



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101267934 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200680034729. 4

B32B 5/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 09. 21

B32B 5/32 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B32B 27/32 (2006. 01)

274969/2005 2005. 09. 22 JP

C08J 9/00 (2006. 01)

275134/2005 2005. 09. 22 JP

C08J 9/12 (2006. 01)

H01M 2/16 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01M 10/40 (2006. 01)

2008. 03. 20

(56) 对比文件

(86) PCT申请的申请数据

JP 2001-135295 A, 2001. 05. 18, 全文.

PCT/JP2006/318705 2006. 09. 21

JP 11-115084 A, 1999. 04. 27, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

CN 1129920 A, 1996. 08. 28, 全文.

W02007/034856 JA 2007. 03. 29

JP 10-330520 A, 1998. 12. 15, 全文.

(73) 专利权人 三菱树脂株式会社

审查员 靳艳英

地址 日本东京都

(72) 发明人 宇佐见康 根本友幸 高木润

手岛智士

(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.

B29C 67/20 (2006. 01)

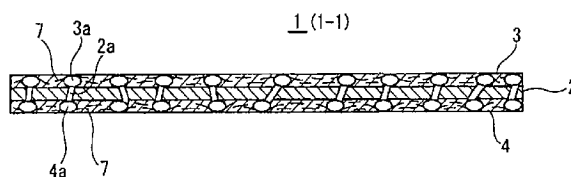
权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图 2 页

(54) 发明名称

多孔叠层体的制造方法和多孔叠层体

(57) 摘要

本发明涉及多孔叠层体的制造方法, 所述多孔叠层体存在许多在厚度方向上具有连通性的微孔, 该方法包括: 制作由具有硬链段和软链段的热塑性树脂所形成的中间层, 夹持该中间层并位于两侧外面且由包含填料的树脂所形成的无孔的两个外层这至少 3 层所形成的叠层体的步骤; 用超临界状态或亚临界状态的流体浸渍于得到的叠层体, 接着从该状态释放出来, 使前述流体气化, 由此使中间层多孔化的步骤; 和对位于两个外层的 2 个无孔层进行拉伸处理的多孔化步骤。



1. 一种制造多孔叠层体的方法,所述多孔叠层体存在许多在厚度方向上具有连通性的微孔,该方法包括以下步骤:

制作叠层体,该叠层体包括至少三层:由具有硬链段和软链段的热塑性树脂制成的中间层,和位于中间层两侧最外面且由树脂组合物制成的无孔的两个外层;

用超临界状态或亚临界状态的流体浸渍得到的叠层体,然后,从该超临界状态或亚临界状态释放所述流体,使流体气化,由此使前述中间层形成前述微孔而多孔化;和

在前述中间层多孔化后,使前述两个外层形成微孔而多孔化,并使该微孔与前述中间层的微孔连通。

2. 按照权利要求 1 所述的制造多孔叠层体的方法,其中,

前述中间层由不含填料的聚丙烯组合物制成,

另一方面,前述两个外层由至少含有填料和热塑性树脂的树脂组合物制成,

当浸渍前述叠层体的前述超临界状态或亚临界状态的流体从该状态释放出来时,前述两个外层不形成微孔,

前述两个外层的多孔化如下进行:通过拉伸前述叠层体,使前述填料和树脂层的界面剥离,形成微孔。

3. 按照权利要求 2 所述的制造多孔叠层体的方法,其中,

前述中间层的聚丙烯组合物含有乙烯-丙烯橡胶,

该中间层的微孔与前述多孔化后的两个外层的微孔连通。

4. 按照权利要求 1 所述的制造多孔叠层体的方法,其中,在前述超临界状态或亚临界状态下浸渍前述叠层体的流体是二氧化碳或氮气。

5. 一种多孔叠层体,其由权利要求 1 所述的方法制造,并且透气度为 $1 \sim 10,000$ 秒/100ml。

6. 按照权利要求 2 所述的多孔叠层体,其中,前述填料是无机填料。

7. 按照权利要求 6 所述的多孔叠层体,其中,前述无机填料选自硫酸钡、碳酸钙和氧化钛中的至少一种,并且该填料的平均粒径为 $0.01 \sim 25 \mu\text{m}$,以及当前述叠层体总量为 100 质量份时,该填料的含量为 $5 \sim 40$ 质量份。

8. 按照权利要求 5 所述的多孔叠层体,其中,在构成前述两个外层的树脂组合物中含有增塑剂。

9. 按照权利要求 5 所述的多孔叠层体,其中,前述两个外层是具有微小凹凸的粗糙面。

10. 按照权利要求 5 所述的多孔叠层体,其热收缩率为 20% 以下,表面的最大高度 (R_{max}) 值为 $2 \mu\text{m}$ 以上,换算为 $25 \mu\text{m}$ 厚度时的单位面积质量为 $10 \sim 30\text{g}/\text{m}^2$ 。

11. 一种电池用隔板,其包含权利要求 5 所述的多孔叠层体。

12. 一种电池,其内置有权利要求 11 所述的电池用隔板。

多孔叠层体的制造方法和多孔叠层体

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔叠层体的制造方法和通过该制造方法得到的多孔叠层体,本发明的多孔叠层体适合用作包装用品、卫生用品、畜产品、农业用品、建筑用品、医疗用品、分离膜、光扩散板、反射片或电池用隔板。

背景技术

[0002] 具有很多微细连通孔的高分子多孔体,被用于在超纯水的制造、药液的生产、水处理等中所使用的分离膜,在服装·卫生材料等中所使用的防水透湿性膜,或者在电池等中所使用的电池隔板等各种领域。

[0003] 作为在这种高分子中形成很多微细连通孔的技术,已经提出了如下所述的各种技术。

[0004] 例如,在特开平 5-25305 号公报(专利文献 1)中,已提出通过将超高分子量聚乙烯和溶剂混炼、平板化,并在拉伸处理后抽出溶剂,可以得到多孔膜。

[0005] 在该方法中,如第 0045 段等中所述,由于溶剂的萃取通过使用洗涤用有机溶剂洗涤而进行,因此需要大量的有机溶剂,从而在环境方面不优选。

[0006] 在专利 3166279 号(专利文献 2)中,已提出将含有聚烯烃树脂和填充剂等树脂组合物吹塑成型,并将所得的膜或片在其牵引方向上单螺杆拉伸,由此可以得到具有连通性的多孔性膜或片。

[0007] 同样,在特开 2004-95550 号公报(专利文献 3)中,用作锂离子电池用隔板的多孔性膜,通过将含有热塑性树脂和填充剂的树脂组合物成型得到的片在至少单螺杆方向上拉伸而得到。

[0008] 在由这些方法得到的多孔性膜或片中,由于表面上具有填充剂,因此存在适度的凹凸,虽然膜的滑动性变高,但由于在所有层中存在填充剂,因此导致单位面积的质量(定量(坪量))变大,因此还有改善的余地。

[0009] 作为保持了某种程度的表面粗糙性,同时又减小了单位面积的质量的产品,在特开平 11-060792 号公报(专利文献 4)中,已提出仅在表面含有填充剂等微粒粗糙化剂的聚乙烯树脂制造的多孔性膜(权利要求 11、12、第 0018 栏)。

[0010] 然而,在该多孔性膜的制造中,多孔化通过除去增塑剂而进行(权利要求 10~12 等),和专利文献 1 所述发明相同,为了除去增塑剂,需要大量的有机溶剂,因此为了减少对环境的负担,还存在改善的余地。

[0011] 此外,在特开平 10-50286 号公报(专利文献 5)中,已提出了分别对高熔点聚烯烃膜和低熔点聚烯烃膜进行热处理,调整双折射和弹性恢复率,然后进行热压合,得到三层以上的叠层膜,将该叠层膜进行 2 阶段拉伸而多孔化,然后进行热固定,由此制造用作电池用隔板的多孔性膜。

[0012] 该方法通常称作采用单一聚合物的开孔拉伸法,在该方法中,可以在拉伸温度或拉伸倍率、多阶段拉伸等拉伸条件下,得到优选多孔结构的条件非常狭窄(0025 栏~0028

栏),并且在考虑到以工业规模进行生产时的工程管理时,不优选。

[0013] 此外,还已知使用亚临界或超临界流体的发泡技术。具体来说,用亚临界或超临界流体浸渍聚合物,形成饱和状态,然后,通过压力急剧降低,建立过饱和状态,并利用过饱和和气体进行发泡。

[0014] 该方法可以得到细致并均匀的发泡,并且如果使用二氧化碳或氮气等惰性气体的亚临界或超临界流体,则具有对环境的负荷极少这样的优点。

[0015] 然而,在聚合物表面附近,产生急剧的压力降低等时,不会形成过饱和状态,而是气体由于扩散、蒸发直接从表面排放出,因此必定存在未产生发泡的区域,即所谓的皮肤层。因此,无法制作具有在厚度方向上有连通性的微孔的多孔叠层体。

[0016] 专利文献 1 :特开平 5-25305 号公报

[0017] 专利文献 2 :专利 3166279 号

[0018] 专利文献 3 :特开 2004-95550 号公报

[0019] 专利文献 4 :特开平 11-060792 号公报

[0020] 专利文献 5 :特开平 10-50286 号公报

发明内容

[0021] 发明要解决的问题

[0022] 本发明鉴于前述问题而完成,其课题在于提供一种可以消除使用利用亚临界或超临界流体时产生的表面表层问题,并可以在厚度方向上具有连通性,并且,使用亚临界或超临界流体,因此对环境的负荷小,制造条件范围宽,容易进行工程管理的多孔叠层体制造方法。

[0023] 进一步,本发明课题还在于提供一种在整体中具有均匀的连通孔,且单位面积质量小的多孔叠层体。

[0024] 解决问题的方法

[0025] 本发明为了解决上述问题,作为第一发明,

[0026] 提供一种制造多孔叠层体的方法,所述多孔叠层体存在许多在厚度方向上具有连通性的微孔,该方法包括以下步骤:

[0027] 制作叠层体,所述叠层体至少包括三层:由具有硬链段和软链段的热塑性树脂制成的中间层,和位于前述中间层两侧最外面并由树脂组合物制成的无孔的两外层;

[0028] 用超临界状态或亚临界状态的流体浸渍得到的叠层体后,从该超临界状态或亚临界状态释放前述流体,使流体气化,由此使前述中间层形成前述微孔而多孔化,和

[0029] 在前述中间层多孔化后,在前述两个外层中形成微孔而多孔化,并使该微孔与前述中间层的微孔连通。

[0030] 优选的是,前述中间层由聚丙烯组合物形成,所述聚丙烯组合物含有不含不含填料的乙烯-丙烯橡胶,另一方面,前述两个外层由至少含有填料和热塑性树脂的树脂组合物制成,当浸渍前述叠层体的前述超临界状态或亚临界状态的流体从该状态释放出来时,该两个外层不会因气化而形成孔,并且前述两个外层的多孔化如下进行:通过拉伸叠层体,使前述填料和树脂层的界面剥离,而形成微孔。

[0031] 本发明是基于发明者们积极研究和反复实验所发现的结果而完成的。

[0032] 即,本发明者们,首先进行了利用亚临界或超临界流体进行多孔化的研究、实验,并加以各种检验,但也无法避免前述的在表面生成皮肤层的问题。

[0033] 因此,本发明者们发现,在利用亚临界或超临界流体进行多孔化的层的表面设置无孔层,即所谓形成覆盖物,由此可以得到具有连通中间层和外侧表面的无孔层的微孔的多孔叠层体。

