



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118696082 A

(43) 申请公布日 2024.09.24

(21) 申请号 202380021597.5

(22) 申请日 2023.03.15

(30) 优先权数据

2022-043406 2022.03.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/010054 2023.03.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/176876 JA 2023.09.21

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本

(72) 发明人 下川床辽 久万琢也 西村直哉

中岛龙太

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 王磊 段承恩

(51) Int.Cl.

C08J 9/26 (2006.01)

H01G 11/52 (2006.01)

H01M 8/0239 (2006.01)

H01M 8/1062 (2006.01)

H01M 50/417 (2006.01)

H01M 50/431 (2006.01)

H01M 50/449 (2006.01)

H01M 50/489 (2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

聚烯烃微多孔膜、电池用隔膜、非水电解液
二次电池及过滤器

(57) 摘要

一种聚烯烃微多孔膜,按单位面积重量换算的穿刺强度为 $0.8\text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上,在通过凝胶渗透色谱法(GPC法)得到的横轴为分子量、纵轴为检测强度的聚烯烃微多孔膜的分子量分布中,将整体的成分量记为100%时,分子量1000万以上的成分量为1.0%以下,并且,在将最大检测强度记为1并对整体的检测强度进行标准化,将分子量200万的检测强度记为K200,将分子量700万的检测强度记为K700时, $K200-K700 \geq 0.4$ 。提供一种聚烯烃微多孔膜,在将其用作电池用隔膜时,电池特性及电池安全性优异。

1. 一种聚烯烃微多孔膜,按单位面积重量换算的穿刺强度为 $0.8\text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上,并且,在通过凝胶渗透色谱法即GPC法得到的横轴为分子量、纵轴为检测强度的聚烯烃微多孔膜的分子量分布中,将整体的成分量记为100质量%时,分子量1000万以上的成分量为1.0%质量以下,并且,在将最大检测强度记为1并对分子量分布的检测强度进行标准化,将分子量200万时的检测强度记为K200,将分子量700万时的检测强度记为K700时, $K200-K700 \geq 0.4$ 。

2. 根据权利要求1所述的聚烯烃微多孔膜,在通过GPC法得到的横轴为分子量、纵轴为检测强度的聚烯烃微多孔膜的分子量分布中,将最大检测强度记为1并对整体的检测强度进行标准化时,分子量200的检测强度K200为0.6以上。

3. 根据权利要求1或2所述的聚烯烃微多孔膜,在通过GPC法得到的横轴为分子量纵轴为检测强度的聚烯烃微多孔膜的分子量分布中,最大检测强度存在于分子量10万至50万的区域内。

4. 根据权利要求1或2所述的聚烯烃微多孔膜,基于JIS K 3832-1990通过细孔径分布测量器测定得到的平均孔径与最大孔径之比即平均孔径/最大孔径为0.65以上。

5. 根据权利要求1或2所述的聚烯烃微多孔膜,在由升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件下进行的热机械分析测定即TMA测定得到的横轴为温度、纵轴为应力的聚烯烃微多孔膜的温度-应力曲线中,将最大应力记为 P_{max} ,将温度 150°C 下的应力记为 P_{150} 时, $P_{150}/P_{\text{max}} \geq 0.6$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的聚烯烃微多孔膜,其包含0.2ppm以上的铅。

7. 一种层叠体,其是在权利要求1或2所述的聚烯烃微多孔膜上进一步层叠多孔质层而得到的。

8. 一种电池用隔膜,其使用了权利要求1或2所述的聚烯烃微多孔膜。

9. 一种电池用隔膜,其使用了权利要求7所述的层叠体。

10. 一种非水电解液二次电池,其具有权利要求8所述的电池用隔膜。

11. 一种非水电解液二次电池,其具有权利要求9所述的电池用隔膜。

12. 一种过滤器,其使用了权利要求1或2所述的聚烯烃微多孔膜。

13. 一种过滤单元,其使用了权利要求12所述的过滤器。

聚烯烃微多孔膜、电池用隔膜、非水电解液二次电池及过滤器

技术领域

[0001] 本发明涉及聚烯烃微多孔膜、电池用隔膜、非水电解液二次电池及过滤器。

背景技术

[0002] 聚烯烃微多孔膜被广泛用作物质的分离膜、选择透过膜及隔离膜等。聚烯烃微多孔膜的具体用途为非水电解液二次电池(例如锂离子二次电池、镍-氢电池、镍-镉电池、聚合物电池等)用隔膜、双电层电容器用隔膜、各种过滤器(反渗透过滤膜、超滤膜、微滤膜等)、透湿防水衣料、医疗用材料、燃料电池用支持体等。

[0003] 特别是作为锂离子二次电池用隔膜,广泛采用了聚烯烃微多孔膜。作为其特征,可举出:直接关系到电池性能的离子透过性(以下,有时将离子透过性简称为“透过性”)等优异,并且电池的安全性优异,大大有助于生产率的机械强度也优异。近年来,伴随着电池的小型化及高容量化,正在推进隔膜的进一步薄膜化,具有更高的机械强度的聚烯烃微多孔膜的需求正在增高。

[0004] 作为高强度化的方法,也有降低微多孔膜中的孔隙率并增加微多孔膜中的树脂量的方法,但存在离子透过性因孔的封闭、电解液保持量的降低而降低这样的问题。另外,虽然进行了采用包含分子量100万以上的成分的超高分子量聚乙烯来增强微多孔膜结构本身的研究,但超高分子量聚乙烯由于难加工性而制膜难度高,微多孔膜的高品质化成为课题。在维持离子透过性和膜品质的状态下使其高强度化是聚烯烃微多孔膜的课题之一。

[0005] 此外,聚烯烃微多孔膜具备孔封闭功能(关闭特性),即,在电池的外部/内部的异常反应时,在130~150℃左右的温度下自动地阻断离子的透过,从而抑制过度的温度上升。在呈现了孔封闭功能(关闭特性)后,若进一步保持一定时间的高温状态,则会观察到孔封闭后的聚烯烃微多孔膜因熔融而部分流动、变得无法维持孔封闭从而使离子透过的现象(熔断)。提高发生该熔断的温度的耐熔断特性也作为聚烯烃微多孔膜的课题而受到重视。为了提高电池的安全性,认为使关闭温度更低并使熔断温度更高是重要的,但它们与微多孔膜的机械强度、离子透过性存在相互制约关系。

[0006] 如上所述,针对电池用隔膜的进一步薄膜化,对于聚烯烃微多孔膜而言,需要提高机械强度并且在膜品质、离子透过性、关闭特性及耐熔断特性方面维持高度的均衡性。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2009-108323号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2000-204188号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2004-196871号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 作为高强度化的方法,在专利文献1中,使用了高粘度(高分子量)的聚烯烃,但有

时机械强度与关闭温度的均衡性差,不能用作高输出/大容量用电池的隔膜。另外,若为了提高机械强度而实施进一步的高分子量化及拉伸倍率的增加,则存在关闭温度进一步上升的担忧。

[0014] 作为降低关闭温度的方法,在专利文献2中,使用低分子量、低熔点的原料,实施了在微多孔膜中的闭孔成分的增加等。然而,由于低分子量成分多,因此,虽然闭孔温度(关闭温度)优异,但推断在用作目前的薄膜化了的隔膜时机械强度不充分。另外,在通过降低孔隙率等的方法而提高了机械强度的情况下,孔会过度关闭,担心离子透过性的恶化。如上所述,微多孔膜的关闭特性与机械强度、透过性存在相互制约关系,以高水平同时实现这两者是困难的。

[0015] 此外,在专利文献3中,为了提高耐熔断特性而采用了添加聚丙烯等高耐热原料的方法,但是,难以维持膜品质、机械强度。

[0016] 本发明的课题在于提供一种聚烯烃微多孔膜,其能维持膜品质,并且,有助于电池的输出特性的离子透过性、有助于安全特性的机械强度、关闭特性、耐熔断特性优异,在用作电池用隔膜时具有优异的输出特性和安全性。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 本申请的发明人为了解决上述问题而反复进行了深入研究,结果发现,与以往的聚烯烃微多孔膜相比,本发明的聚烯烃微多孔膜能够维持透过性、膜品质、关闭特性,并且以高水平同时实现机械强度和耐熔断特性。

