



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107266705 B

(45)授权公告日 2020.05.05

(21)申请号 201710422504.6

(22)申请日 2012.07.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107266705 A

(43)申请公布日 2017.10.20

(30)优先权数据
2011-165964 2011.07.28 JP

(62)分案原申请数据
201280036128.2 2012.07.17

(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 长谷川博彦 斋藤让

(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.

C08J 9/36(2006.01)

C08J 7/04(2020.01)

C08J 7/12(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

C09D 101/28(2006.01)

C09D 7/61(2018.01)

(56)对比文件

CN 101945931 A,2011.01.12,

CN 102089901 A,2011.06.08,

JP H11322989 A,1999.11.26,

US 2006141351 A1,2006.06.29,

CN 101469078 A,2009.07.01,

CN 101223221 A,2008.07.16,

审查员 张亨

权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

层叠多孔膜及非水电解液二次电池

(57)摘要

本发明提供层叠多孔膜及非水电解液二次电池。所述层叠多孔膜是在以聚烯烃作为主成分的基材多孔膜的一面或两面层叠有包含粘合剂树脂及填充剂的耐热层的层叠多孔膜,粘合剂树脂及填充剂的至少一个的存在部分与所述耐热层接触地形成于所述基材多孔膜内部,并且该存在部分的合计厚度为基材多孔膜整体的厚度的1%以上且20%以下。所述非水电解液二次电池作为隔膜含有所述层叠多孔膜。

1. 一种层叠多孔膜,其在以聚烯烃作为主成分的基材多孔膜的一面或两层叠有包含粘合剂树脂及填充剂的耐热层,

粘合剂树脂及填充剂的至少一者的存在部分与所述耐热层接触地形成于所述基材多孔膜内部,并且,以所述基材多孔膜与所述耐热层的界面为基准的、所述粘合剂树脂及填充剂的至少一者的存在部分的厚度为基材多孔膜整体的厚度的2%以上且10%以下,所述粘合剂树脂及填充剂的至少一者的存在部分的合计厚度为基材多孔膜整体的厚度的1%以上且20%以下。

2. 根据权利要求1所述的层叠多孔膜,其中,

所述基材多孔膜内部的实质上不存在粘合剂树脂及填充剂的部分的厚度为7 μ m以上。

3. 根据权利要求1所述的层叠多孔膜,其中,

所述粘合剂树脂为水溶性聚合物。

4. 根据权利要求3所述的层叠多孔膜,其中,

所述粘合剂树脂为纤维素醚。

5. 根据权利要求1所述的层叠多孔膜,其中,

所述填充剂为无机填充剂。

6. 根据权利要求5所述的层叠多孔膜,其中,

所述无机填充剂为氧化铝。

7. 根据权利要求1所述的层叠多孔膜,其通过将含有构成所述耐热层的粘合剂树脂、填充剂及溶剂、并且与聚乙烯片的接触角为60°以上的涂布料浆涂布在所述基材多孔膜的表面,并除去溶剂而得到,所述基材多孔膜为进行了表面处理以使其与该涂布料浆的接触角为65°以下的基材多孔膜。

8. 一种非水电解液二次电池,其含有权利要求1至7中任一项所述的层叠多孔膜作为隔膜。

层叠多孔膜及非水电解液二次电池

[0001] 本申请为申请日为2012年7月17日、申请号为201280036128.2、发明名称为“层叠多孔膜及非水电解液二次电池”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种层叠多孔膜,更具体来说,涉及适于作为非水电解液二次电池用隔膜的层叠多孔膜。

背景技术

[0003] 非水电解液二次电池、特别是锂二次电池由于能量密度高,因此被作为个人电脑、手机、个人数码助理等中所用的电池广泛地使用。

[0004] 这些以锂二次电池为代表的非水电解液二次电池的能量密度高,在因电池的破损或使用电池的机器的破损而产生内部短路或外部短路的情况下,会有流过大电流而发热的情况。由此,对于非水电解液二次电池要求防止一定程度以上的发热,确保高安全性。

[0005] 作为安全性的确保手段,一般的方法是使之具有切断功能,即,在异常发热时,利用隔膜来阻断正-负极间的离子的通过,防止进一步的发热,可以举出作为隔膜使用以在异常发热时可以熔融的聚烯烃作为主成分的多孔膜的方法。使用了该隔膜的电池因在异常发热时所述多孔膜熔融及无孔化而可以阻断离子的通过,抑制进一步的发热。

[0006] 作为具有切断功能的隔膜,例如可以使用聚烯烃制的多孔膜。由该多孔膜制成的隔膜在电池的异常发热时,因在约80~180℃下熔融及无孔化而阻断(切断)离子的通过,从而抑制进一步的发热。但是,某些情况下,由聚烯烃的多孔膜制成的隔膜有可能因收缩、破膜等,而使正极与负极直接接触,引起短路。由聚烯烃的多孔膜制成的隔膜的形状稳定性不够充分,存在有无法抑制由短路造成的异常发热的情况。

[0007] 另一方面,研究过通过在上述的多孔膜(以下有时称作“基材多孔膜”。)上层叠包含具有耐热性的材质的耐热层而对隔膜赋予高温下的形状稳定性的方法。作为此种耐热性高的隔膜,例如提出过在将再生纤维素膜浸渍在有机溶剂中而多孔化后与基材多孔膜层叠而得的隔膜;或将含有微粒、水溶性聚合物和水的涂布料浆涂布在基材多孔膜表面上并干燥而得的层叠多孔膜(例如参照专利文献1、2)。

[0008] 此种层叠多孔膜是将含有无机填充剂和粘合剂树脂的涂布料浆均匀地涂布在基材多孔膜表面而制造,而在该涂布工序中一旦涂布料浆向基材多孔膜中渗透,作为涂布料浆的成分的粘合剂树脂就会进入基材多孔膜内部,因此会有基材多孔膜的离子透过性、切断性降低等变得无法维持基材多孔膜的本来性质的问题。

[0009] 另外,为了在将层叠多孔膜用的基材多孔膜作为隔膜使用时获得更高的离子透过性,适合具有高的孔隙率(例如50%以上),然而就基材多孔膜而言,在上述的涂布工序中,在产生涂布料浆向基材多孔膜内部渗透的情况下,由于发生渗透的涂布料浆中的溶剂成分气化时产生的收缩应力,在基材多孔膜中产生收缩,无法保持高的孔隙率,因此会有所得的层叠多孔膜的特性低于由基材多孔膜的本来特性预计的特性的问题。