[0034] 即,使亚临界或超临界流体含浸于叠层体中,接着,在发生压力急剧降低等时,由于使用外侧的无孔层覆盖中间层,因此气体不会从中间层的表面蒸发,并且可以在中间层表面建立过饱和状态,其结果是,成功地在中间层上制作出微孔。然后,使用公知技术设置微孔而使形成盖的无孔层多孔化,此时,可以得到具有微穴的多孔叠层体,其中该微穴和中间层的微孔在厚度方向上具有连通性。

[0035] 在本发明的制造方法中,如前所述,首先,在第1步骤中,制作叠层体,所述叠层体至少包括三层:由具有硬链段和软链段的热塑性树脂制成的中间层,和位于两侧外面且由树脂组合物制成的无孔的两个外层。

[0036] 作为构成中间层的热塑性树脂,只要具有硬链段和软链段即可,可以使用公知的热塑性树脂。

[0037] 硬链段用于保持层的强度,软链段具有使之含浸亚临界或超临界流体的作用。为了使各个链段切实地发挥前述作用,优选硬链段的比率为5~95质量%,软链段的比率为95~5质量%。如果硬链段的比率不足5质量%,则中间层过软而无法保持强度,另外,亚临界或超临界流体无法停留在中间层而产生脱气,以及有可能中间层无法多孔化。另一方面,如果软链段的比率不足5质量%,则亚临界或超临界流体的浸渍量变少,并且难以得到足够的连通性。

[0038] 在构成中间层的热塑性树脂中,优选不含填料。这是本发明以提供单位面积质量小的多孔叠层体为目的的原因。

[0039] 作为构成前述中间层的热塑性树脂的软链段,例如,可以列举聚异戊二烯、聚丁二烯、氢化聚丁二烯、氢化聚异戊二烯、非晶态聚乙烯、聚氯乙烯、聚醚、乙烯-丙烯橡胶、异丁烯-异戊二烯橡胶、氟橡胶和硅橡胶等。作为硬链段,可以列举,例如聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、聚酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯或氟树脂等。

[0040] 更具体来说,作为构成中间层的热塑性树脂,可以列举烯烃类热塑性树脂、苯乙烯类热塑性树脂、聚酯类热塑性树脂或聚酰胺类热塑性树脂。

[0041] 作为前述烯烃类热塑性树脂,可以列举使用聚乙烯或聚丙烯作为硬链段,并使用乙烯-丙烯橡胶或乙烯-丙烯-二烯橡胶、氢化聚丁二烯或氢化聚异戊二烯作为软链段的烯烃类热塑性树脂。

[0042] 作为前述苯乙烯类热塑性树脂,可以列举以下苯乙烯类热塑性树脂:作为硬链段,使用具有苯乙烯或甲基苯乙烯等苯乙烯衍生物、茚或乙烯基萘等作为结构单元的聚合物,优选使用聚苯乙烯;作为软链段,使用聚丁二烯或聚异戊二烯等共轭二烯类聚合物、或乙烯/丁烯共聚物、乙烯/丙烯共聚物或聚异丁烯等聚烯烃类弹性体。

[0043] 作为前述聚酯类热塑性树脂,可以列举下述聚酯类热塑性树脂:其使用芳香族聚酯、脂环族聚酯或它们的衍生物,或它们的混合物等作为硬链段,并使用聚四亚甲基二醇或聚(乙烯/丙烯)嵌段聚乙二醇等聚亚烷基二醇等作为软链段。

[0044] 作为前述聚酰胺类热塑性树脂,可以列举以下的聚酰胺类热塑性树脂:其使用聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酰胺 610、聚酰胺 612、聚酰胺 11、聚酰胺 12 等聚酰胺或其共聚物作为硬链段,并使用聚四亚甲基二醇或聚(乙烯/丙烯)嵌段聚乙二醇等聚亚烷基二醇等作为软链段。

[0045] 本发明中,作为构成中间层的热塑性树脂,优选烯烃类热塑性树脂。

[0046] 作为构成烯烃类热塑性树脂的硬链段,可以列举:

[0047] • 乙烯的均聚物树脂、以乙烯为主成分并且以碳数为 3 以上的 α -烯烃为副成分的共聚物树脂;

[0048] • 丙烯的均聚物树脂、以丙烯为主成分且由丙烯与乙烯或碳数为 4 以上的 α -烯烃制得的共聚物树脂;

[0049] • 1-丁烯的均聚物树脂、以 1-丁烯为主成分且由 1-丁烯与乙烯、丙烯或碳数为 5 以上的 α -烯烃制得的共聚物树脂;

[0050] • 4-甲基-1-戊烯的均聚物树脂、以 4-甲基-1-戊烯为主成分且由 4-甲基-1-戊烯与乙烯、丙烯、1-丁烯或碳数为 6 以上的 α -烯烃制得的共聚物树脂;

[0051] • 上述树脂的改性物。

[0052] 它们可以单独使用,也可以 2 种以上混合。

[0053] 作为构成烯烃类热塑性树脂的软链段,可以列举,例如二烯类橡胶、氢化二烯类橡胶、烯烃弹性体等。

[0054] 作为二烯类橡胶,可以列举异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、丁基橡胶、丙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、丙烯腈-异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶等。

[0055] 氢化二烯类橡胶是在二烯类橡胶分子双键的至少一部分上加成氢原子而形成的橡胶。

[0056] 烯烃弹性体是加入至少一种可以与 2 种或 3 种以上烯烃共聚的多烯而得到的弹性共聚物,作为烯烃,使用乙烯或丙烯等 α -烯烃等,作为多烯,使用 1,4-己二烯、环状二烯、降冰片烯等。作为优选的烯烃弹性体,可以列举,例如乙烯-丙烯共聚物橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、乙烯-丁二烯共聚物橡胶等。

[0057] 作为构成本发明中间层的树脂,优选烯烃类热塑性树脂,更优选具有丙烯类树脂作为硬链段的烯烃类热塑性树脂。特别是,优选具有丙烯类树脂作为硬链段,并且具有 5~95 质量%比例的乙烯-丙烯橡胶作为软链段的烯烃类热塑性树脂。

[0058] 在前述由含有乙烯-丙烯橡胶的聚丙烯树脂组合物形成的中间层中,聚丙烯树脂组合物中的乙烯-丙烯橡胶的含量为 5~95 质量%,如果乙烯-丙烯橡胶的含量不足 5 质量%,则亚临界或超临界流体的含浸量变少,难以得到足够的连通性。另一方面,如果乙烯-丙烯橡胶的含量超过 95 质量%,则聚丙烯树脂组合物过软而无法保持强度,并且亚临界或超临界流体无法停留在中间层而产生脱气,并且存在中间层无法充分多孔化的风险。

[0059] 作为硬链段的聚丙烯类树脂包括均聚物和共聚物,此外,共聚物包括无规共聚物和嵌段共聚物。均聚物是丙烯均聚物,并且是全同立构或间同立构以及表示各种程度有规立构性的聚丙烯。另一方面,作为共聚物,使用以丙烯为主成分且丙烯与乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯或 1-癸烯等 α -烯烃的共聚物。该共聚物可以是 2 元类、3 元类、以及 4 元类,或者可以是无规共聚物,或嵌段共聚物。

[0060] 在丙烯类树脂中,还可以混合熔点比丙烯类均聚物更低的树脂。作为这种熔点低的树脂,可以举例高密度或低密度聚乙烯等。其配合量优选为 2 ~ 50 质量%。

[0061] 作为软链段的乙烯-丙烯橡胶包括:乙烯和丙烯的二元共聚物,以及进一步含有少量作为第 3 成分的非共轭二烯单体的三元聚合物,在本发明中,可以使用任一种。作为前述非共轭二烯单体,可以列举二环戊二烯、乙叉降冰片烯或己二烯等。

[0062] 作为乙烯-丙烯橡胶,优选乙烯相对于橡胶全体的含有率为 7 ~ 80 质量%的乙烯-丙烯橡胶,更优选为 10 ~ 60 质量%的乙烯-丙烯橡胶。

[0063] 优选的是,通过调整乙烯-丙烯橡胶的含量或乙烯-丙烯橡胶中的乙烯含有率,使相对于构成中间层的树脂组合物总量的乙烯含有率为 5 ~ 95 质量%。

[0064] 作为根据制造方法的上述中间层的树脂种类分类,包括:使用双螺杆挤出机等混炼机,在构成硬链段的丙烯类树脂中掺混构成软链段的乙烯-丙烯橡胶等软质成分而得到的混合型聚合物,以及使乙烯等和丙烯直接聚合而得到的聚合型聚合物。

[0065] 从构成软链段的乙烯-丙烯橡胶等软质成分的分散性观点考虑,优选使用聚合型聚合物。

[0066] 此外,作为提高软链段含有率的方法,还包括在市售的丙烯共聚物中掺混乙丙橡胶等软质成分的方法。这种情况下,如果使用双螺杆挤出机等混炼机,则可以简单地提高软链段的含有率。

[0067] 同样,通过使用双螺杆挤出机等混炼机,在丙烯均聚物中掺混乙丙橡胶或聚乙烯等,可以得到具有优选的软链段含有率的烯烃类热塑性树脂。

[0068] 因此,优选在构成中间层的热塑性树脂中不含前述填料,而在两个外层中含有填料。由此,通过使填料局部存在于最外层中,可以较高地保持多孔叠层体的滑动性,并且特别在使用无机填料时,不会使单位面积的质量增加过大。

[0069] 但是,在不损害本发明目的或中间层特性的程度范围内,在构成中间层的热塑性树脂中,还可以配合通常在树脂组合物中所配合的添加剂,例如抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、中和剂、防雾剂、抗粘连剂、抗静电剂、滑爽剂或着色剂等。

[0070] 夹住上述中间层并位于两侧的最外面的两个外层,是由在拉伸工序前的状态下没有孔的无孔树脂组合物形成的层。该两个外层,更优选由与构成前述中间层的热塑性树脂具有相容性的热塑性树脂构成。

[0071] 如果构成两个外层的热塑性树脂和构成中间层的热塑性树脂未表现出相容性,则在含浸亚临界或超临界流体后,即使产生压力的急剧降低,也难以在两个外层和中间层的界面上形成过饱和状态,并且气体通过扩散·蒸发而从界面释放出来,因此存在无法在外层和中间层形成连通孔的可能性。

[0072] 作为构成前述两个外层的热塑性树脂,具体来说,可以列举聚烯烃树脂、氟树脂、聚苯乙烯、ABS 树脂、氯乙烯树脂、乙酸乙烯酯树脂、丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、聚甲醛树脂(acetal resin)、聚碳酸酯等热塑性树脂。

[0073] 作为热塑性树脂,优选使用聚烯烃树脂。在用作电池用隔板时,从对于电解液的稳定性的观点考虑,特别优选使用聚烯烃树脂。作为聚烯烃树脂,可以列举,例如以乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或 1-癸烯等单烯烃聚合物,或者乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或 1-癸烯与 4-甲基-1-戊烯或乙酸乙烯酯等其它单体的共聚物等为主成分的树

脂。其中,优选聚丙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线状低密度聚乙烯、聚丁烯、丙烯乙烯嵌段共聚物、丙烯乙烯无规共聚物等。

[0074] 在前述热塑性树脂中,以聚乙烯为主,具体来说,相对于 100 质量份热塑性树脂,优选含有至少 50 质量份的聚乙烯,更优选含有 80 质量份以上,并进一步优选含有 95 质量份以上。

[0075] 聚乙烯可以是聚乙烯均聚物或聚乙烯共聚物中的任一种,优选聚乙烯均聚物。作为前述聚乙烯共聚物,优选 α -烯烃共聚单体含量为 2 摩尔%以下的聚乙烯共聚物。另外,前述 α -烯烃共聚单体的种类没有特别限制。

