



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104582949 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201380043852.2

(22)申请日 2013.07.30

(30)优先权数据

2012-183822 2012.08.23 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.02.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/070592 2013.07.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/030507 JA 2014.02.27

(73)专利权人 捷恩智株式会社

地址 日本东京千代田区大手町二丁目2番1号

专利权人 捷恩智石油化学株式会社

(72)发明人 坂本和之 榎木信雄 大木义之

伊藤慎吾

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 杨贝贝 臧建明

(51)Int.Cl.

B32B 5/30(2006.01)

G08J 9/36(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

(56)对比文件

CN 103946023 A, 2014.07.23, 说明书第24-25, 45, 83, 192-201段.

CN 102349177 A, 2012.02.08, 说明书第85-90, 122-126, 170-171段.

CN 102349177 A, 2012.02.08, 说明书第85-90, 122-126, 170-171段.

JP 2011110704 A, 2011.06.09, 说明书第13段.

JP 2011154936 A, 2011.08.11, 说明书第13, 19, 21段.

CN 101600571 A, 2009.12.09, 全文.

审查员 张超磊

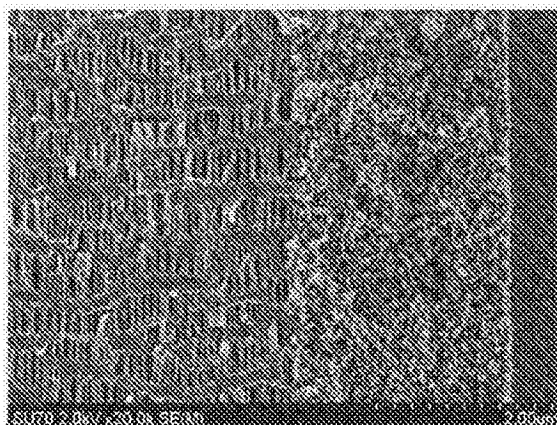
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

耐热性优良的复合多孔质膜

(57)摘要

本发明提供一种即便超过聚烯烃树脂的熔融温度也会充分抑制热收缩、且提高微多孔膜与耐热层的密接性、抑制无机填料的脱落的复合多孔质膜。本发明的复合多孔质膜包含含有无机填料与粘合剂的耐热层、与含有聚烯烃树脂的微多孔膜,且无机填料的一次粒径为5nm~100nm。



1. 一种复合多孔质膜,其包含含有无机填料与粘合剂的耐热层、与含有聚烯烃树脂的微多孔膜,且其特征在于:上述无机填料的一次粒径为5nm~100nm,粘合剂的重量平均分子量为300,000以上、1,000,000以下,且分子量分布为2.0以下。

2. 如权利要求1所述的复合多孔质膜,其特征在于:上述耐热层所包含的上述无机填料为选自氧化铝、勃姆石、氧化硅及氧化钛所组成的组群的至少1种。

3. 如权利要求1或2所述的复合多孔质膜,其特征在于:上述耐热层所包含的上述无机填料包含多种一次粒子的集合体,并且上述集合体的平均粒径为0.3 μ m以下。

4. 如权利要求1或2所述的复合多孔质膜,其中上述复合多孔质膜所包含的上述微多孔膜通过干式单轴延伸法而制作。

5. 如权利要求1或2所述的复合多孔质膜,其中上述微多孔膜所包含的聚烯烃树脂为聚丙烯。

耐热性优良的复合多孔质膜

技术领域

[0001] 本发明是有关于一种复合多孔质膜。更详细而言,是有关于具有适于抑制高温环境下的收缩的强度的耐热性优良的复合多孔质膜。

背景技术

[0002] 对于空气过滤器(Air filter)、过滤袋(bag filter)及液过滤用过滤器等过滤器,以及二次电池及电容器中所用的分隔件(separator),广泛使用利用高分子材料的微多孔膜。通常微多孔膜与织布及不织布等原材料相比为高强度,且致密性优良,因此在上述用途中,特别是广泛用作微滤膜(microfiltration membrane)及超滤膜(ultrafiltration membrane)、以及锂离子二次电池用分隔件,其中包含聚烯烃系树脂的微多孔膜由于耐化学性、耐氧化性优良,因此最常使用。

[0003] 在用于锂离子二次电池时,为了防止因高容量化所伴随的过量充电或短路引起的急速温度上升,而通过使用具有如下功能的微多孔膜而谋求安全性的提高:如聚乙烯微多孔膜般在120℃左右通过熔融而堵塞微多孔,增大内部阻抗(impedance)而阻止电池反应的进行的关机(shutdown)功能;如聚丙烯微多孔膜般即便在150℃左右亦不引起熔毁(meltdown)而防止短路的功能;或者将两个积层而兼具关机功能与防止熔毁。

[0004] 但是,若超过聚丙烯的熔融温度即160℃,则难以防止因熔毁所引起的短路,若在发生短路的情况下,则会急速地产生发热。若为200℃以上,则因正极的热分解而释放的氧气与有机溶剂剧烈地反应,而引起因热失控所致的电池的破裂、着火。因此,为了即便为聚丙烯的熔融温度以上亦可防止因熔毁所引起的短路,而至今为止提出了各种尝试。

[0005] 作为提高微多孔膜的耐热性的尝试,例如提出了耐热分隔件,其具有150℃时的热收缩率为10%以上的树脂多孔质膜、与形成于上述树脂多孔质膜表面、且含有70体积%以上的耐热性微粒子的耐热多孔质层(例如参照专利文献1)。另外,亦提出了电池用分隔件,其使至少含有无机填料的多孔质膜(A)、以及作为熔点小于150℃的聚烯烃与熔点为150℃以上的聚烯烃的混合物的多孔质膜(B)一体化,并使150℃时的热收缩率为5%以下(例如参照专利文献2)。

[0006] 专利文献1、专利文献2的方法中,虽然是维持上述关机功能,而且在更高温的条件下亦可维持关机的方法,但是在超过聚丙烯的熔融温度(即160℃)时,聚烯烃层的熔融收缩变强,因此例如在180℃左右难以防止电极间的短路。

[0007] 因此亦提出:在微多孔膜中,对耐热收缩性相对良好且通过干式单轴延伸法而制造的穿刺强度大且为3N的微多孔膜,赋予以耐热温度为150℃以上的无机填料为主体的多孔质层的耐热分隔件(例如参照专利文献3);或者对同样通过干式单轴延伸法而制造的微多孔膜,赋予以耐热温度为150℃以上的针状填料为主体的多孔质层的耐热分隔件(例如参照专利文献4)等。