- [0010] 现有技术文献
[0011] 专利文献
[0012] 专利文献1:日本特开平10-3898号公报
[0013] 专利文献2:日本特开2004-227972号公报

发明内容

[0014] 本发明的目的在于,提供一种层叠多孔膜,其在成为基材的以聚烯烃作为主成分的多孔膜的表面层叠有包含粘合剂树脂及填充剂的耐热层,可以维持多孔膜的离子透过性、切断性。

[0015] 即,本发明提供如下的内容。

[0016] <1>一种层叠多孔膜,其在以聚烯烃作为主成分的基材多孔膜的一面或两层叠有包含粘合剂树脂及填充剂的耐热层,

[0017] 粘合剂树脂及填充剂的至少一个的存在部分与所述耐热层接触地形成于所述基材多孔膜内部,并且该存在部分的合计厚度为基材多孔膜整体的厚度的1%以上且20%以下。

[0018] <2>根据<1>所述的层叠多孔膜,其中,以所述基材多孔膜与所述耐热层的界面为基准的、所述粘合剂树脂及填充剂的至少一个的存在部分的厚度为基材多孔膜整体的厚度的1%以上且10%以下。

[0019] <3>根据<1>或<2>所述的层叠多孔膜,其中,所述基材多孔膜内部中的实质上不存在粘合剂树脂及填充剂的部分的厚度为7 μ m以上。

[0020] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的层叠多孔膜,其中,所述粘合剂树脂为水溶性聚合物。

[0021] <5>根据<4>所述的层叠多孔膜,其中,所述粘合剂树脂为纤维素醚。

[0022] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的层叠多孔膜,其中,所述填充剂为无机填充剂。

[0023] <7>根据<6>所述的层叠多孔膜,其中,所述无机填充剂为氧化铝。

[0024] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的层叠多孔膜,其通过将含有构成所述耐热层的粘合剂树脂、填充剂及溶剂、并且与聚乙烯片的接触角为60°以上的涂布料浆涂布在以使与该涂布料浆的接触角为65°以下的方式进行了表面处理的所述基材多孔膜的表面,并除去溶剂而得到。

[0025] <9>一种非水电解液二次电池,其作为隔膜含有<1>至<8>中任一项所述的层叠多孔膜。

具体实施方式

[0026] <层叠多孔膜>

[0027] 本发明提供一种在以聚烯烃作为主成分的基材多孔膜的一面或两层叠有包含粘合剂树脂及填充剂的耐热层的层叠多孔膜。粘合剂树脂及填充剂的至少一个的存在部分与所述耐热层接触地形成于所述基材多孔膜内部,并且该存在部分的合计厚度为基材多孔膜整体的厚度的1%以上且20%以下。

[0028] 基材多孔膜(以下有时称作“A层”)具备在其内部具有连通了的小孔的结构,气体或液体可以从一个面向另一个面透过。

[0029] A层具有一达到高温就会熔融而无孔化的性质,因此在将层叠多孔膜作为隔膜使用时,在电池的异常发热时,通过发生熔融而无孔化,来对层叠多孔膜赋予切断的功能。

[0030] 耐热层(以下有时称作“B层”)具有在基材多孔膜发生无孔化的温度下的耐热性,对层叠多孔膜赋予形状维持性的功能。B层可以通过将含有粘合剂树脂和填充剂的涂布料浆涂布在A层上、并除去溶剂来制造。

[0031] 在形成B层的涂布工序中,当涂布料浆过多地向A层的内部渗透时,作为涂布料浆的成分的填充剂、粘合剂树脂就会进入A层,由此会有降低A层的离子透过性、阻碍切断功能的情况。由于层叠多孔膜的A层内部的、粘合剂树脂及填充剂的至少一个的存在部分的合计厚度为A层整体的厚度的20%以下,优选为16%以下,因此可以实质性地抑制上述的由填充剂或粘合剂树脂引起的A层的离子透过性降低,进而不易阻碍切断性。

[0032] 由于上述的“A层内部的粘合剂树脂及填充剂的至少一个的存在部分”(以下有时简称为“存在部分”)是通过将渗透到A层的内部的涂布料浆固化而形成的,因此所述存在部分与耐热层(B层)接触地形成于A层的内部。这样,因锚固效果(Anchor effect)而具有提高A层与B层的粘接性的作用,而当所述存在部分的合计厚度为A层整体的厚度的1%以上、优选为2%以上时,就可以抑制B层剥离。如果所述存在部分的合计厚度小于1%,则A层与B层的粘接性不足,B层容易剥离。

[0033] 而且,在B层形成于A层的两面的情况下所述存在部分存在于A层的两侧,而对于该情况下的上述存在部分的厚度的范围,设为分别形成于A层的两侧的、粘合剂树脂及填充剂的至少一个的存在部分的厚度的合计。

[0034] 而且,“(A层内部的)粘合剂树脂及填充剂的存在部分”是指,在用倍率5000倍的SEM观察层叠多孔膜的剖面时,在A层内部观测到粘合剂树脂及填充剂的至少一个的部分。作为SEM观察用的剖面的制作方法,只要可以获得剖面就没有限制,可以根据层叠多孔膜的加工的容易度适当地选择。具体来说有如下的方法,即,直接使用层叠多孔膜,或使用根据需要在A层的孔中填充了树脂等填充剂的试样,进行利用剃刀或切片机的切断、在液氮中的断裂、利用Ar离子束或Ga离子束的切断等。

[0035] 在剖面的SEM观察中,在以聚烯烃作为主成分的A层与粘合剂树脂的对比度的差小、粘合剂树脂的分布的观察困难的情况下,通过对粘合剂树脂进行电子染色,制造对比度差来进行观察。作为电子染色剂,一般使用四氧化钨或四氧化钼。

[0036] 而且,层叠多孔膜中的A层的总厚度采用对利用上述的方法得到的剖面进行SEM观察而得的值。

[0037] 另外,以A层与B层的界面为基准的、上述粘合剂树脂及填充剂的至少一个的存在部分的厚度优选为A层整体的厚度的1%以上且10%以下。而且,“A层与B层的界面”具体来说是以用倍率5000倍的SEM观察层叠多孔膜的剖面中的A层与B层的界面时所观察的A层的轮廓为基准。SEM观察用的剖面的制作方法、观察方法依照的是上述的方法。

[0038] 这里,对于“以A层与B层的界面为基准的、(粘合剂树脂及填充剂的至少一个的)存在部分的厚度”,在A层的两面形成有B层的情况下,是指从A层两面的各个界面算起的所述存在部分的厚度,从各个界面算起的所述存在部分的厚度优选为A层整体的厚度的1%以上