[0076] 聚乙烯的密度优选为 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。之所以使密度为 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,是为了即使是层厚度为 $5 \sim 40\ \mu\text{m}$ 左右的薄层,也能够赋予不易开裂所需的强度和刚性。聚乙烯的密度更加优选 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,其上限没有特别限定,并且优选 $0.97\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。

[0077] 此外,前述聚乙烯的熔体流动速率为 $10\text{g}/10$ 分以下,优选 $1\text{g}/10$ 分以下。如果熔体流动速率大于 $10\text{g}/10$ 分,则有时多孔叠层体的强度会降低。

[0078] 作为聚乙烯的聚合方法,包括一步聚合、二步聚合或二步以上的多步聚合等,可以使用任一种方法的聚乙烯。此外,对于聚乙烯的聚合催化剂,没有特别限制,可以是 Ziegler 型催化剂、Phillips 型催化剂、Kaminsky 型催化剂等任一种。

[0079] 前述两个外层,可以单独使用上述聚乙烯,也可以向聚乙烯中混合通常的热塑性树脂。

[0080] 作为可以混合在聚乙烯中的热塑性树脂,具体来说,可以列举聚烯烃树脂、氟树脂、聚苯乙烯、乙酸乙烯酯树脂、丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、聚甲醛树脂或聚碳酸酯等热塑性树脂。优选可以列举聚丙烯、聚丁烯、丙烯乙烯嵌段共聚物、丙烯乙烯无规共聚物等。可以在聚乙烯中混合的热塑性树脂,优选其熔点为 140°C 以上。

[0081] 如此所述,在向聚乙烯中混合其它热塑性树脂时,该其它热塑性树脂的配合量,相对于 100 质量份聚乙烯为 $1 \sim 100$ 质量份,优选 $1 \sim 50$ 质量份。

[0082] 在不损害本发明目的和最外层特性的程度范围内,还可以在构成前述两个外层的组合物中配合通常在树脂组合物中配合的添加剂。作为添加剂,可以举例,与能够配合于中间层中的添加剂相同的添加剂。这些添加剂的配合量,相对于 100 质量份构成最外层的热塑性树脂,优选 $1 \sim 30$ 质量份左右。

[0083] 此外,在为采用下文详述的第 3 步骤进行多孔化而采用拉伸法时,在构成前述两个外层的组合物中,配合作为必要成分的填料。

[0084] 在第 3 步骤中,优选通过拉伸法使两个外层多孔化,这种情况下,预先在树脂中配合填料,并使树脂和填料的界面剥离,由此进行多孔化。

[0085] 作为前述填料,可以使用无机填料和有机填料中任一种填料,并且可以 1 种或 2 种以上的组合。

[0086] 作为无机填料,可以列举碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡等碳酸盐;硫酸钙、硫酸镁、硫酸钡等硫酸盐;氯化钠、氯化钙、氯化镁等氯化物;氧化钙、氧化镁、氧化锌、氧化钛、二氧化硅等氧化物;滑石、粘土、云母等硅酸盐等。其中,优选硫酸钡。

[0087] 为了提高无机填料在树脂中的分散性,可以使用表面处理剂涂覆无机填料的表面而疏水化。作为该表面处理剂,可以列举,例如硬脂酸或月桂酸等高级脂肪酸或它们的金属

盐。

[0088] 作为有机填料,为了使填料在拉伸温度下不会熔融,优选具有比构成最外层的热塑性树脂的熔点更高的熔点的树脂粒子,并进一步优选凝胶成分为 4 ~ 10%左右的交联的树脂粒子。

[0089] 作为该有机填料,可以列举超高分子量聚乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯硫醚、聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮、聚四氟乙烯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、三聚氰胺、苯并鸟粪胺等热塑性树脂和热固性树脂。其中,特别优选交联的聚苯乙烯等。

[0090] 前述填料的平均粒径为 0.01 ~ 25 μm 左右,优选 0.05 ~ 7 μm ,更优选 0.1 ~ 5 μm 。在平均粒径不足 0.01 μm 时,由于填料互相凝聚,导致分散性降低,引起拉伸不均匀,难以多孔化。另一方面,如果平均粒径超过 25 μm ,则可能增大表面凹凸,同时产生很不均匀的表面孔径的可能性变高,因此不优选。

[0091] 由于填料的配合量根据填料的种类而不同,因此不能一概而论,但相对于 100 质量份构成两个外层的热塑性树脂,优选为 25 ~ 400 质量份,更优选 50 ~ 300 质量份。当填料的配合量相对于 100 质量份前述树脂,不足 25 质量份时,难以表现出目标的良好透气性,并且外观和手感也容易变差。此外,如果填料的配合量超过 400 质量份,则制作叠层体时,不仅容易引起树脂烧制等步骤中的不良现象,而且多孔叠层体的强度也大幅下降。

[0092] 进一步,为了提高填料在树脂中的分散性,优选在前述两个外层中配合增塑剂。

[0093] 作为前述增塑剂,可以列举,酯化合物、酰胺化合物、醇化合物、胺盐、胺化合物(胺盐除外)、环氧化合物、醚化合物、矿物油、油脂、石蜡、液态聚硅氧烷、氟油、液态聚醚类、液态聚丁烯类、液态聚丁二烯类、长链脂肪酸、羧酸盐、羧酸化合物(羧酸盐除外)、磺酸盐、砜化合物(磺酸盐除外)、氟类化合物等。

[0094] 具体来说,可以列举塑料配合剂(株式会社大成社发行昭和 62 年 11 月 30 日第 2 版发行)P31-P64、P83、P97-P100、P154-P158、P178-P182、P271-P275、P283-294 中所记载的化合物等。更具体来说,可以使用 P29-64 的增塑剂项目中所记载的, P49 至 P50 的表 4 和 P52-P54 的表 6 中所列举的增塑剂(TCP、TOP、PS、ESB0 等)。此外,还可以适当使用新·表面活性剂入门(三洋化成工业株式会社发行 1992 年 8 月 第 3 版发行)中所举例的表面活性剂类化合物作为增塑剂。

[0095] 作为前述酯化合物,可以列举四甘油三硬脂酸酯、甘油三硬脂酸酯、硬脂酸十八烷基酯、甘油单硬脂酸酯、山梨糖醇单硬脂酸酯、碳酸亚乙酯、碳酸双十八烷基酯或萘二酸二辛酯等。

[0096] 作为前述酰胺化合物,可以列举亚乙基双硬脂酸酰胺或六亚甲基双硬脂酸酰胺等。

[0097] 作为前述醇化合物,可以列举硬脂醇、油醇或十二烷基苯酚等。

[0098] 作为前述胺盐,可以列举十八烷基二甲基甜菜碱或十二烷基三甲基氯化铵等。

[0099] 作为前述胺化合物,可以列举二羟基二乙基十八烷基胺或十二烷基胺等。

[0100] 作为前述环氧化合物,可以列举环氧大豆油等。

[0101] 作为前述醚化合物,可以列举三甘醇等。

[0102] 作为前述矿物油,可以列举煤油或环烷油等。

- [0103] 作为前述油脂,可以列举蓖麻油或固化蓖麻油或它们的衍生物。
- [0104] 作为前述脂肪酸,可以列举硬脂酸或己酸等。
- [0105] 作为前述羧酸盐,可以列举硬脂酸钙或油酸钠等。
- [0106] 作为前述羧酸化合物,可以列举硬脂酸或油酸,或它们的酯等衍生物(盐除外)等。
- [0107] 作为前述磺酸盐,可以列举十二烷基苯磺酸钠等。
- [0108] 作为前述砜化合物,只要是具有砜键的化合物(盐除外)即可,可以列举环丁砜或磺酸二丙酯等。
- [0109] 前述增塑剂中,优选配合固化蓖麻油。
- [0110] 所谓固化蓖麻油,是脂肪酸混合物和甘油的酯,所述脂肪酸混合物的主要成分是将蓖麻醇酸的双键氢化,制成饱和脂肪酸 12-羟基十八烷酸。该酯包括单酯、二酯和三酯,并且可以是它们的一种,或者可以是混合物。其中,优选以三酯为主成分。
- [0111] 此外,作为除前述脂肪酸混合物中所含的 12-羟基十八烷酸以外的其他脂肪酸,可以列举碳原子数为 12 ~ 22 左右的十六烷酸或十八烷酸等。这种固化蓖麻油可以通过在工业上对作为不干性油的蓖麻油加氢而制造。
- [0112] 增塑剂的配合量,相对于 100 质量份构成两个外层的热塑性树脂,优选为 1 ~ 30 质量份左右,更优选 1 ~ 15 质量份,并特别优选 2 ~ 10 质量份。在增塑剂的配合量不足 1 质量份时,外观和手感容易变差,并且在通过拉伸使最外层多孔化时,难以表现出作为目的的良好拉伸性。此外,如果增塑剂的配合量超过 30 质量份,则制作叠层体时,容易引起树脂烧制等过程中的不良情况。
- [0113] 在本发明第 1 步骤中制造的叠层体,只要由上述中间层和夹持该中间层并位于两侧最外面的 2 个无孔的两个外层这至少 3 层所形成即可,则并不特别限定于该结构。
- [0114] 例如,中间层可以由组成不同的多个层构成,并且最外层的一边或两边可以由组成不同的多个层构成。此外,也可以是在中间层之间夹持与最外层组成相同的无孔层的 5 层结构。这种情况下,组成不同的 2 种中间层可以进行叠层、连接,且是不含填料的层。
- [0115] 进一步,两个外层的组成或结构可以相同,也可以不同。例如,当两层两个外层分别与不同的物质接触时,需要选择适合各自特性的热塑性树脂。例如,当一层与水接触,另一层与有机溶剂接触时,构成与水接触的最外层的热塑性树脂可以是具有耐水性的聚苯乙烯,构成与有机溶剂接触的最外层的热塑性树脂可以是具有高耐有机溶剂性的聚丙烯。
- [0116] 同样地,对于在两个外层中配合的填料,例如,当两个外层各自与中性和酸性液体接触时,在与中性液体接触的外层中,可以配合碳酸钙,在与酸性液体接触的外层中,可以配合硫酸钡。
- [0117] 在本发明第 1 步骤所制作的叠层体中,在第 3 步骤中进行拉伸处理时,两最外层的厚度总和 t_0 相对于该拉伸处理后所有层的厚度 t 的比例 $tr (= t_0/t)$ 为 0.05 ~ 0.95,优选 0.10 ~ 0.90,并进一步优选调整为 0.15 ~ 0.80。
- [0118] 如果 tr 小于 0.05,则最外层的实质厚度变得极薄,结果最外表面的多孔结构容易变得极不均匀。此外,如果最外层的厚度极端薄,则无法起到盖的作用。也就是说,使超临界状态或亚临界状态的流体含浸后,接着脱离超临界状态或亚临界状态时,由于气体通过薄的最外层从中间层表面扩散、蒸发而放出,因此有可能在中间层中存在未产生发泡的区域,

即所谓皮肤层,因此不优选。

[0119] 另一方面,如果 t_r 大于 0.95,则中间层变得极薄,实质上与在所有层中含有填料的多孔性膜没有显著区别,且特别是产生了单位面积的质量(定量)变大这样的问题。

