



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110249449 B

(45) 授权公告日 2022.03.08

(21) 申请号 201880010166.8

(72) 发明人 辻本润 水野直树

(22) 申请日 2018.03.13

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110249449 A

代理人 褚瑶杨 庞东成

(43) 申请公布日 2019.09.17

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据
2017-052908 2017.03.17 JP

H01M 50/417 (2021.01)

H01M 50/451 (2021.01)

H01M 50/457 (2021.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.08.05

H01M 50/491 (2021.01)

H01M 50/46 (2021.01)

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/009674 2018.03.13

B32B 5/18 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/168835 JA 2018.09.20

审查员 罗富怀

(73) 专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都

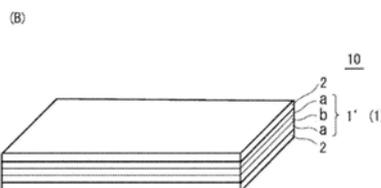
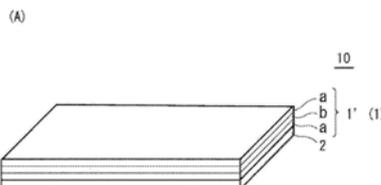
权利要求书1页 说明书25页 附图4页

(54) 发明名称

电池用隔膜、电极体和非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种粘接性和耐短路性优异的电池用隔膜。本发明为一种电池用隔膜等,其为具备聚烯烃微多孔膜和上述聚烯烃微多孔膜的至少一个表面上的多孔层的电池用隔膜,聚烯烃微多孔膜由按照第1微多孔层/第2微多孔层/第1微多孔层的顺序层积而成的三层结构的聚烯烃多层微多孔膜构成,第1微多孔层由含有聚乙烯和聚丙烯的第1聚烯烃树脂构成,并且上述聚丙烯的含量相对于第1聚烯烃树脂的总质量为10质量%以上、50质量%以下,第2微多孔层仅由聚乙烯树脂构成,多孔层含有偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(A)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(B)和无机颗粒。



1. 一种电池用隔膜, 其为具备聚烯烃微多孔膜和所述聚烯烃微多孔膜的至少一个表面上的多孔层的电池用隔膜,

所述聚烯烃微多孔膜由按照第1微多孔层/第2微多孔层/第1微多孔层的顺序层积而成的三层结构的聚烯烃多层微多孔膜构成,

所述第1微多孔层由含有聚乙烯和聚丙烯的第1聚烯烃树脂构成, 并且所述聚丙烯的含量相对于第1聚烯烃树脂的总质量为10质量%以上、50质量%以下, 所述第2微多孔层仅由聚乙烯树脂构成,

所述多孔层含有偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物A、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物B和无机颗粒,

所述无机颗粒为选自二氧化钛、氧化铝和勃姆石中的一种以上,

所述偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物A具有0.3mol%以上、5.0mol%以下的六氟丙烯单元, 重均分子量为90万以上、200万以下, 并且含有0.1mol%以上5.0mol%以下的亲水基,

所述偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物B具有大于5.0mol%且为8.0mol%以下的六氟丙烯单元, 重均分子量为10万以上75万以下,

相对于所述偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物A和所述偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物B的合计100质量%, 含有86质量%以上、98质量%以下的所述偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物A, 相对于所述多孔层中的固体成分100体积%, 含有40体积%以上、80体积%以下的所述无机颗粒。

2. 如权利要求1所述的电池用隔膜, 其中, 所述偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物B的熔点为60°C以上145°C以下。

3. 如权利要求1或2所述的电池用隔膜, 其中, 所述聚烯烃多层微多孔膜的厚度为3 μm 以上、16 μm 以下。

4. 一种电极体, 其具备正极、负极和上述权利要求1~3中任一项所述的电池用隔膜。

5. 一种非水电解质二次电池, 其具备权利要求4所述的电极体和非水电解质。

电池用隔膜、电极体和非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电池用隔膜、电极体和非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 非水电解质二次电池、尤其是其中的锂离子二次电池被用于移动电话、便携信息终端等小型电子设备并得到广泛普及。作为非水电解质二次电池的方式，例如可以举出圆筒形电池、方形电池、叠层形电池等。通常，这些电池具有下述构成：在外包装体中收纳有电极体和非水电解液，电极体是将正极和负极夹着隔膜进行配置而成的。作为电极体的结构，例如可以举出将正极和负极夹着隔膜层积而成的层积电极体、将正极和负极夹着隔膜卷绕成旋涡状而成的卷绕电极体等。

[0003] 以往，作为电池用隔膜，主要使用由聚烯烃树脂构成的微多孔膜。由聚烯烃树脂构成的微多孔膜具有所谓的关闭功能，因此在电池的异常发热时通过将隔膜的细孔闭塞，能够抑制电流的流动，防止起火等。

[0004] 近年来，对于电池用隔膜，进行了通过在由聚烯烃树脂构成的层的一个面或两个面上设置聚烯烃树脂以外的其他层来提高电池特性的尝试。例如，提出了在由聚烯烃树脂构成的层的一个面或两个面上设置含有氟树脂的多孔层的电池用隔膜。另外已知，通过在多孔层中添加无机颗粒，即使在因事故等而使锐利的金属贯穿于电池、发生紧急短路而发热的情况下，也能够防止隔膜的熔融收缩，能够抑制电极间的短路部的扩大。

[0005] 例如，在专利文献1中记载了一种电极体，其具备正极、负极、由聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯构成的三层隔膜、以及配置在这些电极与隔膜之间的由聚偏二氟乙烯和氧化铝粉末构成的粘接性树脂层。

[0006] 另外，在专利文献2的实施例1中记载了一种隔膜，其是将VdF-HFP共聚物(HFP单元0.6摩尔%)和VdF-HFP共聚物(重均分子量47万、HFP单元4.8摩尔%)溶解在二甲基乙酰胺和三丙二醇溶液中，将其涂布在聚乙烯微多孔膜上形成多孔层而成的。

[0007] 另外，在专利文献3的实施例1中记载了一种隔膜，其是将PVdF(重均分子量50万)和VdF-HFP共聚物(重均分子量40万、HFP单元5摩尔%)溶解在二甲基乙酰胺和三丙二醇溶液中，将其涂布在聚乙烯微多孔膜上形成多孔层而成的。

[0008] 另外，在专利文献4的实施例1中记载了一种隔膜，其是将PVdF(重均分子量70万)和VdF-HFP共聚物(重均分子量47万、HFP单元4.8摩尔%)溶解在二甲基乙酰胺和三丙二醇溶液中，将其涂布在聚乙烯微多孔膜上形成多孔层而成的。

[0009] 另外，在专利文献5的实施例1中记载了一种隔膜，其是将PVdF(重均分子量35万)和VdF-HFP共聚物(重均分子量27万、HFP共聚4.8摩尔%)溶解在二甲基乙酰胺和三丙二醇溶液中，将其涂布在聚乙烯微多孔膜上形成多孔层而成的。

[0010] 另外，在专利文献6的实施例23中记载了一种隔膜，其是将VdF-HFP共聚物(重均分子量193万、HFP单元1.1摩尔%)和VdF-HFP共聚物(重均分子量47万、HFP单元4.8摩尔%)溶解在二甲基乙酰胺和三丙二醇溶液中，进一步添加氢氧化铝制作涂布液，将其涂布在聚乙

烯微多孔膜上形成多孔层而成的。

- [0011] 现有技术文献
- [0012] 专利文献
- [0013] 专利文献1:国际公开1999/036981号
- [0014] 专利文献2:日本专利第5282179号
- [0015] 专利文献3:日本专利第5282180号
- [0016] 专利文献4:日本专利第5282181号
- [0017] 专利文献5:日本专利第5342088号
- [0018] 专利文献6:国际公开第2016/152863号