且10%以下。

[0039] 另外,在层叠多孔膜中,在A层的一面形成有B层的情况下,“以A层与B层的界面为基准的、所述粘合剂树脂及填充剂的至少一个的存在部分的厚度”与A层内部的粘合剂树脂及填充剂的至少一个的存在部分的合计厚度一致。

[0040] 如果上述以A层与B层的界面为基准的、A层内部的粘合剂树脂及填充剂的至少一个的存在部分的厚度为上述的范围,则可以获得A层与B层的粘接性、以及切断性能更加优异的层叠多孔膜。

[0041] 而且,上述的层叠多孔膜可以适宜地通过如下操作来获得,即,将含有构成B层的粘合剂树脂及填充剂、并且与聚乙烯片的接触角为 60° 以上的涂布料浆涂布在以使与该涂布料浆的接触角为 65° 以下的方式进行了表面处理的A层的表面,并除去溶剂而获得。对于详细的方法将在后面叙述。

[0042] 另外,基材多孔膜(A层)内部的实质上不存在粘合剂树脂及填充剂的部分的厚度优选为 $7\mu\text{m}$ 以上。

[0043] 而且,所谓“实质上不存在粘合剂树脂及填充剂的部分”是指,在用倍率5000倍的SEM观察层叠多孔膜的剖面的情况下,在A层内部观察不到填充剂及粘合剂树脂的部分。SEM观察用的剖面的制作方法;粘合剂树脂、填充剂的观察方法依照上述的方法。

[0044] 层叠多孔膜具有在A层的一面或两面层叠有B层的结构。将B层层叠于A层的一面的方式可以简化层叠工序,从这一点考虑优选,另外,将B层层叠于A层的两面的方式所制作出的层叠多孔膜难以卷曲,从处置性的方面考虑优选。

[0045] 层叠多孔膜整体(A层+B层)的厚度通常为 $9\sim 80\mu\text{m}$,优选为 $10\sim 50\mu\text{m}$,特别优选为 $12\sim 35\mu\text{m}$ 。如果厚度过大,则在作为非水电解液二次电池的隔膜使用时会有电池的电池容量变小的趋势。

[0046] 另外,层叠多孔膜整体的孔隙率通常为 $30\sim 85$ 体积%,优选为 $35\sim 80$ 体积%。

[0047] 另外,层叠多孔膜的透气度以Gurley值计优选为 $50\sim 2000$ 秒/100cc,更优选为 $50\sim 1000$ 秒/100cc。

[0048] 如果是该范围的透气度,则在将层叠多孔膜作为隔膜使用来制造非水电解液二次电池的情况下,就会显示出足够的离子透过性,作为电池可以获得高的负载特性。

[0049] 作为发生切断的高温下的、层叠多孔膜的加热形状维持率,MD方向或TD方向之中的较小值优选为95%以上,更优选为97%以上。这里,所谓MD方向,是指片成形时的长度方向,所谓TD方向,是指片成形时的宽度方向。而且,所谓产生切断的高温是指 $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的温度,通常为 $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右。

[0050] 而且,在层叠多孔膜中,可以在不显著地损害本发明的目的的范围内含有基材多孔膜和耐热层以外的例如粘接膜、保护膜等多孔膜。

[0051] 以下,对于基材多孔膜(A层)、耐热层(B层)、以及层叠多孔膜,对它们的物性及制造它们的方法进行详细说明。

[0052] <基材多孔膜(A层)>

[0053] A层具备在其内部具有连通了的小孔的结构,气体或液体可以从一面向另一面透过,其是以聚烯烃作为主成分的多孔膜,成为层叠多孔膜的基材。

[0054] A层中的聚烯烃成分的比例必须为A层整体的50体积%以上,优选为90体积%以

上,更优选为95体积%以上。

[0055] 在A层的聚烯烃成分中,优选包含重均分子量为 $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ 的高分子量成分。特别是如果作为A层的聚烯烃成分包含重均分子量100万以上的聚烯烃成分,则A层、以及包括A层的层叠多孔膜整体的强度就会提高,因此优选。

[0056] 作为聚烯烃,例如可以举出将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯等烯烃聚合而得的均聚物或共聚物。它们中优选将乙烯均聚而得的聚乙烯,更优选重均分子量100万以上的高分子量聚乙烯。另外,作为聚烯烃也优选将丙烯均聚而得的聚丙烯。

[0057] A层的透气度以Gurley值计通常为30~500秒/100cc的范围,优选为50~300秒/100cc的范围。

[0058] 如果A层具有上述范围的透气度,则在作为隔膜使用时,可以获得足够的离子透过性。

[0059] 对于A层的孔隙率,从可以提高电解液的保持量、并且可以可靠地获得切断功能的方面考虑,优选为20~80体积%,更优选为30~75体积%。

[0060] 对于A层的孔径,从在将层叠多孔膜作为电池的隔膜时,可以获得足够的离子透过性,另外,可以防止粒子进入正极、负极的方面考虑,优选为 $3\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0061] A层的膜厚只要是可以利用切断获得绝缘性的厚度即可,通常为 $8 \sim 50\mu\text{m}$,考虑到所得的二次电池的切断性能与容量的平衡,优选为 $10 \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0062] 而且,这里所说的A层的膜厚,是指作为层叠多孔膜的原材料的A层的膜厚,是基于JIS标准(K7130-1992)测得的值。由此,也会有与利用上述的SEM观察求出的A层的厚度相比存在一些误差的情况。

[0063] 作为A层的面密度,从可以提高层叠多孔膜的强度、膜厚、处置性及重量、以及作为电池的隔膜使用时的电池的重量能量密度、体积能量密度的方面考虑,通常为 $4 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$,优选为 $5 \sim 12\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0064] A层只要以聚烯烃为主成分,就没有特别限定,既可以是仅由1层构成的单层结构,也可以是由2层以上的层构成的多层结构。作为多层结构,例如可以举出在某个以聚烯烃作为主成分的聚烯烃层的至少一个面层叠有其他的以聚烯烃作为主成分的聚烯烃层的结构等,其中,优选在以聚乙烯作为主成分的聚乙烯层的两面层叠有以聚丙烯作为主成分的聚丙烯层的结构(聚丙烯层/聚乙烯层/聚丙烯层)。

