浸渍于另外准备的充满了 25°C 甘油的冷却槽中,并进行 5 分钟冷却,然后,利用 2-丙醇 (Nacalai Tesque 公司制造,特级)、丙酮 (Nacalai Tesque 公司制造,特级) 进行清洗,并在 25°C 的空气氛围中进行了 15 分钟干燥。按照上述方法 (5) 的方法测定上述干燥后的膜的透气度。

[0291] (7) 撕裂强度

[0292] 按照 JIS K7128-1 标准进行测定。将试验片的切口 (スリット) 方向为 MD 时的撕裂强度设为 H_{MD} 、切口方向为 TD 时的撕裂强度设为 H_{TD} 。

[0293] (8) 拉伸 3% 时的拉伸弹性模量

[0294] 测定时,使用拉伸压缩试验机 (Intesco 公司制造,200X 型)。作为试验片,使用的是将叠层多孔膜切成在 MD 上长 200mm、在 TD 上宽 5mm 的试验片。在试验片的夹具间距离为 150mm、十字头速度为 5mm/min 的条件下进行拉伸。由夹具间拉伸 3% 时施加在测力传感器上的负荷、通过下式求出拉伸 3% 时的拉伸弹性模量。样品的厚度由测定 3 处后得到的平均值求得。

$$[0295] \text{ 拉伸弹性模量 (MPa)} = \{ \text{负荷 (kg)} \times 9.8 (\text{m/s}^2) / \text{拉伸距离 (mm)} \} / \text{截面积 (mm}^2) \times \text{夹具间距离 (mm)}$$

[0296] 将测定 5 点后得到的拉伸弹性模量的平均值作为拉伸弹性模量。

[0297] 另外,对于所得叠层多孔膜,按照下述方法进行 β 活性的评价。

[0298] (9) 差示扫描量热测定 (DSC)

[0299] 利用 Perkin Elmer 公司制造的差示扫描量热仪 (DSC-7),以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速度将叠层多孔膜从 25°C 升温至 240°C 、并在升温后保持 1 分钟,然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的冷却速度从 240°C 降温至 25°C 、并在降温后保持 1 分钟,然后,再次以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速度从 25°C 升温至 240°C 。根据再次升温时是否检测到来自聚丙烯 β 晶型的结晶熔融峰温 ($T_m\beta$),即是否在 $145^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 检测到峰,如下所示地对 β 活性的有无进行了评价。

[0300] ○ :在 $145^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 的范围内检测到 $T_m\beta$ (具备 β 活性)

[0301] × :在 $145^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 的范围内未检测到 $T_m\beta$ (不具备 β 活性)

[0302] 需要说明的是, β 活性的测定是以 10mg 的试样量、在氮气氛围中进行的。

[0303] (10) 广角 X 射线衍射测定

[0304] 将叠层多孔膜切成长 $60\text{mm}\times$ 宽 60mm 见方,并如图 2(A)、(B) 所示地对其进行了固定。

[0305] 在被 2 片铝板束缚的状态下,将该膜放入到设定温度 180°C 、显示温度 180°C 的送风定温恒温器 (YAMATO 科学株式会社制造,型号 DKN602) 并保持 3 分钟,然后,将设定温度变更为 100°C ,并经过 10 分钟以上的时间缓慢冷却至 100°C 。在显示温度达到 100°C 的时刻将膜取出,并保持被 2 片铝板束缚的状态、在 25°C 的气体氛围中冷却 5 分钟,在下述条件下对所得膜中央部的 $\phi 40\text{mm}$ 圆形部分进行了广角 X 射线衍射测定。

[0306] • 广角 X 射线衍射测定装置:Mac Science 公司制造,型号 XMP18A

[0307] • X 射线源:CuK α 射线;输出:40kV、200mA

[0308] • 扫描方法:2 θ / θ 扫描;2 θ 范围: $5^{\circ}\sim 25^{\circ}$;扫描间隔: 0.05° ;扫描速度: $5^{\circ}/\text{min}$

[0309] 针对得到的衍射谱,根据是否出现来自聚丙烯 β 晶型的 (300) 面的峰,如下所述地评价了 β 活性的有无。

[0310] ○ :在 $2\theta = 16.0\sim 16.5^{\circ}$ 的范围内检测到峰 (具备 β 活性)

[0311] × :在 $2\theta = 16.0\sim 16.5^{\circ}$ 的范围内未检测到峰 (不具备 β 活性)

[0312] 需要说明的是,对于未将膜片切成 $60\text{mm}\times 60\text{mm}$ 见方的情况,也可以通过将其调整为中央部设置有 $\phi 40\text{mm}$ 的圆形孔的膜,来制作试样。

[0313] (11) 突起物接触破裂耐性试验

[0314] 在 FUDOH 流变仪 (Rheotech 公司制造, J 型) 上安装曲率半径 0.5mm 的针来进行试验。在针以 $300\text{mm}/\text{分}$ 的速度垂直地压入 (押し付ける) 膜的 5 次试验中,记录因针的接触导致膜在 MD 上发生破裂的次数 (n)。需要说明的是,除 × 以外的情况为实际应用水平。

[0315] ◎ :完全未发现在 MD 上的破裂。(n = 0)

[0316] ○ :在 MD 上发生部分破裂。(n = 1, 2)

[0317] △ :存在在 MD 上未发生破裂的情况。(n = 3, 4)

[0318] × :在 MD 上经常发生破裂。(n = 5)

[0319] [表 1]

[0320]