发明内容

- [0019] 发明所要解决的课题
- [0020] 近年来,非水电解质二次电池面向大屏幕、除草机、电动二轮车、电动汽车、混合动力汽车、小型船舶等大型用途的应用受到期待,与此相伴,预想到大型电池的普及,进一步还预想到高容量化。上述专利文献1~5都是使含有电解液的隔膜与电极的粘接性提高的发明,但在二次电池大型化的情况下,要求进一步提高粘接性。
- [0021] 本发明人发现,在如以下所说明那样评价电极与隔膜的粘接性的情况下,通过大致区分为干燥时的电极与隔膜的粘接性、以及湿润时的电极与隔膜的粘接性这两种粘接性来进行评价,能够更准确地评价粘接性,着眼于此,进一步通过分别以干燥时剥离力和湿润时弯曲强度为指标,能够对这些粘接性进行评价。
- [0022] 即,例如,卷绕电极体通过将正极电极和负极电极夹着隔膜在施加张力下卷绕在各部件上来制造。此时,涂布在金属集电体上的正极电极、负极电极对于张力几乎不发生伸缩,但隔膜被卷绕时在机械方向上发生一定程度地伸长。若将该卷绕体放置一段时间,则隔膜部分缓慢地收缩,要恢复至原来的长度。其结果,在电极与隔膜的边界面产生平行方向的力,卷绕电极体(特别是卷绕成扁平的电极体)容易产生挠曲、变形。此外,由于与电池的大型化相伴的隔膜的宽幅化和超长化,这些问题变得更明显,有可能导致生产时的成品率劣化。为了抑制卷绕电极体产生挠曲、变形,要求隔膜与电极具有高于以往的粘接性。另外,在输送电极体时,若不处于各部件充分粘接的状态,则电极与隔膜剥离,无法以良好的成品率进行输送。随着电池的大型化,输送时的粘接性的问题变得明显,有可能导致成品率劣化。因此,要求隔膜具有不易从电极剥离的较高的干燥时剥离力。
- [0023] 另外,为了维持高的干燥时剥离力,聚烯烃微多孔膜与多孔层间的粘接性也极为重要。例如,在发生多孔层、电极间的破坏之前发生聚烯烃微多孔膜与多孔层间的破坏时,无法预期上述挠曲、变形的抑制和输送性提高。因此,要求隔膜在聚烯烃微多孔膜与多孔层间具有高粘接性。在本发明中,对于该粘接性,将通过后述测定方法得到的胶带剥离力作为指标。该值大时,可维持干燥时剥离力。此外,可抑制隔膜的处理时或涂布后输送时的多孔层脱落,可期待提高成品率。
- [0024] 此外,对于叠层型电池而言,与利用外包装体来施加压力的方形、圆筒形电池相比,其难以施加压力,容易因充放电所伴随的电极的溶胀、收缩而在隔膜与电极的界面产生局部的游离。其结果,导致电池的膨胀、电池内部的电阻增大、循环性能的降低。因此,要求

隔膜在注入电解液后的电池内与电极具有粘接性。在本说明书中,对于该粘接性,将通过后述测定方法得到的湿润时弯曲强度作为指标来进行评价。后述的湿润时弯曲强度的测定方法能够显示出在因电解液而处于湿润状态的电极体中被层积的电极与隔膜产生横向错位的难易度,能够按照实际的电池来评价含有电解液的状态下的隔膜与电极的粘接性。该强度大时,认为可期待反复充放电后的电池的膨胀抑制等电池特性提高。干燥时剥离力表示在隔膜实质上不含电解液的状态下对隔膜与电极的边界面的粘接性。需要说明的是,实质上不含电解液是指隔膜中的电解液为500ppm以下。

[0025] 但是,本发明人发现,在现有技术中,电极体的制造和输送时所要求的、干燥时的电极和隔膜间的粘接性与注入电解液后所要求的、湿润时的电极和隔膜间的粘接性存在此消彼长的关系,满足两种物性是极其困难的;并且,在上述专利文献1~5所公开的技术中,有时粘接性不足。

[0026] 此外,对于电池,要求即使施加急剧的撞击,电极活性物质的凸起部分也不易贯穿隔膜而使电极短路的特性(以下记作耐短路性)。但是,今后可预测到电池用隔膜的膜厚的薄膜化,隔膜的厚度变得越薄,越难以确保耐短路性。为了确保耐短路性,已知使多孔层中含有一定量以上的无机颗粒是有效的,但在含有能够确保耐短路性的程度的无机颗粒的情况下,电极与隔膜的粘接性倾向于降低。

[0027] 本发明是鉴于上述情况而进行的,其目的在于提供干燥时的电极与隔膜的粘接性以及湿润时的电极与隔膜的粘接性均优异、并且聚烯烃微多孔膜与多孔层间的粘接性也优异、而且耐短路性优异的电池用隔膜、以及使用了该电池用隔膜的电极体和二次电池。

[0028] 用于解决课题的手段

[0029] 本发明人为了解决上述课题反复进行了深入研究,结果发现,通过至少具备特定的包含由第1聚烯烃树脂构成的第1微多孔层和由第2聚烯烃树脂构成的第2微多孔层的聚烯烃多层微多孔膜、以及以特定量的混配比含有结构不同的2种氟系树脂且含有特定量的无机颗粒的多孔层的隔膜能够解决上述课题,以至完成了本发明。

[0030] 即,本发明涉及一种电池用隔膜,其为具备聚烯烃微多孔膜和上述聚烯烃微多孔膜的至少一个表面上的多孔层的电池用隔膜,

[0031] 上述聚烯烃微多孔膜由按照第1微多孔层/第2微多孔层/第1微多孔层的顺序层积而成的三层结构的聚烯烃多层微多孔膜构成,

[0032] 上述第1微多孔层由含有聚乙烯和聚丙烯的第1聚烯烃树脂构成,并且上述聚丙烯的含量相对于第1聚烯烃树脂的总质量为10质量%以上、50质量%以下,上述第2微多孔层仅由聚乙烯树脂构成,

[0033] 上述多孔层含有偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(A)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(B)和无机颗粒,

[0034] 上述偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(A)具有0.3mol%以上、5.0mol%以下的六氟丙烯单元,重均分子量为90万以上、200万以下,并且含有亲水基,

[0035] 上述偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(B)具有大于5.0mol%且为8.0mol%以下的六氟丙烯单元,重均分子量为10万以上75万以下,

[0036] 相对于上述偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(A)和上述偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(B)的合计100质量%,含有86质量%以上、98质量%以下的上述偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚

物(A),相对于上述多孔层中的固体成分100体积%,含有40体积%以上、80体积%以下的上述无机颗粒。

[0037] 另外,偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(A)优选含有0.1mol%以上、5.0mol%以下的亲水基。另外,偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(B)的熔点优选为60°C以上145°C以下。另外,无机颗粒优选为选自二氧化钛、氧化铝、勃姆石中的一种以上。

[0038] 另外,本发明涉及一种电极体,其具备正极、负极和本发明的电池用隔膜。

[0039] 另外,本发明涉及一种非水电解质二次电池,其具备本发明的电极体和非水电解质。

[0040] 发明的效果

[0041] 根据本发明,提供干燥时的电极与隔膜的粘接性、以及湿润时的电极与隔膜的粘接性均优异、并且聚烯烃多层微多孔膜与多孔层间的粘接性和耐短路性优异的隔膜、以及使用了该电池用隔膜的电极体和二次电池。