[0065] A层的制造方法没有特别限定,例如可以举出如下的方法,即,像日本特开平7-29563号公报中记载的那样,在向热塑性树脂中加入增塑剂而进行薄膜成形后,将该增塑剂用适当的溶剂除去,或像日本特开平7-304110号公报中记载的那样,使用由公知的方法制造的热塑性树脂构成的薄膜,将该薄膜的结构上弱的非晶部分选择性地拉伸而形成微细孔。

[0066] 例如在A层由包含超高分子量聚乙烯及重均分子量1万以下的低分子量聚烯烃的聚烯烃树脂形成的情况下,从制造成本的观点考虑,优选利用如下所示的方法来制造:

[0067] (1) 将超高分子量聚乙烯100重量份、重均分子量1万以下的低分子量聚烯烃5~200重量份、碳酸钙等无机填充剂100~400重量份混炼而得到聚烯烃树脂组合物的工序;

[0068] (2) 使用所述聚烯烃树脂组合物成形为片的工序;

[0069] (3) 从工序(2)中得到的片中除去无机填充剂的工序;

[0070] (4) 将工序(3)中得到的片拉伸而得到A层的工序。

[0071] 而且在工序(4)中,通过变更拉伸速度、拉伸温度及热固定温度等条件,可以控制A层的孔隙率。另外,A层也可以是市售品,优选具有上述的特性。

[0072] <耐热层(B层)>

[0073] B层是含有粘合剂树脂及填充剂的耐热层。B层中,填充剂的含有比例相对于B层整体(粘合剂树脂及填充剂)来说优选为50体积%以上,从因填充剂之间的接触而形成的空隙很少被其他的构成成分堵塞、可以良好地保持离子透过性、面密度不会过大的方面考虑,优选为80体积%以上,更优选为90体积%以上。

[0074] 作为填充剂,可以使用无机或有机的填充剂。作为有机填充剂具体来说可以举出由苯乙烯、丁烯酮(Vinyl ketone)、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、丙烯酸甲酯等单独或2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-乙炔共聚物、聚偏二氟乙烯等氟系树脂;密胺树脂;尿素树脂;聚乙烯;聚丙烯;聚甲基丙烯酸酯等有机物构成的填充剂,作为无机填充剂具体来说可以举出由碳酸钙、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、玻璃等无机物构成的填充剂。而且,这些填充剂可以单独地或混合2种以上地使用。

[0075] 作为填充剂,在它们中,从耐热性及化学稳定性的观点考虑,优选无机填充剂,更优选无机氧化物填充剂,特别优选氧化铝填充剂。

[0076] 在氧化铝中,虽存在有 α -氧化铝、 β -氧化铝、 γ -氧化铝、 θ -氧化铝等多种晶形,但都可以合适地使用。其中, α -氧化铝由于热·化学稳定性特别高,因此最优选。

[0077] 无机填充剂的形状根据成为对象的无机物的制造方法、涂布料浆制作时的分散条件而存在有球形、椭圆形、矩形、葫芦形等形状、或不具有特定的形状的不定形等各种形状,但都可以使用。

[0078] 填充剂的平均粒径优选为 $3\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。作为填充剂的形状,可以举出球状、葫芦状。而且,填充剂的平均粒径有如下的算出方法,即,利用扫描型电子显微镜(SEM),任意地各取25个粒子,对各个粒子测定粒径(直径),作为25个的粒径的平均值算出;或测定BET比表面积,通过进行球状近似而算出平均粒径。而且,在借助SEM的平均粒径算出时,在填充剂的形状为球状以外的情况下,将填充剂的显示出最大长度的方向的长度设为其粒径。而且,在B层中也可以同时含有粒径或比表面积不同的2种以上的填充剂。

[0079] B层的膜厚可以计算层叠多孔膜的层叠数而适当地决定。特别是在将A层作为基材、在A层的一面或两面形成B层的情况下,B层的膜厚(两面的情况下是合计值)通常为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下的范围。

[0080] 如果B层的膜厚过大,则在作为隔膜使用时,非水电解液二次电池的负载特性有可能降低,如果过薄,则在该电池异常发热时有可能抵抗不住聚烯烃的多孔膜的热收缩而导致隔膜收缩。

[0081] 在B层中除了填充剂以外,为了将构成B层的填充剂之间、填充剂与A层粘合,还含有粘合剂树脂。作为该粘合剂树脂,优选在电池的电解液中不溶、且在该电池的使用范围内在电化学方面稳定的树脂。

[0082] 例如可以举出聚乙烯或聚丙烯等聚烯烃、聚偏二氟乙烯或聚四氟乙烯等含氟树

脂、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物或乙烯-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、乙烯丙烯橡胶、聚乙酸乙烯酯等橡胶类、聚苯醚、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰胺、聚酯等熔点或玻璃化转变温度为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、聚甲基丙烯酸等水溶性聚合物。

[0083] 而且,虽然在用于形成B层的涂布料浆中,也可以使用将这些粘合剂树脂分散于涂布料浆中而得的料浆,然而从提高涂布料浆的均匀性、可以用更少的量使填充剂结合的方面考虑,优选溶解于所述涂布料浆中的粘合剂树脂。

[0084] 此种粘合剂树脂的选择依赖于涂布料浆中的溶剂,然而特别是在上述粘合剂树脂中,从可以作为溶剂使用以水为主体的溶剂、加工过程或环境负担的方面考虑,优选纤维素醚、海藻酸钠、聚丙烯酸等水溶性聚合物。在水溶性聚合物中优选使用纤维素醚。

[0085] 作为纤维素醚,具体来说,可以举出羧甲基纤维素(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,特别优选化学稳定性优异的CMC、HEC,尤其优选CMC。而且,羧甲基纤维素(CMC)包括羧甲基纤维素钠。

[0086] <层叠多孔膜的制造方法>

[0087] 层叠多孔膜的制造方法只要是可以获得上述的层叠多孔膜就没有特别限定,可以举出将含有填充剂、粘合剂树脂及溶剂的涂布料浆直接涂布在A层上并除去溶剂的方法;在涂布料浆中浸渍A层、并在进行浸涂后除去溶剂的方法等。

[0088] 另外,在A层的两面层叠B层的情况下,可以举出在一面形成B层后在另一面层叠B层的逐次层叠方法、在A层的两面同时形成B层的同时层叠方法。

[0089] 在涂布料浆中,溶剂可以溶解或分散填充剂及粘合剂树脂,还具有作为分散剂的性质。溶剂只要可以将填充剂及粘合剂树脂均匀并且稳定地溶解或分散即可。作为溶剂,具体来说,可以举出水、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、以及N,N-二甲基甲酰胺等,可以将它们单独地、或在相溶的范围内混合多种来作为溶剂使用。