[0008] 专利文献3、专利文献4的方法中,高温下的收缩抑制优良,另一方面,在延伸法的制法的特性上,有微多孔膜表面的聚烯烃的结晶、配向度变高的倾向。因此,有与无机填料

的密接性降低,在制造步骤及使用时产生无机填料的脱落的担忧。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本专利特开2008-123996号公报

[0012] 专利文献2:日本专利特开2010-123465号公报

[0013] 专利文献3:日本专利特开2011-154936号公报

[0014] 专利文献4:日本专利特开2012-003938号公报

发明内容

[0015] 发明解决的技术课题

[0016] 根据以上所述,本发明的课题在于提供一种即便超过聚烯烃树脂的熔融温度也会抑制热收缩、且提高微多孔膜与耐热层的密接性、抑制无机填料的脱落的复合多孔质膜。

[0017] 解决课题的技术手段

[0018] 本发明具有以下的构成。

[0019] [1]一种复合多孔质膜,其包含含有无机填料与粘合剂的耐热层、与含有聚烯烃树脂的微多孔膜,且无机填料的一次粒径为5nm~100nm。

[0020] [2]如上述[1]所述的复合多孔质膜,构成耐热层的无机填料为选自由氧化铝、勃姆石(boehmite)、氧化硅及氧化钛所组成的组群的至少1种。

[0021] [3]如上述[1]或[2]所述的复合多孔质膜,构成耐热层的无机填料包含多种一次粒子的集合体,并且集合体的平均粒径为0.3 μ m以下。

[0022] [4]如上述[1]至[3]中任一项所述的复合多孔质膜,其中构成复合多孔质膜的多孔膜通过干式单轴延伸法而制作。

[0023] [5]如上述[1]至[4]中任一项所述的复合多孔质膜,其中构成微多孔膜的聚烯烃树脂为聚丙烯。

[0024] 发明的效果

[0025] 本发明的复合多孔质膜包含含有一次粒径为5nm~100nm的无机填料与粘合剂的耐热层、与含有聚烯烃树脂的微多孔膜,藉此即便是上升至熔融温度以上的条件,亦可充分抑制热收缩,且提高微多孔膜与耐热层的密接性,并且亦抑制无机填料的脱落,另外,亦可有助于生产性的提高。特别是在用于二次电池用分隔件时,可维持防止电极间短路的功能。

附图说明

[0026] 图1是自耐热层侧对与实施例1相同的构成的复合多孔质膜进行摄影的扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope,SEM)照片。

[0027] 图2是自纵方向(machine direction,MD)剖面对与实施例1相同的构成的复合多孔质膜进行摄影的SEM照片。

[0028] 图3是测定150 $^{\circ}$ C耐热性时所实施的图。

[0029] 图4是表示胶带密接性的测定的图。

具体实施方式

[0030] 本发明是包含含有一次粒径为5nm~100nm的无机填料与粘合剂的耐热层、与含有聚烯烃树脂的微多孔膜的复合多孔质膜。

[0031] 本发明中所用的微多孔膜包含聚烯烃树脂。具体可列举：聚乙烯、聚丙烯等，亦可将二种以上的这些共聚物、或均聚物或共聚物加以混合而使用。另外，亦可使用：聚丁烯-1、聚己烯-1、聚辛烯-1、聚4-甲基戊烯-1、聚甲基戊烯、1,2-聚丁二烯及1,4-聚丁二烯等聚烯烃树脂。聚烯烃树脂的重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)若为可制造微多孔膜的，则可为任意的。

[0032] 本发明中所使用的聚丙烯树脂主要为包含丙烯聚合单元的结晶性聚合物，较佳为丙烯聚合单元为总体的90重量%以上的聚丙烯。具体而言，可为丙烯的均聚物，且亦可为丙烯聚合单元90重量%以上与乙烯或 α -烯烃10重量%以下的无规或嵌段共聚物。作为结晶性聚丙烯为共聚物时所使用的烯烃，可列举：乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯等。其中，就制造成本的方面而言，较佳为使用丙烯均聚物。

[0033] 本发明中所使用的聚乙烯树脂可列举：乙烯的均聚物、与以乙烯为主成分的乙烯以外的单体的二元以上的无规或嵌段共聚物及这些的2种以上的混合物。另外，本发明中主成分是指最多的成分。作为上述乙烯以外的单体，并无特别限定，可例示：丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等碳数为3~12的烯烃，乙酸乙烯酯等乙烯酯，丙烯酸乙酯等丙烯酸酯，甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯，一氧化碳等。这些可为一种，亦可并用二种以上。

[0034] 另外，本发明的聚丙烯树脂或聚乙烯树脂等聚烯烃树脂可根据需要调配：通常的聚烯烃树脂中所使用的抗氧化剂、中和剂、无机填充剂及抗结块剂、润滑剂、抗静电剂、 α 晶型成核剂、界面活性剂等。

[0035] 作为抗氧化剂，可例示：四[亚甲基-3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羟基苯基)丙酸正十八烷酯、三(3,5-二-第三丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸酯等酚系抗氧化剂，或三(2,4-二-第三丁基苯基)亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、四(2,4-二-第三丁基苯基)-4,4'-伸联苯基-二亚磷酸酯等磷系抗氧化剂等。

[0036] 作为中和剂，可例示：硬脂酸钙等高级脂肪酸盐类；作为无机填充剂及抗结块剂，可例示：碳酸钙、氧化硅、水滑石、沸石、硅酸铝、硅酸镁等；作为润滑剂，可例示：硬脂酸酰胺等高级脂肪酸酰胺类；作为抗静电剂，可例示：甘油单硬脂酸酯等脂肪酸酯类。

[0037] 作为 α 晶型成核剂，可列举：滑石、羟基-双(4-第三丁基苯甲酸)铝、1,3:2,4-二亚苄基山梨糖醇、1,3:2,4-双(对甲基亚苄基)山梨糖醇、1,3:2,4-双(对乙基亚苄基)山梨糖醇、1,3:2,4-双(2',4'-二甲基亚苄基)山梨糖醇、1,3:2,4-双(3',4'-二甲基亚苄基)山梨糖醇、1,3-对氯亚苄基-2,4-对甲基亚苄基山梨糖醇、1,3:2,4-双(对氯亚苄基)山梨糖醇、双(4-第三丁基苯基)磷酸钠、2,2'-亚甲基-双(4,6-二-第三丁基苯基)磷酸钠、2,2'-亚甲基-双(4,6-二-第三丁基苯基)磷酸钙、二羟基-2,2'-亚甲基-双(4,6-二-第三丁基苯基)磷酸铝等公知的 α 晶型成核剂。这些可单独使用，亦可并用2种以上。