项目		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
A层	F300SV	100	100	40	40	100	100	100
	D101			60	60			
	MSN-100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
	B225					0.2	0.2	0.2
B层	HZ3300F	80	80	90	90	80	90	90
	PI15	20	20	10	10	20		
	Hi-Mic1090						10	10
制造条件	浇铸辊温度(°C)	127	127	127	127	127	125	125
	纵向拉伸温度(°C)	110	95	90	95	95	110	110
	纵向拉伸倍率(倍)	3.8	4.3	5.0	5.4	4.3	4.5	5.0
	横向拉伸温度(°C)	105	95	90	95	95	110	110
	横向拉伸倍率(倍)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.4	2.4
	松弛温度(°C)	115	125	125	125	125	125	125
	松弛率(%)	14	22	22	22	22	15	8

[0321] [表 2]

项目		比较例 1	比较例 2	比较例 3
A层	F300SV	100	100	100
	D101			
	MSN-100	0.2		0.2
	B225	0.2		0.2
B层	HZ3300F	80	100	90
	PI15			
	Hi-Mic1090	20		10
制造条件	浇铸辊温度(°C)	127	100	125
	纵向拉伸温度(°C)	93	25/100	110
	纵向拉伸倍率(倍)	3.6	1.7/2.0	5.0
	横向拉伸温度(°C)	98	—	110
	横向拉伸倍率(倍)	2.6	—	2.2
	松弛温度(°C)	125	—	125
	松弛率(%)	18	—	15

[0322]

[0323] [表 3]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	
膜厚	μm	27	27	25	25	20	22	22	
叠层比	—	2/1/2	2/1/2	2/1/2	2/1/2	2/1/2	2/1/2	2/1/2	
在 25°C 的透气度	秒/100ml	500	355	580	400	460	663	404	
在 135°C 加热 5 秒后的透气度	秒/100ml	>99999	>99999	31000	27000	>99999	>99999	>99999	
孔隙率	%	56	47	59	59	59	50	51	
拉伸 3% 时的拉伸弹性模量	MPa	607	598	785	882	589	853	840	
撕裂强度	H _{MD}	N/cm	12	18	6	5	7	6	7
	H _{TD}	N/cm	61	50	49	44	49	57	74
	H _{MD} /H _{TD}	—	0.19	0.36	0.12	0.10	0.15	0.11	0.088
拉伸强度	T _{MD}	MPa	94	95	118	140	99	113	124
	T _{TD}	MPa	39	41	37	32	47	36	35
	T _{MD} /T _{TD}	—	2.4	2.3	3.2	4.4	2.1	3.1	3.5
突起物接触破裂耐性试验	—	◎	○	△	△	◎	△	△	
DSC	—	○	○	○	○	○	○	○	
广角 X 射线衍射	—	○	○	○	○	○	○	○	
综合评价	—	◎	◎	○	○	◎	○	○	

[0324]

[0325] [表 4]

[0326]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	
膜厚	μm	22	25	22	
叠层比	—	3/1/3	1/1/1	2/1/2	
在 25°C 的透气度	秒/100ml	900	518	607	
在 135°C 加热 5 秒后的透气度	秒/100ml	>99999	>99999	>99999	
孔隙率	%	46	38	50	
拉伸 3% 时的拉伸弹性模量	MPa	469	805	1004	
撕裂强度	H_{MD}	N/cm	8	4	6
	H_{TD}	N/cm	163	63	79
	H_{MD}/H_{TD}	—	0.05	0.07	0.078
拉伸强度	T_{MD}	MPa	89	176	90
	T_{TD}	MPa	50	15	32
	T_{MD}/T_{TD}	—	1.8	11.7	2.8
突起物接触破裂耐性试验	—	×	×	×	
DSC	—	○	×	○	
广角 X 射线衍射	—	○	×	○	
综合评价	—	×	×	×	

[0327] 由以上可知,与上述 H_{MD}/H_{TD} 值在本发明规定的范围以外的构成的比较例的膜相比,上述 H_{MD}/H_{TD} 值在本发明规定的范围内的构成的实施例的叠层多孔膜具有获得了平衡的力学特性。

[0328] 另一方面,由于上述 H_{MD}/H_{TD} 值为规定范围之外的比较例的叠层多孔膜在特定方向上的各向异性,因此成为二次加工时易发生破裂的叠层多孔膜。在纽扣型电池用途中,在汤姆逊(Thomson)模具等中将隔板打穿成特定形状时,易发生破裂的叠层多孔膜的形状容易变得不稳定、或者容易发生破裂。

[0329] 需要说明的是,在实施例中,从突起物接触破裂耐性试验来看,实施例 1、2、5 为更优选的实施方式。

[0330] 接着,对上述第 2 发明的叠层多孔膜的实施方式进行说明。

[0331] 第 2 发明的叠层多孔膜的特征在于,其赋予了下述物性:对于温度、以及在膜制造时的传送方向和与该传送方向垂直的方向具有平衡良好的热收缩率。相比之下,上述第 1 发明的叠层多孔膜拥有在撕裂强度方面具有特征的物性,在这方面,第 2 发明不同于第 1 发明。该差异主要是由于双向拉伸的拉伸倍率、拉伸温度、或松弛条件等不同于第 1 发明而引起的。