[0120] 作为包括前述两个外层和中间层这至少 3 层的叠层体的制造方法,可以使用公知的技术。例如,可以通过以下方法制作。

[0121] 首先,使用亨舍尔混合机等粉末混合机、单螺杆、双螺杆混炼机或捏合机等混炼机,混合构成各层的成分,进行造粒。

[0122] 使用构成两个外层的树脂组合物或造粒物,和构成中间层的树脂组合物或造粒物制造前述叠层体。

[0123] 作为叠层体的制造方法,可以列举热粘合法、挤出叠层法、干叠层法、共挤出法等。其中,特别适合使用通过 T 型模成型法或吹塑成型法进行的共挤出法。分别制造中间层和最外层,然后,通过热辊等熔融的方法,很难以均匀的粘合强度粘合,并且容易产生褶皱等缺陷。特别在膜等的厚度薄时,由于该倾向显著,因此通常使用共挤出法。

[0124] 在本发明多孔叠层体的制造方法中,作为第 2 步骤,通过使前述超临界状态或亚临界状态的流体含浸于第 1 步骤中得到的叠层体中,接着从该超临界状态或亚临界状态释放出来,并使前述流体气化,由此使中间层多孔化。

[0125] 可用作亚临界或超临界流体的气体,并不限于以下物质,可以列举,例如,二氧化碳、氮气、一氧化二氮、乙烯、乙烷、四氟乙烯、全氟乙烷、四氟甲烷、三氟甲烷、1,1-二氟乙烯、三氟酰胺氧化物(trifluoroamide oxide)、顺式-二氟二嗪、反式-二氟二嗪、氯化二氟化氮、磷化氘(phosphorustrideuteride)、四氟化二氮、臭氧、磷、亚硝酰氟、三氟化氮、氯化氘、氯化氢、氙气、六氟化硫、氟化甲烷、全氟乙烷、四氟乙烷、五氟乙烷、四氟甲烷、三氟甲烷、1,1-二氟乙烯、乙炔、乙硼烷、水、四氟肼、硅烷、四氟化硅、四氢化锆、三氟化硼、碳酰氟、氯化三氟甲烷、溴化三氟甲烷和氟化乙烯等。

[0126] 其中,作为优选的气体,可以列举二氧化碳、氮气、一氧化二氮、乙烯、乙烷、四氟乙烯、全氟乙烷、四氟甲烷、三氟甲烷和 1,1-二氟乙烯。

[0127] 其中,作为非活性气体的二氧化碳和氮气是非可燃性、非毒性的,并且非常便宜,此外,对大部分聚合物是非反应性的,因此从这些观点考虑,特别优选。

[0128] 前述所谓“超临界状态”,是指超过气体和液体可共存的界限的温度(临界温度)和压力(临界压力)的状态。“亚临界状态”,是指压力或温度接近于临界压力或温度的状态。

[0129] 如果临界温度为 T_c ,临界压力为 P_c ,则优选温度为 $0.7T_c$ 以上或 / 和压力为 $0.7P_c$ 以上的状态(但是,温度为 T_c 以上和压力为 P_c 以上的情况除外)。特别是,更优选压力或温度的任一项超过临界压力或临界温度。

[0130] 超临界状态或亚临界状态的流体是表现出与常规气体或液体不同性质的特殊流体,含浸性非常高。因此,如果使超临界状态或亚临界状态的流体与前述第 1 步骤中得到的叠层体接触,则前述流体会含浸于前述叠层体。

[0131] 使超临界状态或亚临界状态的流体含浸于叠层体的具体方法,可以使用公知的方法。

[0132] 例如,将叠层体放入高压釜等耐压容器中,并且,封入可形成上文所示的流体并含

浸于叠层体的气体状或液体状物质。接着,升高耐压容器内的温度或 / 和压力,形成超临界状态或亚临界状态。也就是说,将耐压容器内的温度升高至 $0.7T_c$ 以上,优选升高至临界温度以上,或者,将耐压容器内的压力升高至 $0.7P_c$ 以上,优选升高至临界压力以上。特别是,更优选将耐压容器内的温度升高至临界温度以上,同时将耐压容器内的压力升高至临界压力以上。

[0133] 具体来说,例如,在使用二氧化碳时,由于二氧化碳的临界温度为 31.1°C ,临界压力为 7.38MPa ,因此优选温度为常温,压力为 7MPa 以上。

[0134] 在使用氮气时,由于氮气的临界温度为 -147°C ,临界压力为 3.40MPa ,因此优选温度为常温,压力为 3MPa 以上。

[0135] 在使用一氧化二氮时,由于一氧化氮的临界温度为 36.4°C ,临界压力为 7.24MPa ,因此优选温度为常温,压力为 7MPa 以上。

[0136] 在使用乙烯时,由于乙烯的临界温度为 9.2°C ,临界压力为 5.04MPa ,因此优选温度为 10°C 以上,压力为 5MPa 以上。

[0137] 在使用乙烷时,由于乙烷的临界温度为 32°C ,临界压力为 4.88MPa ,因此优选温度为常温,压力为 4.5MPa 以上。

[0138] 含浸超临界状态或亚临界状态流体的时间根据构成中间层的树脂的组成、目标透气度或空孔率等有所不同,因此不能一概而论,但优选为 1 分钟以上。如果不满 1 分钟,则无法使前述流体充分地含浸于中间层。其上限值,从生产效率地观点考虑,为 10 小时以下,优选为 5 小时以下,并更优选为 2 小时以下。

[0139] 接着,从超临界状态或亚临界状态释放出来(逸出),并使流体气化,由此使中间层多孔化。

[0140] 这时的温度或压力可以急剧返回至常温或常压,也可以慢慢下降。此外,温度和压力之一下降至常温以下的温度或常压以下的压力,然后再恢复至常温或常压。

[0141] 本发明,在第 2 步骤中并不严格限于仅使中间层多孔化,即使在与中间层接触的层中,与中间层连接的面以及其附近产生了多孔化,也完全没有问题。

[0142] 在本发明的多孔叠层体制造方法中,作为第 3 步骤,使位于叠层体两个外层的 2 个无孔层多孔化,所述叠层体具有已经多孔化的中间层。

[0143] 作为使无孔层多孔化的方法,没有特别限定,例如,可以使用拉伸法、相分离法、萃取法、化学处理法、照射蚀刻法、发泡法、或这些技术的组合等公知的方法,其中优选拉伸法。

[0144] 拉伸法,是通过拉伸处理形成细孔的方法。具体来说,大致分为以下方法:

[0145] (a) 使用在树脂中混合了填料的组合物,形成最外层,进行拉伸,由此剥离树脂和填料的界面,形成微孔;

[0146] (b) 使用聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯等具有结晶化结构的树脂作为构成最外层的树脂,进行拉伸,由此剥离结晶和非晶的界面,形成微孔,

[0147] 其中前述 (a) 的方法是优选的。

[0148] 用于使前述 (a) 具有填料的两个外层多孔化的拉伸处理,使用单轴拉伸或双轴拉伸都可以,从各向同性的这一点来考虑,优选双轴拉伸的方法。双轴拉伸可以同时双轴拉伸,也可以是纵向(长度方向)上拉伸,再在横向上拉伸的逐次双轴拉伸。作为拉伸方法,

可以采用使用辊拉伸机或扩幅拉伸机等一般装置的方法。作为拉伸倍数,以面积倍数计,至少为 2 倍,优选 4 ~ 25 倍,并进一步优选为 9 ~ 16 倍。

[0149] 拉伸温度没有特别限定,但优选在比构成两个外层的热塑性树脂的熔点低的温度下,更优选在比熔点低 30℃ 以下的温度下进行拉伸。如果拉伸温度过于接近熔点,则难以表现出最外层部分中的连通性。

[0150] 此外,根据需要,也可以采用在拉伸后在熔点附近进行热定型,或进行松弛来控制热收缩或尺寸稳定性等对策。

[0151] 进一步,根据需要,还可以对上述所得的多孔叠层体,进行赋予热尺寸稳定性的热处理。

[0152] 前述热处理,可以通过使用加热辊的接触加热,在烘箱中的空气加热等公知的任意方法进行。此外,还可以转换前述的拉伸装置。热处理温度,可以在低于构成中间层和最外层的热塑性树脂熔点的任意温度下进行,但优选为 100℃ 以上且不到前述树脂的熔点,更优选 110℃ 以上且 130℃ 以下。

[0153] 还可以使用前述相分离法,代替前述拉伸法。

[0154] 前述相分离法,使用称作转换法或微相分离法的技术,通过高分子溶液的相分离现象形成细孔。具体来说,可大致分为 (a) 通过高分子的相分离,形成细孔的方法,(b) 聚合时一边形成细孔,一边进行多孔化的方法。作为前一种方法,可以举出,使用溶剂的溶剂凝胶法和热熔融骤冷凝固法,并且可以使用其中的任意一种。在后一种方法中,在由单体形成聚合物的聚合步骤中,通过聚合物浓度的增加而使之相分离,但本发明中,由于使中间层多孔化的第 2 步骤中,最外层必须是无孔状态,因此通常不能使用该方法。

[0155] 此外,也可以使用前述萃取法,该萃取法,是将可以在后续步骤中除去的添加剂混合于构成最外层的组合物中,并在第 3 步骤中使用药剂等萃取前述添加剂,由此形成细孔。作为添加剂,可以列举高分子添加剂、有机物添加剂、无机物添加剂等。

[0156] 作为使用高分子添加剂的例子,可以列举以下方法,使用对有机溶剂的溶解性不同的 2 种聚合物形成上述最外层,并将经第 1、2 步骤所得到的叠层体浸渍在仅溶解前述 2 种聚合物中一种聚合物的有机溶剂中,由此萃取一种聚合物。更具体而言,可以列举形成由聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯所构成的最外层,并使用丙酮和正己烷萃取聚乙酸乙烯酯的方法、在嵌段或接枝共聚物中含有亲水性聚合物,形成最外层,并使用水除去亲水性聚合物的方法等。

[0157] 此外,还可以采用使用有机物添加剂的方法,这种情况下,在不溶解构成两个外层的聚合物的有机溶剂中配合可溶的物质,形成两个外层,并将经第 1、2 步骤得到的叠层体浸渍在前述有机溶剂中,由此抽取除去前述物质。

[0158] 作为前述物质,可以列举,例如硬脂醇或蜡醇等高级脂肪族醇、正癸烷或正十二烷等正链烷类、石蜡、液体石蜡或煤油等,它们可以使用异丙醇、乙醇、己烷等有机溶剂萃取。此外,作为前述物质,可以列举蔗糖或砂糖等水溶性物质,由于它们可以用水抽取,因此具有对环境的负担小这样的优点。

[0159] 前述化学处理法,是切断一部分高分子基体的化学键,或者相反地,进行键合反应,由此形成细孔的方法。更具体而言,可以列举通过氧化还原剂处理、碱处理、酸处理等试剂处理而形成细孔的方法。

[0160] 前述照射蚀刻法是通过照射中子射线或激光等形成微小孔穴的方法。在使用该方法时,最外层优选由聚碳酸酯或聚酯等构成。

[0161] 前述熔融法是使用聚四氟乙烯、聚乙烯或聚丙烯等聚合物微细粉末,并在成型后烧结前述聚合物微细粉末的方法。

[0162] 作为前述发泡法,有机械发泡法、物理发泡法、化学发泡法等,本发明中可以使用其任一种。

[0163] 作为第二发明,提供了一种多孔叠层体,其特征在于通过前述第1步骤、第2步骤、第3步骤制造,并且透气度为1~10,000秒/100ml。

[0164] 此外,作为第三发明,提供了一种多孔叠层体,其至少包括3层,这些层包括:

[0165] 由含有填料和热塑性树脂的树脂组合物所构成并位于最外面的一对两个外层,和位于前述两个外层之间,由不含填料,但含有乙烯-丙烯橡胶的聚丙烯树脂组合物所构成的中间层;