[0019] 即,本发明具有以下构成。

[0020] [I]一种聚烯烃微多孔膜,按单位面积重量换算的穿刺强度为 $0.8\text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上,并且,在通过凝胶渗透色谱法(GPC法)得到的横轴为分子量、纵轴为检测强度的聚烯烃微多孔膜的分子量分布中,将整体的成分量记为100质量%时,分子量1000万以上的成分量为1.0%质量以下,并且,在将最大检测强度记为1并对分子量分布的检测强度进行标准化,将分子量200万时的检测强度记为K200,将分子量700万时的检测强度记为K700时, $K200-K700 \geq 0.4$ 。

[0021] [II]根据[I]所述的聚烯烃微多孔膜,在通过GPC法得到的横轴为分子量、纵轴为检测强度的聚烯烃微多孔膜的分子量分布中,将最大检测强度记为1并对整体的检测强度进行标准化时,分子量200的检测强度K200为0.6以上。

[0022] [III]根据[I]或[II]所述的聚烯烃微多孔膜,在通过GPC法得到的横轴为分子量、纵轴为检测强度的聚烯烃微多孔膜的分子量分布中,最大检测强度存在于分子量10万至50万的区域内。

[0023] [IV]根据[I]至[III]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,基于JIS K 3832-1990通过细孔径分布测量器测定得到的平均孔径与最大孔径之比(平均孔径/最大孔径)为0.65以上。

[0024] [V]根据[I]至[IV]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,在由升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件下进行的热机械分析测定(TMA测定)得到的横轴为温度、纵轴为应力的聚烯烃微多孔膜的温度-应力曲线中,将最大应力记为 P_{max} ,将温度 150°C 下的应力记为P150时, $P150/P_{\text{max}} \geq 0.6$ 。

[0025] [VI]根据[I]至[V]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,其包含0.2ppm以上的铅。

[0026] [VII]一种层叠体,其是在[I]至[VI]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜上进一步层叠多孔质层而得到的。

[0027] [VIII]一种电池用隔膜,其使用了[I]至[VI]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜或[VII]所述的层叠体。

[0028] [IX]一种非水电解液二次电池,其具有[VIII]所述的电池用隔膜。

[0029] [X]一种过滤器,其使用了[I]至[VI]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜。

[0030] [XI]一种过滤单元,其使用了[X]所述的液体用过滤器。

[0031] 发明效果

[0032] 本发明的聚烯烃微多孔膜的有助于电池的输出特性的离子透过性、有助于安全特性的机械强度、关闭特性及耐熔断特性优异。因此,可以适合用作需要高能量密度化、高容量化及高输出化的二次电池用的隔膜。

[0033] 另外,本发明的聚烯烃微多孔膜具有均匀的孔结构,因此,也可以适合用于过滤器用途。

具体实施方式

[0034] 以下,对本发明的实施方式进行说明。

[0035] 需要说明的是,本发明中,将与聚烯烃微多孔膜的制膜方向平行的方向称为制膜方向、长边方向或MD方向,将在聚烯烃微多孔膜面内与制膜方向正交的方向称为宽度方向或TD方向。

[0036] 作为本发明的聚烯烃微多孔膜所使用的原料,优选包含至少1种超高分子量聚乙烯(UHPE)。本发明的聚烯烃微多孔膜的树脂成分中的超高分子量聚乙烯的比例优选为50质量%以上,优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,特别优选为90质量%以上。

[0037] 本发明中用作原料的超高分子量聚乙烯可以为乙烯的均聚物,为了如后述那样降低熔点,也可以为含有其他 α -烯烃的共聚物。作为其他 α -烯烃,可举出例如,丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯。 α -烯烃的存在、种类可以通过利用 C^{13} -NMR进行测定来确认。

[0038] 本发明中用作原料的超高分子量聚乙烯的由后述条件下的凝胶渗透色谱(GPC)测定得到的重均分子量(Mw)优选为80万以上,更优选为100万以上,进一步优选为120万以上。另外,Mw优选为200万以下,更优选为150万以下。若Mw在上述范围内,则即使在通过熔融混炼而调整了分子量之后,拉伸应力也能效率良好地传递,能在聚烯烃微多孔膜中维持对高强度化而言必要分子量的成分。

[0039] 就本发明中用作原料的超高分子量聚乙烯而言,在由后述条件下的GPC测定得到的分子量分布中,优选在10万以上且小于100万的区域和100万以上且1000万以下的区域这两个区域内具有峰。低分子量侧的范围更优选为10万以上且50万以下,高分子量侧的范围更优选为100万以上且500万以下。通过在上述两个分子量范围内存在峰,从而促进高强度化,低分子量成分不易与增塑剂相容的高分子量成分,能容易地与增塑剂相容,能同时实现聚烯烃微多孔膜的品质和高强度化。

[0040] 就本发明中用作原料的超高分子量聚乙烯而言,在由后述条件下的GPC测定得到的分子量分布中,在将最大检测强度记为1并对分子量分布的检测强度进行标准化,将分子

量300万时的检测强度记为K300,将分子量700万时的检测强度记为K700时,其比:K300/K700优选为2.0以上,更优选为3.0以上,进一步优选为4.0以上。该K300/K700表示高分子量侧的分子量均匀性,该值越大,则具有越尖锐的分布的高分子量成分。通过使该值在该范围内,从而即使在通过熔融混炼而调整了分子量时,也能在聚烯烃微多孔膜中维持对高强度化而言必要分子量的成分。另外,由于高分子量成分的均匀性变高,因此分子的缠结也变得牢固,在熔融后也容易维持形态。

[0041] 就本发明中用作原料的超高分子量聚乙烯而言,在由GPC测定得到的分子量分布中,分子量1000万以上的成分量优选为4.0质量%以下,更优选为2.0质量%以下,进一步优选为1.0质量%以下。为了均匀地对该分子量1000万以上的成分进行拉伸,需要相较于目前的生产条件而言大幅度高的拉伸倍率,成为不均匀的拉伸的主要原因。因此,分子量1000万以上的成分虽然与高强度化的相关性低,但另一方面,担心其成为热收缩恶化的主要原因。因此,通过使该成分量在上述的范围内,从而即使在通过熔融混炼而调整了分子量时,也能在聚烯烃微多孔膜中维持对高强度化而言必要分子量的成分。

[0042] 本发明中用作原料的超高分子量聚乙烯优选使用茂金属催化剂来聚合。使用茂金属催化剂聚合得到的聚乙烯的分子量分布窄,容易将上述K300/K700、分子量1000万以上的成分量调整至上述范围内。需要说明的是,使用茂金属催化剂聚合得到的聚乙烯包含作为其催化剂残渣的Hf(铪)、Cr(铬)等。

[0043] 本发明中用作原料的超高分子量聚乙烯的由差示扫描量热计(DSC)得到的熔点优选为134°C以上,更优选为135°C以上,进一步优选为135.5°C以上。另外,熔点优选为140°C以下,更优选为137.5°C以下,进一步优选为136.0以下。若熔点在上述范围内,则能够抑制热定型工序中的透过性的恶化、关闭温度的过度上升,能同时实现各种物性。

[0044] 本发明中用作原料的超高分子量聚乙烯的由后述条件下的差示扫描量热计(DSC)得到的 ΔH (J/g)优选为150J/g以上,更优选为155J/g以上。另外, ΔH 优选为200J/g以下,更优选为190J/g以下,进一步优选为180J/g以下。若 ΔH 在上述范围内,则能够抑制热定型工序中的透过性的恶化、关闭温度的过度上升,能同时实现各种物性。

[0045] 本发明的聚烯烃微多孔膜也可以包含除超高分子量聚乙烯(UHPE)以外的聚烯烃。作为该聚烯烃,从与超高分子量聚乙烯的相容性的观点考虑,优选聚乙烯。

[0046] 关于本发明中用作原料的除超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯,由后述条件下的凝胶渗透色谱(GPC)测定得到的重均分子量(M_w)优选为1万以上,更优选为5万以上。另外, M_w 优选为30万以下,更优选为20万以下。若 M_w 在上述范围内,则不会过度地妨碍高分子量聚烯烃所形成的结构,因此,能维持机械强度并且进一步提高关闭、热收缩特性。

[0047] 本发明中用作原料的除超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯的由差示扫描量热计(DSC)得到的熔点优选为136°C以下,更优选为134°C以下,进一步优选为133°C以下。另外,熔点优选为125°C以上,更优选为130°C以上,进一步优选为131°C以上。若熔点在上述范围内,则能够抑制热定型工序中的透过性的过度恶化并且提高关闭特性,能同时实现各种物性。