[0090] 溶剂也可以仅为水,然而从干燥除去速度变快、具有上述的水溶性聚合物的充分的溶解性的方面考虑,优选为水与有机极性溶剂的混合溶剂。

[0091] 而且,在仅为有机溶剂的情况下,有可能因干燥速度过快而流平性不足、或在粘合剂树脂中使用了上述的水溶性聚合物的情况下溶解性不足。

[0092] 作为混合溶剂中使用的有机极性溶剂,适合为与水以任意的比例相溶、具有适度的极性的醇,其中优选使用甲醇、乙醇、异丙醇。水与极性溶剂的比例可以在达到上述接触角范围的范围内,考虑流平性、所使用的粘合剂树脂的种类而选择,通常含有50重量%以上的水。

[0093] 另外,在该涂布料浆中,也可以根据需要在不损害本发明的目的的范围内含有填充剂和粘合剂树脂以外的成分。作为此种成分,例如可以举出分散剂、增塑剂、pH调节剂等。

[0094] 作为分散上述填充剂、粘合剂树脂而得到涂布料浆的方法,只要是为获得均匀的涂布料浆而必需的方法即可。例如,可以举出机械搅拌法、超声波分散法、高压分散法、介质分散法等。

[0095] 对于混合顺序来说也是任意的,只要是没有产生沉淀物等特别的问题,则既可以

将填充剂、粘合剂树脂或其他的成分一次性地添加到溶剂中并混合,也可以分别分散于溶剂中然后混合等。

[0096] 这里,涂布料浆优选以使与聚乙烯片的接触角为 60° 以上的方式制备。这里,作为成为基准的聚乙烯片,使用硬质聚乙烯片(共荣树脂株式会社制)的1mm厚规格。

[0097] 如上所述A层是以聚烯烃作为主成分的多孔膜,可以通过将与作为聚烯烃的一种的聚乙烯片的接触角调整为上述的值以上,而抑制涂布料浆向A层内部渗透。

[0098] 由此,可以抑制因涂布料浆向A层内部过多地渗透而造成的A层的性能降低,可以不损害基材多孔膜的高的离子透过性地在基材多孔膜上层叠具有粘合剂树脂和填充剂的B层,得到层叠多孔膜。

[0099] 另一方面,在涂布料浆相对于聚乙烯片的接触角不足 60° 的情况下,会有涂布料浆向A层内部过多地渗透的情况,有可能无法维持A层的本来的物性。

[0100] 另一方面,虽然也要依赖于涂布料浆的粘度或所要涂布的基材多孔膜的表面状态,然而如果涂布料浆相对于聚乙烯片的接触角为 80° 以下,则可以实现均匀性高的涂布,因此更加优选。

[0101] 涂布料浆的调整是通过调整该涂布料浆所含有的粘合剂树脂、填充剂、溶剂的种类、配合比例来进行的。从可以不损害A层的性质地简便地调整的方面考虑,在溶剂的选择、浓度调整上,优选调整上述的涂布料浆相对于聚乙烯片的接触角。

[0102] 另外,在使用将上述的涂布料浆相对于聚乙烯片的接触角调整为上述的值以上的涂布料浆的情况下,也可以直接在A层上涂布,然而为了不引起疏液等涂布不良地将涂布料浆均匀地薄薄地涂布在A层上,优选在向A层的表面涂布所述涂布料浆之前,对A层的表面以使与该涂布料浆的接触角为 65° 以下(优选为 60° 以下)的方式进行表面处理。

[0103] 通过以使与涂布料浆的接触角为上述值以下的方式对A层进行表面处理,涂布料浆与A层的亲和性就会提高,从而可以将涂布料浆更加均匀地涂布在A层上。

[0104] 这里,所谓“A层的表面处理”是指,以满足上述接触角的条件的方式,对A层的表面进行物理的、化学的改性,具体来说是指,以提高表面粗糙度、或使A层的表面相对于涂布料浆的成分(特别是溶剂)具有亲和性的方式进行处理。

[0105] 通过对A层进行表面处理,可以进一步提高涂布性,获得更加均匀的耐热层(B层)。而且,表面处理只要是在进行涂布前则何时进行都可以,然而从可以减少经时变化的影响的方面考虑,优选在马上要涂布之前实施。

[0106] 表面处理的方法只要是满足上述接触角的条件,则无论是何种方法都可以,具体来说可以举出借助酸或碱等的化学处理、电晕放电处理法、等离子体处理法、机械糙面化法、溶剂处理法、酸处理法、紫外线氧化法等。

[0107] 这里,在电晕放电处理法中,除了可以在较短的时间内将A层改性以外,借助电晕放电的改性仅限于A层的表面附近,涂布料浆的渗透仅停留在表面附近,因此基本上可以维持A层本来的特性。由此,在涂布工序中,可以抑制该涂布料浆向B膜的小孔(空隙)内的过多的进入,从而可以避免因溶剂的残留或粘合剂树脂的析出而损害A层的切断性的情况。

[0108] 作为将涂布料浆向A层上涂布的方法,只要是可以实现必需的面密度、涂布面积的方法,就没有特别限制,可以采用以往公知的方法。例如可以举出凹版涂布法、小径凹版涂布法、逆转辊涂布法、转移辊涂布法、轻触辊涂布法、浸涂法、刮刀涂布法(knife coater)、

气刀涂布法、刮板涂布法 (blade coater)、棒涂法、挤压涂布法 (squeeze coater)、流延涂布法、模涂法、丝网印刷法、喷涂法等。

[0109] 涂布面有时受层叠多孔膜的用途限定,然而只要是不损害层叠多孔膜的性能,则既可以是A层的一面也可以是双面,在双面涂布时,既可以是逐次双面涂布,也可以是同时双面涂布。

[0110] 通过从涂布在A层上的涂布料浆中除去溶剂,就可以在A层上形成耐热层(B层)。

[0111] 溶剂的除去方法一般是借助干燥的方法。作为干燥方法,可以是自然干燥、鼓风干燥、加热干燥、减压干燥等任何的方法。另外,也可以在将涂布料浆的溶剂置换为其他的溶剂后进行干燥。

[0112] 而且,在从涂布有涂布料浆的A层中除去涂布料浆的溶剂或其他的置换溶剂时进行加热的情况下,为了避免A层的小孔收缩而使透气度降低,优选在不降低A层的透气度的温度下进行。