[0166] 前述两个外层和中间层存在有很多在厚度方向上具有连通性的微孔,该叠层体的透气度为1~10,000秒/100ml。

[0167] 如前所述,本发明的多孔叠层体的连通性指标即透气度为1~10,000秒/100ml的范围。如果其透气度大于10,000秒/100ml,则虽然测定上显示出透气度的数值,但这表示连通性非常不足的结构,因此实质上相当于没有连通性。

[0168] 前述多孔叠层体的透气度优选1~5,000秒/100ml,更优选50~5,000秒/100ml,特别优选100~5,000秒/100ml。

[0169] 另外,透气度可以按照JIS P 8117进行测定。

[0170] 此外,如果中间层使用聚丙烯树脂组合物,则可以发挥出比仅由以往的聚乙烯树脂形成的多孔性膜更高的耐热性。也就是说,即使暴露于高温下,也可以保持其形状。作为耐热性的指标,热收缩率优选为20%以下,更优选为15%以下,并特别优选为10%以下。

[0171] 在本发明的多孔叠层体中,为了限定多孔结构,空孔率是重要的因素。空孔率的测定方法如后所述,并且本发明多孔叠层体的空孔率优选为5~80%的范围。如果其空孔率不足5%,则实质上难以得到连通性。此外,如果空孔率大于80%,则从强度等观点考虑,处理变难,因此不优选。

[0172] 空孔率更优选为20~70%,并特别优选40~60%。

[0173] 前述透气度和空孔率根据用途,其所需要的范围也不相同,因此根据用途适当地调整透气度和空孔率。

[0174] 例如,在用于尿布或生理用品等卫生用品时,透气度优选为1~2,000秒/100ml。

[0175] 此外,在用于电池用隔板时,透气度优选为1~500秒/100ml。

[0176] 透气度和空孔率,可以通过调整例如构成中间层的热塑性树脂中的软链段含量、浸渍超临界状态或亚临界状态流体的时间、浸渍超临界状态或亚临界状态流体时的温度或压力,进行控制。

[0177] 如果构成中间层的热塑性树脂中的软链段含量变多,则由于超临界状态或亚临界状态的流体容易含浸,因此透气度和空孔率变大。此外,通过增加使超临界状态或亚临界状态的流体的浸渍时间,并且提高使超临界状态或亚临界状态流体的浸渍温度或压力,可以增大透气度和空孔率。

[0178] 对于本发明的多孔叠层体,厚度或形状等没有特别限定。例如本发明的多孔叠层体,可以是平均厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $250\mu\text{m}$ 的膜状、厚度为 $250\mu\text{m}$ 以上且不足几mm的片状、厚度为几mm以上的成型体中的任一种,并且其可以根据用途适当选择。

[0179] 其中,本发明的多孔叠层体优选为膜状。即,多孔叠层体的平均厚度为 $1\sim 250\mu\text{m}$,优选为 $10\sim 200\mu\text{m}$,并更优选为 $50\sim 150\mu\text{m}$ 。

[0180] 另外,平均厚度是使用 $1/1000\text{mm}$ 的千分表(dial gauge),在非特定的5个位置测定表面,并将计算其平均值而得到的值。

[0181] 本发明的多孔叠层体,优选其表面为凹凸面,并且距离表面的最大高度(R_{max})值为 $2\mu\text{m}$ 以上。这样,如果表面的最大高度为 $2\mu\text{m}$ 以上,则在多孔叠层体表面上存在有适当的凹凸,并且多孔叠层体的滑动性提高。优选的是,表面的最大高度(R_{max})值为 $3\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,对于其上限值,没有特别限制,通常为 $7\mu\text{m}$ 以下。

[0182] 另外,表面的最大高度根据JIS B 0601记载的方法进行测定。

[0183] 此外,本发明的多孔叠层体,换算为每 $25\mu\text{m}$ 的厚度时,每单位面积的质量(称为定量)优选为 $10\sim 30\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $10\sim 25\text{g}/\text{m}^2$ 。通过减小定量,可以试图装载本发明多孔叠层体的装置的轻量化。

[0184] 为了表示前述定量,填料质量相对于本发明多孔叠层体总质量的比例,也就是填料的含有率,如前所述,为 $5\sim 40$ 质量份,更优选为 $5\sim 30$ 质量份。

[0185] 具有前述特性的本发明多孔叠层体,可以用于要求透气性的各种用途中。其特别适合作为电池用隔板;一次性纸尿裤、生理用品等体液吸收用衬垫或床单等卫生材料;手术服或热敷用基材等医疗用材料;工作服、运动服或雨衣等衣料用材料;壁纸、屋顶防水材料、隔热材料、吸音材料等建筑用材料;干燥剂;防湿剂;脱氧剂;一贴热;保鲜包装或食品包装等包装材料等材料。

[0186] 其中,本发明多孔叠层体适合作为各种电子机器等的电源的锂离子二次电池等的非水电解液电池用隔板。

[0187] 用作前述电池用隔板的情况下,透气度优选为 $50\sim 500$ 秒/ 100ml ,更优选为 $100\sim 300$ 秒/ 100ml 。如果透气度不足 50 秒/ 100ml ,则存在因电解液保持性下降而导致二次电池的容量降低,或者循环性降低这样的危险。另一方面,如果透气度超过 500 秒/ 100ml ,则离子传导性低,无法得到足够的电池特性。

[0188] 此外,在本发明多孔叠层体用作电池用隔板时,空孔率优选为 $30\sim 70\%$,更优选为 $35\sim 65\%$ 。当空孔率不足 30% 时,离子透过性低,难以得到足够的电池特性。此外,如果空孔率超过 70% ,则从电池的安全性规定考虑,不优选。

[0189] 作为电池用隔板,从停机(shut-down)特性的必要性考虑,可以使用以聚乙烯树脂为主成分的多孔性膜,但通过中间层使用聚丙烯树脂组合物,可以提高停机以后的尺寸稳定性,不易陷入电池的不稳定状态。

[0190] 耐热性可以通过热收缩率进行评价。作为热收缩率,优选为 $0\sim 25\%$,更优选为 $0\sim 10\%$ 。如果热收缩率大于 25% ,则有可能在多孔叠层体的端部,正极和负极发生接触,产生短路。

[0191] 发明效果

[0192] 本发明多孔叠层体的制造方法可以解决在使用亚临界或超临界流体时产生的皮

肤层问题,并确保厚度方向的连通性。

[0193] 为了中间层的多孔化,使用亚临界或超临界流体,并且不使用大量有机溶剂,因此可以减轻对环境的负荷。特别是,如果使用二氧化碳或氮气等无毒的非活性气体作为亚临界或超临界流体,可以进一步减轻对环境的负荷。此外,本发明多孔叠层体的制造方法,具有制造条件范围宽,容易进行工程管理的优点。

[0194] 此外,在通过除去增塑剂和溶剂进行多孔化方法中,有可能该增塑剂或溶剂未被除去而残留,但在本发明中,中间层多孔化时,由于使用亚临界或超临界流体,因此至少在中间层中,不会产生前述这种残留的问题,可以制造整体上杂质更少的多孔叠层体。进一步,本发明多孔叠层体的制造方法,制造条件范围宽,并且容易进行工程管理。

[0195] 在本发明多孔叠层体中,如果在两个外层中含有填料,则可以形成在其表面具有适当凹凸的产品。因此,适合用于在电池用隔板等要求表面具有一定粗糙度的多孔体。在电池用隔板中,通过提高多孔叠层体的滑动性,在卷绕加工时的集束性良好。

[0196] 另外,在以往提供的电池隔板用多孔性膜的情况下,通过 JIS-B-0610 记载的方法所测定的多孔性膜的表面最大高度 (Rmax) 值通常为 1-2 μm 左右。此外,如果将在表面上粘附微细粒子或短纤维等公知的膜粗糙化技术应用于多孔性膜,则存在表面强度、停机特性等作为电池用隔板所必需的物性要件被损害的问题。

[0197] 对此,本发明多孔叠层体,不会损害表面强度、停机特性等作为电池用隔板所必需的物性要件,最大高度 (Rmax) 值可以达到 2 μm 以上,有助于电池的高容量化和电池卷绕加工时的处理性提高。

[0198] 如前所述,由于表面的填料,而存在适度凹凸,并且可以发挥高滑动性,同时由于中间层中不存在填充剂,因此特别是在使用无机填充剂时,不会增大单位面积的质量,有助于收容本发明多孔叠层体的装置的轻量化。

[0199] 本发明多孔叠层体的特征在于,中间层使用聚丙烯树脂组合物,因此具有比以往仅由聚乙烯树脂形成的多孔性膜更高的耐热性。也就是说,特征在于,即使暴露于高温下,也可以保持其形状。因此,在例如使用本发明多孔叠层体作为电池用隔板时,可以确保停机以后的尺寸稳定性,避免陷入电池的不稳定状态。

附图说明

[0200] [图 1] 第一实施方式的多孔叠层体的简要截面图。

[0201] [图 2] 第二实施方式的多孔叠层体的简要截面图。

[0202] [图 3] 第三实施方式的多孔叠层体的简要截面图。

[0203] [图 4] 内置了本发明多孔叠层体作为非水电解质电池隔板的非水电解液电池的部分截面立体图。

[0204] 符号说明

[0205] 1 多孔叠层体

[0206] 2 中间层

[0207] 3,4 两个外层

[0208] 2a,3a,4a 微孔

[0209] 10 隔板

- [0210] 20 非水电解液电池
[0211] 21 正极板
[0212] 22 负极板

具体实施方式

[0213] 以下,对本发明实施方式进行说明。

[0214] 首先,图 1~图 3,分别表示通过后述的本发明制造方法所制造的膜状树脂制的多孔叠层体的第 1~第 3 实施方式。该第 1~第 3 实施方式的多孔叠层体包括叠层层数不同的多孔叠层体 (1-1、1-2、1-3),但其任一种都可以通过后述的同一制造方法制造。

[0215] 图 1 所示的第 1 实施方式的多孔叠层体 1 为 3 层结构,并且在厚度方向上使中间层 2,以及位于其两个外层的一对两个外层 3、4 叠层一体化。在中间层 2 和两个外层 3、4 中分别存在很多微孔 2a、3a、4a,这些微孔 2a、3a、4a 在厚度方向上连通。两个外层 3、4 由相同的树脂组合物形成,中间层 2 由与两个外层 3、4 不同的树脂形成。

[0216] 另外,两个外层 3、4 的树脂组合物也可以不同。

[0217] 图 2 所示的第 2 实施方式的多孔叠层体 1 为 4 层结构,并且在 2 层中间层 2(2A, 2B),和这 2 层中间层 2 的两侧外面上具有两个外层 3、4,与第 1 实施方式相同,在这些各层上使微孔 2a-4a 在厚度方向上连通。

[0218] 图 3 所示的第 3 实施方式的多孔叠层体 1 为 5 层结构,并且在 2 层中间层 2(2A 和 2B) 之间具有与两个外层 3、4 相同组合物形成的中央中间层 5,在前述中间层 2A、2B 外面上具有两侧外壳 3、4,与第 1 实施方式相同,在这些各层上使微孔 2a~5a 在厚度方向上连通。

[0219] 前述第 1~第 3 实施方式的多孔叠层体 1 中的任意一个,两个外层 3、4 和第 3 实施方式的中央中间层 5 均由含有填料 7 的热塑性树脂形成,中间层 2 由不含填料但包含硬链段和软链段的热塑性树脂形成。