[0048] 本发明中用作原料的除超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯的由差示扫描量热计(DSC)得到的 ΔH (J/g)优选为180J/g以上,更优选为200J/g以上,进一步优选为220J/g以上。另外, ΔH 优选为250J/g以下,更优选为240J/g以下。若 ΔH 在上述范围内,则能够抑制热

定型工序中的透过性的过度恶化并且提高关闭特性,能同时实现各种物性。

[0049] 在本发明的聚烯烃微多孔膜中,在不损害本发明的效果的范围内,可以含有抗氧化剂、热稳定剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、抗粘连剂、填充材料等各种添加剂。

[0050] 特别是出于抑制由聚烯烃树脂的热历程导致的氧化劣化的目的,优选添加抗氧化剂。作为抗氧化剂,优选使用例如选自2,6-二叔丁基对甲酚(BHT:分子量220.4)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯(例如BASF社制“Irganox”(注册商标)1330:分子量775.2)、四[亚甲基-3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷(例如BASF社制“Irganox”(注册商标)1010:分子量1177.7)等中的1种以上。

[0051] 本发明的聚烯烃微多孔膜的按单位面积重量换算的穿刺强度为 $0.8\text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上,优选为 $0.85\text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上,更优选为 $0.9\text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上,进一步优选为 $1.0\text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上。另外,上述按单位面积重量换算的穿刺强度优选为 $1.8\text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以下,更优选为 $1.5\text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以下。

[0052] 通过使聚烯烃微多孔膜的按单位面积重量换算的穿刺强度为 $0.8\text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上,从而即使在高孔隙率时,也容易维持作为聚烯烃微多孔膜的穿刺强度,能同时实现离子透过性和机械强度。另外,即使在进行了薄膜化时,也容易维持作为聚烯烃微多孔膜的穿刺强度,能用作耐异物性优异的电池用隔膜。此外,在用作过滤器时,若上述按单位面积重量换算的穿刺强度为 $0.8\text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上,则容易进行高孔隙率化及薄膜化,能抑制过滤阻力并且增多过滤流量,因而优选。

[0053] 为了使聚烯烃微多孔膜的按单位面积重量换算的穿刺强度在上述范围内,优选使聚烯烃微多孔膜所使用的原料、其组成在上述范围内、使制膜条件在后述范围内。

[0054] 就本发明的聚烯烃微多孔膜而言,在通过后述条件下的凝胶渗透色谱法(GPC法)得到的横轴为分子量、纵轴为检测强度的聚烯烃微多孔膜的分子量分布中,将整体的成分量记为100质量%时,分子量1000万以上的成分量为1.0质量%以下。

[0055] 该分子量1000万以上的成分量优选为0.7质量%以下,更优选为0.5质量%以下,进一步优选为0.3质量%以下,特别优选为0质量%。

[0056] 就本发明的聚烯烃微多孔膜而言,在通过凝胶渗透色谱法(GPC法)得到的横轴为分子量、纵轴为检测强度的聚烯烃微多孔膜的分子量分布中,在将最大检测强度设为1并对整体的检测强度进行标准化,将分子量200万时的检测强度记为K200,将分子量700万时的检测强度记为K700时, $K200-K700 \geq 0.4$ 。

[0057] 上述K200-K700优选为0.45以上,更优选为0.5以上,进一步优选为0.55以上。另外,上述K200-K700优选为0.9以下,更优选为0.8以下。

[0058] 通过使聚烯烃微多孔膜的分子量1000万以上的成分量和K200-K700在上述范围内,从而能将微多孔膜整体从拉伸初期均匀地拉伸,能够在维持了膜品质的状态下提高聚烯烃微多孔膜的机械强度。另外,在聚烯烃微多孔膜中,未拉伸部分减少,能够提高离子透过性。另外,通过使K200-K700在上述范围内,从而高分子量成分变得更均匀,在熔融后也容易维持形态,因此,容易提高耐熔断特性。

[0059] 为了使分子量1000万以上的成分量和K200-K700在上述范围内,优选使聚烯烃微多孔膜所使用的原料、其组成在上述范围内、使混炼条件在后述范围内。

[0060] 本发明的聚烯烃微多孔膜的上述K200优选为0.6以上。K200优选为0.65以上,更优

选为0.7以上。另外,K200优选为1.0以下,更优选为0.95以下,特别优选为0.9以下。

[0061] 通过使聚烯烃微多孔膜的K200在上述范围内,从而拉伸时的应力变高,可进一步促进均匀拉伸,能在维持了膜品质的状态下进一步提高聚烯烃微多孔膜的机械强度。

[0062] 为了使上述K200在上述范围内,优选使聚烯烃微多孔膜所使用的原料、其组成在上述范围内、使混炼条件在后述范围内。

[0063] 就本发明的聚烯烃微多孔膜而言,在通过后述测定方法中的凝胶渗透色谱法(GPC法)得到的横轴为分子量、纵轴为检测强度的聚烯烃微多孔膜的分子量分布中,优选最大检测强度存在于分子量10万以上且50万以下的区域内。

[0064] 优选的是,该最大检测强度优选存在于分子量20万以上且40万以下的区域内,更优选存在于分子量20万以上且30万以下的区域内。

[0065] 通过使聚烯烃微多孔膜的分子量的最大检测强度在上述分子量范围内,从而与增塑剂的相容性高的较低分子量的成分变多,促进形成微多孔膜结构的骨架的高分子量成分与增塑剂的相容,因此,能维持聚烯烃微多孔膜的膜外观等膜品质,并且提高机械强度。

[0066] 为了使上述分子量的最大检测强度在上述的分子量范围内,优选使聚烯烃微多孔膜所使用的原料、其组成在上述范围内、使混炼条件在后述范围内。

[0067] 本发明的聚烯烃微多孔膜优选含有0.2ppm以上的铅元素。

[0068] 该铅元素含量更优选为0.5ppm以上,进一步优选为0.8ppm以上,特别优选为1.0ppm以上。另外,铅元素含量优选为5.0ppm以下,更优选为3.0ppm以下。

[0069] 通过使聚烯烃微多孔膜的铅元素含量在上述范围内,从而不会对电池性能造成不良影响,能够将聚烯烃微多孔膜的K200-K700等分子量分布调整为适当的状态。

[0070] 为了使聚烯烃微多孔膜的铅元素含量在上述范围内,优选使聚烯烃微多孔膜所使用的原料、其组成在上述范围内、使混炼条件在后述范围内。

[0071] 本发明的聚烯烃微多孔膜的基于JIS K 3832-1990通过细孔径分布测量器测定得到的平均孔径与最大孔径之比(平均孔径/最大孔径)优选为0.65以上。

[0072] 该平均孔径/最大孔径更优选为0.67以上,进一步优选为0.69以上,特别优选为0.71以上。另外,该平均孔径/最大孔径优选为0.9以下,更优选为0.8以下。

[0073] 聚烯烃微多孔膜的平均孔径/最大孔径在上述范围内是表示具有更均匀的孔结构,能够提高聚烯烃微多孔膜的机械强度,而且,孔的迂曲度也降低,因此还能提高离子透过性。此外,在用作过滤器时,若上述平均孔径/最大孔径为0.65以上,则膜面上的孔径的分布均匀,因此能提高过滤精度,因而优选。

[0074] 为了使上述平均孔径/最大孔径在上述的分子量范围内,优选使聚烯烃微多孔膜的原料组成在上述范围内、使制膜条件在后述范围内。

[0075] 本发明的聚烯烃微多孔膜的孔隙率优选为30%以上。孔隙率更优选为35%以上,进一步优选为37%以上,进一步优选为40%以上。通过使孔隙率在上述范围内,能够维持聚烯烃微多孔膜的机械强度和离子透过性,因此,在用作电池用隔膜时能维持电池的输出特性和安全性。另外,从聚烯烃微多孔膜的机械强度的方面考虑,优选孔隙率为60%以下。

[0076] 为了使孔隙率在上述范围内,优选使聚烯烃微多孔膜的原料组成在上述范围内,另外,使聚烯烃微多孔膜制膜时的拉伸条件、热定型条件在后述范围内。

[0077] 本发明的聚烯烃微多孔膜使100cm³的空气通过时的透气抵抗度按厚度10μm换算

优选为300秒以下,所述透气抵抗度是通过JIS P-8117:2009的王研式试验机法测定的。按厚度10 μm 换算的透气抵抗度更优选为250秒以下,进一步优选为210秒以下。通过使透气抵抗度在上述范围内,能够维持聚烯烃微多孔膜的离子透过性,用作电池用隔膜时的输出特性提高。另外,通过使按厚度10 μm 换算的透气抵抗度为50秒以上,从而与强度、耐热性的均衡性也优异。