[0038] 作为使用上述聚烯烃树脂的微多孔膜的制造方法，代表性的方法可列举：将熔融树脂片化后，通过热处理形成积层层状结构(lamellar structure)，通过单轴延伸或双轴延伸通过结晶界面的剥离而形成微多孔部的干式法；或将树脂与溶剂加热熔融，在保持微

相分离(microphase separation)的状态下片化后,将溶剂萃取除去通过单轴延伸或双轴延伸而形成微多孔部的湿式法。本发明中,特别是可较佳地使用通过干式单轴延伸法而制造的。

[0039] 作为本发明的耐热层中所用的无机填料,若具有200℃以上的熔点、电绝缘性高、且电学性能稳定,则并无特别限定。作为具体例,可列举:氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、钛酸钡等氧化物系陶瓷,或氢氧化铝、氢氧化镁等氢氧化物系陶瓷,氮化硅、氮化钛、氮化硼等氮化物系陶瓷,或勃姆石、滑石、高岭土(kaolin)、沸石、磷灰石(apatite)、多水高岭土(halloysite)、叶蜡石(pyrophyllite)、蒙脱石(montmorillonite)、绢云母、云母、镁绿泥石(amesite)、膨润土(bentonite)、硅酸钙、硅酸镁等源自矿物资源的物质等。这些可单独使用,亦可混合2种以上而使用。其中,较佳为使用氧化铝、氧化硅、氧化钛、勃姆石。而且,亦可使用如下无机填料:利用硅烷偶合剂等表面改质剂将烷基或苯基等官能基导入所述无机填料的表面,而使表面疏水化。

[0040] 作为定性、定量确认本发明中所用的无机填料的含量的方法,可列举:通过荧光X射线分析、X射线光电分光分析等对复合多孔质膜表层的无机微粒子进行表面分析的方法;使用可溶解构成复合多孔质膜的热塑性树脂的溶剂而进行溶解,将所含有的无机填料通过过滤、离心分离等方法进行分离后,通过之前列举的表面分析及原子吸光法、高频电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)发光分光分析法等方法进行元素分析的方法等。当然,并不限定于所例示的这些方法,亦可通过其他方法进行确认。而且,通过并用这些方法,而可判别所含有的无机填料是1种、或者还是多种无机填料的混合物,因此较佳。

[0041] 无机填料的一次粒径为5nm~100nm,较佳为10nm~50nm。所谓一次粒径,是无机填料的最小单元的粒径,上述平均粒径是指包含一次粒子凝聚的集合体的群集(cluster)的二次粒径。通过将一次粒径设为该范围,而即便大幅超过微多孔膜的熔融温度,亦可将热收缩抑制在最小限度,且亦可大幅提高与微多孔膜的密接性。作为测定一次粒径的方法,例如可通过以下方式确认:根据通过气体吸附法的比表面积的测定、或通过扫描型电子显微镜(SEM)的图像进行测量。

[0042] 而且,无机填料包含含有多种一次粒子的集合体的群集,其平均粒径较佳为0.3μm以下。更佳为0.05μm~0.3μm,尤佳为0.05μm~0.1μm。另外,通过将平均粒径设为上述范围,而可获得抑制微多孔膜的堵塞,可维持通气性,并与微多孔膜的密接性优良的复合多孔质膜。作为测定平均粒径的方法,可列举:光散射法或图像解析法、沉淀法等,本发明中的平均粒径是使用雷射绕射散射方式粒度分布测定装置进行测定,粒子数的累积率为50%的粒径的值。

[0043] 关于无机填料的形状,例如有如球状、长圆状、鳞片状、板状、纤维状、细粒状(acinous)、不定形等的,若满足本发明的要件,则可无特别限制地使用。其中,就同时满足热收缩抑制与密接性提高而言,较佳为球状、板状、细粒状。

[0044] 本发明的耐热层中,为了提高与无机填料和/或微多孔膜的密接性,而添加、混合粘合剂。作为所使用的粘合剂的具体例,可使以下成分的1种或将2种以上加以混合而使用:聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯等聚烯烃树脂,聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物等含氟树

脂,苯乙烯-丁二烯共聚物及其氢化物、丙烯腈-丁二烯共聚物及其氢化物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物及其氢化物、甲基丙烯酸酯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸酯共聚物、乙烯丙烯橡胶等共聚合弹性体,乙基纤维素、羟乙基纤维素、羧基甲基纤维素等纤维素衍生物,聚乙烯醇、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺、聚N-乙基乙酰胺、聚乙烯基丁醛、聚乙烯基甲醛等树脂。另外,除了这些有机系聚合物外,亦可将聚有机硅氧烷与无机填料混合,涂敷于微多孔膜上后转化为SiO₂玻璃而固着于无机填料/微多孔膜间。

[0045] 耐热层中的无机填料/粘合剂的重量分率(weight fraction)亦取决于填料材质的比重,较佳为40/60~98/2,更佳为50/50~95/5,尤佳为60/40~90/10。通过将无机填料/粘合剂的重量分率设为该范围内,而可获得取得了与填料和/或微多孔膜的密接性、与复合多孔质膜的通气性的平衡的耐热性优良的复合多孔质膜。

[0046] 为了维持复合多孔质膜的耐热性,耐热层的层厚较佳为0.5 μ m以上,就通气性或密接性维持的观点而言,较佳为20 μ m以下。耐热层的层厚更佳为1 μ m~15 μ m,尤佳为2 μ m~10 μ m。另外,耐热层并不限定于积层于微多孔膜的单面,亦能以成为耐热层/微多孔膜/耐热层的双面、微多孔膜/耐热层/微多孔膜的中间层的方式积层。在双面积层耐热层时,层厚是所积层的厚度的合计,另外,耐热层的层厚能以相同厚度、亦能以不同的厚度积层。

