



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114207003 A

(43) 申请公布日 2022.03.18

(21) 申请号 202080056541.X

(22) 申请日 2020.08.19

(30) 优先权数据

2019-152106 2019.08.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.02.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/031349 2020.08.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/033733 JA 2021.02.25

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 久万琢也 西村直哉 下川床辽

田中宽子

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李照明 段承恩

(51) Int.Cl.

C08J 9/26 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/134 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 50/417 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

聚烯烃微多孔膜、层叠体和电池

(57) 摘要

本发明涉及一种聚烯烃微多孔膜,是包含聚乙烯(A)和除聚乙烯以外的聚烯烃(B)的单层聚烯烃微多孔膜,膜厚为8 μ m以下,关闭温度为135 $^{\circ}$ C以下,熔毁温度为160 $^{\circ}$ C以上。

1. 一种聚烯烃微多孔膜,是包含聚乙烯A和除聚乙烯以外的聚烯烃B的单层聚烯烃微多孔膜,膜厚为 $8\mu\text{m}$ 以下,关闭温度为 135°C 以下,熔毁温度为 160°C 以上。
2. 如权利要求1所述的聚烯烃微多孔膜,在将TD方向的抗拉强度设为 M_{TD} 时, M_{TD} 为50MPa以上。
3. 如权利要求1或2所述的聚烯烃微多孔膜,在将MD方向的抗拉强度设为 M_{MD} 时, $M_{\text{MD}}/M_{\text{TD}}$ 的值为0.5~2.0。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,以 $5\mu\text{m}$ 厚度换算的刺穿强度为1.0N以上。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,以 $5\mu\text{m}$ 厚度换算的透气抵抗度为50秒/ 100cm^3 以上且1000秒/ 100cm^3 以下。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,平均孔径为50nm以下。
7. 如权利要求1~6中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,平均孔径与最大孔径之比、即平均孔径/最大孔径为0.56~1.0。
8. 如权利要求1~7中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,聚乙烯系树脂为主成分。
9. 如权利要求1~8中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,聚烯烃B的含量为5~40质量%。
10. 如权利要求1~9中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,聚烯烃B为聚丙烯系树脂。
11. 如权利要求1~10中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,在DSC中,在低于 150°C 、和 150°C 以上分别具有峰,且低于 150°C 的峰的半峰宽为 10°C 以下。
12. 一种层叠体,在权利要求1~11中任一项所述的聚烯烃微多孔膜的至少一面上设置有涂层。
13. 一种电池,使用了权利要求1~11中任一项所述的聚烯烃微多孔膜、或权利要求12所述的层叠体。

聚烯烃微多孔膜、层叠体和电池

技术领域

[0001] 本发明涉及在用作电池用隔膜时安全性及输出特性优异的聚烯烃微多孔膜、层叠体和使用它的电池。

背景技术

[0002] 聚烯烃微多孔膜被用作过滤器、燃料电池用隔膜、电容用隔膜等。特别适合作为笔记本型个人电脑、手机、数码相机等中广泛使用的锂离子电池用的隔膜。其理由可以列举出聚烯烃微多孔膜具有优异的膜的机械强度和关闭特性。特别是,近年来,锂离子二次电池以车载用途为中心,以高能量密度化、高容量化、高输出化为目标不断进行开发,与此相应地,对隔膜的安全性的要求特性也变得更高。

[0003] 为了防止电池内部在过充电状态下过热时起火等事故,隔膜需要具有通过熔融使孔堵塞而切断电流的功能(关闭功能),该关闭功能所表现的温度(关闭温度)越低越好。另外,即使在关闭后,电池内部的温度也会瞬间持续上升。因此,在关闭温度以上的温度下,隔膜自身的形状必须保持,以防止电极的短路,隔膜的破膜温度(熔毁温度)越高越好。因此,需要低关闭和高熔毁的兼顾,关闭温度和熔毁温度的温度差越大,安全性越高。作为使关闭温度低温化的方法,可以列举通过构成隔膜的材料分子量的降低而引起的原材料的低熔点化,作为使熔毁温度高温化的方法,可以举出添加聚丙烯等高熔点的聚烯烃的方法。另外,关于关闭功能,安全上需要快速切断电流,关闭速度也是重要的特性。

[0004] 另一方面,随着电池的高容量化,隔膜的厚度有薄膜化的倾向,为了防止卷绕时或电池内异物等引起短路,需要隔膜的高强度化。一般来说,为了使隔膜高强度化,可以举出通过高倍率拉伸来控制聚烯烃的晶体取向的方法、以及使原料高分子量化的方法。但是,如果晶体定向高,熔点就会高温化,关闭温度也会高温化,所以高强度化和关闭温度的低温化是对立的。

[0005] 作为兼顾低关闭和高熔断的技术,在专利文献1和专利文献2中记载了通过使关闭低温化的层和熔断高温化的层层叠来使两者并存的技术。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2015-208894号公报

[0009] 专利文献2:日本特表2015-534228号公报

[0010] 专利文献3:国际公开第2004/085525号

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 但是,由于是层叠制膜,所以很难薄膜化,而且,即使薄膜化,有时各层的厚度会变得太薄,出现关闭特性、熔毁特性等物性的不均匀变大的情况。在专利文献3中例示了单层薄膜微多孔膜,但是难以兼顾低关闭温度和高熔毁温度。

[0013] 如上所述,伴随着高能量密度化、高容量化、高输出化的多样化客户的需求,在不损害电池性能的情况下,开发安全性高的隔膜还有改善的余地。

[0014] 本发明的课题在于解决上述问题。即,提供在作为电池用隔膜使用时安全性及输出特性优异的聚烯烃微多孔膜。

[0015] 解决课题的手段

[0016] 为了解决上述课题并实现目的,本发明具有以下方案。

[0017] [1].一种聚烯烃微多孔膜,是包含聚乙烯A和除聚乙烯以外的聚烯烃B的单层聚烯烃微多孔膜,膜厚为 $8\mu\text{m}$ 以下,关闭温度为 135°C 以下,熔毁温度为 160°C 以上。

[0018] [2].如[1][所述的聚烯烃微多孔膜,在将TD方向的抗拉强度设为 M_{TD} 时, M_{TD} 为50MPa以上。

[0019] [3].如[1]或[2]所述的聚烯烃微多孔膜,在将MD方向的抗拉强度设为 M_{MD} 时, $M_{\text{MD}}/M_{\text{TD}}$ 的值为 $0.5\sim 2.0$ 。

[0020] [4].如[1]~[3]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,以 $5\mu\text{m}$ 厚度换算的穿刺强度为1.0N以上。

[0021] [5].如[1]~[4][中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,以 $5\mu\text{m}$ 厚度换算的透气抵抗度为50秒/ 100cm^3 以上且1000秒/ 100cm^3 以下。

[0022] [6].如[1]~[5]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,平均孔径为50nm以下。

[0023] [7].如[1]~[6]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,平均孔径与最大孔径之比、即平均孔径/最大孔径为 $0.56\sim 1.0$ 。

[0024] [8].如[1]~[7]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,聚乙烯系树脂为主成分。

[0025] [9].如[1]~[8]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,聚烯烃B的含量为 $5\sim 40$ 质量%。

[0026] [10].如[1]~[9]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,聚烯烃B为聚丙烯系树脂。

[0027] [11].如[1]~[10]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜,在DSC中,在低于 150°C 、和 150°C 以上分别具有峰,且低于 150°C 的峰的半峰宽为 10°C 以下。