附图说明

[0042] 图1是示出本实施方式的电池用隔膜的一例的示意图。

[0043] 图2是示出本实施方式的电池用隔膜的一例的示意图。

[0044] 图3是示出湿润时弯曲强度的评价方法的示意图。

[0045] 图4是示出耐短路性试验的评价方法的示意图。

具体实施方式

[0046] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行说明。以下,使用XYZ坐标系对图中的方向进行说明。在该XYZ坐标系中,将与微多孔膜或隔膜的表面(面内方向)平行的面设为XY平面。另外,将与XY平面垂直的方向(厚度方向)设为Z方向。对于X方向、Y方向和Z方向,分别将图中的箭头的方向作为+方向、将与箭头方向相反的方向作为-方向来进行说明。另外,在附图中,为了易于理解各构成,对一部分进行了强调或者对一部分进行了简化来表示,有时实际的结构或形状、比例尺等是不同的。

[0047] [电池用隔膜的构成]

[0048] 图1和图2是示出本实施方式的隔膜的一例的图。如图1所示出,电池用隔膜10(以下有时简记为“隔膜10”)具备聚烯烃微多孔膜1和层积在聚烯烃微多孔膜1的至少一个表面上的多孔层2。如图2所示,聚烯烃微多孔膜1可以由具有按照第1微多孔层a/第2微多孔层b/第1微多孔层a的顺序层积而成的三层结构的聚烯烃多层微多孔膜1'构成。以下,对构成电池用隔膜的各层进行说明。

[0049] 1. 聚烯烃多层微多孔膜

[0050] (1) 第1微多孔层

[0051] 第1微多孔层a由含有聚乙烯和聚丙烯的第1聚烯烃树脂构成。第1聚烯烃树脂优选以聚丙烯和聚乙烯作为主要成分。在本说明书中,以聚丙烯和聚乙烯作为主要成分是指相对于第1聚烯烃树脂总质量含有95%以上的聚丙烯和聚乙烯,优选含有99质量%以上。作为聚乙烯的种类,从强度的方面出发,优选以高密度聚乙烯作为主要成分。另外,高密度聚乙烯的重均分子量(以下称为Mw)的下限优选为 1×10^5 以上、更优选为 2×10^5 以上。高密度聚乙

烯的Mw的上限优选为 8×10^5 以下、更优选为 7×10^5 以下。若高密度聚乙烯的Mw为上述范围，则能够兼顾制膜的稳定性和最终得到的刺穿强度。

[0052] 另外，在聚烯烃多层微多孔膜1'中，重要的是在第1微多孔层a中含有聚丙烯。在第1微多孔层a中添加有聚丙烯的情况下，能够进一步提高聚烯烃多层微多孔膜1'与多孔层2的剥离强度(密合性)，并且，在用作电池用隔膜的情况下，能够进一步提高熔裂温度。关于聚丙烯的种类，除了均聚物以外，还可以使用嵌段共聚物、无规共聚物。嵌段共聚物、无规共聚物中，可以含有与丙烯以外的其他 α -烯烃的共聚物成分，作为该其他 α -烯烃，优选乙烯。

[0053] 聚丙烯的Mw的下限优选为 5×10^5 以上、更优选为 6.5×10^5 以上、进一步优选为 8×10^5 以上。聚丙烯的Mw为上述的范围时，在形成片时聚丙烯的分散性不会变差，能够得到膜厚均匀的膜。需要说明的是，聚丙烯的Mw的上限没有特别限定，例如为 2×10^6 以下。

[0054] 相对于第1聚烯烃树脂的总质量，聚丙烯的含量优选为10质量%以上、50质量%以下。聚丙烯的含量超过50质量%时，离子透过性有可能变差。聚丙烯的含量的下限优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上。聚丙烯的含量为上述范围的情况下，能够兼顾聚烯烃多层微多孔膜1'与多孔层2的优异的密合性以及良好的熔裂特性和离子透过性。

[0055] (2) 第2微多孔层

[0056] 第2微多孔层b仅由聚乙烯树脂构成。在本说明书中，仅由聚乙烯树脂构成是指聚乙烯树脂为99质量%以上。这是因为，来源于外来异物的污染成分、或者附着在原料树脂或聚烯烃微多孔膜制造工序中的管线、装置上的污垢有时会剥离而混入到膜中。

[0057] 作为第2微多孔层b中使用的聚乙烯的种类，可以举出密度大于 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 的高密度聚乙烯、密度为 $0.93 \sim 0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围的中密度聚乙烯、密度低于 $0.93\text{g}/\text{cm}^3$ 的低密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯等，从强度的方面出发，优选含有高密度聚乙烯和超高分子量聚乙烯。聚乙烯不仅可以为乙烯的均聚物，也可以为少量含有其他 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。对于聚烯烃多层微多孔膜1'而言，特别是在利用共挤出法制造的情况下，有时由于各层的粘度差等而难以控制宽度方向的物性不均，但通过在第2微多孔层b中使用超高分子量聚乙烯，膜整体的分子网络变得牢固，因此不易发生不均匀变形，能够得到物性的均匀性优异的多层微多孔膜1。

[0058] 此处，高密度聚乙烯的重均分子量(以下称为Mw)优选为 1×10^5 以上、更优选为 2×10^5 以上。高密度聚乙烯的重均分子量的上限优选为 8×10^5 、更优选为 7×10^5 。若高密度聚乙烯的Mw为上述范围，则能够兼顾制膜的稳定性和最终得到的刺穿强度。

[0059] 另外，超高分子量聚乙烯的Mw优选为 1×10^6 以上且小于 4×10^6 。通过使用Mw为 1×10^6 以上且小于 4×10^6 的超高分子量聚乙烯，能够使孔和原纤维微细化，能够提高刺穿强度。另外，超高分子量聚乙烯的Mw为 4×10^6 以上时，熔融物的粘度变得过高，因此有时会出现无法将树脂从喷头(模头)挤出等制膜工序中的不良情况。

[0060] 相对于构成第2微多孔层b的聚乙烯树脂整体100质量%，超高分子量聚乙烯的含量的下限优选为5质量%以上、更优选为18质量%以上。相对于聚乙烯树脂整体100质量%，超高分子量聚乙烯的含量的上限优选为45质量%以下、更优选为40质量%以下。超高分子量聚乙烯的含量为上述范围时，容易兼顾刺穿强度和不透气度。另外，超高分子量聚乙烯的含量为上述优选范围内时，即使在使聚烯烃多层微多孔膜1'的厚度薄膜化的情况下，也可

得到充分的拉伸强度。聚烯烃多层微多孔膜1'的拉伸强度优选为100MPa以上。拉伸强度的上限没有特别限定。

[0061] 第1微多孔层a的聚烯烃树脂和第2微多孔层b的聚乙烯树脂的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比、即分子量分布(Mw/Mn)分别优选为5~200的范围内、更优选为10~100。Mw/Mn的范围为上述优选范围时,在制造工序中,聚烯烃的溶液容易挤出,进而即使在使聚烯烃多层微多孔膜1'的厚度进一步薄膜化的情况下,也可得到充分的机械强度。Mw/Mn用作分子量分布的尺度,例如,在由单一物质构成的聚烯烃树脂的情况下,该值越大,分子量分布的宽度越大。由单一物质构成的聚烯烃树脂的Mw/Mn可以通过聚烯烃的多步聚合来适当调节。另外,聚烯烃树脂的混合物的Mw/Mn可以通过调节各成分的分子量、混合比例来适当调节。