[0047] 若考虑到通气性与耐热性的平衡,则本发明中所用的微多孔膜的膜厚较佳为5 μ m~50 μ m,更佳为10 μ m~30 μ m。另外,空孔率较佳为30%~70%,更佳为40%~60%。孔径以透过性的不均少、且难以产生堵塞等的尺寸计,较佳为最大孔径为35nm~50nm且平均孔径为10nm~30nm。而且在通气性中,考虑到离子透过性与强度的平衡,通过格利(Gurley)法得到的通气度较佳为30sec/100mL~600sec/100mL,更佳为50sec/100mL~400sec/100mL。

[0048] 包含此种构成的复合多孔质膜,具有即便超过聚烯烃树脂的熔融温度,亦充分抑制热收缩的特性,并且耐热层与微多孔膜间的密接性优良。

[0049] 复合多孔质膜的膜厚根据过滤器、分隔件等所使用的用途而确定,较佳为5 μ m~150 μ m。若膜厚为该范围内,则就通气性、耐热性、强度等的观点而言,作为复合多孔质膜而较佳。膜厚更佳为6 μ m~100 μ m,尤佳为10 μ m~50 μ m。

[0050] 关于复合多孔质膜的通气性,与微多孔膜本身同样,考虑到强度与离子透过性的平衡,通过Gurley法得到的通气度较佳为30sec/100mL~600sec/100mL,更佳为50sec/100mL~400sec/100mL。

[0051] 本发明的复合多孔质膜中微多孔膜与耐热层的密接性良好。关于密接性,通过均匀地调节涂敷液中的无机填料与粘合剂的分散状态,而可抑制微多孔膜的堵塞,一边维持通气性,一边提高密接性,并可防止无机填料的脱落。作为官能检查员(panelist)用手指擦耐热层的表面时的基准,当通过○:即便强力擦亦未见脱落、△:强力擦后脱落、×:擦后容易脱落这3个阶段评价密接性时,亦取决于所使用的用途,若为△、○,则可充分地使用。更佳为○:即便强力擦亦未见脱落。

[0052] 而且,关于本发明中的复合多孔质膜的密接性,不仅对于无机填料彼此的密接性良好,而且对于耐热层与微多孔膜的密接性亦良好。前者如上述记载般可通过耐热层的表层对于摩擦的脱落抑制而判定(以下,为摩擦密接性),后者可通过胶带等的方法贴附耐热层侧,通过剥离时的应力而判定(以下为胶带密接性)。作为一例,若对使用拉伸试验机的测定进行例示,则将复合多孔质膜切割成固定长度,并在耐热层上贴附双面黏着胶带。然后,

可将切割成与复合多孔质膜相同尺寸的纸贴附于黏着胶带的单侧面上,通过夹头分别夹持复合多孔质膜及纸的端部,并通过固定拉伸速度测定耐热层/微多孔膜的界面剥离强度(gf)。实施例中记载有其条件,在通过该条件评价胶带密接性时,若较佳为500gf以上、更佳为1000gf以上、尤佳为2000gf以上,则可充分地使用。

[0053] 本发明的复合多孔质膜具有即便超过聚烯烃树脂的熔融温度亦可充分抑制热收缩的强度,且耐热性优良。作为耐热性的评价,可使用基于150℃、180℃时的热收缩率的150℃耐热性、180℃耐热性进行评价。150℃耐热性若为19%以下的热收缩率,则具有可充分抑制热收缩的强度,较佳为0%~15%、更佳为0%~10%。180℃耐热性为10%以下的热收缩率即可,较佳为0%~8%、更佳为0%~5%。若可减小两温度的热收缩率的任一种,则可充分抑制热收缩,但较佳为作为高温的180℃的热收缩率小,而且更佳为两温度的热收缩率小。

[0054] 接着,对本发明的复合多孔质膜的制造方法进行说明。微多孔膜可使用通过之前列举的方法而制造的,在微多孔膜的单面或双面积层耐热层,或以成为2个微多孔膜的中间层的方式积层耐热层而获得复合多孔质膜。作为将耐热层与微多孔膜积层的方法,可列举:分别制造耐热层与微多孔膜而分别积层的方法;在微多孔膜的至少单面涂敷至少含有无机填料与粘合剂这2种的涂敷液而形成耐热层的方法等。在欲形成薄的耐热层时,就生产性的方面而言,较佳为后者的方法。

[0055] 作为在微多孔膜的至少单面涂敷至少含有无机填料与粘合剂这2种的涂敷液而形成耐热层的具体方法,可列举以下步骤。

[0056] (1)在分散有100重量份的无机填料的水或极性有机溶剂的浆料中,混合含有2重量份~150重量份的粘合剂的水或极性有机溶剂的溶液,经由分散处理而制备涂敷液。或者,一边搅拌含有2重量份~150重量份的粘合剂的水或极性有机溶剂的溶液,一边直接添加100重量份的无机填料并混合,然后经由分散处理而制备涂敷液。

[0057] (2)将该涂敷液涂敷于微多孔膜的至少单面而形成涂敷膜后,进行热风干燥或浸渍于不溶解粘合剂的不良溶剂中使其析出。

[0058] (1)涂敷液的制备

[0059] 将之前列举的各种粘合剂的至少1种溶解于溶剂中,而制作粘合剂溶液。溶剂可列举:水或丙酮、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等极性有机溶剂。另外,亦可添加对粘合剂而言为不良溶剂的溶剂。随着添加此种不良溶剂,而诱发微相分离结构,而可使形成有空孔部的耐热层形成。特别是如本发明般,在使用一次粒径极微小的无机填料时,耐热层的空孔部通过包含无机填料及粘合剂的基质(matrix)而形成,因此不仅关系到耐热性,而且亦关系到通气性或电解液等的保液性提高,因而较佳。作为不良溶剂,较佳为醇类,特佳为如二醇的多元醇。而且,于以极性有机溶剂为主体的溶液的情形时,亦可添加水作为不良溶剂。于该粘合剂溶液中,分散必要量的无机填料而制成涂敷液。关于添加的方法,并无特别限定,亦可另外将无机填料分散于与粘合剂溶液相同的溶剂中后,与粘合剂溶液混合,而制成涂敷液。

[0060] 为了提高无机填料的分散性,在不妨碍本发明的效果的范围内,可添加聚丙烯酰胺等分散剂,或氯化苄烷铵、氯化十六烷基吡啶(cetylpyridinium chloride)等抗菌剂,或防霉剂等。另外,亦可应用通过硅烷偶合剂等将无机填料进行表面处理的方法。