[0028] [12].一种层叠体,在[1]~[11]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜的至少一面上设置有涂层。

[0029] [13].一种电池,使用了[1]~[11]中任一项所述的聚烯烃微多孔膜、或[12]所述的层叠体。

[0030] 发明效果

[0031] 本发明的聚烯烃微多孔膜虽然是薄膜,但其强度优异,具有低关闭特性和高熔毁特性,因此在用作电池用隔膜时安全性和输出特性优异。因此,可以很好地用作电动汽车等的需要高能量密度化、高容量化和高输出化的电池、和二次电池用的电池用隔膜或层叠体。

具体实施方式

[0032] 本发明的实施方式所涉及的聚烯烃微多孔膜是包含聚乙烯(A)和除聚乙烯以外的聚烯烃(B)的单层聚烯烃微多孔膜,膜厚在 $8\mu\text{m}$ 以下,关闭温度在 135°C 以下,熔毁温度在 160°C 以上。

[0033] 本发明的实施方式所涉及的聚烯烃微多孔膜(以下有时简称“微多孔膜”)膜厚在

8 μm 以下。更优选为7 μm 以下,进而更优选为6 μm 以下,最优选为5 μm 以下。如果膜厚超过8 μm ,则在将来作为面向高容量电池的隔膜使用时,有时不能得到充分的输出特性和能量密度。从上述观点来看,膜厚优选为薄的,但由于存在安全性降低、处理困难的情况,所以膜厚的下限优选为2 μm 以上。在不使其他物性恶化的范围内,膜厚可以根据挤出机的吐出量、制膜速度、拉伸倍率、拉伸温度等进行调整。

[0034] 本发明的实施方式中的聚烯烃微多孔膜是包含聚乙烯(A)和除聚乙烯以外的聚烯烃(B)的单层结构。这里所说的单层是指没有在聚烯烃微多孔膜的膜厚方向配置组成或使用原料、物性相互不同的层的结构。如果聚烯烃微多孔膜是单层,则与在聚烯烃微多孔膜的膜厚方向配置组成或使用原料、物性相互不同的两种以上的多层的层叠结构相比,不仅制造工序简单,而且能够薄膜化,所以优选为单层。

[0035] 本发明的聚烯烃微多孔膜中,关闭温度在135 $^{\circ}\text{C}$ 以下。更优选在134 $^{\circ}\text{C}$ 以下,进而更优选在133 $^{\circ}\text{C}$ 以下,最优选在132 $^{\circ}\text{C}$ 以下。如果关闭温度在135 $^{\circ}\text{C}$ 以下,则当作为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电池用隔膜使用时,安全性提高。从安全性的观点来看,关闭温度越低越好,但是如果关闭温度在80 $^{\circ}\text{C}$ 以下,即使在通常的使用环境下孔也会闭合,电池特性会恶化,因此关闭温度80 $^{\circ}\text{C}$ 左右是下限。为了使关闭温度在上述范围中,优选将膜的原料组成设为后述的范围,并且将制膜时的膜拉伸条件和热定型条件设为后述的范围内。

[0036] 本发明的聚烯烃微多孔膜的熔毁温度在160 $^{\circ}\text{C}$ 以上。更优选为162 $^{\circ}\text{C}$ 以上,进而更优选为165 $^{\circ}\text{C}$ 以上,最优选为168 $^{\circ}\text{C}$ 以上。熔毁温度在160 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,作为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使用时,安全性提高。从安全性的观点来看,熔毁温度越高越好,但是从与其他特性的平衡的观点来看,上限为250 $^{\circ}\text{C}$ 左右。为了使熔毁温度为上述范围,优选使膜的原料组成为后述的范围,并且使制膜时的膜拉伸条件和热定型条件在后述的范围内。

[0037] 如上所述,本申请的聚烯烃微多孔膜虽然是8 μm 以下的薄膜,但同时具备优异的关闭特性和熔毁特性。通常,为了同时实现关闭特性和熔毁特性,一般采用将关闭低温化的层和熔融高温化的层层叠的方法。但是,对于将来需要的膜厚薄的微多孔膜,如果层叠的话、则各层的膜厚变得太薄,所以有时各层的特性表现困难,或者厚度不均匀和层叠不均匀变大,物性的偏差变大。另一方面,为了使关闭特性和熔毁特性在单层微多孔膜中并存,需要将特性不同的原料混炼均匀,但是以现有技术中,均匀的混炼是困难的,而且在薄膜中混炼的不均匀性变得更显著,所以很难获得具有既是薄膜而且兼有优异的关闭特性和熔毁特性的单层微多孔膜。

[0038] 本发明的聚烯烃微多孔膜,在将膜的长度方向的抗拉强度设为 M_{MD} 、将宽度方向的抗拉强度设为 M_{TD} 时,优选 M_{TD} 为50MPa以上。抗拉强度 M_{TD} 更优选为80MPa以上,进而更优选为100MPa以上,最优选为120MPa以上。如果抗拉强度 M_{TD} 小于50MPa,则在薄膜化后进行涂布等后加工时,薄膜容易产生皱纹,操作性下降,或者容易在卷绕时或因电池内的异物等引起短路,电池的安全性降低。从提高安全性的观点来看,抗拉强度越高越好,不过,关闭温度的低温化和抗拉强度的提高常常对立,200MPa左右是上限。为了将抗拉强度设为上述范围,优选将膜的原料组成设为后述的范围,并且将制膜时的膜拉伸条件设为后述的范围内。

[0039] 另外,在本发明中,将与膜的制作方向平行的方向称为制膜方向或长度方向或MD

方向,将在膜面内与制膜方向正交的方向称为宽度方向或TD方向。

[0040] 本发明的聚烯烃微多孔膜优选抗拉强度 M_{MD} 在80MPa以上。抗拉强度 M_{MD} 更优选为100MPa以上,进而更优选为120MPa以上,最优选为160MPa以上。如果抗拉强度小于80MPa,则制成薄膜后卷绕时或者因为电池内的异物等容易产生短路,有时电池的安全性会降低。从提高安全性的观点来看,抗拉强度越高越好,不过,关闭温度的低温化和抗拉强度的提高常常对立,200MPa左右是上限。为了将抗拉强度设为上述范围,优选将膜的原料组成设为后述的范围,并且将膜制膜时的拉伸条件设为后述的范围内。

[0041] 本发明的聚烯烃微多孔膜优选 M_{MD}/M_{TD} 的值为0.5~2.0。 M_{MD}/M_{TD} 的值更优选为0.7~1.8,进而更优选为0.8~1.6,最优选为1.0~1.6。如果 M_{MD}/M_{TD} 的值小于0.5或超过2.0,则膜的各向异性过大,成为薄膜后,膜变得容易开裂,有操作性降低的情况。为了将抗拉强度的比设为上述范围,优选将膜的原料组成设为后述的范围,并且将制膜时的膜拉伸条件设为后述的范围内。

[0042] 至于聚烯烃微多孔膜MD方向的拉伸伸长率(拉伸断裂伸长率),虽然没有特别限定,但是例如优选为40%以上且300%以下,更优选为60%以上且200%以下,进而更优选为70%以上且150%以下。在MD方向的断裂伸长率是上述范围的情况下,涂布时即使施加高张力也不容易变形,也不容易产生皱纹,因此能够抑制涂布缺陷的产生,涂布表面的平面性好,所以优选。