[0332] 因此,本第 2 发明的叠层多孔膜的基本构成与第 1 发明的叠层多孔膜相同,所述基本构成即 A 层的构成、A 层中配合的 β 晶型成核剂、B 层的构成、为了促进多孔化而在 B 层中配合的化合物(X)、A 层和 B 层之比等叠层结构。另外,在下述方面也与上述第 1 发明相同:除双向拉伸的拉伸倍率以外的叠层多孔膜的制造方法;如第 1 发明那样将该叠层多孔膜用作锂电池用隔板来组装电池等。因此,省略了与第 1 发明相同点的详细描述,针对第 2 发明的叠层多孔膜与第 1 发明不同的事项进行下述记载。

[0333] [叠层多孔膜的物性的说明]

[0334] 第 2 发明的叠层多孔膜的特征在于:其表现出与第 1 发明的叠层多孔膜同样的 SD 特性,并且在 160°C 以上还表现出 BD 特性。也就是说,本发明的叠层多孔膜的 BD 温度为 160°C 以上、优选为 180°C 以上、更优选为 200°C 以上。BD 温度低于 160°C 时,SD 温度和 BD 温度没有差别,例如将本发明的叠层多孔膜作为锂离子电池用隔板使用时,无法提供充分确

保安全性的电池。另一方面,对于BD温度的高温侧没有特别限制,优选为300℃以下。作为调节BD温度的方法,增加A层的层比等方法是有有效的。

[0335] (在25℃的透气度)

[0336] 第2发明的叠层多孔膜在25℃的透气度、在135℃加热5秒钟后的透气度均与上述第1发明的叠层多孔膜相同,因此省略说明。

[0337] (孔隙率)

[0338] 孔隙率与第1发明的叠层多孔膜相同,优选孔隙率为15%以上、更优选为20%以上、进一步优选为30%以上、特别优选为40%以上。另一方面,其上限优选为80%以下、更优选为70%以下、进一步优选为65%以下。如果孔隙率为15%以上,则可以确保充分的连通性,从而可制成透气特性优异的叠层多孔膜。另外,如果孔隙率为80%以下,则可以充分地保持叠层多孔膜的机械强度,从操作方面考虑,也是优选的。

[0339] (收缩率)

[0340] 第2发明的叠层多孔膜的特征是显示出平衡良好的收缩率。

[0341] 重要的是,本发明的叠层多孔膜在105℃沿TD的收缩率 S_{TD2} 的上限为10%以下、优选为9%以下,更优选为8%以下。如果在105℃沿TD的收缩率 S_{TD2} 大于10%,则在作为锂离子电池用隔板使用时,将叠层多孔膜以卷状物的状态进行干燥时,有可能产生卷边(巻き締まり)、褶皱。另外,与电极一起进行卷绕后,收缩率 S_{MD2} 高时,由于电极的端部紧压在隔板上,隔板上易产生龟裂,从而容易发生短路。

[0342] 另一方面,对于收缩率 S_{TD2} 的下限而言,优选为2%以上、更优选为2.3%以上。为了表现出SD特性,必须要具有一定程度的热收缩,因此如果收缩率 S_{TD2} 为2%以上,则可以具有充分的SD特性。

[0343] 本发明的叠层多孔膜在105℃的收缩率 S_{MD2} 的上限优选为10%以下、更优选为8%以下、进一步优选为6%以下。如果在105℃的收缩率 S_{MD2} 大于10%,则尺寸稳定性差,干燥时可能产生褶皱、或发生电池内短路,因此不优选。

[0344] 另一方面,上述收缩率 S_{MD2} 的下限优选为0%以上。在收缩率 S_{MD2} 低于0%、即发生膨胀的情况下,以卷状物的状态保存时会发生卷歪(巻きズレ),产生褶皱或弯折,因此不优选。

[0345] 关于本发明的叠层多孔膜在105℃沿MD及TD的收缩率之比 S_{MD2}/S_{TD2} ,其上限为3.0以下、优选为2.5以下、更优选为2.0以下。另一方面, S_{MD2}/S_{TD2} 的下限为0.1以上、优选为0.3以上、更优选为0.5以上。

[0346] 由于尺寸稳定性的原因,优选在MD及TD的收缩率都要小,为了表现出SD特性,必须要具有一定程度的热收缩,使各方向的收缩率更加各向同性是必要的。如果上述 S_{MD2}/S_{TD2} 低于0.1,则TD的收缩率过大,如果大于3.0,则由于MD的收缩率变得过大,在上述任何情况下的各向异性均增大,因此不优选。

[0347] 本发明的叠层多孔膜在40℃的收缩率 S_{TD1} 优选低于1%。更优选低于0.9%、进一步优选低于0.8%。如果在40℃的收缩率 S_{TD1} 为1%以上,则由于在运输中、保管中会发生变形,作为制品的操作困难。

[0348] 另一方面,上述收缩率 S_{TD1} 的下限优选为0%以上。在收缩率 S_{TD1} 低于0%、即发生膨胀的情况下,例如以卷状物的状态保存时会发生卷歪,产生褶皱或弯折,因此不优选。

[0349] 另外,本发明的叠层多孔膜在 40℃的收缩率 S_{MD1} 优选低于 1%。更优选低于 0.9%、进一步优选低于 0.8%。如果在 40℃的收缩率为 1%以上,则在运输中、保管中会发生变形,因此作为制品的操作困难。

[0350] 另一方面,上述收缩率 S_{MD1} 的下限优选为 0%以上。在收缩率 S_{MD1} 低于 0%、即发生膨胀的情况下,例如以卷状物的状态保存时会发生卷歪,产生褶皱或弯折,因此不优选。