[0061] 在使无机填料分散时,可通过使用分散机等搅拌机进行搅拌而进行分散、制备,而且可通过使用均质器或珠磨机、喷射磨机等能以高应力破碎、分散的装置,而制作更均匀的涂敷液。特别是一次粒径极微小的无机填料原本具有高的表面能,因此,通过凝聚而容易形成块状粒子,且残存的微小的一次粒子容易招致微多孔膜的堵塞,因此欠佳。但是,通过使用上述可破碎、分散的装置而实施二次分散处理,而将块状粒子破碎,从而多个一次粒子以均匀的尺寸群集化。而且,通过粘合剂及群集均匀地分散于涂敷液中,而可获得具有维持群集间的空隙、且紧密地填充的耐热层的复合多孔质膜。即,本发明的复合多孔质膜通过使一次粒径极微小的无机填料以适度的、且均匀的尺寸分散,而与其他构成产生协同作用,而发挥根据原本的微小一次粒子添加的作用效果而预期的优良的效果:一边获得因微小一次粒子的细密填充所致热收缩率降低、耐热性提高的效果,亦一边既与微多孔膜具有高的密接性又维持通气性。

[0062] 而且,在二次分散处理的过程中构成粘合剂的分子链通过强的物理的应力而被切割,而促进与一次粒径极微小的无机填料的均匀的分散。本发明人等进行锐意研究,结果通过设定二次分散处理后的粘合剂的重量平均分子量(M_w)为300,000以上、1,000,000以下,且分子量分布(M_w/M_n)为2.0以下,而可获得无机填料和/或微多孔膜间的密接性优良的涂敷液。

[0063] (2)涂敷液的涂敷

[0064] 将(1)中所得的涂敷液涂敷于微多孔膜的至少一个单面。在微多孔膜的双面形成耐热层时,就步骤的缩短的观点而言,较佳为双面同时涂敷。作为涂敷方法,可列举:刮刀涂布法、凹版涂布法、微凹版涂布法、网版印刷法、迈耶棒(Meyer bar)法、模涂法、逆辊涂布法、喷墨法、喷雾法、辊涂法等。其中,就均匀性的观点而言,较佳为凹版涂布法、微凹版涂布法,另外,涂敷液不与外部气体接触、无机填料所致的磨耗少的模涂法亦较佳。

[0065] 微多孔膜在涂敷的预先步骤或将要涂敷前,为了促进涂敷液的均匀的渗透,进一步提高耐热层与微多孔膜间的密接性,而对微多孔膜表面实施表面处理,亦可达成本发明的目的,因此较佳。表面处理的方法若不显著地损害微多孔膜表面的多孔质结构,则并无特别限制,作为具体例,除了电晕放电处理外,可列举:等离子体处理、机械性疏面化法、溶剂处理法、酸处理法、通过紫外线照射的氧化法等。

[0066] 实施例

[0067] 以下,通过实施例及比较例对本发明进行详细地说明,但本发明并不限于这些实施例。另外,实施例、比较例中的用语与物性的测定方法如以下所述。

[0068] 1.膜厚:将复合多孔质膜剪切成直径为72mm的圆形,使用针盘量规(dial gauge)(测定子直径为5mm、测定负荷为1.5N),依据JIS K 7130(1992)A-2法,对任意15个部位测定厚度。将这些15个部位的值的平均值设为膜厚。

[0069] 2.平均粒径:平均粒径的测定是使用作为雷射绕射散射方式粒度分布测定装置的堀场(HORIBA)公司制造的LA-950进行测定,算出粒子数的累积率为50%的粒径(中值粒径:d50)。

[0070] 3.一次粒径:一次粒径的测定是根据通过扫描型电子显微镜(SEM)对耐热层的表面或剖面摄影而得的图像,通过图像解析装置测定100个粒子,并算出平均的粒径。

[0071] 4.摩擦密接性:摩擦密接性的确认是官能检查员用手指擦耐热层的表面后,根据

以下基准进行判定。

[0072] ○:即便强力擦亦未见无机填料的脱落

[0073] △:强力擦后见到无机填料的脱落

[0074] ×:擦后容易见到无机填料的脱落

[0075] 5. 胶带密接性:胶带密接性的确认是通过利用拉伸试验机测定胶带剥离时的应力而判定。将复合多孔质膜切割成2cm(transverse direction,TD)×7cm(MD),将切割成相同长度2cm的双面黏着胶带(住友3M公司制造的PPS-10:宽度1cm)贴附于耐热层上。然后,将切割成宽度2cm×长度7cm的牛皮纸(kraft paper)贴附于黏着胶带的单侧面,通过夹头分别夹持复合多孔质膜及纸的端部,以拉伸速度为500mm/min测定耐热层/微多孔膜的界面剥离强度(gf)(参照图3的图)。

[0076] 6. 耐热性:耐热性的确认是将所得的复合多孔质膜切割成7cm×7cm的正方形后,以2.5cm间隔朝纵方向(MD)、横方向(TD)各作3组图(参照图3的图)。将这些试样在未施加负荷的状态下在150℃的恒温槽中放置2小时,根据加热前后的图间隔测定热收缩率,将MD、TD任一个的最大值设为150℃耐热性。另外,使用热机械分析仪((Thermal Mechanical Analysis,TMA):日本精工电子纳米科技(SII NanoTechnology)公司制造的TMA/SS7100E),在对切割成MD 15mm×TD 3mm的试样施加固定的负荷100mN的状态下设置于槽内,以5℃/min自常温升温至200℃为止,测定180℃时的热收缩率(180℃耐热性)。

[0077] 7. 通气度:复合多孔质膜的通气度是根据JIS P8117,使用东洋精机制作所股份有限公司制造的Gurley式透气度测定仪(densometer)(透气度试验机)进行测定。

[0078] 8. 分子量:粘合剂的分子量的测定是使用凝胶渗透层析(Gel Permeation Chromatography,GPC)装置进行。根据通过GPC测定而求出的数量平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw),算出分子量分布(Mw/Mn)。GPC装置中,泵是使用日本分光(股)制造的PU-2080Plus,检测器是使用日本分光(股)制造的830-RI,管柱是使用在35℃的烘箱中保温的Shodex KF-805L+KF-806M的8.0mm(ID)×300mm(L)管柱各1根、合计2根。溶离液是使用二甲基甲酰胺(Dimethylformamide,DMF),在1mL/min的流量条件下测定。