[0043] 聚烯烃微多孔膜TD方向的拉伸伸长率(拉伸断裂伸长率)优选为60%以上,更优选为70%以上。在TD方向的断裂伸长率为上述范围的情况下,可通过冲击试验等评价的耐碰撞性优异,并且,在将聚烯烃微多孔膜作为隔膜使用的情况下,相对于电极的凹凸、电池的变形、电池的散热所引起的内部应力产生等,隔膜可以跟随,因此优选。

[0044] 再者,MD拉伸伸长率和TD拉伸伸长率是通过依照ASTM D 882的方法测量的值。

[0045] 本发明的聚烯烃微多孔膜,优选换算成厚度5 μ m的膜的刺穿强度在1.0N以上。更优选为1.2N以上,进而更优选为1.4N以上,最优选为1.6N以上。当刺穿强度在1.0N以上时,即使作为薄膜的隔膜使用,也难以在卷绕时或因电池内的异物等引起短路,能够提高电池的安全性。但是,刺穿强度的高强度化和关闭温度的低温化常常对立,5N为上限。为了将刺穿强度设为上述范围,优选使膜的原料组成为后述的范围,并且使膜制膜时的拉伸条件在后述的范围内,一般通过使拉伸倍率高倍率化,能够使其高强度化。

[0046] 本发明的聚烯烃微多孔膜优选换算成厚度5 μ m的膜的透气抵抗度在50秒/100cm³以上且1000秒/100cm³以下。更优选是50秒/100cm³以上且300秒/100cm³以下,进而更优选是50秒/100cm³以上且200秒/100cm³以下,最优选是70秒/100cm³以上且200秒/100cm³以下。如果透气抵抗度在50秒/100cm³以上,则在作为薄的隔膜使用时,膜的强度优异,操作性良好,在作为高输出电池用的隔膜使用时,很难产生由枝晶引起的微短路。如果透气抵抗度在1000秒/100cm³以下,则在作为电池用隔膜使用时,离子的透过性充分,电池的输出特性优异。为了使透气抵抗度成为上述范围,优选使膜的原料组成为后述的范围,并且使制膜时的膜拉伸条件在后述的范围内。

[0047] 本发明的聚烯烃微多孔膜优选平均孔径在50nm以下。更优选在40nm以下,进而更优选在30nm以下,最优选在25nm以下。如果平均孔径在50nm以下,则当作为薄的高输出电池用隔膜使用时,很难产生由枝晶引起的微短路。从上述观点来看,平均孔径越小越好,但过

小则离子的透过性不足,有时电池的输出特性会降低,因此10nm左右是下限。为了使平均孔径为上述范围,优选使膜的原料组成为后述的范围,并且使制膜时的膜拉伸条件在后述的范围内。

[0048] 本发明的聚烯烃微多孔膜,平均孔径与最大孔径之比(平均孔径/最大孔径)优选为0.56~1.0,更优选为0.60~1.0,进而更优选为0.65~1.0,最优选为0.68~1.0。(平均孔径/最大孔径)在0.56以上时,由于孔径的均匀性高,所以即使在作为薄的高输出电池用隔膜使用时,也可以抑制由枝晶引起的微短路。上限基于测量原理为1.0。为了使(平均孔径/最大孔径)在上述范围内,优选使膜的原料组成在后述的范围内,并且使制膜时的膜拉伸条件在后述的范围内。

[0049] 本发明的聚烯烃微多孔膜,使用差示扫描量热计在(DSC)基于JIS K7121进行升温加热的情况下,优选在不足150℃的温度范围、及150℃以上的温度范围分别具有峰。这里所称的具有峰,对于DSC得到的结果,是指在将横轴设为温度、纵轴设为热流的情况下具有最大值,本发明的聚烯烃微多孔膜优选变为其最大值的温度存在于小于150℃的温度范围、和150℃以上的温度范围。另外,上述不足150℃的变为峰的最大值的温度优选为135℃以下。下限值为120℃,优选为123℃以上。在高于上述范围的情况下,当用作电池的隔膜时,有时会使关闭温度高温化。另外,在上述不足150℃的峰变为最大的温度低于上述范围的情况下,高温时的收缩率变高,有时在电池内电极之间接触并短路。

[0050] 进而,本发明的聚烯烃微多孔膜优选上述不足150℃的峰的半峰宽为10.0℃以下,更优选为9.5℃以下,进而更优选为9.3℃以下,再更优选为9.1℃以下,最优选为9.0℃以下。半峰宽越小,则将聚烯烃微多孔膜作为电池的隔膜来使用时,在变为一定温度时树脂越容易迅速融化,因此关闭速度提高,有助于提高电池的安全性,所以优选。这里所说的峰的半峰宽是指,相对于150℃以下区域的最大发热量 Q ,将变为0.5倍的发热量 $Q_{1/2}$ 的温度分别设为 T_1 、 T_2 ($T_1 < T_2$) 时的 $T_2 - T_1$ 的值。另外,在不足150℃的区域中存在2个以上最大值,有3个以上成为 $Q_{1/2}$ 的温度的情况下,将相应的温度的最小温度作为 T_1 ,将最大温度作为 T_2 计算半峰宽。为了将半峰宽设为上述范围,优选使膜的原料组成在后述的范围内,并且使制膜时的膜拉伸条件和热定型条件在后述的范围内。

[0051] 另外,本发明的聚烯烃微多孔膜的孔隙率优选为30%以上,进而优选为35%以上,更优选为40%以上。另外,作为上限,优选为70%以下,更优选为65%以下,进而更优选为60%以下。当孔隙率低于上述范围时,在作为电池的隔膜使用时,离子的透过性不足,电池的输出特性降低,因此优选为30%以上。另外,在高于上述范围的情况下,由于强度降低,容易在卷绕时或由电池内的异物等引起短路,所以优选为70%以下。为了使孔隙率在上述范围内,优选使膜的原料组成在后述的范围内,并且使制膜时的膜拉伸条件和热定型条件在后述的范围内。

[0052] 在本发明中,通过使用后述的特定的聚乙烯系树脂作为原料,使原料组成在后述的范围内,并且,使制膜时的膜拉伸条件和热定型条件在后述的范围内,即使是薄膜、也同时实现了关闭的低温化和熔毁温度的高温化。

[0053] 接着,对本发明的实施方式所涉及的聚烯烃微多孔膜的原料进行说明,但并不一定限定于此。

[0054] 本发明的实施方式所涉及的聚烯烃微多孔膜是以聚烯烃树脂为主成分的膜。这

里,在本发明的实施方式中,“主成分”意味着特定的成分在全部成分中占的比例在50质量%以上,更优选为90质量%以上,进而更优选为95质量%以上,最优选为99质量%以上。

[0055] 本发明的实施方式中使用的聚烯烃树脂优选为聚烯烃系树脂,也可以是聚烯烃组合物。作为聚烯烃系树脂,可以列举例如聚乙烯系树脂、聚丙烯系树脂等,可以将它们混炼2种以上来使用。

[0056] 本发明实施方式所涉及的聚烯烃微多孔膜优选地以聚乙烯系树脂为主成分。

[0057] 本发明的实施方式所涉及的聚烯烃微多孔膜包含聚乙烯(A)和除聚乙烯以外的聚烯烃(B),首先对聚乙烯(A)进行说明。

[0058] 聚乙烯(A)包含聚乙烯系树脂,作为聚乙烯系树脂,可以使用各种各样的聚乙烯,可以举出超高分子量聚乙烯、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯等。

[0059] 本发明的实施方式的聚烯烃微多孔膜中使用的聚乙烯(A),因为熔融挤出特性优异,在均匀的拉伸加工特性上优异,所以优选使用高密度聚乙烯(密度:0.920g/cm³以上且0.970g/cm³以下)。