[0351] 本发明的叠层多孔膜在 150℃沿 TD 的收缩率 S_{TD3} 为 25%以下、更优选为 23%以下。如果上述 S_{TD3} 大于 25%,则在作为锂离子电池用隔板使用时,隔板隔开的电极间发生接触而导致短路。

[0352] 另一方面,上述收缩率 S_{TD3} 的下限优选为 0%以上。在收缩率 S_{TD3} 低于 0%、即发生膨胀的情况下,以卷状物的状态保存时会发生卷歪,产生褶皱或弯折,因此不优选。

[0353] 本发明的叠层多孔膜在 150℃沿 MD 的收缩率 S_{MD3} 优选为 18%以下、更优选为 15%以下。如果上述收缩率 S_{MD3} 大于 18%,则在作为锂离子电池用隔板使用时,每个隔板与电极的卷绕体会发生卷边而导致短路,因此不优选。

[0354] 另一方面,上述收缩率 S_{MD3} 的下限优选为 0%以上。在上述收缩率 S_{MD3} 低于 0%、即发生膨胀的情况下,以卷状物的状态保存时会发生卷歪,产生褶皱或弯折,因此不优选。

[0355] 作为降低收缩率的有效方法之一,有减小拉伸倍率的方法。但随着拉伸倍率的降低,作为锂离子电池用隔板所必要的其它各物性、例如强度、弹性模量也随之降低。特别是将本发明的叠层多孔膜作为锂离子电池用隔板使用时,由于要在 MD 上施加高张力使隔板和电极发生卷绕,因此,为了不发生卷边,希望在 MD 上具有高的拉伸弹性模量。此时,优选 MD 的拉伸弹性模量为 500MPa 以上、更优选为 700MPa。

[0356] 接着,对得到的叠层无孔膜状物进行双向拉伸。双向拉伸可以是同时双向拉伸,也可以是依次双向拉伸。在制作作为本发明的目标的具有优异 SD 特性的叠层多孔膜时,更优选能够在各拉伸工序中选择拉伸条件、易于对多孔结构进行控制的依次双向拉伸。这里,将对膜状物的接取(传送)方向(MD)的拉伸称为“纵向拉伸”,将对与该 MD 成直角的方向(TD)上的拉伸称为“横向拉伸”。

[0357] 采用依次双向拉伸的情况下,拉伸温度须根据所使用的树脂组合物的组成、结晶熔融峰温、结晶度等而适当选择,可适当考虑易于对多孔结构进行控制,并容易取得与机械强度、收缩率等其它各物性之间的平衡。特别是拉伸条件和松弛条件,是对叠层多孔膜的性能有很大影响的重要因素之一。

[0358] 纵向拉伸的拉伸温度大致被限制为 0~135℃范围、优选被限制为 10~130℃范围。纵向拉伸可在恒定温度下进行一步拉伸,也可分成多阶段在不同温度下进行拉伸。另外,纵向拉伸倍率优选为 2~10 倍、更优选为 3~8 倍、进一步优选为 4~7 倍。通过在上述范围内进行纵向拉伸,不仅可抑制拉伸时的断裂,而且可呈现出适度的空穴起点。纵向拉伸倍率小时,无法得到充分的空穴起点,在横向拉伸中发生断裂。

[0359] 另一方面,优选横向拉伸时的拉伸温度大致为 80℃以上、更优选为 90℃以上,作为其上限,优选为 150℃以下、更优选为 140℃以下。另外,优选横向拉伸倍率为 1.1 倍以上、更优选为 1.2 倍以上、进一步优选为 1.4 倍以上。另一方面,横向拉伸倍率的上限优选为 10 倍以下、更优选为 8 倍以下、进一步优选为 7 倍以下。通过在上述范围内进行横向拉伸,可使纵向拉伸形成的空穴起点适度地扩大,从而不仅可表现出微细的多孔结构,而且可

以得到充分的尺寸稳定性及收缩率 S_{TD2} ，因此优选。另外，作为上述拉伸步骤的拉伸速度，优选为 500 ~ 12000% / 分、更优选为 1500 ~ 10000% / 分、进一步优选为 2500 ~ 8000% / 分。

[0360] 为了改善尺寸稳定性等，将由此得到的叠层多孔膜在 100 ~ 150℃左右、优选在 110 ~ 140℃左右的温度下进行热处理。在热处理步骤中，可根据需要进行松弛处理。优选在横向的松弛率为 1%以上、更优选为 5%以上、进一步优选为 16%以上。另一方面，其上限优选为 25%以下、更优选为 22%以下。通过使上述松弛率为 1%以上，可具有充分的尺寸稳定性，因此优选，另外，通过使上述松弛率为 25%以下，可以得到充分的收缩率 S_{TD2} ，因此优选。上述热处理步骤后，通过均匀地冷却并进行卷取，可得到本发明的叠层多孔膜。

[0361] [实施例的说明]

[0362] 下面，示出第二发明的实施例及比较例，对本发明的叠层多孔膜进行更详细说明，但本发明并不限于这些实施例。

[0363] (实施例 8)

[0364] 相对于聚丙烯类树脂 (Prime Polymer 公司制造, Prime Polypro F300SV, MFR : 3g/10 分钟) 100 质量份, 加入抗氧化剂 (Ciba Speciality Chemicals 公司制造, Irganox B225) 0.2 重量份、以及作为 β 晶型成核剂的 N, N' - 二环己基 -2,6- 萘二羧酰胺 0.2 质量份, 并利用东芝机械株式会社制造的同向双螺杆挤出机 (口径 $\phi 40\text{mm}$ 、L/D = 32) 在 270℃ 下进行熔融混炼, 得到了加工为颗粒状的树脂组合物 A1。