[0113] <非水电解液二次电池>

[0114] 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隔膜合适地使用。

[0115] 对锂二次电池等非水电解液二次电池的非水电解液二次电池用隔膜以外的构成要素说明如下,然而隔膜的使用方法并不限定于它们。

[0116] 作为非水电解液,例如可以使用在有机溶剂中溶解了锂盐的非水电解液。作为锂盐,可以举出 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂盐、 LiAlCl_4 等中的1种或2种以上的混合物。作为锂盐,在它们中优选包含选自 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 中的至少1种的含氟锂盐。

[0117] 作为非水电解液,例如可以使用碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、4-三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、1,2-二(甲氧基羰基氧基)乙烷等碳酸酯类;1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷、五氟丙基甲基醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲基醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等醚类;甲酸甲酯、乙酸甲酯、 γ -丁内酯等酯类;乙腈、丁腈等腈类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺类;3-甲基-2-噁唑烷酮等氨基甲酸酯类;环丁砜、二甲亚砜、1,3-丙烷磺内酯等含硫化合物或向所述的物质中导入了氟基的物质,然而也可以将它们的2种以上混合使用。

[0118] 它们中优选含有碳酸酯类,更优选环状碳酸酯与非环状碳酸酯、或环状碳酸酯与醚类的混合物。作为环状碳酸酯与非环状碳酸酯的混合物,从操作温度范围宽、并且在作为负极的活性物质使用天然石墨、人造石墨等石墨材料的情况下也是难分解性的方面考虑,优选为含有碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯及碳酸甲乙酯的混合物。

[0119] 正极片通常是在集电体上搭载了含有正极活性物质、导电材料及粘结剂的合剂的片,具体来说,作为该正极活性物质,可以含有能够用锂离子掺杂并且去掺杂的材料,作为导电材料可以含有碳质材料,作为粘结剂可以含有热塑性树脂等。作为该可以用锂离子掺杂并且去掺杂的材料,可以举出包含V、Mn、Fe、Co、Ni等过渡金属的至少1种的锂复合氧化物。其中从平均放电电位高的方面考虑,优选举出镍酸锂、钴酸锂等具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构的锂复合氧化物、锂锰尖晶石等具有尖晶石型结构的锂复合氧化物。

[0120] 该锂复合氧化物也可以含有各种金属元素,特别是当以相对于选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、In及Sn中的至少1种的金属元素的摩尔数与镍酸锂中的Ni的摩尔数的和使用使所述的至少1种的金属元素为0.1~20摩尔%的方式包含该金属元素的复合镍酸锂时,高容量下的使用中的循环性提高,因此优选。

[0121] 作为该粘结剂,可以举出聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯的共聚物、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚的共聚物、乙烯-四氟乙烯的共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯的共聚物、热塑性聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯等热塑性树脂。

[0122] 作为该导电剂,可以举出天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑等碳质材料。作为导电材料,既可以分别单独使用,也可以例如将人造石墨与炭黑混合使用。

[0123] 作为负极片,例如可以使用在负极集电体上担载有能够用锂离子掺杂并且去掺杂的材料的片、锂金属或锂合金等。作为能够用锂离子掺杂并且去掺杂的材料,可以举出天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑、热分解碳类、碳纤维、有机高分子烧成体等碳质材料、能够在比正极低电位下用锂离子掺杂并且去掺杂的氧化物、硫化物等硫属化合物。

[0124] 作为碳质材料,优选以天然石墨、人造石墨等石墨材料为主成分的碳质材料,这是因为,其电位平坦性高、平均放电电位低,因此在与正极组合时可以获得大的能量密度。

[0125] 作为负极集电体,可以使用Cu、Ni、不锈钢等,然而特别是从在锂二次电池中难以与锂形成合金、并且容易加工为薄膜的方面考虑,优选Cu。作为在该负极集电体上担载含有负极活性物质的合剂的方法,可以举出加压成型的方法、或在使用溶剂等进行膏剂化而涂布于集电体上并干燥后进行压制等来压接的方法。

[0126] 电池的形状没有特别限定,可以是纸型、纽扣型、圆筒型、方型、层叠型等的任何一种。

[0127] 当将层叠多孔膜作为隔膜使用来制造非水电解液二次电池时,就可以得到如下的非水电解液二次电池,即,具有高的负载特性,并且即使在电池发热的情况下隔膜也会发挥切断功能,可以避免由隔膜的收缩造成的正极与负极的接触,安全性更高。

[0128] 实施例

[0129] 以下,利用实施例对本发明进行更详细的说明,然而本发明只要不改变其主旨,就不限定于以下的实施例。

[0130] 而且,在实施例及比较例中隔膜的物性等是利用以下的方法(1)~(9)测定的。

[0131] (1) 厚度测定(单位:μm)

[0132] 层叠多孔膜、层叠多孔膜制作前的A层的厚度是依照JIS标准(K7130-1992)测定的。

[0133] (2) 面密度(单位:g/m²)

[0134] 将薄膜切成一边的长度为10cm的正方形,测定出其重量W(g)。利用下式算出面密度。B层的面密度是从层叠多孔膜的面密度中减去基材多孔膜(A层)的面密度而算出。

[0135] 面密度(g/m²) = W / (0.1 × 0.1)

[0136] (3) 孔隙率(单位:体积%)

[0137] 将薄膜切成一边的长度为10cm的正方形,测定出重量:W(g)和厚度:D(cm)。利用计算算出样品中的材质的重量,用各个材质的重量:Wi(g)除以真密度,算出各个材质的体积,

利用下式求出孔隙率(体积%)。

[0138] 孔隙率(体积%) = $100 - \left[\left\{ (W1/\text{真密度}1) + (W2/\text{真密度}2) + \dots + (Wn/\text{真密度}n) \right\} / (10 \times 10 \times D) \right] \times 100$

[0139] (4) 透气度(单位:sec/100cc)

[0140] 薄膜的透气度是基于JIS P8117,利用株式会社东洋精机制作所制的数字计时器式Gurley式透气度测定计测定。

[0141] (5) 切断(SD)性能测定

[0142] 在向17.5mm ϕ 的层叠多孔膜浸渗电解液后,以2片SUS制电极夹持,用夹子固定,制作出切断测定用电池。在电解液中,使用了在碳酸乙烯酯50体积%:碳酸二乙酯50体积%的混合溶剂中溶解了1mol/L的LiBF₄的溶液。在组装好的电池的两极,连接阻抗分析仪的端子,在烘箱中以15℃/分钟的速度升温的同时,测定1kHz下的电阻值,将145℃下的电阻值作为层叠多孔膜的切断性能。