[0062] (3) 聚烯烃多层微多孔膜

[0063] 聚烯烃多层微多孔膜1'的膜厚没有特别限定,下限为3 μm 以上、更优选为5 μm 以上、进一步优选为7 μm 以上,从电池的高容量化的方面出发,上限为16 μm 以下、更优选为12 μm 以下。聚烯烃多层微多孔膜1'的膜厚为上述优选范围的情况下,能够具有实用的膜强度和闭孔功能,更适合于预料到今后会推进的电池的高容量化。即,本实施方式的电池用隔膜10中,即使聚烯烃微多孔膜1的厚度薄,也能够使隔膜10的聚烯烃多层微多孔膜1'与多孔层2的层间、以及隔膜10与电极间的粘接性优异,在使隔膜10薄膜化时,可更明确地发挥出该效果。

[0064] 此处,相对于聚烯烃多层微多孔膜1'的整个层(整体),第2微多孔层b的厚度比率优选为30%以上、90%以下。下限更优选为40%以上,上限更优选为80%以下。在第2微多孔层b的厚度比率为上述范围内的情况下,能够使熔裂特性与隔膜使用范围内的透过性的稳定性以及刺穿强度的平衡处于良好的范围。

[0065] 构成聚烯烃多层微多孔膜1'的第1微多孔层和第2微多孔层中,可以在无损于本发明效果的范围内分别含有抗氧化剂、热稳定剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、以及抗粘结剂、填充材料或成核剂等各种添加剂。特别是出于抑制由聚烯烃树脂的热历程导致的氧化劣化的目的,优选添加抗氧化剂。适当选择抗氧化剂、热稳定剂的种类和添加量对于调节或增强聚烯烃多层微多孔膜1'的特性而言很重要。需要说明的是,在本说明书中,这些添加剂的添加量不包含在上述的第1聚烯烃树脂和聚乙烯树脂的含量中。

[0066] 另外,聚烯烃多层微多孔膜1'中优选实质上不含无机颗粒。“实质上不含无机颗粒”是指例如在利用荧光X射线分析对无机元素进行定量的情况下为50ppm以下、优选为10ppm以下、最优选达到检测限以下的含量。这是因为,即使不主动地在聚烯烃微多孔膜中添加颗粒,来源于外来异物的污染成分、或者附着在原料树脂或聚烯烃微多孔膜制造工序中的管线、装置上的污垢有时也会剥离而混入到膜中。

[0067] 关于聚烯烃多层微多孔膜1'的不透气度,其上限为300秒/100 cm^3 空气以下、优选为200秒/100 cm^3 空气以下、更优选为150秒/100 cm^3 空气以下。聚烯烃多层微多孔膜1'的不透气度的下限为50秒/100 cm^3 空气以上、优选为70秒/100 cm^3 空气以上、更优选为100秒/100 cm^3 空气以上。

[0068] 聚烯烃多层微多孔膜1'的孔隙率的上限优选为70%以下、更优选为60%以下、进一步优选为55%以下。孔隙率的下限优选为30%以上、更优选为35%以上、进一步优选为

40%以上。不透气度和孔隙率为上述优选范围时,在充分的电池充放电特性、特别是离子透过性(充放电工作电压)和电池的寿命(与电解液的保持量密切相关)方面是充分的,能够充分发挥出作为电池的功能,可得到充分的机械强度和绝缘性,因此在充放电时发生短路的可能性降低。

[0069] 聚烯烃多层微多孔膜1'的平均孔径对闭孔性能产生很大影响,因此优选为0.01 μm 以上1.0 μm 以下、更优选为0.05 μm 以上0.5 μm 以下、进一步优选为0.1 μm 以上0.3 μm 以下。聚烯烃多层微多孔膜1'的平均孔径为上述优选范围时,既不会有闭孔现象对温度的响应变得缓慢的情况,也不会有因升温速度导致的闭孔温度向更高温侧偏移的情况。

[0070] 2. 聚烯烃多层微多孔膜的制造方法

[0071] 作为聚烯烃多层微多孔膜的制造方法,只要能够制造具有上述特性的聚烯烃多层微多孔膜1'就没有特别限定,可以使用现有公知的方法,例如可以使用日本专利第2132327号和日本专利第3347835号的说明书、国际公开2006/137540号等中记载的方法。

[0072] 作为聚烯烃多层微多孔膜1'的制造方法,优选包括下述工序(1)~(8)。

[0073] (1) 将含有聚丙烯的第1聚烯烃树脂与成膜用溶剂熔融混炼,制备第1聚烯烃树脂溶液的工序

[0074] (2) 将聚乙烯树脂与成膜用溶剂熔融混炼,制备第2聚烯烃树脂溶液的工序

[0075] (3) 将第1聚烯烃树脂溶液和第2聚烯烃树脂溶液共挤出,形成为片状后,冷却而得到挤出成型体的工序

[0076] (4) 对挤出成型体进行拉伸(第1拉伸工序)而得到凝胶状多层片的工序

[0077] (5) 从凝胶状多层片中除去成膜用溶剂而得到多层片的工序

[0078] (6) 对多层片进行干燥而得到第1拉伸多层片的工序

[0079] (7) 对第1拉伸多层片进行拉伸而得到第2拉伸多层片的工序

[0080] (8) 对第2拉伸多层片进行热处理而得到聚烯烃多层微多孔膜的工序。

[0081] 聚烯烃多层微多孔膜1'的制造方法中,优选例如在工序(3)中在特定条件下利用多层模头将第1聚烯烃树脂溶液和第2聚烯烃树脂溶液同时挤出,形成多层片。由此,各层间的密合性优异,并且在用作电池用隔膜的情况下,能够制造熔裂温度和机械强度、不透气度和孔隙率优异且最大孔径小的聚烯烃多层微多孔膜1。这些特性无法利用单层的聚烯烃微多孔膜1来实现。另外,在工序(1)和工序(2)中,使用上述树脂材料,并且在工序(4)和工序(7)中,在后述的适当温度条件下进行拉伸,由此,即使以薄的膜厚也能够实现良好的孔隙率和微细孔结构的控制。

[0082] 以下,分别对各工序进行说明。

[0083] 工序(1)和工序(2):第1聚烯烃树脂溶液和第2聚烯烃树脂溶液的制备工序

[0084] 首先,在第1聚烯烃树脂和聚乙烯树脂中分别添加适当的成膜用溶剂后,熔融混炼,分别制备第1聚烯烃树脂溶液和第2聚烯烃树脂溶液。作为熔融混炼方法,例如可以利用日本专利第2132327号和日本专利第3347835号的说明书中记载的使用双螺杆挤出机的方法。熔融混炼方法是公知的,因而省略说明。

[0085] 第1聚烯烃树脂溶液或第2聚烯烃树脂溶液中,第1聚烯烃树脂或第2聚烯烃树脂与成膜用溶剂的混配比例没有特别限定,相对于第1聚烯烃树脂或第2聚烯烃树脂20~30质量份,成膜溶剂优选为70~80质量份。第1聚烯烃树脂或第2聚烯烃树脂的比例为上述范围内