[0365] 另外, 向作为聚乙烯类树脂的高密度聚乙烯 (Prime Polymer 公司制造, Hi-ZEX3300F, 密度 : 0.950g/cm³, MFR : 1.1g/10 分钟) 80 质量份中加入微晶蜡 (日本精蜡株式会社制造, Hi-Mic1090) 20 质量份、以及作为成核剂的二亚苄基山梨糖醇 (新日本理化公司制造, Ge1 A11 D) 0.2 重量份, 并使用同类型的同向双螺杆挤出机、在 230℃ 下进行熔融混炼, 得到了加工为颗粒状的树脂组合物 B1。

[0366] 分别利用挤出机于 200℃ 将树脂组合物 A1 及 B1 挤出, 并通过两种三层的喂料块从多层成型用 T 型模头共挤出, 进行叠层, 并使拉伸后的膜厚比例达到 A1/B1/A1 = 3/1/3, 然后, 利用 125℃ 的浇铸辊使膜冷却固化, 制作厚度为 80 μm 的叠层无孔膜状物。

[0367] 将上述叠层无孔膜状物进行如下的依次双向拉伸 : 在 110℃ 沿 MD 拉伸至 5 倍、接着在 110℃ 沿 TD 拉伸至 2.4 倍, 然后在 125℃ 沿 TD 松弛 22%, 得到叠层多孔膜。

[0368] 对得到的叠层多孔膜的各特性进行测定及评价, 其结果归纳于表 5。

[0369] (实施例 9)

[0370] 将树脂组合物 A1 及 B1 按照与实施例 8 相同的方法进行叠层后, 用 130℃ 的浇铸辊冷却固化, 制作厚 80 μm 的叠层无孔膜状物。

[0371] 将上述叠层无孔膜状物进行如下的依次双向拉伸 : 在 93℃ 沿 MD 拉伸至 3.6 倍、接着在 98℃ 沿 TD 拉伸至 2.6 倍, 然后在 125℃ 沿 TD 松弛 18%, 得到叠层多孔膜。

[0372] 对得到的叠层多孔膜的各特性进行测定及评价, 其结果归纳于表 5。

[0373] (实施例 10)

[0374] 分别利用挤出机于 200℃ 将树脂组合物 A1 及 B1 挤出, 并通过两种三层的喂料块从多层成型用 T 型模头共挤出, 进行叠层, 并使拉伸后的膜厚比例达到 A1/B1/A1 = 3/1/3, 然后, 利用 129℃ 的浇铸辊使膜冷却固化, 制作厚度为 80 μm 的叠层无孔膜状物。

[0375] 将上述叠层无孔膜状物进行如下的依次双向拉伸：在 40℃沿 MD 拉伸 1.7 倍、接着在 120℃沿 MD 拉伸 3.2 倍，接着在 98℃沿 TD 拉伸至 2.3 倍，然后在 125℃沿宽度方向松弛 19%，得到叠层多孔膜。

[0376] 对得到的叠层多孔膜的特性进行测定及评价，其结果归纳于表 5。

[0377] (比较例 4)

[0378] 将树脂组合物 A1 及 B1 按照与实施例 8 相同的方法进行叠层后，用 131℃的浇铸辊冷却固化，制作厚 80 μm 的叠层无孔膜状物。

[0379] 将上述叠层无孔膜状物进行如下的依次双向拉伸：在 98℃沿 MD 拉伸 3.6 倍、接着在 108℃沿 TD 拉伸至 2 倍，然后在 125℃沿 TD 热松弛 19%，得到叠层多孔膜。

[0380] 对得到的叠层多孔膜的特性进行测定及评价，其结果归纳于表 6。

[0381] (比较例 5)

[0382] 沿 TD 以拉伸倍率 2.2 倍拉伸后，在 125℃沿 TD 松弛 15%，除此之外，按照与实施例 8 相同的方法进行。

[0383] 对得到的叠层多孔膜的特性进行测定及评价，其结果归纳于表 6。

[0384] (比较例 6)

[0385] 分别利用挤出机于 200℃将树脂组合物 A1 及 B1 挤出，并通过两种三层的喂料块从多层成型用 T 型模头挤出，进行叠层，并使拉伸后的膜厚比例达到 $A1/B1/A1 = 3/1/3$ ，然后，利用 125℃的浇铸辊使膜冷却固化，制作厚度为 80 μm 的叠层无孔膜状物。

[0386] 将上述叠层无孔膜状物进行如下的依次双向拉伸：在 95℃沿 MD 拉伸 4.5 倍、接着在 110℃沿 TD 拉伸至 2.4 倍，然后在 125℃沿宽度方向松弛 15%，得到叠层多孔膜。

[0387] 对得到的叠层多孔膜的特性进行测定及评价，其结果归纳于表 6。

[0388] 对于所得到的实施例及比较例的膜，进行表 5、6 示出的各种特性 (1) ~ (11) 进行测定及评价。

[0389] (1) 层比、(2) 厚度、(3) 孔隙率、(6) 在 25℃的透气度、(7) 在 135℃加热 5 秒钟后的透气度、(8) 拉伸弹性模量、(9) 差示扫描热量测定 (DSC)、(10) 广角 X 射线衍射测定与上述第一发明的实施例的测定相同，因此省略其说明。