[0060] 作为这样的聚乙烯系树脂,不仅可以是乙烯的均聚物,为了降低原料的熔点和结晶性,优选是含有其他的 α -烯烃的共聚物。作为 α -烯烃,可以举出丙烯、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、苯乙烯等。作为含有 α -烯烃的共聚物(乙烯 \cdot α -烯烃共聚物),优选为含有1-己烯的共聚物,更优选为聚乙烯(A)以乙烯 \cdot 1-己烯共聚物为主要成分。另外, α -烯烃可以通过C¹³-NMR测定来确认。

[0061] 另外,在高密度聚乙烯中,优选含有支链高密度聚乙烯(支链HDPE)。支链高密度聚乙烯在面内的晶体取向难以进行,能够抑制晶体结构的变化,能够降低关闭温度,因此更优选。而且,即使使拉伸倍率高倍率,晶体取向也难以前进,能够抑制高熔点成分的生成,因此也能够抑制DSC中峰的半峰宽的增大。其结果是,能够在保持关闭速度的同时,通过高倍率拉伸实现高强度化、薄膜化。

[0062] 高密度聚乙烯的重均分子量(Mw)优选为 1.0×10^4 以上且 1.0×10^6 以下,更优选为 5.0×10^4 以上且 3.5×10^5 以下,进而更优选为 8.0×10^4 以上且 2.5×10^5 以下,特别优选是在 1.5×10^5 以上且 2.0×10^5 以下。如果重均分子量在上述范围内,则在制膜时难以向面内进行过度的晶体取向,很容易将聚烯烃微多孔膜的晶体结构的变化控制在适当的范围内,所以能够改善关闭特性,也能够抑制透过性的恶化。

[0063] 另外,高密度聚乙烯的熔点优选为130℃以上,优选为135℃以下。如果熔点在130℃以上,则可以抑制孔隙率的降低,如果在135℃以下,则可以抑制关闭温度的上升。

[0064] 也就是说,本发明的实施方式中的主原料或用于降低关闭温度的原料的特别优选形式是Mw为 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ 且熔点为130~135℃的聚乙烯,优选在将聚烯烃树脂整体设为100质量%时包含该聚乙烯50质量%以上。

[0065] 另外,如果在聚乙烯(A)中添加低密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯、由单位点(single site)催化剂制造的乙烯/ α -烯烃共聚物、重均分子量1000~100000的低分子量聚乙烯等低分子量聚乙烯,则能够赋予低温下的关闭功能,提高电池用隔膜的特性。但是,在聚乙烯(A)中,如果上述低分子量聚乙烯的含有比例多,则在制膜工序中,微多孔膜的孔隙率降低,所以低分子量聚乙烯的含有比例优选地以成为乙烯 \cdot α -烯烃共聚物的密度超过0.94g/cm³的高密度聚乙烯的方式进行调整,还优选添加具有长支链成分的支链高密度

聚乙烯来调整密度。

[0066] 另外,从上述观点来看,构成本发明的实施方式的聚烯烃微多孔膜的聚合物的分子量分布优选分子量不满4万的成分量不足20%。更优选的是分子量不满2万的成分量不足20%,更优选的是分子量不满1万的成分量不足20%。通过使用上述原料,可以在不使分子量降低大的情况下降低关闭温度,结果可以与强度、孔隙率等其他物性同时实现。

[0067] 在本发明的实施方式中使用的聚乙烯(A)中混炼2种以上的聚乙烯的情况下,优选采用重均分子量为 1.0×10^6 以上且不满 4.0×10^6 的超高分子量聚乙烯。通过含有超高分子量聚乙烯,可以使孔微细化、高耐热性化,还能提高强度和伸长率。超高分子量聚乙烯不仅可以是乙烯的均聚物,而且也可以是含有少量其他的 α -烯烃的共聚物。乙烯以外的其他 α -链烯可以和上述相同。

[0068] 而且,上述主原料或为了降低关闭温度而使用的原料,分子量比较小,所以在形成薄片状时,在模头的出口处膨胀和颈缩较大,有薄片的成型性恶化的倾向。通过作为副材料添加超高分子量聚乙烯,薄膜的粘度和强度上升,工序稳定性增加,所以优选添加超高分子量聚乙烯。但是,如果超高分子量聚乙烯的比例在50质量%以上,则挤出负荷增加,挤出成型性降低,所以优选超高分子量聚乙烯的添加量相对于聚乙烯(A)的总量小于50质量%。

[0069] 此外、本发明的实施方式的聚烯烃微多孔膜,为了提高熔毁特性而包含除聚乙烯以外的聚烯烃(B)。作为聚烯烃(B)并没有特别限定,可以使用聚丙烯系树脂、聚甲基戊烯系树脂、聚丁烯系树脂、聚缩醛系树脂、苯乙烯系树脂、聚苯醚系树脂等,其中从混炼性或用作隔膜时的电气稳定性的观点来看,优选使用聚丙烯系树脂。除了丙烯的均聚物之外,聚丙烯系树脂的种类还可以是嵌段共聚物、无规共聚物而使用。嵌段共聚物,无规共聚物,可以含有与除了丙烯以外的其他 α -乙烯形成的共聚物成分。作为该其他 α -乙烯,优选乙烯。另外,聚烯烃(B)和聚乙烯(A)是不同的树脂。

[0070] 作为聚烯烃微多孔膜中聚烯烃(B)的含量的上限值,相对于聚烯烃微多孔膜全体的质量,优选为40质量%以下,更优选为35质量%以下。另外,作为聚烯烃(B)的添加量的下限值优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进而更优选为15质量%以上,最优选为20质量%以上。如果聚烯烃(B)在40质量%以下,则微多孔膜的孔径变大,能够得到充分的透过性,强度优异,能够抑制关闭温度的上升。另外,如果为5质量%以上,则具有与作为主成分的聚烯烃树脂共连续的结构,更容易表现添加聚烯烃(B)所带来的熔毁温度提高的效果。

[0071] 另外,添加的聚烯烃(B)的熔点优选为150℃以上,更优选为155℃以上,进而更优选为160℃以上。

[0072] 进而聚烯烃(B)的分子量优选为重均分子量 5.0×10^5 以上,更优选为 10×10^5 以上,进而更优选 15×10^5 以上。另外,重均分子量的上限值优选为 10×10^6 以下,更优选为 8.0×10^6 以下,进而更优选为 5.0×10^6 以下,最优选是 3.0×10^6 以下。在分子量为上述范围的情况下,由于所得到的聚烯烃微多孔膜的强度足够,所以优选。在为 10×10^6 以下的情况下,在后述的聚烯烃微多孔膜的制造工序中的熔融混炼时,粘度不过高,能够均匀地混炼,所以优选。

[0073] 关于聚烯烃树脂和增塑剂的配合比例,在将聚烯烃树脂和增塑剂的合计设为100质量%时,聚烯烃树脂的含量可以在不损害成型加工性的范围内适当选择,为10~50质

量%。如果聚烯烃树脂不到10质量% (即增塑剂在90质量%以上),则在成型薄片状时,在模头的出口处膨胀或颈缩较大,薄片的成型性恶化,制膜性降低。另一方面,在聚烯烃树脂超过50质量% (即增塑剂为50质量%以下)时,膜厚方向的收缩变大,成型加工性也降低。