[0220] 以下,对 3 层结构的第 1 实施方式的多孔叠层体 1 的制造方法进行说明。

[0221] 另外,如前所述,第 2、第 3 实施方式的多孔叠层体的制造方法由和第 1 实施方式同样的下述步骤形成。

[0222] 前述多孔叠层体 1 的制造方法包括:

[0223] 第一步骤:无孔的两个外层 3、4 之间,配置由聚丙烯树脂组合物形成的中间层 2,由此制作叠层体,所述两个外层 3、4 由在聚丙烯中配合填料得到的聚丙烯树脂组合物制成;

[0224] 第二步骤:用超临界状态或亚临界状态的流体浸渍前述步骤得到的叠层体中,接着从该状态释放出来,使前述流体气化,由此使中间层多孔化;和

[0225] 第三步骤:在使中间层多孔化之后,通过在至少在单轴方向上拉伸叠层体,使两个外层 3、4 的填料和热塑性树脂的界面剥离,由此使无孔的两个外层 3、4 多孔化。

[0226] 作为构成中间层 2 的聚丙烯树脂组合物,在本实施方式中,使用在聚丙烯均聚物中配合乙烯-丙烯橡胶的树脂组合物。乙烯-丙烯橡胶的含量优选为 5~95 质量%,更优选为 15~75 质量%,进一步优选为 30~60 质量%。

[0227] 优选的乙烯-丙烯橡胶是,相对于橡胶整体,乙烯含有率为 30~55 质量%的乙烯-丙烯橡胶。

[0228] 通过调整乙烯-丙烯橡胶的含量和乙烯-丙烯橡胶中乙烯的含有率,优选使乙烯含有率相对于构成中间层的聚丙烯树脂组合物整体为 5~70 质量%,更优选为 5~50 质量%,特别优选为 10~30 质量%。

[0229] 适合构成前述两个外层 3、4 的聚丙烯是密度为 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,优选 $0.95\sim 0.97\text{g}/\text{cm}^3$ 的高密度聚乙烯,其熔体流动速率优选为 1g/10 分以下。

[0230] 作为配合于两个外层 3、4 中的填料 7,在本实施方式中使用无机填料。作为该无机填料,可以是硫酸钡、碳酸钙、氧化钛、或将它们 2 种以上组合起来,并且特别优选硫酸钡。此外,填料 7 的平均粒径优选为 $0.1\sim 5\mu\text{m}$,并更优选为 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 。

[0231] 填料的含量,相对于 100 重量份多孔叠层体 1 的热塑性树脂,优选为 50~300 质量份,更优选为 50~150 质量份。

[0232] 进一步,为了提高填料的分散性,优选在两个外层 3、4 中配合前述选自酯化合物、酰胺化合物、醇化合物等的增塑剂,并且相对于 100 质量份构成两个外层 3、4 的热塑性树脂中,增塑剂的配合量为 1~30 质量份,优选 1~15 质量份,特别优选 2~10 质量份。

[0233] 另外,两个外层 3、4 中,热塑性树脂和填料的组合可以是相同的,但并非必须是相同的。

[0234] 前述增塑剂并非必须配合,但在配合增塑剂时,优选使用固化蓖麻油。所谓固化蓖麻油,是脂肪酸混合物和甘油的酯,所述脂肪酸混合物的主要成分是使蓖麻醇酸的双键氢化得到的饱和脂肪酸即 12-羟基十八烷酸。该酯包括单酯、二酯和三酯,并且可以是它们的一种,或者可以是混合物。其中,优选以三酯为主成分的物质。此外,作为除前述脂肪酸混合物中所含的 12-羟基十八烷酸以外的其他脂肪酸,可以列举碳原子数为 12~22 左右的十六酸烷或十八烷酸等。这种固化蓖麻油可以通过在工业上在作为不干性油的蓖麻油中加氢而制造。

[0235] 作为制作包括前述中间层 2 和为夹持中间层 2 而配置的两个外层 3、4 这 3 层的叠层体的制作方法,使用下述方法。

[0236] 首先,对于两个外层 3、4,使用亨舍尔混合机等粉体混合机混合热塑性树脂、填料、增塑剂,再使用单螺杆或双螺杆混炼机、捏合机等加热混炼,形成颗粒。另外,如果考虑填料填充剂的分散状态,则更优选使用双螺杆混炼机。

[0237] 前述颗粒的水分率控制在 1000ppm 以下,优选在 700ppm 以下。这是由于,如果颗粒水分大于 1000ppm,则大量产生凝胶、针孔 (pin hole),因此不优选。

[0238] 通过共挤出将前述制备的两个外层用颗粒和中间层用的聚丙烯树脂组合物挤出成型,并叠层为 3 层状的膜。

[0239] 更具体而言,使用多层成型用吹塑模或 T 型模,在 $150\sim 250^\circ\text{C}$,优选 $190\sim 220^\circ\text{C}$ 的温度条件下叠层。

[0240] 将前述第 1 步骤中所得到的叠层体装入耐压容器,在该耐压容器中封入二氧化碳气体或氮气气体。提高耐压容器内的压力,使二氧化碳气体或氮气气体达到超临界状态或亚临界状态。

[0241] 更具体而言,在使用二氧化碳气体时,将压力提高至 7MPa 以上,优选提高至 20MPa 以上。在使用氮气气体时,将压力提高至 3MPa 以上,优选提高至 15MPa 以上。

[0242] 耐压容器内的温度可以是常温,也可以加热。

[0243] 通过保持耐压容器内的压力和温度,用超临界状态或亚临界状态的二氧化碳或氮气浸渍叠层体。浸渍时间为 10 分~2 小时,优选为 30 分~2 小时。

[0244] 然后,通过将耐压容器内的压力或温度返回至常压或常温,将被浸渍于叠层体的二氧化碳或氮气气化,由此在中间层 2 中形成微孔 2a,进行多孔化。耐压容器内的压力或温度可以逐渐减小,也可以迅速恢复至常压或常温。

[0245] 在第 2 步骤中,中间层 2 被多孔化,但是浸渍于在两个外层 3、4 的气体从外面释放出来,而没有形成孔,因此两个外层 3、4 仍然是无孔的。因此,该无孔的两个外层 3、4 没有向于中间层 2 释放气体,起到了“覆盖物”的作用。

[0246] 因此,在第 3 步骤中,对第 2 步骤中中间层 2 被多孔化、而两个外层 3、4 仍然是无孔状态的叠层体,进行拉伸处理。该拉伸处理中,在分散配置在两个外层 3、4 内的填料 7 和树脂的界面产生剥离,并在两个外层 3、4 中形成微孔 3a、4a。该微孔 3a、4a 与在中间层 2 的两侧表面上开口的微孔 2a 连通。

[0247] 第 3 步骤的拉伸方法,优选纵向(长度方向)上拉伸后再在横向上拉伸的逐次双轴拉伸。作为拉伸倍数,以面积倍数计为 4~25 倍,优选 9~16 倍。拉伸温度优选为 40~80℃。

[0248] 进一步,在第 3 步骤后,根据需要,可以对多孔叠层体进行赋予热尺寸稳定性的热处理。热处理,可以通过使用加热辊的接触加热,在烘箱中的空气中加热等公知的任意方法进行。热处理温度,可以在低于构成中间层 2 和两个外层 3、4 的热塑性树脂熔点的任意温度下进行,但优选为 100℃以上且低于前述树脂的熔点,更优选为 110℃~130℃。

[0249] 在第 2 实施方式的多孔叠层体 1-2 中,可以在第 2 步骤中在 2 个中间层 2A、2B 中形成连通的微孔 2a,然后,在第 3 步骤中,与形成于两个外层 3、4 的微孔 3a、4a 连通。

[0250] 在第 3 实施方式的多孔叠层体 1-3 中,在第 2 步骤中,分别在 2 个中间层 2A、2B 中形成微孔 2a,然后,在第 3 步骤中,在中央中间层 5 和两个外层 3、4 中形成微孔 5a、3a、4a,并且与前述中间层 2 的微孔 2a 连通。

[0251] 前述制造的多孔叠层体 1,其作为连通性指标的透气度为 50~5,000 秒/100ml,优选为 100~5,000 秒/100ml。空孔率为 30~70%,优选 40~60%。

[0252] 此外,由于两个外层 3、4 由配合有填料的聚丙烯树脂组合物所形成,同时中间层 2 也是由聚丙烯树脂形成,因此可以发挥出比以往仅由聚乙烯树脂所形成的多孔性膜更高的耐热性。也就是说,即使暴露于高温下,也可以保持其形状。作为耐热性的指标,热收缩率为 20%以下,优选为 15%以下。另外,热收缩率可以通过实施例中所述的方法进行测定。

[0253] 前述多孔叠层体 1 呈膜状,平均厚度为 1~250 μm,优选为 10~200 μm,更优选为 50~150 μm,可以根据该多孔叠层体的用途进行调整。其平均厚度是使用 1/1000mm 的千分表,在非特定的 5 个位置测定表面厚度,并计算其平均值而得到的值。

[0254] 此外,前述多孔叠层体 1,由于在两个外层 3、4 中配合了填料,因此没有形成平滑面,而形成了具有微小凹凸的粗糙面,并提高了滑动性。即,距表面的最大高度(Rmax)值为 2 μm 以上,优选为 5 μm 以上。

[0255] 此外,前述多孔叠层体 1,在中间层 2 中没有配合填料,因此换算为 25 μm 的厚度时,每单位面积的质量(称为定量)为 10~30g/m²,优选为 10~25g/m²,由此使多孔叠层体 1 轻量化。另外,特别是,为了谋求轻量化,相对于多孔叠层体 1 的总质量,填料的含有率

为 5 ~ 40 质量%，优选为 5 ~ 30 质量%。

[0256] 前述多孔叠层体 1 可以用于要求透气性的各种用途中，其中优选用作电池用隔板。

[0257] 在使用本发明多孔叠层体 1 作为电池用隔板时，透气度为 50 ~ 500 秒 / 100ml。如果透气度不足 50 秒 / 100ml，则存在电解液保持性降低，二次电池的容量下降，并且循环性降低的缺陷。另一方面，如果透气度超过 500 秒 / 100ml，则离子传导性变低，并且无法得到足够的电池特性。优选 100 ~ 300 秒 / 100ml。

[0258] 此外，空孔率为 30 ~ 70%。如果空孔率不足 30%，则离子透过性低，难以得到足够的电池特性，另一方面，如果空孔率超过 70%，则从电池安全性的观点考虑不优选。更优选为 35 ~ 65%。

[0259] 作为电池用隔板，从停机特性的必要性考虑，可以使用以聚乙烯树脂为主成分的多孔性膜，但本发明多孔叠层体 1 中，通过中间层 2 使用聚丙烯树脂组合物，可以提高停机以后的尺寸稳定性，不易陷入电池的不稳定状态。

[0260] 耐热性可以通过热收缩率进行评价，热收缩率为 0 ~ 25%，优选 0 ~ 10%。如果热收缩率大于 25%，则有可能在多孔叠层体的端部，正极和负极发生接触，产生短路。

[0261] 接着，对于内置有本发明前述多孔叠层体作为电池隔板的非水电解液电池，参照图 4 进行说明。

[0262] 使正极板 21、负极板 22 的两极互相重叠，并在其间插入隔板 10，卷绕成涡旋状，并用封卷带（巻き止テープ）封于外侧，形成卷绕体。在卷绕成该涡旋状时，隔板 10 的厚度优选为 5 ~ 40 μm，更优选为 5 ~ 30 μm。如果厚度不足 5 μm，则隔板容易损坏，而如果超过 40 μm，则作为电池用隔板，在电池罐中卷绕安装时，电池面积变小，进而电池容量变小。