[0390] (4) 在 40℃及 105℃的收缩率

[0391] 测定时，使用大荣科学精器制作所制造的 Baking 试验装置 (DK-1M)。

[0392] 将叠层多孔膜切成在测定方向为 150mm、在与测定方向垂直的方向为 15mm 的大小，沿测定方向以 100mm 的间隔标记标线，悬吊在预先加热过的 Baking 试验装置 (大荣科学精器制作所制造，DK-1M) 中。1 小时后取出样品，自然冷却至室温后，用金属尺测定样品标线间的长度，将加热前后的变化作为收缩率。

[0393] (5) 在 150℃的收缩率

[0394] 测定时，使用大荣科学精器制作所制造的 Baking 试验装置 (DK-1M)。

[0395] 将叠层多孔膜切成 60mm×60mm 的大小，以 50mm×50mm 的间隔标记标线，作为测定样品。将其夹在面积 100mm×100mm、厚度 5mm 的玻璃板中，放入预先加热过的 Baking 试验装置 (大荣科学精器制作所制造，DK-1M) 中。1 小时后取出样品，以被玻璃夹持的状态自然冷却至室温后，用金属尺测定样品标线间的长度，将加热前后的变化作为收缩率。

[0396] (11) 分子取向比

[0397] 通过广角 X 射线衍射测定 (衍射计法), 针对在 $2\theta = 41^\circ$ 附近观测的 (-113) 面的衍射峰, 在下述测定条件下测定圆周方向 (方位角 (β) 方向) 的强度分布。

[0398] • 广角 X 射线衍射测定装置: Mac Science 公司制造, 型号 XMP18A

[0399] • X 射线源: CuK α 射线

[0400] • 输出: 40kV、200mA

[0401] • $2\theta/\theta$ 测定: 2θ 范围: $35^\circ \sim 55^\circ$ 、扫描间隔: 0.05° 、扫描速度: $1.5^\circ/\text{min}$

[0402] • 取向测定: $2\theta = 41^\circ$ (固定)、 β 测定范围 $0 \sim 180^\circ$ 、 0.5° 步长扫描速度: $1.5^\circ/\text{min}$

[0403] • 光学体系: 理学电机 (株) 制造的针孔光学体系 ($2\text{mm}\phi$)

[0404] • 测角器: RINT200 立式测角仪

[0405] • 检测器: 闪烁计数器

[0406] • 发散狭缝: $2\text{mm}\phi$ 、 1°

[0407] • 受光狭缝: $4\text{mm}\phi$

[0408] • 散射狭缝: $1\text{mm}\phi$

[0409] • 测定方法: 反射法

[0410] • 试料台: 极点用多用途试料台

[0411] 1. 将膜的方向对齐, 将其叠合使厚度为 1mm 左右, 进行切割, 用粘合剂将端部固定, 用于测定。

[0412] 2. 首先, 在 TD 固定为 $\beta = 0^\circ$, 在上述条件下进行 $2\theta/\theta$ 扫描。接着, 在成为 $2\theta = 41^\circ$ 附近的峰的顶点的 θ 、 2θ 处对样品及计数器的位置进行固定。然后, 将样品在 β 方向按照上述条件进行扫描, 得到目标 X 射线强度分布。

[0413] 3. 用得到的 β 方向曲线, 按照下述方法求出纵向的积分强度 (O_{MD})、横向的积分强度 (O_{TD})。

[0414] 3-1 在 $0 \sim 180^\circ$ 的 β 范围内, 用数据衍射程序 (データ回析プログラム) 的加权平均法自动进行平滑处理 (スムージング), 作出通过最低强度的基线。

[0415] 3-2 作为下述 β 范围内被基线和 X 线强度曲线所包围部分的面积, 分别计算出积分强度 O_{MD} 、 O_{TD} 。

[0416] O_{MD} : $45 \leq \beta \leq 135^\circ$ 、 O_{TD} : $0 \leq \beta \leq 45^\circ$ 及 $135 \leq \beta \leq 180^\circ$

[0417] 3-3 由此算出 $O_{\text{MD}}/O_{\text{TD}}$, 将得到的值作为膜面内结晶链取向平衡的尺度。

[0418] [表 5]

			实施例 8	实施例 9	实施例 10	
制造 条件	层比	—	3/1/3	3/1/3	3/1/3	
	浇铸温度	°C	125	130	129	
	MD 温度	°C	110	93	40/120	
	MD 拉伸倍率	倍	5.0	3.6	5.4	
	TD 温度	°C	110	98	98	
	TD 实际拉伸倍率	倍	2.4	2.6	2.3	
	松弛温度	°C	125	125	125	
	松弛率	%	22	18	19	
物性	厚度	μm	24	22	16	
	收缩率 (MD)	S _{MD1}	%	0.3	0.6	0.5
		S _{MD2}		3.6	6.0	4.0
		S _{MD3}		13.7	17.9	17
	收缩率 (TD)	S _{TD1}	%	0.7	0.2	0.9
		S _{TD2}		7.1	3.2	9.0
		S _{TD3}		22.7	12.3	21
	S _{MD2} /S _{TD2}	—	0.5	1.9	0.4	
	孔隙率	%	58	49	43	
	在 25°C 的透气度	秒/100ml	869	900	714	
	在 135°C 加热 5 秒后的透气度	秒/100ml	>99999	>99999	>99999	
	分子取向比 O _{MD} /O _{TD}	—	7.0	2.8	7.1	
	拉伸弹性模量	MPa	895	469	951	
	β 活性	DSC	—	○	○	○
X射线衍射		—	○	○	○	
综合评价	—	◎	○	◎		

[0419]

[0420] [表 6]