[0079] [实施例1]

[0080] (涂敷液的制备)

[0081] 在N-甲基吡咯烷酮(N-Methyl Pyrrolidone,NMP)中,溶解作为粘合剂的共聚合聚偏二氟乙烯(阿科玛(Arkema)(股)制造的Kynar Flex(注册商标)2801;通过GPC测定的Mw:579,000、Mw/Mn:2.28),而制作重量浓度为4%的NMP溶液。于其中以重量浓度为8%的方式添加、混合勃姆石(大明化学(股)制造的勃姆石C01:一次粒径为30nm),而制作填料/粘合剂重量比为2:1的NMP浆料,接着,使用分散机以旋转速度为300rpm实施1小时搅拌。所得的浆料的平均粒径为 $d_{50}=11\mu\text{m}$ 。接着,使用喷射磨机以200Mpa的处理压对浆料进行5次处理,而制备无机填料浓度为8重量%、粘合剂浓度为4重量%的涂敷液1000g。所得的涂敷液中的勃姆石的平均粒径为 $d_{50}=0.08\mu\text{m}$ 。另外,使用GPC测定通过相同条件进行处理的粘合剂的分子量,结果是Mw为约320,000,Mw/Mn为1.46。

[0082] (对微多孔膜的涂敷)

[0083] 作为聚烯烃微多孔膜,使用JNC制造的PP分隔件即JNC-Ce11(注册商标、厚度为20μm、最大孔径≤30nm、空孔率为48%、通气度为250sec/100mL)。对其照射N₂等离子体作为预

处理后,使用微凹版涂敷上述涂敷液,通过干燥机进行干燥而获得复合多孔质膜。所得的复合多孔质膜的膜厚为 $24\mu\text{m}$ 、通气度为 $260\text{sec}/100\text{mL}$ 。摩擦密接性为○:即便强力擦亦未见脱落,胶带密接性为 3500gf , 150°C 耐热性为 8% , 180°C 耐热性为 3% 。将这些汇总表示于表1。

[0084] [实施例2]

[0085] 使用 SiO_2 (日本艾罗技(Aerosil)(股)制造的AEROSIL(注册商标)MOX80:一次粒径为 50nm)作为无机填料,接着,使用喷射磨机以 200Mpa 的处理压对浆料进行3次处理,除此以外,以与实施例1相同的方法制作涂敷液,并涂敷于微多孔膜而制成复合多孔质膜。在本条件下,无法通过雷射绕射散射方式粒度分布测定装置测定平均粒径,因此仅进行通过SEM观察的一次粒径的测定。将所得的复合多孔质膜的物性值表示于表1。

[0086] [实施例3]

[0087] 使用 Al_2O_3 (日本艾罗技(股)制造的AEROXIDE(注册商标)AluC:一次粒径为 15nm)作为无机填料,接着,使用喷射磨机以 200Mpa 的处理压对浆料进行1次处理,除此以外,以与实施例1相同的方法制作涂敷液,使涂敷液中的 Al_2O_3 粒子的平均粒径为 $0.07\mu\text{m}$,并涂敷于微多孔膜而制成复合多孔质膜。将所得的复合多孔质膜的物性值表示于表1。

[0088] [实施例4]

[0089] 在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,溶解作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(阿科玛(股)制造的Kynar HSV500;通过GPC测定的 $M_w:885,000$ 、 $M_w/M_n:2.47$),而制作重量浓度为 3% 的NMP溶液。于其中以重量浓度为 9% 的方式添加、混合 Al_2O_3 (日本艾罗技(股)制造的AEROXIDE(注册商标)AluC:一次粒径为 15nm),而制作填料/粘合剂重量比为 $3:1$ 的NMP浆料,接着使用分散机以旋转速度为 300rpm 实施1小时搅拌。所得的浆料的平均粒径为 $d_{50}=11\mu\text{m}$ 。接着,使用喷射磨机以 200Mpa 的处理压对浆料进行1次处理,而制备无机填料浓度为 9 重量%、粘合剂浓度为 3 重量%的涂敷液 1000g 。所得的涂敷液中的 Al_2O_3 的平均粒径为 $d_{50}=0.11\mu\text{m}$ 。于其中,使用JNC-Ce11(注册商标、膜厚为 $15\mu\text{m}$ 、最大孔径 $\leq 30\text{nm}$ 、空孔率为 52% 、通气度为 $170\text{sec}/100\text{mL}$)作为聚烯烃微多孔膜,以与实施例1相同的方法制作复合多孔质膜。将所得的复合多孔质膜的物性值表示于表1。

[0090] [实施例5]

[0091] 于N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,溶解作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(阿科玛(股)制造的Kynar HSV900;通过GPC测定的 $M_w:1,091,000$ 、 $M_w/M_n:2.02$),而制作重量浓度为 2.4% 的NMP溶液。于其中以重量浓度为 9.6% 的方式添加、混合勃姆石(大明化学(股)制造的勃姆石C06:一次粒径为 100nm),而制作填料/粘合剂重量比为 $4:1$ 的NMP浆料,接着,使用分散机以旋转速度为 300rpm 实施1小时搅拌。所得的浆料的平均粒径为 $d_{50}=15.5\mu\text{m}$ 。接着,使用喷射磨机以 200Mpa 的处理压对浆料进行3次处理,而制备无机填料浓度为 9.6 重量%、粘合剂浓度为 2.4 重量%的涂敷液 1000g 。所得的涂敷液中的勃姆石的平均粒径为 $d_{50}=0.30\mu\text{m}$ 。于其中,使用JNC-Ce11(注册商标、膜厚为 $15\mu\text{m}$ 、最大孔径 $\leq 30\text{nm}$ 、空孔率为 47% 、通气度为 $220\text{sec}/100\text{mL}$)作为聚烯烃微多孔膜,以与实施例1相同的方法制作复合多孔质膜。将所得的复合多孔质膜的物性值表示于表2。

[0092] [实施例6]

[0093] 于N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,溶解作为粘合剂的共聚合聚偏二氟乙烯(阿科玛(股)制造的Kynar 2801),而制作重量浓度为 4% 的NMP溶液。于其中以重量浓度为 4% 的方式混