[0074] 另外,本发明的实施方式所涉及的聚烯烃微多孔膜中,在不损害本发明效果的范围内,也可以包含抗氧化剂、热稳定剂、防带电剂、紫外线吸收剂、以及防粘连剂、填充材料等各种添加剂。特别是,为了抑制由于聚乙烯树脂的热历程而导致的氧化劣化,优选添加抗氧化剂。作为抗氧化剂,优选使用例如从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公司制“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公司制“Irganox”(注册商标)1010:分子量1177.7)等中选择的一种以上,适当选择抗氧化剂、热稳定剂的种类和添加量对于微多孔膜的特性的调整或增强是重要的。

[0075] 本发明的实施方式所涉及的聚烯烃微多孔膜可以通过使用上述原料进行双轴拉伸而获得。作为双轴拉伸的方法,可以通过吹胀法、同时双轴拉伸法、依次双轴拉伸法得到,其中,从控制制膜稳定性、厚度均匀性、膜的高刚性和尺寸稳定性方面,优选采用同时双轴拉伸法或依次双轴拉伸法。

[0076] 接着,说明本发明的实施方式所涉及的聚烯烃微多孔膜的制造方法,但并不一定限于此。本发明的实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜的制造方法含有以下(a)~(e)的工序。

[0077] (a)将含有聚烯烃单体、聚烯烃混合物、聚烯烃溶剂(增塑剂)混合物、添加剂及聚烯烃混合物的聚合物材料混炼溶解而制备聚烯烃溶液,

[0078] (b)挤出溶解物,形成薄片状冷却凝固,

[0079] (c)将得到的薄片通过辊方式或拉幅方式进行拉伸,

[0080] (d)之后,从得到的拉伸膜中提取增塑剂,干燥膜,

[0081] (e)接着进行热处理/再拉伸/热定型。

[0082] 以下,对各工序进行说明。

[0083] (a)制备聚烯烃树脂溶液

[0084] 将本发明的实施方式中使用的聚烯烃系树脂加热溶解于增塑剂而制备聚烯烃系树脂溶液。作为增塑剂,只要是能够充分溶解聚烯烃系树脂的溶剂则不特别限定,但是为了能够进行相对高倍率的拉伸,溶剂优选在室温下是液体。作为溶剂,可以举出壬烷、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烃,以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为液态的邻苯二甲酸酯。为了获得液体溶剂含量稳定的凝胶状片,优选使用液体石蜡等非挥发性液体溶剂。在熔融混炼状态下,与聚烯烃系树脂混炼,但在室温下,可以将固体溶剂混合到液体溶剂中。作为这样的固体溶剂,可以举出硬脂醇、鲸蜡醇、石蜡蜡等。但是,如果只使用固体溶剂的话,有可能发生拉伸不均匀等。

[0085] 液体溶剂的粘度优选在40℃下为20~200cSt。如果40℃的粘度在20cSt以上,则从模头挤出聚烯烃系树脂溶液而得的薄片很难变得不均匀。另一方面,如果在200cSt以下,则液体溶剂容易除去。另外,液体溶剂的粘度是使用乌氏粘度计在40℃测量的粘度。

[0086] (b)挤出物的形成以及凝胶状片的形成

[0087] 聚烯烃系树脂溶液的均匀熔融混炼。虽然没有特别限定,但是在想制备高浓度的聚烯烃系树脂溶液的情况下,优选在双轴挤出机中进行。根据需要,也可以在不损害本发明效果的范围内添加抗氧化剂等各种添加剂。特别是为了防止聚烯烃树脂的氧化,优选添加抗氧化剂。

[0088] 本发明的实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜是包含聚乙烯(A)和除聚乙烯以外的聚烯烃(B)的单层微多孔膜,所以需要将多种熔点不同的原料均匀地混炼挤出。当混炼状态不均匀时,有时微多孔膜的强度或熔毁温度降低,或孔径的偏差增大。为了均匀地混炼,在将使用的聚乙烯(A)和聚烯烃(B)中熔点最低的原料的熔点设为 T_{m1} 时,优选在挤出机的前半段设定为 $T_{m1}+30^{\circ}\text{C}$ 以下,以原料熔化前的状态均匀混合。接着,在挤出机后半段,在聚乙烯(A)和聚烯烃在(B)完全熔化的温度下,将聚烯烃型树脂溶液均匀混合。熔融混炼温度,在将所使用的聚乙烯(A)和聚烯烃(B)中熔点最高的原材料的熔点设为 T_{m2} 时,优选为 $(T_{m2}-10^{\circ}\text{C})\sim(T_{m2}+120^{\circ}\text{C})$ 。更优选是 $(T_{m2}+20^{\circ}\text{C})\sim(T_{m2}+100^{\circ}\text{C})$ 。这里,熔点是指基于JIS K 7121(1987)通过DSC测量的值(以下相同)。例如,使用聚乙烯系树脂和聚丙烯系树脂时的熔融混炼温度,优选挤出机前半段为 160°C 以下,后半段为 $150\sim 280^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0089] 从抑制树脂劣化的观点来看,熔融混炼温度优选较低,但如果低于上述温度,则从模头挤出的挤出物中会产生未熔融物,在后面的拉伸工序中可能会引起破膜等,如果比上述温度高,则聚烯烃系树脂的热分解会变得激烈,所获得的微多孔膜的物性例如强度和孔隙率等有时较差。另外,在冷却辊或拉伸工序上的辊等上析出分解物,附着在薄片上、导致外观恶化。因此,优选在上述范围内混炼。

[0090] 接着,通过冷却所得到的挤出物而得到凝胶状片,通过冷却,能够固定通过溶剂被分离的聚烯烃系树脂的微相。冷却工序中冷却到 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 比较好。这是因为优选将最终冷却温度设为结晶结束温度以下的缘故,通过使高阶结构变细,在之后的拉伸中容易进行均匀拉伸。因此,冷却优选至少在达到凝胶化温度以下之前以 $30^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 以上的速度进行。冷却速度不满 $30^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 时,结晶度上升,难以形成适于拉伸的凝胶状片。一般来说,冷却速度慢的话,形成比较大的晶体,所以凝胶状片的高阶结构变粗,形成其的凝胶结构也变大。与此相对,冷却速度越快,则形成相对较小的晶体,因此凝胶状片的高阶结构越紧密,导致高强度化和孔径的均匀化。

[0091] 冷却方法,有使之直接接触冷风、冷却水、其他冷却介质的方法、使之接触用冷却介质冷却了的辊的方法、使用流延鼓等的方法等。

[0092] (c) 拉伸工序

[0093] 将得到的凝胶状(包含层叠片)片拉伸。作为使用的拉伸方法,可以列举出利用辊拉伸机进行的在薄片输送方法(MD方向)上的单轴拉伸,利用拉幅机进行的薄片宽度方向(TD方向)上的单轴拉伸,利用辊拉伸机和拉幅机的组合、或是拉幅机和拉幅机的组合进行的依次双轴拉伸,利用同时双轴拉幅机进行的同时双轴拉伸等。拉伸倍率,从膜厚的均匀性的观点,根据凝胶状片的厚度而不同,但是优选无论哪个方向都拉伸5倍以上。就面积倍率而言,优选为25倍以上,更优选为36倍以上,更进而优选为49倍以上,最优选为64倍以上。面积倍率小于25倍时,拉伸不足,容易损坏膜的均匀性,从强度的观点也不能得到优异的微多孔膜。面积倍率优选为100倍以下。面积倍率越大,在微多孔膜的制造过程中就越容易发生破损,生产率越低,同时取向越高、结晶度越高,多孔膜基材的熔点和强度越高。但是,结晶