[0078] 为了使按厚度10 μm 换算的透气抵抗度在上述范围内,优选使聚烯烃微多孔膜的原料组成在上述范围内,使层叠构成在后述范围内,另外,使聚烯烃微多孔膜制膜时的拉伸条件、热定型条件在后述范围内。

[0079] 本发明的聚烯烃微多孔膜的膜厚优选为1 μm 以上且25 μm 以下。若膜厚在上述范围内,则聚烯烃微多孔膜的操作性、生产率良好,另外,能够维持制成电池时的安全性并抑制输出特性的恶化。膜厚更优选为12 μm 以下,进一步优选为10 μm 以下,特别优选为7 μm 以下,最优选为5 μm 以下。

[0080] 膜厚可以在不使其他物性恶化的范围内利用挤出机的螺杆转速、未拉伸片的宽度、制膜速度、拉伸倍率等进行调整。

[0081] 本发明的聚烯烃微多孔膜的按厚度10 μm 换算的穿刺强度优选为5.0N以上。上述穿刺强度更优选为5.5N以上,进一步优选为6.0N以上,特别优选为6.5N以上,最优选为7.0以上。通过使穿刺强度在上述范围内,能够抑制在对聚烯烃微多孔膜进行了薄膜化时由卷绕时、电池内的异物等导致的短路,电池的安全性提高。另外,从关闭特性的提高的方面考虑,上述穿刺强度优选为10N以下。此外,在用作过滤器时,若上述穿刺强度为5.0N以上,则容易进行薄膜化,能增多过滤流量,因而优选。

[0082] 为了使穿刺强度在上述范围内,优选使聚烯烃微多孔膜的原料组成在上述范围内,另外,使聚烯烃微多孔膜制膜时的拉伸条件在后述范围内。

[0083] 就本发明的聚烯烃微多孔膜而言,在由升温速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的条件下进行的热机械分析测定(TMA测定)得到的横轴为温度、纵轴为应力的聚烯烃微多孔膜的温度-应力曲线中,将最大应力记为 P_{max} ,将温度150 $^{\circ}\text{C}$ 下的应力记为 P_{150} 时,优选 $P_{150}/P_{\text{max}} \geq 0.6$ 。 P_{150}/P_{max} 更优选为0.7以上,进一步优选为0.75以上,最优选为0.8以上。另外, P_{150}/P_{max} 优选为0.95以下。若 P_{150}/P_{max} 在上述范围内,则即使在聚烯烃微多孔膜熔融的温度下,也可保持分子链的缠结,能维持形态,在聚烯烃微多孔膜上层叠了耐热层时,能进一步提高耐熔断特性。

[0084] 为了使 P_{150}/P_{max} 在上述范围内,优选使聚烯烃微多孔膜所使用的原料、其组成在上述范围内、使混炼条件在后述范围内。

[0085] 本发明的聚烯烃微多孔膜的由升温透气度法得到的关闭温度优选为144 $^{\circ}\text{C}$ 以下。关闭温度更优选为142 $^{\circ}\text{C}$ 以下,进一步优选为140 $^{\circ}\text{C}$ 以下,特别优选为138 $^{\circ}\text{C}$ 以下。通过使关闭温度为144 $^{\circ}\text{C}$ 以下,从而在用作电动汽车等的需要高能量密度化/高容量化/高输出化的二次电池用的电池用隔膜时,能够提供安全性高的电池。另外,关闭温度优选为100 $^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选为120 $^{\circ}\text{C}$ 以上。通过使聚烯烃微多孔膜的关闭温度为100 $^{\circ}\text{C}$ 以上,能够防止孔在通常的使用环境下、电池制作工序中也关闭而使输出特性恶化。

[0086] 为了使关闭温度在上述范围内,优选使构成聚烯烃微多孔膜的原料组成在上述范围内,另外,使聚烯烃微多孔膜制膜时的拉伸条件、热定型条件在后述范围内。

[0087] 本发明的聚烯烃微多孔膜的通过膜厚测定得到的膜均匀性优选为0.20以下,更优

选为0.10以下,进一步优选为0.05以下。若聚烯烃微多孔膜的膜均匀性为0.20以下,则显著的物性偏差也少,可以适合用作薄膜化了的电池用隔膜。膜均匀性的测定方法记载于后文中。

[0088] 为了使膜均匀性在上述范围内,优选使构成聚烯烃微多孔膜的原料组成在上述范围内,另外,使聚烯烃微多孔膜制膜时的拉伸条件、热定型条件在后述范围内。

[0089] 本发明的聚烯烃微多孔膜的利用后述条件求出的室温下的电阻值按膜厚10 μm 换算优选为1.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下,更优选为1.2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下,进一步优选为1.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下,特别优选为0.8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下。若聚烯烃微多孔膜的室温下的电阻值按膜厚10 μm 计为1.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下,则可以适合用作电动汽车等的需要高输出化的二次电池用的电池用隔膜。

[0090] 为了使上述换算电阻值在上述范围内,优选使构成聚烯烃微多孔膜的原料组成在上述范围内,另外,使聚烯烃微多孔膜制膜时的拉伸条件、热定型条件在后述范围内。

[0091] 本发明的聚烯烃微多孔膜可以用于过滤器、燃料电池用隔膜、电容器用隔膜等各种用途中。特别是由于在用作电池用隔膜时安全性及输出特性优异,因此可以优选用作电动汽车等的需要高能量密度、高容量及高输出的二次电池用的电池用隔膜。

[0092] 以下,对使用了上述原料的聚烯烃微多孔膜的制膜方法的例子进行说明。但是,本发明的聚烯烃微多孔膜并不限定于通过以下所示的制造方法得到的聚烯烃微多孔膜。本发明的聚烯烃微多孔膜的制造方法优选包括以下的(a)~(f)的工序。

[0093] (a) 聚烯烃树脂溶液的调制

[0094] 将聚烯烃树脂及各种添加剂加热溶解于增塑剂中,调制聚烯烃树脂溶液。

[0095] 作为增塑剂,为能够将聚烯烃树脂充分溶解的溶剂即可。为了抑制拉伸不均从而能进行较高倍率的拉伸,作为增塑剂,优选为在室温下呈液体的液体溶剂。作为液体溶剂,可举出壬烷、癸烷、萘烷、对二甲苯、十一烷、十二烷、液体石蜡等脂肪族、环式脂肪族或芳香族的烃及沸点与它们对应的矿物油馏分、以及邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯等在室温下呈液态的邻苯二甲酸酯。其中,为了得到液体溶剂的含量稳定的凝胶状片,优选液体石蜡这样的不挥发性的液体溶剂。

[0096] 液体溶剂的粘度在40 $^{\circ}\text{C}$ 下优选为20cSt以上且200cSt以下。若使上述粘度为20cSt以上,则从模具挤出聚烯烃树脂溶液而得到的片不易变得不均匀。另一方面,若使上述粘度为200cSt以下,则容易除去液体溶剂。

[0097] 液体溶剂的粘度可以使用乌氏粘度计在40 $^{\circ}\text{C}$ 下测定。

[0098] 也可以将在熔融混炼状态下与聚烯烃混溶但在室温下为固体的固体溶剂混合至液体溶剂中来使用。作为固体溶剂,可举出例如,硬脂醇、二十六烷醇、石蜡等。

[0099] 将聚烯烃树脂与增塑剂的合计设为100质量%,增塑剂的配合比例优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为75%以上。另外,增塑剂的配合比例优选为90质量%以下。通过使增塑剂为50质量%以上,能够抑制将聚烯烃树脂溶液成型为片状时的厚度方向的收缩,并提高成型加工性。另外,通过使增塑剂为90质量%以下,能够抑制将聚烯烃树脂溶液成型为片状时的喷嘴的出口处的膨胀、缩颈变大,并提高片的成型性、制膜性。