合、添加AEROXIDE AluC(一次粒径:15nm),并以重量浓度为4%的方式混合、添加SG-AL0100UP(一次粒径:110nm)作为不同粒径的Al₂O₃,而制作填料/粘合剂重量比为2:1的NMP浆料。接着,使用分散机以旋转速度为300rpm实施1小时搅拌后,使用喷射磨机以170Mpa的处理压进行1次处理,而制备无机填料浓度为8重量%、粘合剂浓度为4重量%的涂敷液1000g。于其中,使用JNC-Ce11(注册商标、膜厚为21μm、最大孔径≤30nm、空孔率为53%、通气度为150sec/100mL)作为聚烯烃微多孔膜,以与实施例1相同的方法制作复合多孔质膜。将所得的复合多孔质膜的物性值表示于表2。

[0094] [实施例7]

[0095] 使用JNC制造的作为PP分隔件的JNC-Ce11(注册商标、膜厚为15μm、最大孔径≤30nm、空孔率为49%、通气度为180sec/100mL),作为聚烯烃微多孔膜,除此以外,以与实施例1相同的方法制作复合多孔质膜。将所得的复合多孔质膜的物性值表示于表2。

[0096] [实施例8]

[0097] 使用勃姆石(萨索尔(SASOL)公司制造的DISPAL(注册商标)10C:一次粒径为50nm)作为无机填料,并通过喷射磨机以200Mpa的处理压进行1次处理而制备,使涂敷液中的勃姆石的平均粒径为0.3μm,除此以外,以与实施例1相同的方法制作复合多孔质膜。将所得的复合多孔质膜的物性值表示于表2。密接性与实施例1相比稍低,通过强力的指擦见到脱落。虽然180℃耐热性充分,但150℃耐热性稍低。

[0098] [实施例9]

[0099] 通过与实施例1相同的步骤制作NMP浆料后,仅通过分散机进行搅拌(8000rpm、1小时)而制作涂敷液,使涂敷液中的勃姆石的平均粒径为10μm,除此以外,以与实施例1相同的方法制作复合多孔质膜。将所得的复合多孔质膜的物性值表示于表2。所得的复合多孔质膜的密接性与实施例1相比稍低,通过强力的指擦见到脱落。虽然180℃耐热性充分,但150℃耐热性稍低。

[0100] [比较例1]

[0101] 将实施例1中所用的微多孔膜在没有耐热层涂层的状态下评价耐热性。150℃、2小时的收缩率(150℃耐热性)为33%,在置于180℃环境下的条件(180℃耐热性)下为25%。将所得的复合多孔质膜的物性值表示于表3。

[0102] [比较例2]

[0103] 将一次粒径为250nm的Al₂O₃粒子(萨索尔公司制造的CERALOX(注册商标)APA-0.5)仅进行分散机的搅拌(8000rpm、1小时),除此以外,以与实施例1相同的方法制作,使涂敷液中的Al₂O₃粒子的平均粒径为0.3μm,并涂敷于微多孔膜而制成复合多孔质膜。将所得的复合多孔质膜的物性值表示于表3。150℃、2小时的收缩率(150℃耐热性)为21%而超过20%,在置于180℃环境下的条件(180℃耐热性)下为10%。

[0104] [比较例3]

[0105] 使用喷射磨机以200Mpa的处理压进行1次处理,除此以外,以与比较例2相同的方法制作,使涂敷液中的Al₂O₃粒子的平均粒径为0.26μm,并涂敷于微多孔膜而制成复合多孔质膜。将所得的复合多孔质膜的物性值表示于表3。150℃、2小时的收缩率(150℃耐热性)为20%,在置于180℃环境下的条件(180℃耐热性)下为10%。

[0106] [比较例4]

[0107] 使用喷射磨机以200Mpa的处理压对一次粒径为650nm的Al₂O₃粒子进行1次处理,除此以外,以与实施例1相同的制作方法,并涂敷于微多孔膜而制成复合多孔质膜。将所得的复合多孔质膜的物性值表示于表3。所得的微多孔膜的密接性低,用手指擦后容易脱落,因此未测定150℃耐热性、180℃耐热性。

[0108] [表1]

[0109]

项目		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	
涂敷液	溶剂	NMP	NMP	NMP	NMP	
	无机填料	勃姆石	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
	平均粒径	μm	0.08	-	0.07	0.11
	一次粒径	nm	30	50	15	15
	粘合剂	co-PVDF	co-PVDF	co-PVDF	PVDF	
	二次分散条件	200 Mpa 5 次	200 Mpa 3 次	200 Mpa 1 次	200 Mpa 1 次	
微多孔膜	膜厚	μm	20	20	20	15
	空孔率	%	48	48	48	52
	最大孔径	nm	≦30	≦30	≦30	≦30
	通气度	sec/100 mL	250	250	250	170
复合多孔质膜	膜厚	μm	24	25	24	19
	通气度	sec/100 mL	260	250	260	170
	摩擦密接性		○	○	○	○
	胶带密接性	gf	3500	1500	1800	3100
	150℃耐热性	%	8	9	9	9
	180℃耐热性	%	3	2	4	4

[0110] [表2]

[0111]

项目		实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	
涂敷液	溶剂	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	
	无机填料	勃姆石	Al ₂ O ₃	勃姆石	勃姆石	勃姆石	
	平均粒径	μm	0.3	-	0.08	0.3	10
	一次粒径	nm	100	15 + 110	30	50	30
	粘合剂	PVDF	co-PVDF	co-PVDF	co-PVDF	co-PVDF	
	二次分散条件	200 Mpa 3 次	170 Mpa 1 次	200 Mpa 5 次	200 Mpa 1 次	仅分散机	
微多孔膜	膜厚	μm	15	21	15	20	20
	空孔率	%	47	53	49	48	48
	最大孔径	nm	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30
	通气度	sec/100 mL	220	150	180	250	250
复合多孔质膜	膜厚	μm	19	24	19	25	25
	通气度	sec/100 mL	220	150	240	300	250
	摩擦密接性		△	○	○	△	△
	胶带密接性 gf		1600	1600	4000	1000	1200
	150℃ 耐热性	%	10	9	6	17	18
	180℃ 耐热性	%	4	4	2	8	8

[0112] [表3]

[0113]