[0143] (6) 由涂布造成的基材多孔膜(A层)的膜厚变化测定

[0144] 将层叠多孔膜浸渍在水中,将所有的耐热层(B层)水洗除去后,不使之干燥而直接利用与(1)厚度测定相同的方法测定基材多孔膜(A层)的膜厚,利用下式评价涂布前后的A层的膜厚变化。

[0145] A层的膜厚变化(μm) = (B层除去后的A层膜厚) - (B层涂布前的A层膜厚)

[0146] (7) 耐热层(B层)的膜厚

[0147] 利用下式,算出B层的膜厚。

[0148] B层的膜厚(μm) = (层叠多孔膜总膜厚) - (B层除去后的A层膜厚)

[0149] (8) 接触角测定

[0150] 将1滴(2 μL)涂布料浆向试样滴下,在滴下后10~30秒的时间内测定出接触角。进行5次该接触角的测定,将它们的平均值作为试样的接触角。而且,在接触角的测定中,使用了接触角计(CA-X型、协和界面化学株式会社)。

[0151] 在基准用聚乙烯片中,使用了从株式会社Kokugo买到的硬质聚乙烯片(共荣树脂株式会社制)的1mm厚规格。

[0152] (9) 层叠多孔膜中的各部分的厚度的评价

[0153] A层总厚度:L

[0154] 以A层与B层的界面为基准的粘合剂树脂及填充剂的至少一个的存在部分的厚度:11(一个面)、12(另一个面)

[0155] 粘合剂树脂或填充剂的至少一个的存在部分的合计厚度:L1

[0156] 实质上不存在粘合剂树脂及填充剂的部分的厚度:L2

[0157] 将层叠多孔膜用四氧化钨进行电子染色后,向层叠多孔膜的小孔中填充环氧树脂。在环氧树脂固化后,利用FIB进行剖面加工,通过对暴露出的剖面用SEM以加速电压2kV、倍率5000倍进行观察,评价了L、11、以及12。

[0158] 而且,在双面层叠的情况下,将L1设为11与12的合计。另外,将L与L1的差设为实质上不存在粘合剂树脂及填充剂的部分的厚度L2。

[0159] 实施例1

[0160] (1) 涂布料浆的制备

[0161] 利用以下的步骤制作出实施例1的涂布料浆。首先,向作为溶剂的20重量%乙醇水溶液中溶解羧甲基纤维素钠(CMC、第一工业制药株式会社制Cellogen 3H)而得到CMC溶液(CMC浓度:相对于CMC溶液0.70重量%)。然后,相对于以CMC换算为100重量份的CMC溶液,添加氧化铝(AKP3000、住友化学株式会社制)3500重量份并混合,通过在使用了Gaulin均化器的高压分散条件(60MPa)下进行3次处理,而制备出涂布料浆1。涂布料浆1相对于聚乙烯片的接触角为 64° 。将涂布料浆1的组成表示于表1中。

[0162] (2) 基材多孔膜的制备

[0163] 将超高分子量聚乙烯粉末(340M、三井化学公司制)70重量%及重均分子量1000的聚乙烯蜡(FNP-0115、日本精蜡公司制)30重量%混合,相对于该超高分子量聚乙烯与聚乙烯蜡的合计量100重量份,加入0.4重量%的抗氧化剂(Irg1010、Ciba Specialty Chemicals公司制)、0.1重量%的抗氧化剂(P168、Ciba Specialty Chemicals公司制)、1.3重量%的硬脂酸钠,再以相对于总体积为38体积%的方式加入平均孔径 $0.1\mu\text{m}$ 的碳酸钙(丸尾钙公司制),将它们以粉末状态直接用亨舍尔混合机混合后,用双轴混炼机进行熔融混炼而制成聚烯烃树脂组合物。将该聚烯烃树脂组合物用表面温度为 150°C 的一对辊筒压延而制作出片。通过将该片浸渍在盐酸水溶液(盐酸 4mol/L 、非离子系表面活性剂0.5重量%)中而除去碳酸钙,接下来沿TD方向拉伸而得到基材多孔膜A1。将A1的性状表示于表2中。

[0164] (3) 接触角评价

[0165] (2)中得到的基材多孔膜A1(未处理)与涂布料浆1的接触角为 80° 。然后,通过将基材多孔膜A1的表面以功率 $100\text{W}/(\text{m}^2/\text{分钟})$ 进行电晕放电处理,从而进行了表面处理。表面处理后的基材多孔膜A1的与涂布料浆1的接触角为 40° 。

[0166] (4) 层叠多孔膜的制作

[0167] 使用凹版涂布机,在作为基材的表面处理后的基材多孔膜A1的两面逐次涂布上述涂布料浆1,干燥,制作出层叠多孔膜。将基材多孔膜A1、耐热层、层叠多孔膜的物性表示于表2及表3中。将由层叠多孔膜的剖面SEM像判断出的L、11、12、L1及L2以及它们的比率表示于表4中。而且,如表4所示11与12是相同厚度。

[0168] (5) 耐热性评价

[0169] 将所得的层叠多孔膜以 $8\text{cm}\times 8\text{cm}$ 切出,将在其中画入了 $6\text{cm}\times 6\text{cm}$ 的正方形的层叠多孔膜用纸夹持,放入 150°C 的烘箱中加热1小时。通过测定加热后的薄膜的线间隔,算出MD(片成形时的长度方向)、TD(片成形时的宽度方向)的加热形状维持率,其结果是,MD、TD都是99%,可知层叠多孔膜的耐热性高。

[0170] 实施例2

[0171] (1) 层叠多孔膜的制作

[0172] 作为基材多孔膜A2,使用了市售的聚乙烯制多孔膜。将A2的性状表示于表2中。作为涂布料浆,使用了上述的涂布料浆1。A2(未处理)与涂布料浆1的接触角为 85° 。

[0173] 然后,通过将基材多孔膜A2的表面以功率 $100\text{W}/(\text{m}^2/\text{分钟})$ 进行电晕放电处理,从而进行了表面处理。表面处理后的基材多孔膜A2与涂布料浆1的接触角为 43° 。

[0174] 继而,使用凹版涂布机,在作为基材的表面处理后的基材多孔膜A2的两面逐次涂布上述涂布料浆1,干燥,制作出层叠多孔膜。将基材多孔膜A2、耐热层、层叠多孔膜的物性表示于表2及表3中。将由层叠多孔膜的剖面SEM像判断出的L、11、12、L1及L2以及它们的比