[0100] 从调制高浓度的聚烯烃树脂溶液的方面考虑,聚烯烃树脂溶液的熔融混炼优选在双螺杆挤出机中进行。

[0101] 在向挤出机内的聚烯烃树脂中投入增塑剂时,可以将要添加的增塑剂分多次投入至挤出机中,但为了提高超高分子量聚乙烯与增塑剂的相容性,优选在刚刚向挤出机中投入超高分子量聚乙烯之后添加较多的增塑剂。将要添加的增塑剂总量记为100质量%,增塑剂总量中的在刚刚向挤出机中投入超高分子量聚乙烯之后添加的增塑剂的比例(以下,有时记载为初期添加比例)优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上,特别优选为90质量%以上。需要说明的是,所谓刚刚向挤出机中投入超高分子量聚乙烯之后,在将双螺杆挤出机中的增塑剂的投入口设置于相较于超高分子量聚乙烯的投入口而言的下游的情况下,是指从超高分子量聚乙烯的投入口至增塑剂的投入口为止的距离在100cm以内。

[0102] 优选的是,在挤出机中,在聚烯烃树脂完全熔融的温度下,将聚烯烃树脂溶液混合均匀。

[0103] 熔融混炼温度优选设定为(聚烯烃树脂的熔点+10℃)~(聚烯烃树脂的熔点+120℃)。熔融混炼温度更优选为(聚烯烃树脂的熔点+20℃)~(聚烯烃树脂的熔点+100℃)。例如,在聚烯烃树脂为聚乙烯树脂的情况下,聚乙烯树脂具有约130~140℃的熔点,因此,熔融混炼温度优选为140~250℃。熔融混炼温度更优选为150~210℃,进一步优选为160~230℃,特别优选为170~200℃。

[0104] 从抑制树脂劣化的观点考虑,熔融混炼温度优选较低,但若低于上述温度,则在从模具挤出的挤出物中产生未熔融物,有时成为在后面的拉伸工序中引起破膜等的原因。另外,若熔融混炼温度高于上述温度,则聚烯烃树脂的热分解变激烈,有时所得到的聚烯烃微多孔膜的物性、例如强度、孔隙率等差。另外,由于分解物在冷硬轧辊、拉伸工序中的辊等上析出并附着于片,因此导致外观恶化。因此,优选在上述范围内进行混炼。

[0105] 熔点基于JIS K7121:2012,通过DSC来测定。

[0106] 在熔融混炼后,优选利用过滤器将异物、经改性的聚合物除去。

[0107] (b) 凝胶状片的形成

[0108] 将经熔融混炼的树脂溶液从模具挤出,进行冷却,由此得到凝胶状片。通过冷却,能够将因增塑剂而分离出的聚烯烃树脂的微相固定。在冷却工序中,优选将凝胶状片冷却至10~50℃。这是因为,从使凝胶状片的高次结构微细的方面考虑,优选使最终冷却温度为聚烯烃树脂的结晶化结束温度以下。通过使高次结构微细,从而在其后的拉伸中容易进行凝胶状片的均匀拉伸。因此,冷却优选以30℃/分钟以上的速度至少进行至凝胶化温度以下。在冷却速度小于30℃/分钟时,结晶度上升,不易形成适于拉伸的凝胶状片。通常,若冷却速度慢,则会形成较大的晶体,因此凝胶状片的高次结构变粗,形成凝胶状片的凝胶结构也变大。相对地,若冷却速度快,则会形成较小的晶体,因此凝胶状片的高次结构变密,容易进行均匀拉伸,除此之外,还实现膜的强度及伸长率的提高。

[0109] 作为使凝胶状片冷却的方法,例如有使其直接接触冷风、冷却水、其他冷却介质的方法、使其接触用制冷剂进行了冷却的辊的方法、使用流延鼓的方法等。

[0110] (c) 拉伸

[0111] 对所得到的凝胶状片进行双轴拉伸。作为双轴拉伸的方法,可以采用吹胀法、同时双轴拉伸法、依次双轴拉伸法中的任意方法。其中,从控制制膜稳定性、厚度均匀性以及膜的刚性及尺寸稳定性的方面考虑,优选采用同时双轴拉伸法或依次双轴拉伸法。作为同时双轴拉伸法,可举出例如采用同时双轴拉幅机的方法。另外,作为依次双轴拉伸法,可举出

例如,基于采用辊式拉伸机的MD拉伸与采用拉幅机的TD拉伸的组合的方法、或基于拉幅机与拉幅机的组合的方法。

[0112] 拉伸倍率在MD/TD中的任意方向上均优选设定为5倍以上。

[0113] 作为拉伸的面积倍率,优选为25倍以上。通过使面积倍率为25倍以上,更优选为36倍以上,进一步优选为49倍以上,特别优选为64倍,从而还容易获得膜的均匀性,而且也不易残留未拉伸部分,因此,能够得到从机械强度、电阻的观点来看也优异的聚烯烃微多孔膜。另外,面积倍率优选为150倍以下,更优选为100倍以下。通过使拉伸的面积倍率为150倍以下,能够抑制在聚烯烃微多孔膜的制造中产生破损,生产率提高,并且抑制取向过度进行,抑制由聚烯烃微多孔膜的熔点上升导致的关闭温度的上升。

[0114] 拉伸温度优选为凝胶状片的熔点+10℃以下,更优选为(聚烯烃树脂的晶体分散温度 T_{cd})~(凝胶状片的熔点+5℃)的范围。具体而言,在聚烯烃树脂为聚乙烯树脂的情况下,具有约90~100℃的晶体分散温度,因此,拉伸温度优选为90~135℃,更优选为90~130℃。通过使拉伸温度为90℃以上,从而开孔变得充分,容易获得膜厚的均匀性,孔隙率也变高。通过使拉伸温度为135℃以下,能够防止由片的熔化导致的孔的封闭。晶体分散温度 T_{cd} 可由按照ASTM D4065-20(2020)测得的动态粘弹性的温度特性求出。

[0115] 通过如上所述的拉伸,在凝胶状片中所形成的高次结构中发生开裂,结晶相发生微细化,形成大量的原纤维。原纤维形成三维不规则地连接的网络结构。通过凝胶状片的拉伸,从而所得到的聚烯烃微多孔膜的机械强度提高,并且细孔扩大,因此,变得适合作为电池用隔膜。另外,通过在除去增塑剂前进行拉伸,从而聚烯烃树脂充分地塑化而处于软化了的状态,因此,高次结构的开裂变得顺畅,能够均匀地进行结晶相的微细化。另外,由于容易开裂,因此拉伸时的应变不易残留,与在除去增塑剂后进行拉伸的情况相比,能够降低所得到的聚烯烃微多孔膜的热收缩率。

[0116] (d) 增塑剂提取(洗涤)

[0117] 使用洗涤溶剂将残留于凝胶状片中的增塑剂(溶剂)除去。聚烯烃树脂相与溶剂相发生了分离,因此,可通过溶剂的除去而得到聚烯烃微多孔膜。

[0118] 作为洗涤溶剂,可举出例如戊烷、己烷、庚烷等饱和烃;二氯甲烷、四氯化碳等氯化烃;乙醚、二氧杂环己烷等醚类;甲基乙基酮等酮类;三氟乙烷等链状氟烃等。这些洗涤溶剂优选具有低表面张力(例如,在25℃下为24mN/m以下)。通过使用低表面张力的洗涤溶剂,从而抑制形成微多孔的网状结构在洗涤后的干燥时因表面张力而于气-液界面收缩,可得到具有孔隙率及透过性的聚烯烃微多孔膜。这些洗涤溶剂根据增塑剂而适宜地选择,单独使用或者混合使用多种。

[0119] 作为洗涤方法,可以举出例如,将凝胶状片浸渍于洗涤溶剂中的方法、向凝胶状片喷淋洗涤溶剂的方法或基于它们的组合的方法。

[0120] 洗涤溶剂的使用量根据洗涤方法的不同而不同,通常,相对于凝胶状片100质量份,优选为300质量份以上。

[0121] 洗涤温度优选为15~30℃,根据需要于80℃以下进行加热。此时,从提高溶剂的洗涤效果的观点、使所得到的聚烯烃微多孔膜的物性的TD方向和/或MD方向的微多孔膜物性不会变得不均匀的观点、提高聚烯烃微多孔膜的机械物性及电物性的观点考虑,凝胶状片与洗涤溶剂接触的时间越长越好。如上所述的洗涤优选进行至洗涤后的凝胶状片、即聚烯

烃微多孔膜中的增塑剂的残存量小于1质量%。

[0122] (e) 干燥

[0123] 通过干燥工序使聚烯烃微多孔膜干燥,将聚烯烃微多孔膜中的溶剂除去。若干燥不充分,则在后面的热处理中聚烯烃微多孔膜的孔隙率降低,透过性恶化。作为干燥方法,可以选择使用金属加热辊的方法、使用热风的方法等。