时,将第1聚烯烃树脂溶液或第2聚烯烃树脂溶液挤出时能够在模头出口防止膨胀和缩幅,挤出成型体(凝胶状成型体)的成型性和自支撑性良好。

[0086] 工序(3):挤出成型体的形成工序

[0087] 接着,将第1聚烯烃树脂溶液和第2聚烯烃树脂溶液分别从挤出机送至一个模头中,在此使两溶液组合成层状,并以片状挤出。

[0088] 挤出方法可以为平模法和吹胀法中的任意一种方法。在任意一种方法中,均可以使用下述方法:将溶液供给至分开的流道,在多层用模头的模唇入口处层积为层状的方法(多流道法);或者预先使溶液形成层状的液流并供给至模头的方法(喂料块法)。多流道法和喂料块法本身是公知的,因而省略这些方法的详细说明。多层用平模的间隙为0.1~5mm。挤出温度优选为140~250℃、挤出速度优选为0.2~15m/分钟。通过调节第1聚烯烃树脂溶液和第2聚烯烃树脂溶液各自的挤出量,能够调节第1微多孔层和第2微多孔层的膜厚比。

[0089] 作为挤出方法,例如可以利用日本专利第2132327号公报和日本专利第3347835号公报中公开的方法。

[0090] 接着,将所得到的层积挤出成型体冷却,由此形成挤出成型体。作为成型体的形成方法,例如可以利用日本专利第2132327号公报和日本专利第3347835号公报中公开的方法。冷却优选以50℃/分钟以上的速度至少进行至胶凝温度为止。冷却优选进行至30℃以下。通过冷却,能够使因成膜用溶剂而分离的第1聚烯烃和第2聚烯烃的微观相固定化。冷却速度为上述范围内时,结晶度保持于适度的范围,形成适合拉伸的挤出成型体。作为冷却方法,可以使用使其与冷风、冷却水等制冷剂接触的方法、使其与冷却辊接触的方法等,优选使其与利用制冷剂冷却的辊接触而进行冷却。

[0091] 工序(4)第1拉伸工序

[0092] 接着,将所得到的挤出成型体至少沿单轴方向进行拉伸(第一拉伸),得到凝胶状多层片。由于挤出成型体包含成膜用溶剂,因而能够均匀拉伸。挤出成型体优选在加热后利用拉幅机法、辊法、吹胀法或这些方法的组合以规定的倍率进行拉伸。拉伸可以为单轴拉伸也可以为双轴拉伸,优选为双轴拉伸。在双轴拉伸的情况下,可以为同步双轴拉伸、逐步拉伸和多段拉伸(例如,同步双轴拉伸和逐步拉伸的组合)中的任意一种。

[0093] 关于本工序中的拉伸倍率(面积拉伸倍率),在单轴拉伸的情况下,优选为2倍以上、更优选为3倍以上30倍以下。在双轴拉伸的情况下,优选为9倍以上、更优选为16倍以上、特别优选为25倍以上。另外,优选在长度方向和宽度方向(MD和TD方向)上均为3倍以上,MD方向和TD方向上的拉伸倍率彼此可以相同也可以不同。使拉伸倍率为9倍以上时,可以期待刺穿强度的提高。需要说明的是,本工序中的拉伸倍率是指以即将进行本工序之前的微多孔膜作为基准的、即将供于下一工序之前的微多孔膜的面积拉伸倍率。拉伸温度优选为90℃以上130℃以下、更优选为110℃以上120℃以下、进一步优选为114℃以上117℃以下。

[0094] 需要说明的是,也可以根据所期望的物性在膜厚方向上设置温度分布而进行拉伸,由此可得到机械强度更优异的多层微多孔膜。该方法的详细情况记载在日本专利第3347854号中。

[0095] 工序(5):成膜用溶剂的除去

[0096] 接着,从凝胶状多层片中除去成膜用溶剂,得到多层片。成膜用溶剂的除去(清洗)使用清洗溶剂进行。凝胶状多层片中,第1聚烯烃相和第2聚烯烃相与成膜用溶剂相发生了

相分离,因此将成膜用溶剂除去时,可得到多孔质的膜。所得到的多孔质的膜由形成微细的三维网状结构的原纤维构成,并具有以三维方式不规则连通的孔(孔隙)。清洗溶剂和使用该清洗溶剂的成膜用溶剂的除去方法是公知的,因此省略说明。例如可以利用日本专利第2132327号说明书、日本特开2002-256099号公报中公开的方法。

[0097] 工序(6):干燥

[0098] 接着,对多层片进行干燥,得到第1拉伸多层片。将多层微多孔膜设为100质量%(干燥重量),干燥优选进行至残留清洗溶剂为5质量%以下,更优选进行至残留清洗溶剂为3质量%以下。残留清洗溶剂为上述范围内时,在进行后述的第2拉伸工序和热处理工序时可维持多层微多孔膜的孔隙率,透过性的劣化得到抑制。干燥温度优选为50℃以上80℃以下。

[0099] 工序(7):第2拉伸工序

[0100] 接着,对第1拉伸多层片进行拉伸(第2拉伸),得到第2拉伸多层片。优选将干燥后的第1拉伸多层片至少沿单轴方向拉伸。第1拉伸多层片的拉伸可以在加热的同时与上述同样地利用拉幅机法等进行。拉伸可以为单轴拉伸,也可以为双轴拉伸。在双轴拉伸的情况下,可以为同步双轴拉伸和逐步拉伸中的任意一种。

[0101] 本工序中的拉伸温度没有特别限定,通常为90~135℃、更优选为95~130℃。

[0102] 本工序中的第1拉伸多层片的拉伸在单轴方向上的拉伸倍率(面积拉伸倍率)的下限优选为1.0倍以上、更优选为1.1倍以上、进一步优选为1.2倍以上。另外,上限优选为1.8倍以下。在单轴拉伸的情况下,在MD方向或TD方向上为1.0~2.0倍。在双轴拉伸的情况下,面积拉伸倍率的下限优选为1.0倍以上、更优选为1.1倍以上、进一步优选为1.2倍以上。上限优选为3.5倍以下,在MD方向和TD方向上各自为1.0~2.0倍,MD方向和TD方向上的拉伸倍率彼此可以相同也可以不同。需要说明的是,本工序中的拉伸倍率是指以第1拉伸多层片为基准的、即将供于下一工序之前的第2拉伸多层片的拉伸倍率。

[0103] 工序(8):热处理

[0104] 接着,对第2拉伸多层片进行热处理,得到聚烯烃多层微多孔膜1'。通过对第2拉伸多层片进行热处理,结晶稳定化,片晶均匀化。作为热处理方法,可以使用热固定处理和/或热松弛处理。热固定处理是在以膜的尺寸不发生变化的方式保持的同时进行加热的热处理。热松弛处理是在加热中使膜沿MD方向、TD方向发生热收缩的热处理。热固定处理优选以拉幅机方式或辊方式进行。例如,作为热松弛处理方法,可以举出日本特开2002-256099号公报中公开的方法。热处理温度更优选为第2拉伸多层片的第2拉伸温度±5℃的范围内、特别优选为第2拉伸多层片的第2拉伸温度±3℃的范围内。

[0105] 3. 多孔层

[0106] 多孔层2含有两种偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(VdF-HFP)和无机颗粒。以下,对构成多孔层2的各成分进行如下说明。

[0107] [偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(A)]

[0108] 偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(A)(以下有时仅简记为共聚物(A))为含有偏二氟乙烯单元和六氟丙烯单元的共聚物,且如后所述含有亲水基。共聚物(A)中的六氟丙烯单元的含量下限为0.3mol%、优选为0.5mol%。六氟丙烯单元的含量小于上述范围的情况下,聚合物结晶性提高,隔膜对电解液的溶胀度降低,因此隔膜与电极的粘接性降低,有时在电解

液注入后无法充分得到电极与隔膜的粘接性(湿润时弯曲强度)。另一方面,六氟丙烯单元的含量的上限为5.0mol%、更优选为2.5mol%。六氟丙烯单元的含量超过上述范围的情况下,隔膜对电解液过度溶胀,有时湿润时弯曲强度降低。