项目		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	
涂敷液	溶剂	-	NMP	NMP	NMP	
	无机填料	-	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
	平均粒径	μm	-	0.3	0.26	未测定
	一次粒径	nm	-	250	250	650
	粘合剂	-	co-PVDF	co-PVDF	co-PVDF	
	二次分散条件	-	仅分散机	200 Mpa 1 次	200 Mpa 1 次	
微多孔膜	膜厚	μm	20	20	20	20
	空孔率	%	48	48	48	48
	最大孔径	nm	≦30	≦30	≦30	≦30
	通气度	sec/100 mL	250	250	250	250
复合多孔 质膜	膜厚	μm	20	22	22	22
	通气度	sec/100 mL	250	250	250	260
	摩擦密接性		-	△	△	×
	胶带密接性	gf	-	200	250	100
	150℃耐 热性	%	33	21	20	未测定
	180℃耐 热性	%	25	10	10	未测定

[0114] 根据这些结果,本发明的复合多孔质膜即便是上升至熔融温度以上的条件也会充分抑制热收缩,且提高微多孔膜与耐热层的密接性,亦可抑制无机填料的脱落。另外,由于可抑制无机填料的脱落,因此亦可有助于生产性的提高。由于耐热性佳,因此特别是作为分隔件时,可维持防止电极间的短路的功能。

[0115] 产业上的可利用性

[0116] 本发明的复合多孔质膜可用作在高温条件下所使用的过滤器及分隔件等中所用的多孔质膜。

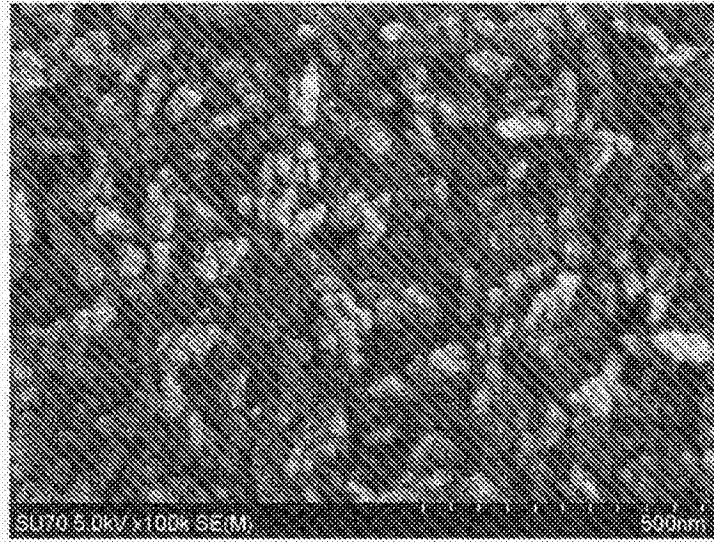


图1

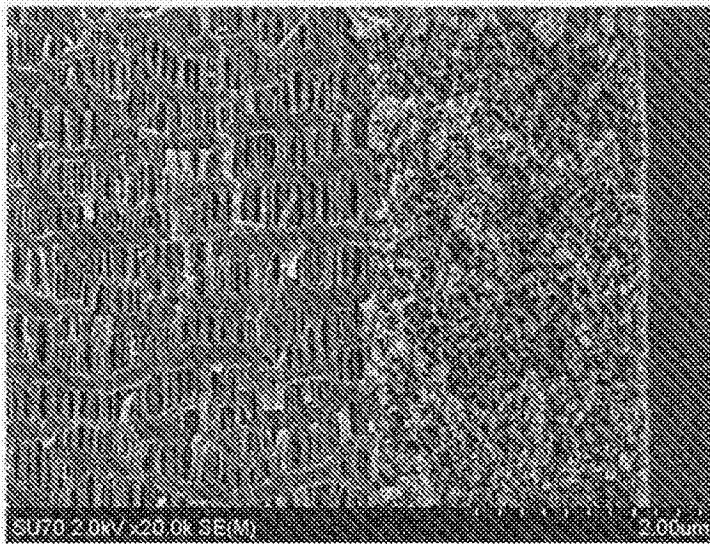


图2

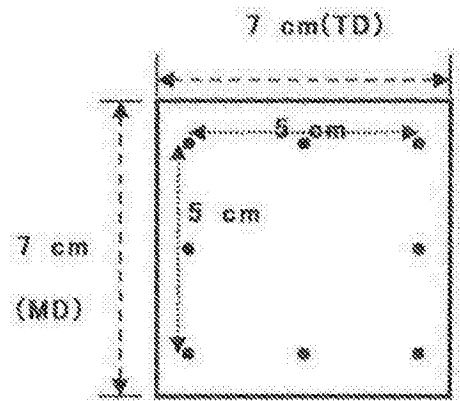


图3

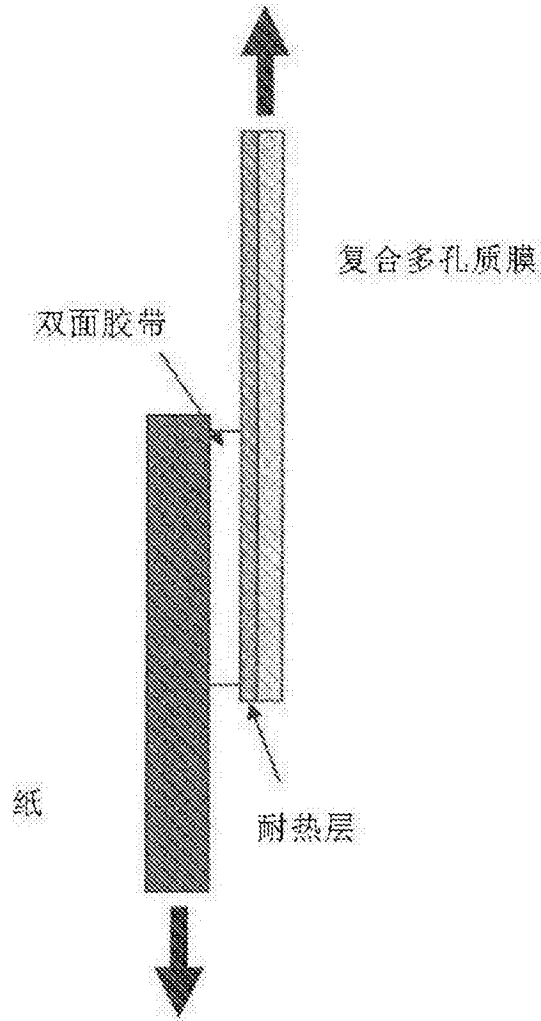


图4