[0124] (f) 热处理/再拉伸工序

[0125] 也可以将经干燥的聚烯烃微多孔膜沿至少一个轴向进行拉伸(再拉伸)。再拉伸可以一边对聚烯烃微多孔膜进行加热一边与上述拉伸同样地利用拉幅机等方法进行。再拉伸可以为单轴拉伸,也可以为双轴拉伸。在多阶段拉伸的情况下,通过将同时双轴或/及依次拉伸组合来进行。

[0126] 再拉伸的温度优选设定为聚烯烃树脂的熔点以下,更优选在(聚烯烃树脂的晶体分散温度 $T_{cd}-20^{\circ}\text{C}$)~熔点的范围内。具体而言,再拉伸的温度优选为 $70\sim 140^{\circ}\text{C}$,更优选为 $110\sim 138^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $120\sim 135^{\circ}\text{C}$ 。

[0127] 关于再拉伸的倍率,在单轴拉伸的情况下,优选为 $1.01\sim 3.0$ 倍。特别是,TD方向优选为 $1.01\sim 2.0$ 倍,更优选为 $1.2\sim 1.8$ 倍,特别优选为 $1.3\sim 1.6$ 倍。在双轴拉伸的情况下,优选在MD方向及TD方向上各自设定为 $1.01\sim 1.6$ 倍。再拉伸的倍率可以在MD方向与TD方向上不同。通过在上述范围内进行拉伸,能够提高机械强度和电阻。另外,能够抑制由于进行晶体取向使聚烯烃微多孔膜的熔点上升而导致的关闭温度的上升。

[0128] 还优选进一步实施使膜在加热中沿MD方向、TD方向进行热收缩的缓和和处理。缓和和处理中的缓和率是将缓和处理后的膜的尺寸除以缓和处理前的膜的尺寸而得到的值,在MD及TD方向上的缓和率均优选为 1.0 以下,更优选为 0.9 以下,进一步优选为 0.85 以下。通过使缓和率在上述范围内,能够抑制热收缩,并且还抑制褶皱、松弛。另外,通过使缓和率为 0.7 以上,能够抑制褶皱的产生、透过性的恶化。

[0129] (g) 其他工序

[0130] 此外,根据其他用途,还可以对聚烯烃微多孔膜实施交联处理、亲水化处理。

[0131] 通过交联处理而使聚烯烃微多孔膜的熔断温度上升。交联处理可以通过对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。在照射电子射线的情况下, $0.1\sim 100\text{Mrad}$ 的电子射线量是优选的, $100\sim 300\text{kV}$ 的加速电压是优选的。

[0132] 亲水化处理可以通过单体接枝、表面活性剂处理、电晕放电等来进行。单体接枝优选在交联处理后进行。

[0133] 在表面活性剂处理的情况下,可以使用选自非离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂及两性离子系表面活性剂中的任意表面活性剂,但优选为非离子系表面活性剂。在将表面活性剂溶解于水或甲醇、乙醇、异丙醇等低级醇而成的溶液中浸渍聚烯烃微多孔膜、或者利用刮刀法在聚烯烃微多孔膜上涂布上述溶液的方法是优选的。

[0134] 出于赋予耐熔断特性、耐热性、粘接性等功能的目的是,本发明的聚烯烃微多孔膜也可以制成层叠有包含除聚烯烃树脂以外的其他树脂的多孔质层的层叠体。多孔质层的层叠可以通过涂覆、蒸镀等来进行。

[0135] 作为多孔质层,可以层叠例如包含粘合剂和无机粒子的无机粒子层。作为构成无

机粒子层的粘合剂成分,可以使用例如丙烯酸树脂、聚偏氟乙烯树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、芳香族聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂等。作为构成无机粒子层的无机粒子,可以使用例如由氧化铝、勃姆石、硫酸钡、氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁、硅等构成的粒子。

[0136] 作为多孔质层,也可以是对作为上述粘合剂而例示的树脂进行多孔质化而得到的层。

[0137] 如上所述地得到的本发明的聚烯烃微多孔膜可以用于过滤器、燃料电池用隔膜、电容器用隔膜等各种用途中。

[0138] 本发明的聚烯烃微多孔膜在用作特别是电池用隔膜时,电池特性及电池安全性优异,因此可以优选用作电动汽车等的需要高能量密度化、高容量化及高输出化的非水电解液二次电池用隔膜。非水电解液二次电池至少具备正极、负极、电解液及隔膜,以确保正极与负极之间的绝缘的方式配置隔膜,电解液由有机溶剂和电解质构成,该非水电解液二次电池是将它们封入容器中而得到的。本发明的聚烯烃微多孔膜也可以直接合适地用作非水电解液二次电池的隔膜,但还可以层叠无纺布、耐热性涂覆层等而使用。

[0139] 另外,本发明的聚烯烃微多孔膜在用于液体过滤器用途时,过滤精度和高透过性优异,因此可以优选用作需要高精度过滤的面向半导体抗蚀剂用途的液体用过滤器。本发明的聚烯烃微多孔膜可以用作片状、管状、褶皱状等的过滤单元用的液体用过滤器。从能够增大过滤面积的方面考虑,优选用于褶皱状过滤单元。在装配到褶皱状过滤单元中时,优选在本发明的聚烯烃微多孔膜的至少一面层叠使用了树脂原材料的网、由多孔质体制成的增强膜。可以在利用加热辊等将本发明的聚烯烃微多孔膜与增强膜贴合后,制作山谷的折痕而引入褶皱状,装配到过滤单元中而使用。

[0140] 实施例

[0141] 以下,利用实施例来更详细地说明本发明。但是,本发明并不限定于这些例子。

[0142] 首先,对测定方法和评价方法进行说明。需要说明的是,只要无特别记载,则在温度:25±2℃(室温)、湿度:50±10%的条件下实施。

[0143] (1) 聚烯烃原料的熔点及 ΔH

[0144] 原料中的聚烯烃原料的熔点是基于JIS K7121:2012,通过差示扫描量热分析(DSC)法而测定的。在铝盘中封入6.0mg的试样,使用ParkinElmer制PYRISDiamondDSC,在氮气氛围下,以10℃/min将温度从30℃升温至230℃(第1次升温)后,在230℃下保持5分钟。接着,以10℃/分钟的速度冷却至30℃,再次以10℃/分钟的升温速度从30℃升温至230℃(第2次升温),得到各熔化吸热曲线。将第2次升温中得到的熔化吸热曲线上的峰顶的温度作为聚烯烃原料的熔点(℃),由被熔化曲线和基线包围的面积算出熔化焓即 ΔH (J/g)。

[0145] (2) 聚烯烃原料及聚烯烃微多孔膜的分子量分布

[0146] 聚烯烃原料、聚烯烃微多孔膜的分子量分布是在以下的条件下通过凝胶渗透色谱(GPC)法求出的。另外,将由分子量分布得到的参数的计算方法示于下述(a)~(d)中。