度变高意味着非晶部减少,膜熔点和关闭温度上升。

[0094] 拉伸温度优选在凝胶状片的熔点+10℃以下,更优选为(聚烯烃系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,在聚乙烯组合物的情况,由于具有约90~100℃的晶体分散温度,所以拉伸温度优选为90~125℃,更优选为90~120℃。晶体分散温度 T_{cd} 根据依照ASTM D 4065测量的动态粘弹性的温度特性来确定。或者,也可以根据NMR求出。不足90℃时,由于低温拉伸,所以开孔不足,难以得到膜厚的均匀性,孔隙率也降低。如果高于125℃,就会发生薄片的熔化,从而容易发生孔的闭塞。

[0095] 通过以上的拉伸,凝胶状片上形成的高阶结构发生开裂,结晶相微细化,形成大量原纤维。原纤维形成三维不规则连接的网状结构。通过拉伸、机械强度提高,同时细孔扩大,所以适合电池用隔膜。另外,通过在除去塑性剂之前拉伸,聚烯烃系树脂呈充分增塑化、软化的状态,所以高阶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,所以拉伸时的应变不易残留,与在除去增塑剂后拉伸的情况相比,可以降低热收缩率。

[0096] (d) 增塑剂提取(清洗)、干燥工序

[0097] 然后将凝胶状片中残留的增塑剂(溶剂)通过使用清洗溶剂去除。由于聚烯烃系树脂相和溶剂相发生分离,所以能够通过除去溶剂而得到微多孔膜。作为清洗溶剂,可以列举出例如戊烷、己烷、庚烷等饱和烃、二氯甲烷、四氯化碳等氯化烃、乙醚、二氧六环等醚类、乙酰酮等酮类、三氟化乙烷等链状氟碳等。这些清洗溶剂的表面张力较低(例如,在25℃下为24mN/m以下),通过使用低表面张力的清洗溶剂,在形成微孔的网状结构中,在洗涤后的干燥时,气液界面的表面张力所引起的收缩得到抑制,可以获得具有良好孔隙率和透过性的微多孔膜。这些清洗溶剂可以根据增塑剂适当选择而单独或混和使用。

[0098] 清洗方法,可通过将凝胶状片浸入清洗溶剂中提取的方法、用清洗溶剂冲洗凝胶状片的方法、或将它们组合的方法等来执行。虽然清洗溶剂的使用量根据清洗方法不同而不同,但通常优选相对于凝胶状片100质量份在300质量份以上。清洗温度可以在15~30℃,必要时加热到80℃以下。此时,从提高溶剂的清洗效果的观点、从所获得的聚烯烃微多孔膜的TD方向和/或MD方向的物性不至于不均匀的观点、从提高聚烯烃微多孔膜的机械物性和电气物性的观点来看,凝胶状片浸泡在清洗溶剂中的时间越长越好。上述清洗优选进行到清洗后的凝胶状片、即聚烯烃微多孔膜中的残留溶剂不足1质量%为止。

[0099] 之后,在干燥工序中干燥除去聚烯烃微多孔膜中的溶剂。干燥方法没有特别限定,可以选择使用金属加热辊的方法、使用热风的方法等。干燥温度优选在40~100℃,40~80℃更为理想。如果干燥不充分,之后的热处理会导致聚烯烃微多孔膜的孔隙率下降,透过性恶化。

[0100] (e) 热处理/再拉伸/热定型工序

[0101] 可将干燥的聚烯烃微多孔膜至少向单轴方向拉伸(再拉伸)。再拉伸,可以在加热微多孔膜的同时,与上述拉伸同样地通过拉幅法等进行。再拉伸可以是单轴拉伸或双轴拉伸。在分段拉伸的情况下,通过同时双轴或/和依次拉伸组合来进行。

[0102] 再拉伸的温度优选在聚烯烃系组合物的熔点以下,更优选在(T_{cd} -20℃)~熔点的范围内。具体而言,优选在70~135℃,更优选在110~132℃。最优选的是120~130℃。

[0103] 再拉伸的倍率,在单轴拉伸的情况下优选是1.01~1.6倍,特别是TD方向优选为

1.1-1.6倍,更优选为1.2~1.4倍。在双轴拉伸的情况下,优选在MD方向及TD方向分别为1.01~1.6倍。另外,再拉伸的倍率在MD方向和TD方向上也可以不同。通过在上述范围内拉伸,可以提高孔隙率和透过性,但若以1.6以上的倍率进行拉伸,则定向前进,膜的熔点上升,关闭温度上升。从热收缩率以及皱纹和松弛的观点来看,从再拉伸最大倍率开始算的松弛率优选为0.9以下,更优选为0.8以下。

[0104] 再拉伸后的膜,优选将膜的宽度固定保持一定而实施热定型。热定型的温度优选为70~135℃,更优选为110~132℃。最优选的是115~130℃。热定型的时间并没有特别限定,是1秒~10分钟左右。

[0105] (f) 其他工序

[0106] 而且,除此以外,还可以根据用途,对微多孔膜实施亲水化处理。亲水化处理可以通过单体接枝、表面活性剂处理、电晕放电等进行。单体接枝优选在交联处理后进行。优选对聚烯烃微多孔膜照射 α 线、 β 线、 γ 线、电子束等的电离辐射线来进行交联处理。在照射电子束的情况下,优选为0.1~100Mrad的电子束量,优选为100~300kV的加速电压。通过交联处理,聚烯烃微多孔膜的熔毁温度上升。

[0107] 在表面活性剂处理的情况下,可以使用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或两离子系表面活性剂,但优选采用非离子系表面活性剂。通过在将表面活性剂溶于水或甲醇、乙醇、异丙醇等低级醇而形成的溶液中浸泡微多孔膜,或通过刮刀法将溶液涂在微多孔膜上。

[0108] 聚烯烃微多孔膜,为了提高作为电池用隔膜使用时的熔毁特性和耐热性,而可以进行聚1,1-二氟乙烯、聚四氟乙烯等氟树脂类多孔体或聚酰亚胺、聚苯硫醚等多孔体的表面涂布、和诸如陶瓷等的无机涂布。

[0109] 本发明的实施方式所涉及的聚烯烃微多孔膜也优选为在至少单面设置了涂层的层叠体。

[0110] 如上所述获得的聚烯烃微多孔膜可以用于过滤器、燃料电池用隔膜、电容用隔膜等各种用途,特别是作为电池用隔膜使用时,不仅具有低关闭特性、高熔毁特性,而且尽管是薄膜,也是高强度,同时具有高安全性功能和输出特性,因此可以很好地用作电动汽车等的需要高能量密度化、高容量化和高功率化的二次电池用电池用隔膜。

[0111] 本发明还涉及使用本发明的实施方式涉及的聚烯烃微多孔膜或层叠体而成的电池。

[0112] 实施例

[0113] 以下,根据实施例详细说明本发明。再者,通过以下方法测量和评估特性。

[0114] 1. 聚烯烃的分子量分布测量

[0115] 通过高温凝胶渗透色谱(GPC)进行聚烯烃的分子量分布测量(重均分子量、分子量分布、规定成分的含量等的测量),测量条件如下:。

[0116] 设备:高温GPC设备(设备No.HT-GPC,Polymer Laboratories生产,PL-220)

[0117] 检测器:差示折射率检测器RI

[0118] 保护柱:Shodex G-HT

[0119] 柱子:Shodex HT806M(2根)(ϕ 7.8mm \times 30cm,昭和电工生产)