			比较例 4	比较例 5	比较例 6	
制造条件	层比	—	3/1/3	3/1/3	3/1/3	
	浇铸温度	°C	131	125	125	
	MD 温度	°C	98	110	95	
	MD 拉伸倍率	倍	3.6	5.0	4.5	
	TD 温度	°C	108	110	110	
	TD 实际拉伸倍率	倍	2.0	2.2	2.4	
	松弛温度	°C	125	125	125	
	松弛率	%	19	15	15	
物性	厚度	μm	20	23	17	
	收缩率 (MD)	S_{MD1}	%	0.6	0.2	0.4
		S_{MD2}		6.5	3.4	5.0
		S_{MD3}		20.4	13.3	17.5
	收缩率 (TD)	S_{TD1}	%	0.6	2.9	2.6
		S_{TD2}		1.9	13.1	12.0
		S_{TD3}		16.2	23.1	27.5
	$S_{\text{MD2}}/S_{\text{TD2}}$		—	3.4	0.3	0.4
	孔隙率		%	60	48	45
	在 25°C 的透气度		秒/100ml	520	607	589
	在 135°C 加热 5 秒后的透气度		秒/100ml	37747	>99999	55363
	分子取向比 $O_{\text{MD}}/O_{\text{TD}}$		—	2.2	7.4	6.8
	拉伸弹性模量		MPa	497	861	862
	β 活性	DSC	—	○	○	○
		X射线衍射	—	○	○	○
综合评价		—	×	×	×	

[0422] 表 5、表 6 示出了各实施例及比较例的制造条件及物性值。

[0423] 由以上可知,与具有不在本发明规定范围内的构成的比较例的膜相比,具有在本发明规定范围内的构成的实施例 8 ~ 10 的叠层多孔膜具有优异的尺寸稳定性及 SD 特性。

[0424] 另一方面,由比较例 4 可知,收缩率之比 $S_{\text{MD2}}/S_{\text{TD2}}$ 的值大时,未表现出 SD 特性。另外,由比较例 5 可知,即使表现出 SD 特性,尺寸稳定性也不充分,且产生内部短路等电池安全上的问题。

[0425] 需要说明的是,在实施例中,从拉伸弹性模量方面考虑,实施例 8、10 为更优选实施方式。

[0426] 工业实用性

[0427] 本发明的叠层膜具有优异的尺寸稳定性以及 SD 特性、且具有高透气特性,因此可用作包装用品、卫生用品、畜产品、农业用品、建筑用品、医疗用品、分离膜、光散射板、反射片或电池用隔板,尤其适合用作作为各种电子设备等的电源加以利用的锂离子电池用隔板。

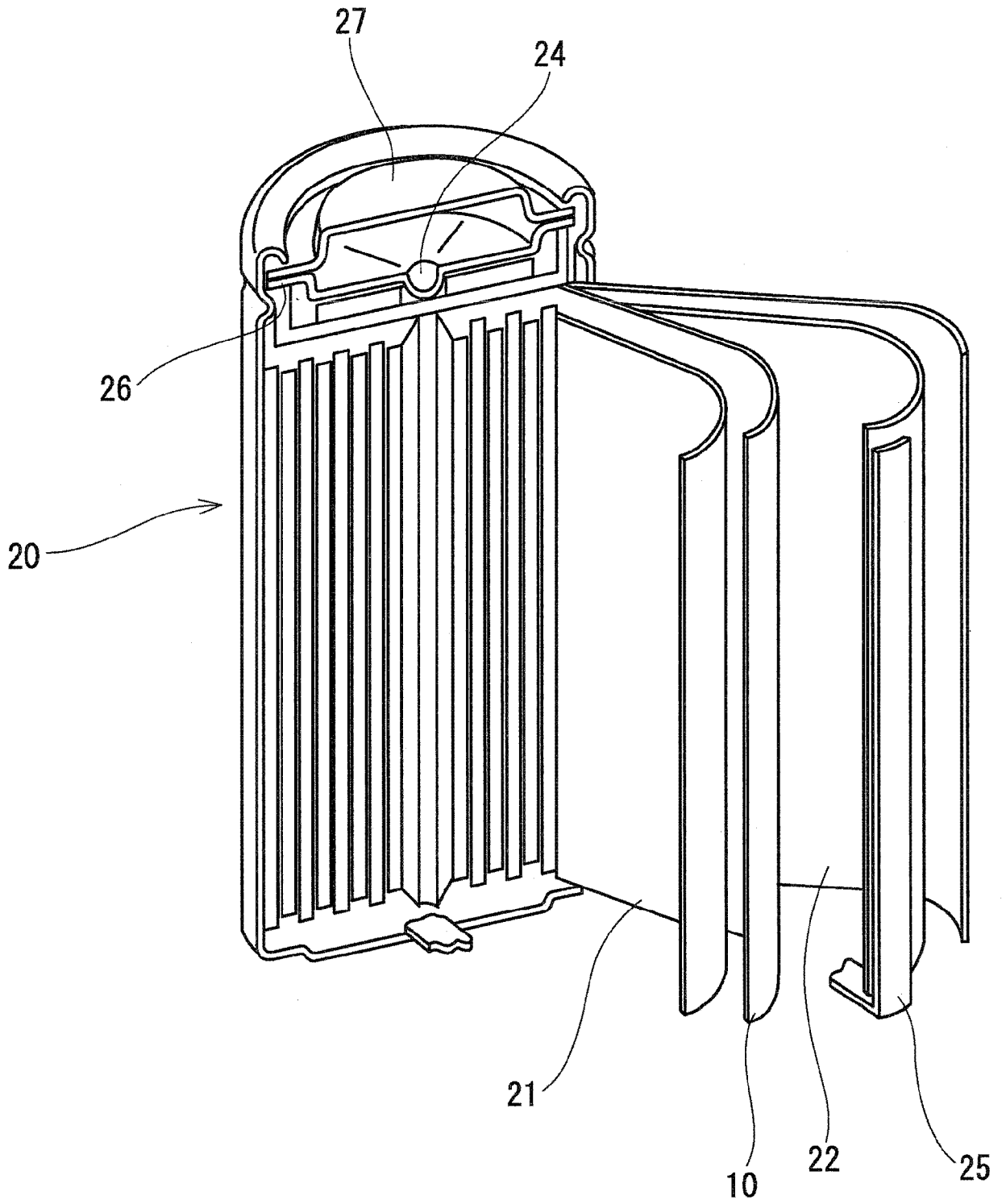
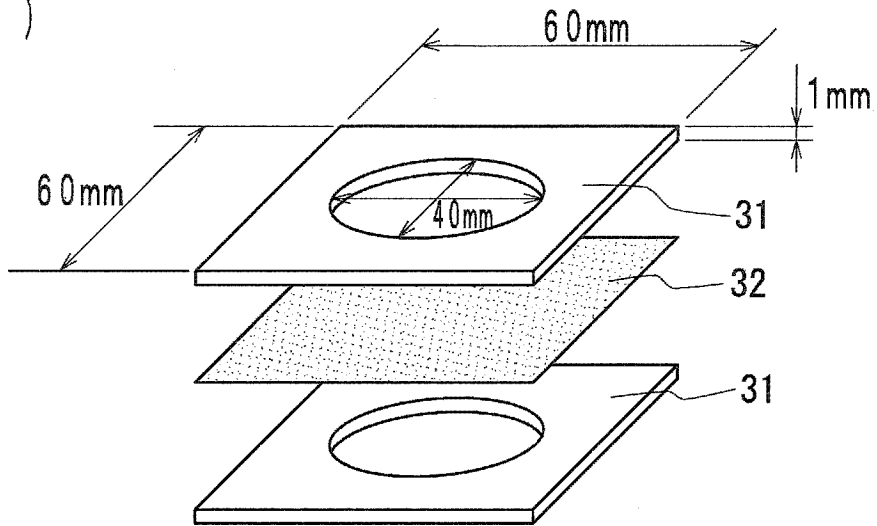