[0147] • 测定装置:Waters Corporation制GPC-150C

[0148] • 柱:昭和电工株式会社制Shodex UT806M

[0149] • 柱温:160℃

[0150] • 溶剂(流动相):1,2,4-三氯苯

[0151] • 溶剂流速:1.0ml/分钟

- [0152] • 试样浓度:0.1质量% (溶解条件:160℃/1h)
- [0153] • 进样量:500 μ l
- [0154] • 检测器:Waters Corporation制差示折射计 (RI检测器)
- [0155] • 标准曲线:使采用单分散聚苯乙烯标准试样得到的分子量乘以聚乙烯换算系数(0.46),由此制成标准曲线。
- [0156] (a) 分子量1000万以上的成分的比例(质量%)
- [0157] 采用如上所述地得到的分子量分布,由下述式算出。
- [0158] 分子量1000万以上的成分的比例(质量%) = (分子量1000万以上的分量) \div (全部分子量的分量) \times 100
- [0159] (b) 聚烯烃原料及聚烯烃微多孔膜的分子量的标准化检测强度:K200、K300、K700
- [0160] 关于如上所述地得到的分子量分布,在利用检测强度的最大值对整体进行标准化时,将分子量200万时的检测强度记为K200,将分子量300万时的检测强度记为K300,将分子量700万时的检测强度记为K700。
- [0161] (c) 聚烯烃原料的分子量300万时的检测强度与分子量700万时的检测强度的检测强度比(K300/K700)
- [0162] 采用如上所述地得到的聚烯烃原料的K300和K700,算出K300/K700。
- [0163] (d) 聚烯烃微多孔膜的分子量200万与700万的检测强度差:K200-K700
- [0164] 采用如上所述地得到的聚烯烃微多孔膜的K200和K700,算出K200-K700。
- [0165] (3) 制膜性
- [0166] 对于基于上述工序制造聚烯烃微多孔膜时的制膜性,如下所述地按A、B、C进行了评价。
- [0167] A:聚烯烃树脂溶液、凝胶状片的外观没有问题,无问题地实施了拉伸、热处理工序。
- [0168] B:在聚烯烃树脂溶液、凝胶状片中产生了未熔融物、不均等,但无问题地实施了后面的拉伸、热处理工序。
- [0169] C:聚烯烃树脂溶液、凝胶状片的外观产生不均等,凝胶状片的制膜变得断断续续,因此仅采集能制膜的部分,实施了后面的拉伸、热处理工序。
- [0170] (4) 聚烯烃微多孔膜中的铅含量(ppm)
- [0171] 称量聚烯烃微多孔膜,使用硫酸-硝酸-高氯酸进行分解后,利用稀王水进行加热/溶解并将所得到的溶液作为测定溶液。对于所得到的溶液,使用四级杆型ICP质谱装置(パ一キンエルマー社制NexION 2000),通过ICP质谱法测定了铅含量。
- [0172] (5) 平均孔径/最大孔径
- [0173] 在相同的聚烯烃微多孔膜中的3个不同部位进行以下测定,求出平均孔径和最大孔径的平均值,将平均孔径除以最大孔径从而算出。
- [0174] 基于JIS K 3832:1990,使用细孔径分布测量器(Perm Porometer)(PMI社制,CFP-1500A),按DRY-UP、WET-UP的顺序,测定了泡点孔径及平均孔径。在WET-UP中,对在表面张力已知的PMI社制GALWICK(商品名)中充分浸渍了的聚烯烃微多孔膜施加压力,将由空气开始贯通的压力换算的孔径作为最大孔径。关于平均孔径,由DRY-UP测定中显示出压力、流量曲线的1/2的斜率的曲线与WET-UP测定的曲线相交的点的压力,换算出孔径。压力与平均孔径

的换算采用了下述数学式。

$$[0175] \quad D=C \cdot \Gamma / P$$

[0176] D:聚烯烃微多孔膜的平均孔径 (nm)

[0177] Γ :液体的表面张力(15.9N/m)

[0178] P:压力(Pa)

[0179] C:常数(2.86×10^3)。

[0180] (6) 膜厚

[0181] 使用接触厚度计(株式会社ミットヨ制“ライトマチック”VL-50,10.5mm ϕ 超硬球面测头),利用0.01N的测定负荷对聚烯烃微多孔膜的50mm \times 50mm的范围内的5个点的膜厚进行测定,将平均值作为膜厚(μm)。

[0182] (7) 孔隙率

[0183] 从聚烯烃微多孔膜中切取5cm \times 5cm见方,作为试验片,测定了室温25 $^{\circ}\text{C}$ 下的其体积(cm^3)及质量(g)。聚烯烃的密度设为0.99g/ cm^3 ,由这些值,利用下式算出聚烯烃微多孔膜的孔隙率。

[0184] 孔隙率(%) = (试验片的体积-试验片的质量/聚烯烃的密度)/试验片的体积 \times 100... (式)。

[0185] (8) 按10 μm 换算的透气抵抗度

[0186] 通过JIS P-8117:2009的王研式试验机法进行了测定。使用王研式透气抵抗度计(旭精工株式会社制,EGO-1T),在0.05MPa的测定压力下,测定了使100 cm^3 的空气通过时的聚烯烃微多孔膜的透气抵抗度 P_1 (秒)。然后,利用下述式算出按膜厚10 μm 换算而得到的透气抵抗度 P_2 。

$$[0187] \quad P_2 = (P_1 \times 10) / T$$

[0188] P_2 :按10 μm 换算的透气抵抗度(秒/10 μm)

[0189] P_1 :透气抵抗度(秒)

[0190] T:聚烯烃微多孔膜的膜厚(μm)。

[0191] (9) 按单位面积重量换算的穿刺强度

[0192] 从聚烯烃微多孔膜中切取5.0cm \times 5.0cm见方,测定了室温25 $^{\circ}\text{C}$ 下的质量(g)。由其值利用下式算出聚烯烃微多孔膜的单位面积重量。

$$[0193] \quad \text{单位面积重量}(\text{g}/\text{m}^2) = \text{质量}(\text{g}/0.0025\text{m}^2) \times 400$$

[0194] 然后,除了使试验速度为2mm/秒以外,依照JIS Z 1707:2019进行了测定。使用测力计(株式会社イマダ制DS2-20N),利用尖端为球面(曲率半径R:0.5mm)的直径1.0mm的针,在25 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛下对聚烯烃微多孔膜进行穿刺,计测此时的最大负荷(N),由下述式算出按单位面积重量换算而得到的穿刺强度。

$$[0195] \quad \text{按单位面积重量换算的穿刺强度}(\text{N}/(\text{g}/\text{m}^2)) = \text{最大负荷}(\text{N}) / \text{S}(\text{g}/\text{m}^2)$$

[0196] S:聚烯烃微多孔膜的单位面积重量(g/m^2)。

[0197] (10) 按10 μm 换算的穿刺强度

[0198] 除了使试验速度为2mm/秒以外,依照JIS Z 1707:2019进行了测定。使用测力计(株式会社イマダ制DS2-20N),利用尖端为球面(曲率半径R:0.5mm)的直径1.0mm的针,在25 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛下对聚烯烃微多孔膜进行穿刺,计测此时的最大负荷(N),由下述式算出按膜厚10

μm 换算而得到的穿刺强度。

[0199] 按 $10\mu\text{m}$ 换算的穿刺强度 $(\text{N}/10\mu\text{m}) = \text{最大负荷}(\text{N}) \times 10/\text{T}$

[0200] T: 聚烯烃微多孔膜的膜厚 (μm)。

[0201] (11) $P_{150^\circ\text{C}}/P_{\text{Max}}$ (耐熔断特性评价)

[0202] 将聚烯烃微多孔膜以长轴15mm、短轴3mm切出,制成评价用样品。然后,使用日立ハイテクノロジー社制“TMA7100”,以卡盘间距离为10mm的方式将评价用样品固定于卡盘,在初期负荷为9.8mN的恒长模式下,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度从 30°C 升温至 200°C 。以1秒钟的间隔测定使其升温至 200°C 时的温度和收缩力,由所得到的图求出 150°C 下的收缩力和最大收缩力。然后,将 150°C 下的收缩力除以最大收缩力,求出 $P_{150^\circ\text{C}}/P_{\text{Max}}$ 。

[0203] (12) 关闭温度(关闭特性评价)

[0204] 一边以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度对聚烯烃微多孔膜进行加热,一边利用透气度计(旭精工株式会社制,EG0-1T)测定透气抵抗度,求出透气抵抗度达到检测限 1.0×10^5 秒/ $100\text{cm}^3\text{Air}$ 的温度,作为由升温透气度法得到的关闭温度($^\circ\text{C}$)。测定单元由铝块构成,设定为在聚烯烃微多孔膜的正下方具有热电偶的结构,以 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 见方切取样品,在将周围用O型环固定的同时进行了升温测定。

[0205] (13) 膜均匀性

[0206] 在聚烯烃微多孔膜的 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的范围内,使用接触厚度计(株式会社ミットヨ制“ライトマチック”(注册商标)VL-50, $10.5\text{mm} \varphi$ 超硬球面测头),在测定负荷为0.01N的条件下,测定了间隔相距10mm以上的任意15个点的膜厚。求出所得到的15个点的膜厚的平均值和标准偏差,将标准偏差除以平均值并将所得值作为膜均匀性。

[0207] (14) 室温电阻值

[0208] 以下,示出室温电阻值评价用电池的制作步骤。该作业均在露点温度设定为 -35°C 以下的干燥室内进行。将聚烯烃微多孔膜切割成直径19mm的圆形,作为试验片。准备了2032型纽扣电池的构件(上盖、下盖、密封垫(PFA制)、间隔物(spacer)(直径 15.5mm 、厚度 1.0mm 的圆柱状)、波形垫圈)。上述2032型纽扣电池的构件均从宝泉株式会社购入。在2032型纽扣电池的构件的下盖的内侧底部,从下盖侧依次载置了试验片、密封垫。接下来,将在EC与EMC的体积比为4:6的混合溶剂中以 LiPF_6 的浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$ 的方式溶解而得到的电解液 0.15mL 注入至上述纽扣电池中。各简称分别为以下的含义。