[0263] 将前述正极板 21、隔板 10 和负极板 22 卷绕成一体的卷绕体，内置于有底圆筒状的电池壳内，并与正极和负极的导线 24、25 焊接。接着，将上述电解液注入电池罐内，在隔板 10 等中充分浸渍电解液后，在电池罐的开口边缘处插入垫圈 26，用正极盖 27 封口，准备充电，进行蚀刻，制作筒型的非水电解液电池。

[0264] 作为电解液，以锂盐为电解质，并且可以使用将其溶解于有机溶剂中的电解液。作为有机溶剂，没有特别限定，可以列举，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、或者环丁砜等，它们可以单独使用或者两种以上混合使用。

[0265] 其中，优选以 1.4mol/L 的比例将六氟化磷酸锂（LiPF₆）溶解在溶剂中得到的电解液，所述溶剂是相对于 1 质量份碳酸亚乙酯，混合 2 质量份碳酸甲乙酯形成的溶剂。

[0266] 作为负极，可以使用将碱金属或含有碱金属的化合物与不锈钢网等集电材料一体化而成的产品。作为前述碱金属，可以列举，例如锂、钠或钾等。作为前述含有碱金属的化合物，可以列举，例如碱金属和铝、铅、镉、钾、镉、锡或镁等的合金，以及碱金属和碳材料的化合物、低电位的碱金属和金属氧化物或硫化物的化合物等。

[0267] 在使用碳材料作为负极时，作为碳材料，只要是可掺杂、脱掺杂锂离子的物质即可，例如，可以使用石墨、热分解碳类、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。

[0268] 在本实施方式中,使用这样的物质作为负极,将平均粒径为 $10\ \mu\text{m}$ 的碳材料混合于将偏氟乙烯溶于 N-甲基吡咯烷酮中得到的溶液中,形成浆料,使该负极合剂浆料通过 70 目的网,除去大粒子后,均匀涂布在由厚度为 $18\ \mu\text{m}$ 的带状铜箔所形成的负极集电体的两面并干燥,然后,通过辊压机压缩成型后,切断,形成带状的负极板。

[0269] 作为正极,可以使用如下成型体: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,在这些正极活性物质中适当添加导电助剂或聚四氟乙烯等粘结剂等,得到合剂,将合剂通过以不锈钢制网等集电材料作为芯材加工为成型体。

[0270] 在本实施方式中,作为正极,使用如下制作的带状正极板。即,将磷状石墨作为导电助剂加入到锂钴氧化物 (LiCoO_2) 中并混合,锂钴氧化物和磷状石墨的重量比为 90 : 5,再将该混合物与将聚偏氟乙烯溶解于 N-甲基吡咯烷酮中得到的溶液混合,形成浆料。将该正极合剂浆料通过 70 目的网,除去大粒子后,均匀涂布在由厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 的铝箔所形成的正极集电体的两面并干燥,然后,通过辊压机压缩成型后,切断,形成带状的正极板。

[0271] 以下,说明本发明多孔叠层体的实施例。

[0272] (实施例 1)

[0273] 作为构成两个外层的树脂组合物的准备,将 100 质量份高密度聚乙烯和 100 质量份硫酸钡混合,得到混合物。在实施例 1 中,没有配合增塑剂。

[0274] 接着,以该混合物作为两最外层,并使用在聚丙烯中含有乙烯丙烯橡胶的热塑性树脂组合物作为中间层的聚丙烯树脂组合物,进行调整以使层比为外层 1/ 中间层 / 外层 2 = 25/50/25,同时使用多层成型用 T 模在 200°C 的温度下成型,得到 2 种 3 层的叠层体。

[0275] 将所得叠层体装入压力容器中,在常温下将作为非活性气体的二氧化碳封入压力容器内。接着,将压力升高至 24MPa,使二氧化碳形成亚临界状态或超临界状态,保持该状态 1 小时,并用亚临界状态或超临界状态的二氧化碳浸渍叠层体。然后,将压力容器的阀门全开放,释放容器内的压力。

[0276] 使用拉伸机在 70°C 的拉伸温度下,以纵向(长度方向)上为 2 倍,横向上为 2 倍的拉伸倍数对所得叠层体进行逐次拉伸,然后在 125°C 下进行热定型,得到实施例 1 的多孔叠层体。

[0277] (实施例 2 ~ 5)

[0278] 除了在构成两个外层的树脂组合物中,配合包含固化蓖麻油的增塑剂,并且将拉伸条件改变为表 1 所示外,与实施例 1 同样地得到实施例 2 ~ 5 的多孔叠层体。

[0279] (实施例 6、7)

[0280] 除了在构成两个外层的树脂组合物中,配合聚丙烯均聚物和乙烯-丙烯橡胶外,与实施例 2 ~ 5 同样地得到多孔叠层体。

[0281] 表 1

[0282]

	流体含浸条件	拉伸条件

	最外层 1				中间层		最外层 2				压力 MPa	时间 hr	拉伸 温度 °C	纵向 倍数	横向 倍数	热定 型 温度 °C
	热塑 性 树脂	填充 剂	其它 成分	组成 比	聚丙烯树脂组合 物	热塑 性 树脂	填充 剂	其它 成分	组成 比							
实施 例 1	7000FP	B55	无	50/50/0	ZELAS5013	7000FP	B55	无	50/50/0	24	1	70	2	2	125	
实施 例 2	7000FP	B55	HCOP	47/50/3	ZELAS5013	7000FP	B55	HCOP	47/50/3	24	1	70	3	3	125	
实施 例 3	HY430P	30NC	HCOP	67/30/3	ZELAS5013	HY430P	30NC	HCOP	67/30/3	24	1	50	4	4	120	
实施 例 4	7000FP	B54	HCOP	37/60/3	ZELAS5013	7000FP	B54	HCOP	37/60/3	24	1	50	3	3	120	
实施 例 5	7000FP	B55	HCOP	47/50/3	ZELAS5013	7000FP	B54	HCOP	37/60/3	24	1	70	3	2	125	
实施 例 6	7000FP	B55	HCOP	47/50/3	F104A/ T310V	50/50	7000FP	B55	HCOP	47/50/3	24	1	70	3	3	125
实施 例 7	7000FP	B55	HCOP	47/50/3	F104A/ T310V	25/75	7000FP	B55	HCOP	47/50/3	24	1	50	4	4	125
比较 例 1	特开平 05-025305 号公报的实施例 1 所记载的膜															
比较 例 2	特开 2004-095550 号公报的实施例 1 所记载的膜															
比较 例 3	特开平 11-060792 号公报的实施例 1 所记载的膜															
比较 例 4	7000FP	B55	HCOP	47/50/3	F104A	7000FP	B55	HCOP	47/50/3	24	1	70	3	3	125	
比较 例 5	7000FP	B55	HCOP	47/50/3	T310V	7000FP	B55	HCOP	47/50/3	24	1	70	3	3	125	

[0283] 表中所记载的成分如下详细所示。

[0284] “7000FP”：高密度聚乙烯（株式会社 Prime Polymer 制造的“HI-ZEX7000FP”、密度：0.954g/cm³，熔体流动速率：0.04g/10 分）

[0285] “HY430P”：高密度聚乙烯（日本聚乙烯株式会社制造的“NOVATECHY430P”、密度：0.955g/cm³，熔体流动速率：0.8g/10 分）

[0286] “B55”：硫酸钡（堺化学株式会社制造的“B-55”，平均粒径为 0.66 μm）

[0287] “30NC”：硫酸钡（堺化学株式会社制造的“30NC”，平均粒径为 0.3 μm）

- [0288] “B54”:硫酸钡(堺化学株式会社制造的“B-54”,平均粒径为 $1.2\mu\text{m}$)
- [0289] “HCOP”:固化蓖麻油(豊国制油株式会社制造的“HCOP”,密度为 $0.88\text{g}/\text{cm}^3$)
- [0290] “Zelas 5013”:在聚丙烯中含有乙烯丙烯橡胶的热塑性弹性体(三菱化学株式会社制造的“Zelas5013”,密度为 $0.88\text{g}/\text{cm}^3$,熔体流动速率为 $0.8\text{g}/10\text{分}$)
- [0291] “F104A”:聚丙烯均聚物(三井住友聚烯烃株式会社制造的“F104A”,密度为 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$,熔体流动速率为 $3.2\text{g}/10\text{分}$)
- [0292] “T310V”:乙烯-丙烯橡胶(出光兴产株式会社制造的“T310V”,密度为 $0.88\text{g}/\text{cm}^3$)
- [0293] (比较例 1)
- [0294] 比较例 1 是通过前述专利文献 1 特开平 5-25305 号公报的实施例 1 所述的方法制作多孔膜。
- [0295] 即,将 15 质量份原料树脂和 85 质量份液体石蜡(64cst/ 40°C)混合,制备聚乙烯组合物,其中原料树脂是通过混合 20 质量%重均分子量为 2.0×10^6 的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、66.7 质量%重均分子量为 3.9×10^5 的高密度聚乙烯(HDPE)和 13.3 质量%熔体指数(190°C , 2.16kg 荷重)为 $2.0\text{g}/10\text{分}$ 的低密度聚乙烯(LDPE)混合而成。接着,在 100 质量份该聚乙烯组合物的溶液中,加入 0.125 质量份 2,5-二叔丁基对甲酚(“BHT”,住友化学工业(株)制造)、0.25 质量份四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯]甲烷(“IRGANOX 1010”,Ciba-Geigy 制造)作为抗氧剂。将该混合液填充至带有搅拌机的高压釜中,在 200°C 下搅拌 90 分钟,得到均匀溶液。
- [0296] 使用直径为 45mm 的挤出机,将该溶液从 T 模中挤出,并且一边使用冷却辊拉取,一边成型为凝胶状片材。
- [0297] 将所得片材放置在双螺杆拉伸机中,在温度为 115°C ,拉伸速度为 $0.5\text{m}/\text{分}$ 下进行同时双螺杆拉伸至 5×5 倍。将所得拉伸膜在二氯甲烷中洗涤,萃取除去残留的液体石蜡,然后在 100°C 下热定型 30 秒钟,由此得到聚乙烯微多孔膜。
- [0298] (比较例 2)
- [0299] 比较例 2 是通过前述专利文献 3 特开 2004-95550 号公报的实施例 1 所述的方法制作多孔性膜。
- [0300] 将 100 质量份高密度聚乙烯(株式会社 Prime Polymer 制造的“HI-ZEX7000FP”、密度: $0.956\text{g}/\text{cm}^3$,熔体流动速率: $0.04\text{g}/10\text{分}$)、15.6 质量份软质聚丙烯(出光石油化学社制造的“PER R110E”)、9.4 质量份固化蓖麻油(豊国制油株式会社制造的“HY-CASTOR OIL”,分子量为 938)和 187.5 质量份硫酸钡(堺化学社制造的“B-55”)混合,制成混合物。
- [0301] 接着,使用所得的混合物,在温度为 210°C 下进行吹塑成型,得到卷绕片材(原反シート)。
- [0302] 接着,将所得卷绕片材于 70°C 下在片材长度方向(MD)为 1.23 倍,接着在 115°C 下在横方向(TD)为 2.86 倍,进行逐次拉伸,得到多孔性膜。
- [0303] (比较例 3)
- [0304] 比较例 3 是通过前述专利文献 4 特开平 11-60792 号公报的实施例 1 所述的方法制作多孔性膜。
- [0305] 使用 $40\text{mm}\phi$ 的双螺杆挤出机,将 8 质量份粘均分子量为 50 万的聚乙烯树脂、16 质量份粘均分子量为 100 万的聚乙烯树脂(前述两者混合物的粘均分子量大概为 80 万)、76