图 1

(A)



(B)

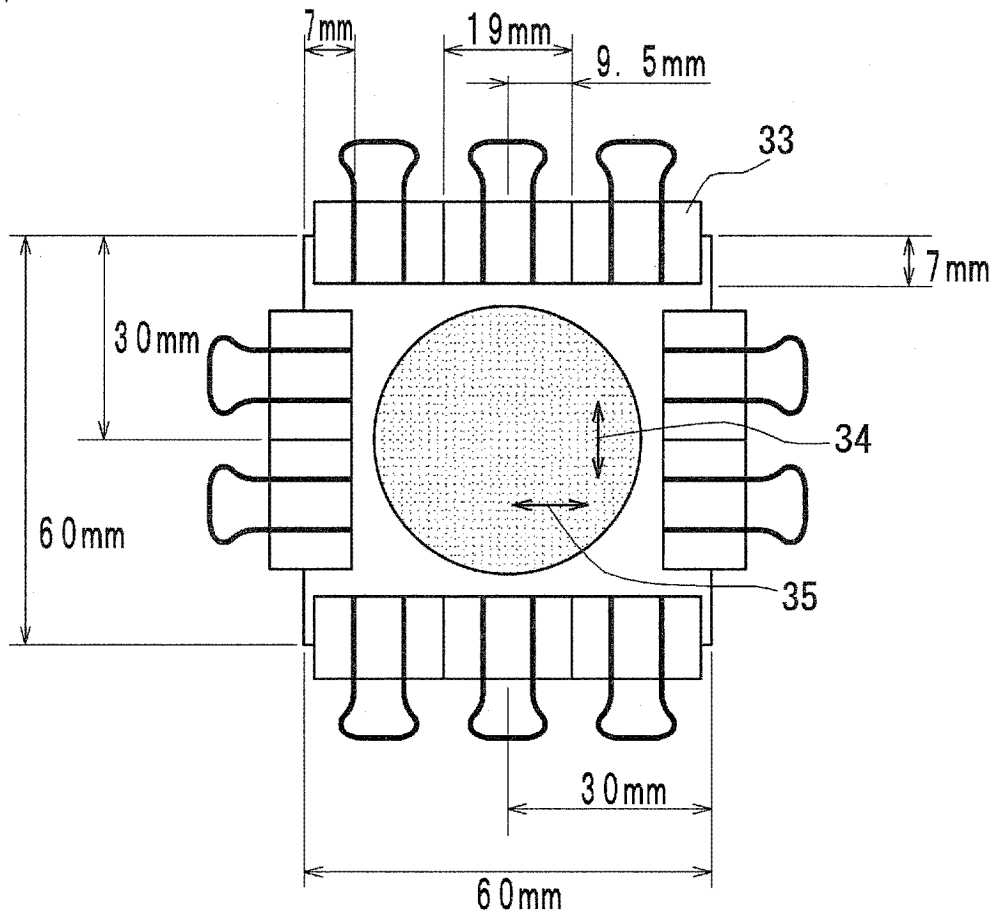


图 2