[0109] 共聚物(A)的重均分子量的下限为90万、优选为100万。另一方面,共聚物(A)的重均分子量的上限为200万、更优选为150万。共聚物(A)的重均分子量为上述范围内的情况下,在形成多孔层的工序中,使共聚物(A)溶解在溶剂中的时间不会变得极长,能够提高生产效率,或者在溶胀于电解液时能够维持适度的凝胶强度,能够提高湿润时弯曲强度。需要说明的是,共聚物(A)的重均分子量为利用凝胶渗透色谱法得到的聚苯乙烯换算值。

[0110] 共聚物(A)具有亲水基。共聚物(A)通过具有亲水基,能够更牢固地与存在于电极表面的活性物质或电极中的粘结剂成分粘接。其原因未特别限定,推测是由于氢键使粘接力提高。作为亲水基,例如可以举出羟基、羧酸基、磺酸基和它们的盐等。这些之中,特别优选羧酸基、羧酸酯。

[0111] 作为在共聚物(A)中导入亲水基的方法,可以使用公知的方法,例如,在共聚物(A)的合成时,可以使用通过使之共聚合马来酸酐、马来酸、马来酸酯、马来酸单甲酯等具有亲水基的单体而导入至主链的方法;通过接枝化而以侧链形式导入的方法等。亲水基改性率可以通过FT-IR、NMR、定量滴定等进行测定。例如,在羧酸基的情况下,可以使用FT-IR,以均聚物作为基准,由C-H伸缩振动与羧基的C=O伸缩振动的吸收强度比求出。

[0112] 共聚物(A)的亲水基的含量的下限优选为0.1mol%、更优选为0.3mol%。另一方面,亲水基的含量的上限优选为5.0mol%、更优选为4.0mol%。亲水基的含量超过5.0mol%的情况下,聚合物结晶性变得过低,对电解液的溶胀度提高,湿润时弯曲强度变差。另外,亲水基的含量为上述范围内的情况下,多孔层2中含有的无机颗粒与共聚物(A)的亲水性增大,还发挥出提高耐短路性和抑制无机颗粒脱落的效果。其原因未特别限定,推测是由于作为多孔层2的主要成分的具有亲水基的共聚物(A)和无机颗粒使多孔层2的膜强度增大。多孔层2中的偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物的亲水基的定量可以利用IR(红外吸收光谱)法、NMR(核磁共振)法等求出。

[0113] 共聚物(A)可以为在不损害特性的范围内进一步聚合除偏二氟乙烯、六氟丙烯和具有亲水基的单体以外的其他单体而成的共聚物。作为其他单体,例如可以举出四氟乙烯、三氟乙烯、三氯乙烯、氟乙烯等单体。

[0114] 通过使共聚物(A)的结构、分子量为上述范围内,隔膜10在用于非水电解质二次电池的情况下,对非水电解液的亲和性高,化学稳定性、物理稳定性高,表现出湿润时弯曲强度,在高温下使用时也可充分维持与电解液的亲和性。

[0115] [偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(B)]

[0116] 偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(B)(以下有时仅简记为共聚物(B))为含有偏二氟乙烯单元和六氟丙烯单元的共聚物。共聚物(B)中的六氟丙烯的含量大于5.0mol%、更优选为6.0mol%以上、进一步优选为7.0mol%以上。六氟丙烯单元的含量为5.0mol%以下的情况下,有时无法充分得到干燥时的隔膜与电极的粘接性(干燥时剥离力)。另一方面,其上限为8.0mol%、更优选为7.5mol%。另外,六氟丙烯单元的含量超过8.0mol%的情况下,对电解液过度溶胀,有时湿润时弯曲强度降低。需要说明的是,共聚物(B)可以含有亲水基,也可以不含有。

[0117] 共聚物(B)的重均分子量为10万以上75万以下。共聚物(B)的重均分子量为上述范围的情况下,对非水电解液的亲和性高,化学稳定性、物理稳定性高,干燥时的隔膜与电极可得到优异的粘接性(干燥时剥离力)。其原因未特别限定,推测是由于在表现干燥时剥离力的加热和加压条件下,共聚物(B)带有流动性,通过进入到电极的多孔层中而成为锚固剂,由此使多孔层2与电极之间具有牢固的粘接性。即,在电池用隔膜10中,共聚物(B)有助于干燥时剥离力,能够有助于防止卷绕电极体、层积电极体的挠曲、变形和改善输送性。需要说明的是,共聚物(B)是与共聚物(A)不同的树脂。

[0118] 共聚物(B)的重均分子量的下限为10万、优选为15万。共聚物(B)的重均分子量低于上述范围的下限值的情况下,分子链的缠绕量过少,因此树脂强度减弱,容易发生多孔层2的内聚破坏。另一方面,共聚物(B)的重均分子量的上限优选为75万、更优选为70万。共聚物(B)的重均分子量超过上述范围的上限值的情况下,为了得到干燥时剥离力,需要使卷绕体的制造工序中的压制温度高。这样,以聚烯烃作为主要成分的微多孔膜有可能发生收缩。另外,共聚物(B)的重均分子量超过上述范围的上限值的情况下,分子链的缠绕量增加,在压制条件下有可能变得无法充分流动。

[0119] 共聚物(B)的熔点的下限优选为60℃、更优选为80℃。另一方面,共聚物(B)的熔点的上限值优选为145℃、更优选为140℃。需要说明的是,在此所说的熔点(T_m)是指利用差示扫描量热(DSC)法测定的升温时的吸热峰的峰顶的温度。

[0120] 共聚物(B)为具有偏二氟乙烯单元和六氟丙烯单元的共聚物。共聚物(B)可以与共聚物(A)同样地利用悬浮聚合法等得到。共聚物(B)的熔点可以通过控制由偏二氟乙烯单元构成的部位的结晶性来进行调节。例如,在共聚物(B)中含有偏二氟乙烯单元以外的单体的情况下,可以通过控制偏二氟乙烯单元的比例来调节熔点。偏二氟乙烯单元以外的单体可以具有四氟乙烯、三氟乙烯、三氯乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、马来酸酐、马来酸、马来酸酯、马来酸单甲酯等中的1种或2种以上。将共聚物(B)聚合时,可以举出添加上述单体、通过共聚导入至主链中的方法;通过接枝化以侧链形式导入的方法。另外,可以通过控制偏二氟乙烯单元的头-头(Head-to-Head)键合(-CH₂-CF₂-CF₂-CH₂-)的比例来调节熔点。

[0121] [共聚物(A)和共聚物(B)的含量]

[0122] 相对于共聚物(A)和共聚物(B)的总重量100质量%,共聚物(A)的含量的下限为86质量%、更优选为88质量%。共聚物(A)的含量的上限为98质量%、更优选为97质量%。另外,相对于共聚物(A)和共聚物(B)的总重量100质量%,共聚物(B)的含量的上限为14质量%、优选为12质量%。另外,共聚物(B)的含量的下限为2质量%、3质量%。在使共聚物(A)的含量和共聚物(B)的含量为上述范围内的情况下,多孔层2能够高水平地兼具优异的湿润时弯曲强度和干燥时剥离力。

[0123] 需要说明的是,多孔层2可以在不损害本发明效果的范围内含有共聚物(A)和共聚物(B)以外的树脂,但作为构成多孔层2的树脂成分,优选由共聚物(A)和共聚物(B)构成。需要说明的是,在含有共聚物(A)和共聚物(B)以外的树脂的情况下,上述共聚物(A)或上述共聚物(B)的含量为相对于多孔层2的树脂成分100质量%的比例。