[0120] 溶剂:1,2,4-三氯苯(TCB、和光纯药制)(添加0.1%BHT)

[0121] 流速:1.0mL/min

[0122] 柱温度:145℃

[0123] 样品制备:在样品5mg中添加测定溶剂5mL,在160~170℃下加热搅拌约30分钟,然后将得到的溶液用金属过滤器(孔径0.5μm)过滤。

[0124] 注入量:0.200mL

[0125] 标准样品:单分散聚苯乙烯(东曹制)(PS)

[0126] 数据处理:TRC制GPC数据处理系统

[0127] 之后,将得到的Mw和Mn换算成聚乙烯(PE),换算公式如下。

[0128] $M_w(\text{PE换算}) = M_w(\text{PS换算测量值}) \times 0.468$

[0129] $M_n(\text{PE换算}) = M_n(\text{PS换算测量值}) \times 0.468$

[0130] 2.膜厚

[0131] 微多孔膜的厚度为使用接触式厚度计、株式会社ミットヨ生产的ライトマチックVL-50(10.5mmφ超硬球面测定子、测定负荷0.01N),在任意选择的MD位置进行测定。对于沿着膜的TD(宽度)的点,在30cm的距离上以5mm的间隔进行测量,然后沿着TD进行5次测量,将算术平均值作为样品的厚度。

[0132] 3.透气抵抗度

[0133] 对于膜厚T1的多孔膜,按照JIS P-8117,用王研式透气度计(旭精工株式会社生产,EGO-1T)测定使100cm³气体透过所需的时间、即透气抵抗度G1,通过式: $G2 = (G1 \times 5) / T1$ 计算出膜厚为5μm时的透气抵抗度G2。

[0134] 4.刺穿强度

[0135] 使用测力器フォースゲージ(株式会社イマダ制DS2-20N),将顶端有球面(曲率半径R:0.5mm)的直径1mm的针以2mm/秒的速度刺穿平均膜厚T1(μm)的微多孔膜,除此之外依照JIS Z1707(2019)测量最大负荷L1(即将穿透时的负荷、单位:N),通过 $L2 = (L1 \times 5) / T1$ 的公式,计算出膜厚为5μm时的刺穿强度L2(N)。

[0136] 5.孔隙率(%)

[0137] 从微多孔膜截取5cm见方的样品,求出其体积(cm³)和质量(g),并根据这些和聚合物密度(g/cm³),使用以下公式计算。在同一微多孔膜的3点不同部位进行以上测量,求出孔隙率的平均值。

[0138] 孔隙率 = [(体积 - 质量 / 聚合物密度) / 体积] × 100

[0139] 另外,假设聚合物密度为0.99g/cm³的恒定值来计算。

[0140] 6.抗拉强度、拉伸伸长率

[0141] 关于抗拉强度M_{MD}及抗拉强度M_{TD}及MD方向的拉伸伸长率、TD方向的拉伸伸长率,使用宽10mm的长条状试验片,根据ASTM D882,以100mm/min的速度进行测量。

[0142] 7.关闭温度

[0143] 将上述的透气抵抗度从室温以5℃/分钟升温后进行测量,将透气抵抗度达到10万秒/100cm³时的温度设为关闭温度(SD温度)(℃)。

[0144] 测定单元由铝块构成,设置成在聚烯烃微多孔膜的正下方设有热电偶的结构,将样品切成5cm×5cm见方,在将周围用O型环固定的情况下进行升温测量。

[0145] 8.熔毁温度

[0146] 使用具有直径12mm孔的一对金属制的块框夹住50mm见方的微多孔膜,在微多孔膜上设置碳化钨制的直径10mm的球。微多孔膜设置成水平方向上具有平面。从30℃开始以5℃/分钟升温。测量微多孔膜被球破膜时的温度,将其作为熔毁温度(MD温度)。

[0147] 9. DSC测量

[0148] 熔点和半峰宽是由差示扫描量热仪(DSC)确定的。该DSC使用TA仪器MDSC2920或Q1000Tzero-DSC进行,基于JIS K 7121,从30℃到230℃以10℃/min的速度升温,评价所得到的溶解峰的最大值处的温度(峰值温度),将小于150℃的区域的峰值温度设为P1,将150℃以上的峰值温度设为P2。

[0149] 半峰宽,是在将相对于小于150℃的区域的 $Q_{1/2}$ 的最大发热量 Q 为0.5倍的发热量 $Q_{1/2}$ 的温度分别设为 T_1 、 T_2 ($T_1 < T_2$)时,计算出的 $T_2 - T_1$ 的值。另外,在未满150℃的区域中具有2个以上最大值、存在3个以上 $Q_{1/2}$ 以上的温度的情况下,将对应的温度的最小温度作为 T_1 ,将最大温度作为 T_2 而计算出半峰宽。

[0150] 10. 最大孔径及平均孔径

[0151] 使用孔隙测定仪パームポロメーター(PMI公司生产,CFP-1500A),按Dry-up、Wet-up的顺序测量最大孔径和平均孔径,Wet-up时,对被表面张力为 1.59×10^{-2} N/m的PMI公司生产的Galwick(商品名)充分浸泡的多孔性聚烯烃膜施加压力,将根据空气开始穿透时的压力换算出的孔径作为最大孔径。

[0152] 关于平均孔径,根据Dry-up测量中表示压力、和流量曲线的1/2斜率的曲线与Wet-up测量的曲线相交的点的压力换算孔径。压力和孔径的换算使用以下数学式。

[0153] $d = C \cdot \gamma / P$

[0154] 上述式中,“ d (μm)”是多孔性聚烯烃膜的孔径,“ γ (mN/m)”是液体的表面张力,“ P (Pa)”是压力,“ C ”是由浸液的润湿张力、接触角等决定的常数。

[0155] 以下,示出实施例来具体说明,但是本发明不受这些实施例的任何限制。

[0156] [实施例1]

[0157] 将重均分子量(M_w)为 1.8×10^5 、熔点133℃的支链高密度聚乙烯(支链HDPE)54.6质量份、超高分子量聚乙烯(UHPE)($M_w 2.0 \times 10^6$ 、熔点133℃)23.4质量份、聚丙烯(PP)($M_w 1.1 \times 10^6$ 、熔点165℃)22.0质量份混合在一起,得到聚烯烃组合物。在该聚烯烃组合物28.5质量%中加入液体石蜡71.5质量%,并且,以混合物中的聚烯烃的质量为基准添加混和0.5质量%的2,6-二叔丁基-对甲酚和0.7质量%的四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯]甲烷作为抗氧化剂,制备了聚乙烯树脂溶液。

[0158] 将得到的聚乙烯树脂溶液投入双轴挤出机,将挤出机的前半段设为150℃,后半段设为180℃而进行混炼,供给T型模头,按最终微多孔膜的厚度成5mm挤出薄片状,然后通过将挤出物用控制在15℃的冷却辊冷却,形成凝胶状片。

[0159] 将得到的凝胶状片通过膜拉伸机用夹子握住4边,在115℃下长度方向上拉伸7倍后,在宽度方向上拉伸7倍(依次拉伸(面积倍率49倍)),将该膜在该状态下直接在膜拉伸机内固定薄片宽度,以115℃的温度保持10秒后取出。

[0160] 然后将拉伸后的凝胶状片固定在金属框上,在洗涤槽中浸泡在二氯甲烷浴中,除去液体石蜡后进行干燥,得到聚烯烃微多孔膜。

[0161] 最后将固定在金属框上的聚烯烃微多孔膜导入热风烤箱,在120℃下进行10分钟

热定型处理。

[0162] 表1中记载了聚烯烃制微多孔膜的原料特性、制膜条件以及微多孔膜的评价结果。

[0163] [实施例2~3、比较例1~4]