率表示于表4中。而且,如表4所示11与12是相同的厚度。

[0175] (2) 耐热性评价

[0176] 利用与实施例1相同的操作,算出所得的层叠多孔膜的加热形状维持率,其结果是,MD、TD都是99%,可知层叠多孔膜的耐热性高。

[0177] 实施例3

[0178] (1) 层叠多孔膜的制作

[0179] 除了将乙醇变为异丙醇(IPA)以外,通过进行与涂布料浆1相同的操作,而制备出涂布料浆2。涂布料浆2的相对于聚乙烯片的接触角为 51° 。将涂布料浆2的组成表示于表1中。

[0180] 作为基材多孔膜A3,使用了市售的3层结构(聚丙烯层/聚乙烯层/聚丙烯层)的聚丙烯制多孔膜。将A3的性状表示于表2中。作为涂布料浆,使用了上述的涂布料浆2。A3(未处理)与涂布料浆2的接触角为 63° 。

[0181] 然后,通过将基材多孔膜A3的表面以功率 $36\text{W}/(\text{m}^2/\text{分钟})$ 进行电晕放电处理,从而进行了表面处理。表面处理后的基材多孔膜A3与涂布料浆2的接触角为 34° 。

[0182] 继而,使用凹版涂布机,在作为基材的表面处理后的基材多孔膜A3的两面逐次涂布上述涂布料浆2,干燥,制作出层叠多孔膜。将基材多孔膜A3、耐热层、层叠多孔膜的物性表示于表2及表3中。将由层叠多孔膜的剖面SEM像判断出的L、11、12、L1及L2以及它们的比率表示于表4中。而且,如表4所示11与12是相同的厚度。

[0183] (2) 耐热性评价

[0184] 利用与实施例1相同的操作,算出所得的层叠多孔膜的加热形状维持率,其结果是,MD、TD都是99%,可知层叠多孔膜的耐热性高。

[0185] 比较例1

[0186] (1) 涂布料浆的制备

[0187] 除了在上述实施例1的(1)涂布料浆1的制备操作中,将乙醇水溶液的浓度设为30重量%以外,通过进行与涂布料浆1相同的操作,而制备出涂布料浆3。涂布料浆3的相对于聚乙烯片的接触角为 55° 。将涂布料浆3的组成表示于表1中。

[0188] (2) 层叠多孔膜的制作

[0189] 使用凹版涂布机,在作为基材的基材多孔膜A1的两面逐次涂布上述涂布料浆3,干燥,制作出层叠多孔膜。将基材多孔膜A1、耐热层、层叠多孔膜的物性表示于表2及表3中。

[0190] 将由层叠多孔膜的剖面SEM像判断出的L、11、12、L1、L2以及它们的比率表示于表4中。而且,由于在整个A层中都确认有粘合剂树脂,因此没有记载11和12的值。

[0191] 比较例2

[0192] 除了在上述实施例1的(4)层叠多孔膜的制作中未进行电晕放电处理,在基材多孔膜A1的两面逐次涂布上述涂布料浆1并干燥以外,通过进行相同的操作,尝试了层叠多孔膜的制作,然而在将涂布料浆1向A1的表面涂布时,在基材多孔膜表面上涂布料浆不浸润,无法获得均匀的层叠多孔膜。

[0193] 表1

[0194]

样品	分散条件			粘合剂 树脂 (重量份)	填充剂 (重量份)	液体组成（重量 %）			与 PE 片的 接触角°
	分散机	次数	分散压力 (MPa)			粘合剂 树脂	水	醇	
				CMC	氧化铝 AKP3000				
涂布料浆 1	gaulin	3	60	100	3500	0.7	80	20	64
涂布料浆 2	gaulin	3	60	100	3500	0.7	80	20	51
涂布料浆 3	gaulin	3	60	100	3500	0.7	70	30	55

[0195] 醇:涂布料浆1及3中为乙醇,涂布料浆2中为异丙醇。

[0196] PE:聚乙烯

[0197] 表2

[0198]

样品	基材多孔膜 (A 层)											
	编号	材质	表面 处理	涂布面	接触角 (°)		厚度 μm	面密度 g/m^2	孔隙率 体积 %	透气度 Gurley 值 秒 /100 cc	SD性能 Ω	涂布前 后的膜 厚变化 μm
					未处理	表面 处理后						
实施例 1	A1	PE	有	双面	80	40	18.1	7.0	59	88	8100	0.0
实施例 2	A2	PE	有	双面	85	43	17.3	10.0	38	524	85000	0.0
实施例 3	A3	*	有	双面	63	34	20.2	11.5	37	507	99000	0.0
比较例 1	A1	PE	无	双面	65	-	18.1	7.0	59	88	8100	-1.2
比较例 2	A1	PE	无	-	65	-	18.1	7.0	59	88	8100	-

[0199] PE:聚乙烯

[0200] *:聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯的三层

[0201] 表3

[0202]

样品	涂布料浆	耐热层 (B 层)		层叠多孔膜物性			
		厚度	面密度	整体膜厚	整体面密度	透气度 Gurley 值	SD 性能
		μm	g/m^2	μm	g/m^2	秒/100cc	Ω
实施例 1	涂布料浆 1	8.2	11.7	26.3	18.7	120	7800
实施例 2	涂布料浆 1	6.6	8.9	23.9	18.9	699	10200
实施例 3	涂布料浆 2	6.4	7.8	26.6	19.3	526	40200
比较例 1	涂布料浆 3	7.7	12.1	24.6	19.1	145	130
比较例 2	涂布料浆 1	-	-	-	-	-	-

[0203] 表4

[0204]

	厚度 (μm)					比例 (%)		
	L	I1	I2	L1	L2	I1/L	I2/L	L1/L
实施例 1	17.9	1.4	1.4	2.8	15.1	7.8	7.8	15.6
实施例 2	17.4	0.5	0.5	1	16.4	2.9	2.9	5.7
实施例 3	20.0	0.4	0.4	0.8	19.2	2.0	2.0	4.0
比较例 1	16.7	-	-	16.7	0.0	-	-	100.0

[0205] 产业上的可利用性

[0206] 根据本发明,可以提供离子透过性(透气性)、切断性优异、并且加热时的形状维持性优异的适于作为非水电解液二次电池的隔膜的层叠多孔膜。

[0207] 根据本发明,可以提供热稳定性及离子透过性(透气性)优异的层叠多孔膜。将层叠多孔膜作为隔膜使用的非水电解液二次电池是如下的非水电解液二次电池,即,即使电池发热,隔膜也会防止正极与负极直接接触,并且利用以聚烯烃作为主成分的基材多孔膜的迅速的无孔化得到的绝缘性的维持而安全性更高,因此本发明在工业上极为有用。