[0124] [无机颗粒]

[0125] 多孔层2含有无机颗粒。通过在多孔层2中含有颗粒,特别是能够提高耐短路性,可以期待热稳定性的提高。

[0126] 作为无机颗粒,可以举出碳酸钙、磷酸钙、非晶二氧化硅、结晶性玻璃颗粒、高岭土、滑石、二氧化钛、氧化铝、二氧化硅-氧化铝复合氧化物颗粒、硫酸钡、氟化钙、氟化锂、沸石、硫化钼、云母、勃姆石、氧化镁等。特别是从与偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(A)的亲亲和性的方面出发,优选含有大量OH基的无机颗粒,具体而言,优选使用选自二氧化钛、氧化铝、勃姆石中的1种以上。

[0127] 相对于多孔层2的固体成分体积100体积%,多孔层2中含有的无机颗粒的含量的上限为80体积%、优选为70体积%、更优选为60体积%。另一方面,无机颗粒的含量的下限为40体积%、更优选为45体积%、进一步优选为50体积%、最优选为51体积%。需要说明的是,多孔层2中含有的无机颗粒的含量是将共聚物(A)和共聚物(B)的密度作为 $1.77\text{g}/\text{cm}^3$ 进行计算而算出的。

[0128] 通常,在多孔层中含有不具有粘接性的无机颗粒的情况下,湿润时弯曲强度、干燥时剥离力倾向于降低。但是,本实施方式的多孔层2通过如上所述以特定的比例含有特定的氟树脂,在以上述范围含有无机颗粒的情况下,对电极具有高粘接力,湿润时弯曲强度、干燥时剥离力的平衡良好,并且能够得到优异的耐短路性。

[0129] 从颗粒脱落的方面出发,无机颗粒的平均粒径优选为聚烯烃微多孔膜的平均流量孔径的1.5倍以上、50倍以下,更优选为2.0倍以上、20倍以下。平均流量孔径可以依照JISK3832、ASTMF316-86进行测定,例如使用孔径分布测定仪(PMI公司制造、CFP-1500A),按照干式(Dry-up)、湿式(Wet-up)的顺序进行测定。湿式测定中,对表面张力已知的用PMI公司制的Galwick(商品名)充分浸渍的微多孔膜施加压力,将由空气开始贯通时的压力换算出的孔径作为最大孔径。关于平均流量孔径,由干式测定中显示出压力-流量曲线的1/2斜率的曲线与湿式测定的曲线相交的点的压力换算出孔径。压力和孔径的换算使用下述数学式。

[0130] 式: $d=C \cdot \gamma / P$

[0131] 上述式中,“ $d(\mu\text{m})$ ”为微多孔膜的孔径,“ $\gamma(\text{mN}/\text{m})$ ”为液体的表面张力,“ $P(\text{Pa})$ ”为压力,“ C ”为常数。

[0132] 从电池卷绕时与卷取芯的滑动性和颗粒脱落的方面出发,无机颗粒的平均粒径优选为 $0.3\mu\text{m} \sim 1.8\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.5\mu\text{m} \sim 1.5\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $0.9\mu\text{m} \sim 1.3\mu\text{m}$ 。颗粒的平均粒径可以使用激光衍射方式或动态光散射方式的测定装置进行测定。例如,优选将使用超声波探头利用粒度分布测定装置(日机装株式会社制造、Microtrac HRA)对分散在含表面活性剂的水溶液中的颗粒进行测定,从以体积换算计的小颗粒侧起累积50%时的粒径(D50)的值作为平均粒径。颗粒的形状可以举出正球形、近球形、板状、针状,没有特别限定。

[0133] [多孔层的物性]

[0134] 多孔层2的膜厚以每单面计优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上、 $2.5\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1\mu\text{m}$ 以上、 $2\mu\text{m}$ 以下。每单面膜厚为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的情况下,能够确保与电极的高粘接性(湿润时弯曲强度、干燥时剥离力)。另一方面,每单面膜厚若为 $3\mu\text{m}$ 以下,则能够抑制卷绕体积,能够进一步薄膜化,更适合于今后要推进的电池的高容量化。

[0135] 多孔层2的孔隙率优选为30%以上、90%以下,更优选为40%以上、70%以下。使多孔层2的孔隙率为上述范围内的情况下,能够防止隔膜电阻的升高,能够流通大电流,并且能够维持膜强度。

[0136] 3. 电池用隔膜的制造方法

[0137] 电池用隔膜的制造方法没有特别限定,可以使用公知的方法进行制造。以下,对电池用隔膜的制造方法的一例进行说明。电池用隔膜的制造方法可以依次包括以下的工序(1)~(3)。

[0138] (1) 得到将偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(A)和偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(B)溶解在溶剂中而成的氟树脂溶液的工序

[0139] (2) 在氟系树脂溶液中添加无机颗粒,进行混合、分散而得到涂布液的工序

[0140] (3) 将涂布液涂布到聚烯烃微多孔膜上,浸渍到凝固液中,并进行清洗、干燥的工序。

[0141] 工序(1):得到氟树脂溶液的工序

[0142] 将偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(A)和偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(B)缓慢地添加到溶剂中,使其完全溶解。

[0143] 溶剂只要能够将偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(A)和偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(B)溶解、并且可与凝固液混合就没有特别限定。从溶解性、低挥发性的方面出发,溶剂优选N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0144] 工序(2):得到涂布液的工序

[0145] 为了得到涂布液,使无机颗粒充分分散是很重要的。具体而言,在对上述氟树脂溶液进行搅拌的同时添加颗粒,通过利用分散机等搅拌一定的时间(例如约1小时)而使其预分散,接着使用珠磨机、涂料振荡器使颗粒分散,经过上述工序(分散工序)减少颗粒的凝聚,进一步利用带搅拌叶片的THREE-ONE电动机进行混合而制备涂布液。

[0146] 工序(3):将涂布液涂布到微多孔膜上,浸渍到凝固液中,并进行清洗、干燥的工序

[0147] 将涂布液涂布到微多孔膜上,将涂布后的微多孔膜浸渍到凝固液中,使偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(A)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(B)发生相分离,在具有三维网状结构的状态下使其凝固,并进行清洗、干燥。由此,得到具备微多孔膜和微多孔膜的表面上的多孔层的电池用隔膜。

[0148] 将涂布液涂布到微多孔膜上的方法可以为公知的方法,例如可以举出浸涂法、反转辊涂布法、凹版涂布法、接触辊涂布法、辊刷法、喷涂法、气刀涂布法、迈耶棒式涂布法、管式刮刀法、刮刀涂布法和模涂法等,可以单独或组合使用这些方法。

[0149] 凝固液优选以水作为主要成分,优选为含有1~20质量%的对共聚物(A)、共聚物(B)的良溶剂的水溶液,更优选为含有5~15质量%的良溶剂的水溶液。作为良溶剂,可以举出N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺。在凝固液内的浸渍时间优选为3秒以上。上限没有限制,有10秒就足够了。

[0150] 清洗可以使用水。干燥例如可以使用100℃以下的热风进行干燥。

[0151] 4. 电池用隔膜

[0152] 本实施方式的电池用隔膜10可以适合用于使用水系电解液的电池、使用非水系电解质的电池中的任意一种,但更优选可以用于非水系电解质二次电池。具体而言,可以优选用作镍-氢电池、镍-镉电池、镍-锌电池、银-锌电池、锂二次电池、锂聚合物二次电池等二次电池的隔膜。其中,优选用作锂离子二次电池的隔膜。