[0164] 除了将原料组成和制膜条件如表1和表2所示改变以外,与实施例1同样地制作了聚烯烃制层叠微多孔膜。关于聚烯烃制微多孔膜的原料特性、制膜条件以及得到的聚烯烃微多孔膜的评价结果如表1、表2所述。

[0165] 另外,表1、表2所记载的“直链HDPE”表示直链高密度聚乙烯。

[0166] [实施例4]

[0167] 将重均分子量(Mw)为 9.0×10^4 、熔点为 131°C 的支链高密度聚乙烯(支链HDPE)20质量份、超高分子量聚乙烯(UHPE)(熔点 136°C 、 $M_w 1.0 \times 10^6$)70质量份、聚丙烯(PP)($M_w 1.1 \times 10^6$)10.0质量份混合在一起而获得聚烯烃组合物。在该聚烯烃组合物23质量%中添加液体石蜡77质量%,并且,以混合物中的聚烯烃的质量为基准添加0.5质量%的2,6-二叔丁基对甲酚和0.7质量%的四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯]甲烷作为抗氧化剂并混炼,制备了聚乙烯树脂溶液。

[0168] 将得到的聚乙烯树脂溶液投入双轴挤出机,将挤出机的前半段设为 150°C ,后半段设为 180°C 进行混炼,供给T型模头,按照最终微多孔膜的厚度成 $6\mu\text{m}$ 的方式以薄片状挤出后,通过将挤出物用控制在 15°C 的冷却辊冷却,形成凝胶状片。

[0169] 将得到的凝胶状片通过膜拉伸机用夹子握住4边,在 115°C 下长度方向和宽度方向上拉伸5倍(同时拉伸(面积倍率25倍)),将该膜在该状态下直接在拉伸机内固定薄片宽度,以 115°C 的温度保持10秒后取出。

[0170] 然后将拉伸的凝胶状片固定在金属框上,通过洗涤槽浸泡在二氯甲烷浴中,除去液体石蜡后进行干燥,得到聚烯烃微多孔膜。

[0171] 最后将固定在金属框上的聚烯烃微多孔膜导入热风烤箱,在 130°C 下进行10分钟热定型处理。

[0172] 表1中记载了聚烯烃制微多孔膜的原料特性、制膜条件以及微多孔膜的评价结果。

[0173] [实施例5]

[0174] 将膜通过拉伸机进行的拉伸倍率设为长度方向和宽度方向上7倍拉伸(同时拉伸(面积倍率49倍)),除此以外,以与实施例4同样的方法获得了厚度为 $6\mu\text{m}$ 的多孔膜。

[0175] 表1中记载了聚烯烃制微多孔膜的原料特性、制膜条件以及微多孔膜的评价结果。

[0176]

表1

	制膜条件				膜物性			
	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5			
支链HDPE	Mw	18万	18万	18万	18万			
	质量%	54.6	59.5	80	20			
直链HDPE	Mw	-	-	-	-			
	质量%	0	0	0	0			
UHPE	Mw	200万	200万	-	100万			
	质量%	23.4	25.5	0	70			
PP	Mw	110万	110万	110万	110万			
	质量%	22	15	20	10			
树脂浓度	质量%	28.5	28.5	40	23			
拉伸温度	°C	115	115	115	115			
拉伸方法		依次	依次	同时	同时			
拉伸倍率		7x7	7x7	10x10	7x7			
热定型温度	°C	120	120	125	130			
热定型时间	分钟	10	10	10	10			
膜厚	μm	5	5.3	5.8	6			
孔隙率	%	33	34.8	25.8	27.4			
5 μm换算刺穿强度	N	2.2	2.1	1.9	2.3			
5 μm换算透气抵抗	sec/100cm ³	242	177	538	300			
抗拉强度M _{MD}	MPa	183	184	174	200			
抗拉强度M _{TD}	MPa	160	167	176	200			
拉伸伸长率MD	%	56	71	75	115			
拉伸伸长率TD	%	68	79	72	125			
SD温度	°C	129.8	130.9	132.0	134.2			
MD温度	°C	169.2	169.1	163.0	163.5			
低于150°C的DSC峰值温度P1	°C	133.7	134.0	136.5	138.2			
150°C以上的DSC峰值温度P2	°C	166.0	165.2	168.0	163.4			
DSC半峰宽	°C	9.0	9.0	7.2	11.5			
平均孔径	nm	15.1	17.8	18.0	22.0			
最大孔径	nm	24.3	27.0	26.0	39.0			

[0177]

表2

	比较例1		比较例2		比较例3		比较例4	
	Mw	质量%	Mw	质量%	Mw	质量%	Mw	质量%
支链HDPE	-	0	18万	18万	18万	18万	-	-
直链HDPE	30万	54.6	62.5	40	-	30万	0	0
UHPE	200万	23.4	0	0	200万	200万	62.5	200万
PP	110万	22	200万	60	200万	30	30	110万
树脂浓度	110万	22	110万	-	-	7.5	7.5	7.5
拉伸温度	28.5	28.5	28.5	25	25	28.5	28.5	28.5
拉伸方法	115	115	115	110	110	115	115	115
拉伸倍率	依次	依次	依次	同时	同时	依次	依次	依次
热定型温度	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7
热定型时间	120	120	120	115	115	120	120	120
膜厚	10	10	10	10	10	10	10	10
孔隙率	6.1	6.1	5.9	11.9	11.9	6.6	6.6	6.6
5μm换算刺穿强度	44.9	44.9	42.2	44	44	45.4	45.4	45.4
5μm换算透气抵抗	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	4.1	4.1	4.1
抗拉强度M _{MD}	115.5	115.5	100	96	96	164	164	164
抗拉强度M _{TD}	165	165	164	170	170	180	180	180
拉伸伸长率MD	149	149	160	162	162	178	178	178
拉伸伸长率TD	47	47	62	97	97	65	65	65
SD温度	88	88	85	105	105	85	85	85
MD温度	135.7	135.7	132.1	130.7	130.7	137.3	137.3	137.3
低于150℃的DSC峰值温度P1	178.7	178.7	151.1	149.2	149.2	151.0	151.0	151.0
150℃以上的DSC峰值温度P2	137.3	137.3	134.3	134.0	134.0	137.3	137.3	137.3
DSC半峰宽	166.0	166.0	163.9	-	-	163.3	163.3	163.3
平均孔径	12.14	12.14	9.34	11.24	11.24	11.57	11.57	11.57
最大孔径	23.6	23.6	22.0	17	17	23.8	23.8	23.8
	34.4	34.4	30.7	41.7	41.7	34.1	34.1	34.1

[0178] 产业上的利用可能性

[0179] 本发明的聚烯烃微多孔膜虽然薄，但其强度优异，具有低关闭特性和高熔毁特性，因此在用作电池用隔膜时，其安全性和输出特性优异。因此，可以很好地用作电动汽车等的需要高能量密度化、高容量化和高输出化的电池和二次电池用的电池用隔膜或层叠体。

[0180] 以上详细地参照特定的实施方式对本发明进行了说明，但显然本领域技术人员可

以在不脱离本发明的精神和范围的情况下对本发明进行各种修改和改变。

[0181] 本申请基于2019年8月22日申请的日本专利申请(特愿2019-152106),将其内容作为参照引入本文。