质量份石蜡（平均分子量为 389）和 20 质量份碳酸钙粒子（平均粒径为 $18\ \mu\text{m}$ ）的混合物，在挤出温度为 170°C 下，以 10kg/h 的挤出量挤出，并通过吹塑法成型为卷绕膜。

[0306] 使用辊拉伸机在 40°C 下，将所得卷绕膜在纵向上拉伸 2.5 倍后，再使用拉幅拉伸机在 110°C 的温度下，在横向上拉伸 8 倍。

[0307] 将所得的膜浸渍在 60°C 的异丙醇中，萃取除去石蜡。

[0308] 对所得的膜，使用辊轴拉伸机，在 115°C 的温度下进行热定型。在热定型时，调整辊速比，以使纵向的拉伸倍率为 1.2 倍。

[0309] （比较例 4、5）

[0310] 除了使用聚丙烯均聚物或乙烯-丙烯橡胶代替含乙烯-丙烯橡胶的聚丙烯树脂组合物，作为构成中间层的树脂外，与实施例 1 同样，得到多孔叠层体。

[0311] 对实施例 1～7 和比较例 1～5 中所得到的多孔叠层体，测定下述物性。

[0312] （测定 1：厚度）

[0313] 使用 $1/1000\text{mm}$ 的千分表，在非特定的 5 个位置测定表面，并将其平均值作为厚度。

[0314] （测定 2：透气度（gurley 值））

[0315] 按照 JIS P 8117 测定透气度（秒/100ml）。

[0316] （测定 3：空孔率）

[0317] 空孔率是表示多孔叠层体中空间部分比例的数值。空孔率的计算方法是，测定多孔叠层体的实际质量 W_1 ，由树脂组合物的密度和厚度计算出空孔率为 0% 时的质量 W_0 ，再由其和多孔叠层体实际质量的差，并基于下式算出空孔率。

[0318] 空孔率 $P_v(\%) = \{(W_0 - W_1) / W_0\} \times 100$

[0319] （测定 4：定量）

[0320] 定量是表示单位面积质量的数值。其测定方法是，将多孔叠层体切为 10cm 的四方形，测定其质量。由于其对厚度的依存性大，因此，换算为 $25\ \mu\text{m}$ 的厚度，反复 3 次该操作，将其平均值作为定量。

[0321] （测定 5： R_{max} （表面凹凸性））

[0322] 按照 JIS B 0601 记载的方法，测定多孔叠层体表面的最大高度（ R_{max} ）值。

[0323] （测定 6：热收缩率（耐热性））

[0324] 将多孔叠层体切为 $100\text{mm} \times 200\text{mm}$ ，卷绕在 150mm 见方的玻璃板上，并仅将 100mm 宽度的两边固定。这时，在玻璃板 150mm 长度的一半位置处，标记与固定的两边平行的记号。接着，在 120°C 的烘箱中放置 2 分钟，从烘箱中取出后，测定作上记号部分的宽度 H_1 。以通过下述式所得到的由于热而产生的收缩率 S 作为耐热性的指标。

[0325] 热收缩率 $S(\%) = \{(100 - H_1) / 100\} \times 100$

[0326] （测定 7：填充剂含有率）

[0327] 测定多孔叠层体的质量 W_a ，使用坩锅在高温下使树脂全部碳化，测定残留的填充剂质量 W_b 。

[0328] 填料含有率 $(\%) = (W_b / W_a) \times 100$

[0329] 上述测定的结果在下表中表示。

[0330] 表 2

[0331]

	厚度	透气度	空孔率	填料 含有率	定量	Rmax	热收缩率
	μm	秒/100ml	%	%	g/m^2	μm	%
实施例 1	120	4900	42	25	25	3.1	1
实施例 2	125	3700	48	25	22	3.2	3
实施例 3	99	1400	52	9	17	2.4	4
实施例 4	74	480	55	30	22	3.7	4
实施例 5	110	2800	50	27.5	27	3.7	2
实施例 6	125	4300	49	25	22	3.1	3
实施例 7	99	1400	52	25	17	2.4	4
比较例 1	25	400	45	0	13	1.5	37
比较例 2	36	100	50	63	33	3.2	25
比较例 3	25	360	45	2	14	7.2	25
比较例 4	125	∞	19	25	25	3.1	3
比较例 5	125	31000	24	25	24	3.2	3

[0332] 在比较例 1 的多孔膜中,由于表面中没有填充剂,因此表面的凹凸性小。因此多孔膜的滑动性变差。此外,比较例 1 的多孔膜的耐热性也差。

[0333] 在比较例 2 的多孔性膜中,由于在所有层中存在填充剂,因此定量,并且变重了。此外,比较例 2 的多孔膜的耐热性也差。

[0334] 在比较例 3 的多孔性膜中,由于以聚乙烯树脂为基料,因此耐热性不足。

[0335] 比较例 4、5 的多孔叠层体,由于其透气度非常大,此外空孔率也小,因此没有表现出适合实际使用的透气性。

[0336] 相对于这些比较例,实施例 1~7 的多孔叠层体,表现出透气度为 480~4,900 秒/100ml,空孔率为 42~55% 的可靠透气性,十分适合实际使用。此外,由于仅在表面中局部存在填充剂,因此可以显示出表面的凹凸性,发挥优异的滑动性,而且定量小,并可以轻量化。再者,由于中间层使用了聚丙烯组合物,因此耐热性高,即使处于高温下,也可以保持形状。

[0337] 工业实用性

[0338] 本发明的多孔叠层体,除电池用隔板外,还可以适当用作尿布等卫生用品、包装材料、农业/畜产品、建筑用品、医疗用品、分离膜、光扩散板、反射片等。

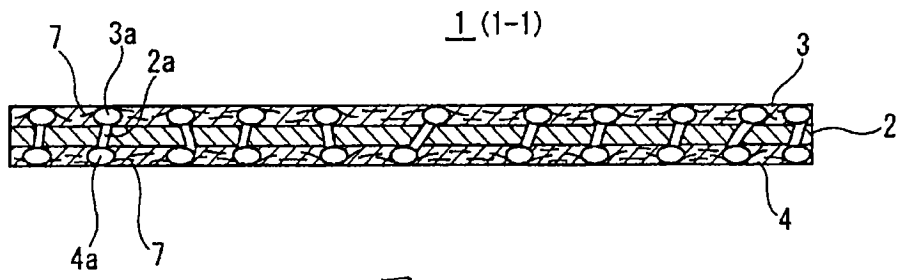


图 1

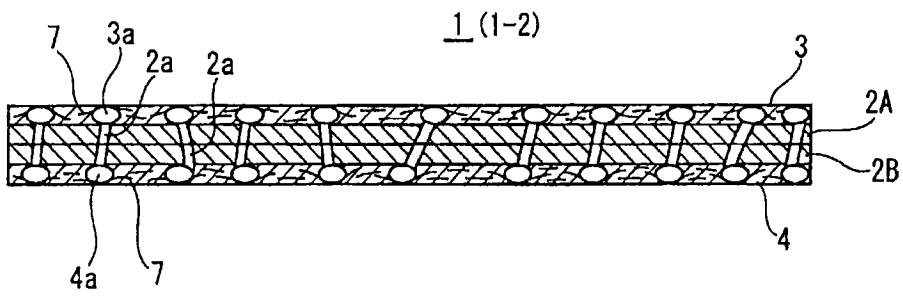


图 2

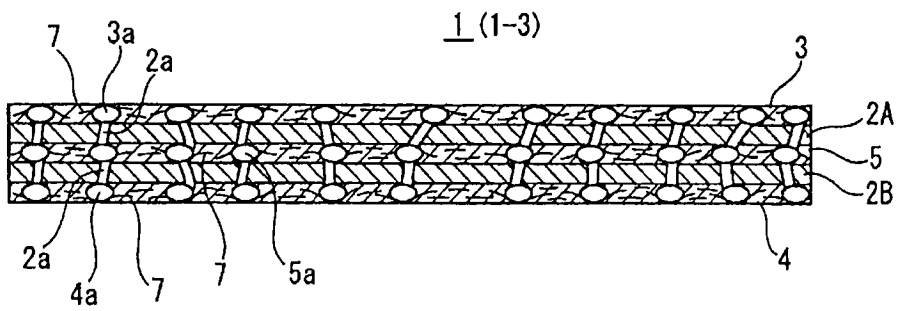


图 3

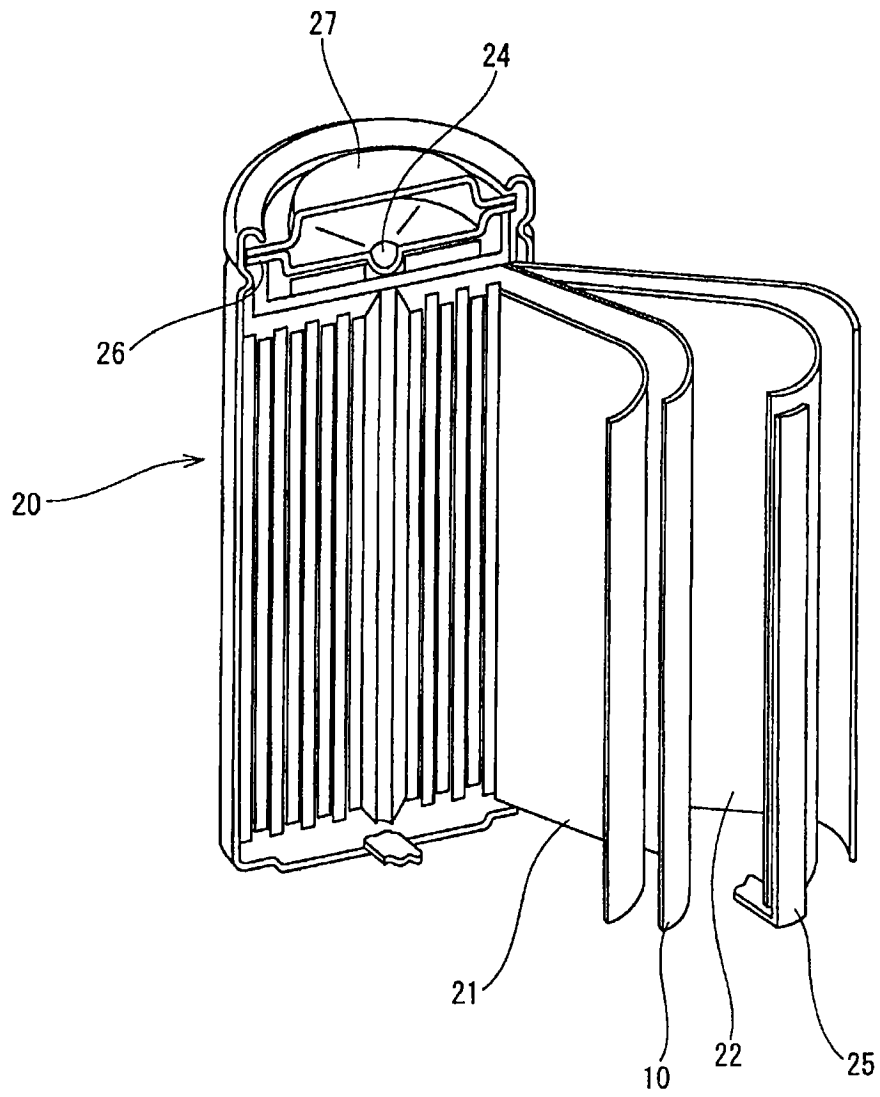


图 4