[0209] LiPF_6 : 六氟磷酸锂

[0210] EC: 碳酸亚乙酯

[0211] EMC: 碳酸甲乙酯

[0212] 接着,在密封垫中空部的测定用样品上设置间隔物后,实施在表压为 -50kPa 的环境下静置1分钟的作业2次,在聚烯烃微多孔膜中含浸电解液。然后,在间隔物上,从间隔物侧依次载置波形垫圈、上盖,利用纽扣电池敛缝机(宝泉株式会社制)进行密闭,制作评价用电池。

[0213] 在 25°C 的气氛下,利用阻抗分析仪,以 200kHz 的频率测定了所制成的纽扣电池的电阻值。

[0214] 通过上述测定方法得到的电阻值中也包含外壳、电极等除聚烯烃微多孔膜以外的电阻的贡献,因此,分别制作将装入纽扣电池中的聚烯烃微多孔膜的试验片的张数设定为3

张、4张、5张而得到的纽扣电池,由各纽扣电池的电阻值算出每1张聚烯烃微多孔膜的电阻值($\Omega \cdot \text{cm}^2$)。然后,利用下述式算出按膜厚 $10\mu\text{m}$ 换算而得到的电阻值。

[0215] $R_2 = R_1 \times 10 / T$

[0216] R_2 :按 $10\mu\text{m}$ 换算的电阻值($\Omega \cdot \text{cm}^2 / 10\mu\text{m}$)

[0217] R_1 :每1张聚烯烃微多孔膜的电阻值($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

[0218] T:聚烯烃微多孔膜的膜厚(μm)。

[0219] (15)耐异物性

[0220] 在按负极/聚烯烃微多孔膜/直径 $500\mu\text{m}$ 的铬球/铝箔的顺序设置而成的简易电池上,连接1.5V电容器及数据记录器,使用拉伸试验机(SHIMAZU制“AUTOGRAPH”(注册商标)AGS-X),在 $0.3\text{mm}/\text{min}$ 的条件下进行加压,测定了直至电池发生短路为止的位移量。越是在高位移量时也不发生短路的样品,则耐异物性越良好。直至电池发生短路为止的位移量与耐异物性的关系按下述4个等级进行了评价。

[0221] A:位移量(mm)/隔膜厚度(μm)为0.07以上。

[0222] B:位移量(mm)/隔膜厚度(μm)为0.05以上且小于0.07。

[0223] C:位移量(mm)/隔膜厚度(μm)为0.03以上且小于0.05。

[0224] D:位移量(mm)/隔膜厚度(μm)小于0.03。

[0225] 将实施例所使用的原料示于表1、2中。

[0226] [表1

[0227]

【表1】

	UHPE a	UHPE b	UHPE c	UHPE d	UHPE e
聚合催化剂	茂金属	齐格勒	齐格勒	茂金属	茂金属
重均分子量 Mw	120万	150万	250万	200万	400万
10万-100 万的成分	1	1	1	0	0
峰数					
峰值分子量	34万	82万	84万	-	-
100万-1000 万以上的成分	1	0	0	1	1
峰数					
峰值分子量	300万	-	-	150万	370万
强度比(K300/K700)	4.1	2.7	1.4	4.9	1.2
1000万以上的成分	0.5	2.2	4.2	0.5	5.0
成分量	质量%				
熔化焓 ΔH	160	178	159	180	170
熔点	135.5	136.0	133.5	136.1	135.9
	°C				

[0228]

[表2]

[0229]

【表2】

[0230]

	单位	PEa	PEb	PPa
--	----	-----	-----	-----

重均分子量Mw	-	35万	8万	100万
熔化焓 ΔH	J/g	200	225	-
熔点	°C	135.2	131.5	163

[0231] [实施例1]

[0232] (混合物的调制)

[0233] 在包含100质量%的作为超高分子量聚乙烯的UHPEa而成的聚烯烃树脂100质量份中,配合抗氧化剂四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷0.5质量份,调制成为混合物。将所得到的混合物20质量份投入至强混炼型的双螺杆挤出机(内径58mm,L/D=42)中,从双螺杆挤出机的侧加料器,以不分批的方式且以100质量%的初期添加比例供给液体石蜡(40°C下的粘度为35cSt)80质量份,在190°C下进行熔融混炼,调制成为聚烯烃树脂溶液。

[0234] (凝胶状片的形成)

[0235] 使上述聚烯烃树脂溶液从过滤器通过而将异物除去后,一边利用齿轮泵调节输送量,一边从双螺杆挤出机供给至设定为230°C的T模中。一部分聚烯烃树脂溶液从排出阀清除。一边使用温度调节至30°C的冷却辊以5m/min的拉拽速度拉拽从T模挤出的成型体,一边进行冷却,形成了凝胶状片。

[0236] (拉伸)

[0237] 使用拉幅机式拉伸机,在115°C下,将上述凝胶状片以在MD方向及TD方向上均为8倍的方式进行同时双轴拉伸。

[0238] (洗涤/干燥)

[0239] 将经拉伸的凝胶状片固定于30cm×30cm的铝框板,在温度调节至25°C的二氯甲烷浴中浸渍。在二氯甲烷浴中一边摇动2分钟一边除去液体石蜡后,在室温下风干,得到干燥膜。

[0240] (热处理)

[0241] 在130°C下,对上述干燥膜进行3分钟热定型处理,得到聚烯烃微多孔膜。所得到的聚烯烃微多孔膜的厚度为8 μ m。将构成的各成分的配合比例、制造条件、评价结果等示于表3中。

[0242] (实施例2~6)

[0243] 除了变更成表3所示的原料配合、工序条件以外,与实施例1同样地制膜,得到聚烯烃微多孔膜。需要说明的是,实施例5虽然在凝胶状片的时间点产生了外观不均,但能实施后续工序,因此将制膜性记为B。

[0244] (比较例1~6)

[0245] 除了变更成表4所示的原料配合、工序条件以外,与实施例1同样地制膜,得到聚烯烃微多孔膜。需要说明的是,比较例4虽然在凝胶状片的时间点产生了外观不均,但能实施后续工序,因此将制膜性记为B。另外,在比较例5中,在熔融混炼后的聚烯烃树脂溶液的时间点产生大量的未熔融物,凝胶状片的制膜是断断续续的,在聚烯烃微多孔膜中也存在未熔融物,因此将制膜性记为C。此外,在比较例6中,在熔融混炼后的聚烯烃树脂溶液的时间点产生了未熔融物,但能实施后续工序,因此将制膜性记为B。

[0246] [表3]

外,实施例5能维持关闭特性,并且能够确认到优异的机械强度和耐熔断特性,但膜均匀性比其他实施例差。另外,实施例6具有优异的机械强度和膜均匀性,但耐熔断特性、平均孔径/最大孔径、室温电阻值比其他实施例差。

[0251] 另一方面,就比较例1~4、6的聚烯烃微多孔膜而言,所必需的各特性中的至少1个特性恶化,表明未同时实现各特性。关于比较例5,虽然作为聚烯烃微多孔膜而进行了制膜,但膜均匀性大大劣于其他聚烯烃微多孔膜,未实施一部分评价。

[0252] 以上对本发明的实施方式进行了说明,但上述实施方式只不过是用于实施本发明的示例。因此,本发明并不限定于上述实施方式,可在不脱离其主旨的范围内适宜地对上述实施方式进行变形而实施。

[0253] 产业可利用性

[0254] 本发明的聚烯烃微多孔膜具有优异的机械强度,并且同时实现了关闭特性和耐熔断特性。作为电池用隔膜而具有优异的膜品质、离子透过性、耐异物性,能以高水平同时实现电池特性和电池安全性。因此,可以适合用于要求电池高容量化的二次电池用隔膜。另外,具有本发明的聚烯烃微多孔膜作为隔膜的非水电解液二次电池发挥聚烯烃微多孔膜的特性,能够以高水平维持电池安全性并且提高电池容量。

[0255] 另外,本发明的聚烯烃微多孔膜发挥其特性而可以适合用于各种过滤器(反渗透过滤膜、超滤膜、微滤膜等)。具有本发明的聚烯烃微多孔膜的各种过滤器的机械强度高,能够实现薄膜化,并且形成了均匀的孔结构,因此,能以高水平维持过滤流量,并且过滤精度也优异。