[0153] 非水系电解质二次电池中,正极和负极夹着隔膜而配置,隔膜含有电解液(电解

质)。非水系电解质电极的结构没有特别限定,可以使用现有公知的结构,例如可以具有圆盘状的正极和负极以对置的方式配设而成的电极结构(硬币型)、平板状的正极和负极交替层积而成的电极结构(层积型)、层积的带状的正极和负极卷绕而成的电极结构(卷绕型)等。本实施方式的电池用隔膜在任意一种电池结构中均能够在隔膜与电极间具有优异的粘接性。

[0154] 包括锂离子二次电池等在内的非水系电解质二次电池中使用的集电体、正极、正极活性物质、负极、负极活性物质和电解液没有特别限定,可以适当组合使用现有公知的材料。

[0155] 需要说明的是,如图1(A)所示,电池用隔膜10可以在聚烯烃微多孔膜1的一个面上层积多孔质2,也可以在聚烯烃微多孔膜1的两个面上层积多孔质2。

[0156] 5. 电池用隔膜的物性

[0157] 隔膜10的湿润时弯曲强度优选为4.0N以上、更优选为5.0N以上、进一步优选为6.0N以上。湿润时弯曲强度的上限值没有特别限定,例如为15.0N以下。湿润时弯曲强度为上述优选范围内的情况下,能够进一步抑制在隔膜与电极的界面的局部的游离,能够抑制电池内部电阻的增大、电池特性的降低。需要说明的是,湿润时弯曲强度可以利用后述实施例中记载的方法进行测定。

[0158] 隔膜10的干燥时剥离力优选为2.0N/m以上、更优选为5.0N/m以上、进一步优选为6.0N/m以上。干燥时剥离力的上限值没有特别限定,例如为40.0N/m以下。干燥时剥离力为上述优选范围内的情况下,可以期待能够在电极体不会散落的情况下对卷绕电极体或层积电极体进行输送。需要说明的是,干燥时剥离力可以利用后述实施例中记载的方法进行测定。

[0159] 本实施方式的隔膜10能够高水平地兼具湿润时弯曲强度和干燥时剥离力。具体而言,如后述的实施例所示,隔膜10的湿润时弯曲强度能够满足4.0N以上、并且干燥时剥离力能够满足2.0N/m以上。

[0160] 隔膜10的不透气度的优选的上限为350秒/100cm³空气、优选为250秒/100cm³空气、更优选为200秒/100cm³空气。下限为50秒/100cm³空气、优选为70秒/100cm³空气、更优选为100秒/100cm³空气。

[0161] 需要说明的是,本发明并不限定于上述实施方式,可以在其要点范围内进行各种变形来实施。

[0162] 实施例

[0163] 以下,利用实施例进一步详细地对本发明进行说明,但本发明的实施方式并不限定于这些实施例。需要说明的是,实施例中使用的评价法、分析的各方法和材料如下所述。

[0164] (1) 膜厚、孔隙率、不透气度

[0165] [膜厚]

[0166] 使用接触式膜厚计(株式会社三丰制“Lightomatic”(注册商标)318系列),测定微多孔膜和隔膜的膜厚。测定使用超硬球面测定头φ9.5mm在负荷0.01N的条件下对20个点进行测定,将所得到的测定值的平均值作为膜厚。

[0167] [孔隙率]

[0168] 通过对微多孔膜的重量 w_1 和与其等价的无孔隙的聚合物的重量 w_2 (宽度、长度、组

成相同的聚合物)进行比较的下式进行测定。

$$[0169] \quad \text{孔隙率}(\%) = (w_2 - w_1) / w_2 \times 100$$

[0170] [不透气度]

[0171] 使用旭精工株式会社制造的数字型王研式不透气度试验机EG01,将本发明的聚烯烃制层积微多孔膜以不形成褶皱的方式固定于测定部,按照JIS P-8117(2009)进行测定。试样为5cm见方,测定点为试样中央部的1点,将测定值作为该试样的不透气度[秒]。对于从任意的膜位置采集的10个试验片进行同样的测定,将10个测定值的平均值作为该聚烯烃制层积微多孔膜的不透气度(秒/100cm³)。

[0172] (2) 偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(A)和偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(B)的重均分子量(Mw)

[0173] 在下述条件下利用凝胶渗透色谱(GPC)法求出。

[0174] • 测定装置:Waters Corporation制GPC-150C

[0175] • 柱:昭和电工株式会社制shodex KF-806M 2根

[0176] • 柱温:23℃

[0177] • 溶剂(流动相):添加有0.05M氯化锂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)

[0178] • 溶剂流速:0.5ml/分钟

[0179] • 试样制备:在2mg试样中添加测定溶剂4mL,在室温下轻轻搅拌(目视确认溶解)

[0180] • 注射量:0.2mL

[0181] • 检测器:差示折射率检测器RI(东曹制RI-8020型灵敏度16)

[0182] • 校准曲线:由使用单分散聚苯乙烯标准试样得到的校准曲线使用规定的换算系数制作。

[0183] (3) 熔点

[0184] 利用差示扫描热量分析装置(株式会社珀金埃尔默制DSC),在测定盘中放入7mg的树脂作为测定用试样,在以下的条件下进行测定。首先升温,冷却后,将第2次升温时的吸热峰的峰顶作为熔点。

[0185] • 升温/冷却速度:±10℃/分钟

[0186] • 测定温度范围:30~230℃。

[0187] (4) 湿润时弯曲强度

[0188] 通常,在正极使用氟树脂的粘结剂、在隔膜上具备含有氟树脂的多孔层的情况下,通过氟树脂彼此的相互扩散容易确保粘接性。另一方面,负极使用氟树脂以外的粘结剂,难以发生氟系树脂的扩散,因此与正极相比,负极难以得到与隔膜的粘接性。因此,在本测定中,通过对以下记述的湿润时弯曲强度进行测定,将其作为隔膜与负极之间的粘接性的指标来进行评价。

[0189] (负极的制作)

[0190] 将含有1.5质量份的羧甲基纤维素的水溶液添加到人造石墨96.5质量份中,进行混合,进一步添加作为固体成分的2质量份的苯乙烯丁二烯胶乳并混合,制成含有负极合剂的浆料。将该含有负极合剂的浆料均匀地涂布到由厚度为8μm的铜箔构成的负极集电体的两面并干燥,形成负极层,然后,利用辊压机进行压缩成型,使除去集电体的负极层的密度为1.5g/cm³,制作出负极。

[0191] (试验用卷绕体的制作)

[0192] 将上述制作的负极20(机械方向161mm×宽度方向30mm)与制作的隔膜10(机械方向160mm×宽度方向34mm)叠置,将金属板(长度300mm、宽度25mm、厚度1mm)作为卷芯,以隔膜10为内侧的方式对隔膜10和负极20进行卷取,抽出金属板而得到试验用卷绕体30。试验用卷绕体为长度约34mm×宽度约28mm。

[0193] (湿润时弯曲强度的测定方法)

[0194] 将两片由聚丙烯构成的层压膜(长度70mm、宽度65mm、厚度0.07mm)叠置,在将4边中的3边熔接而成的袋状的层压膜22内放入试验用卷绕体30。在手套箱中从层压膜22的开口部注入电解液500 μ L,该电解液是在将碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯以体积比3:7混合而成的溶剂中以1mol/L的比例溶解LiPF₆而得到的,使电解液浸渍到试验用卷绕体30中,利用真空密封机将开口部的一边密封。

[0195] 接着,用2片垫片(厚度1mm、5cm×5cm)将封入在层压膜22中的试验用卷绕体30夹住,利用精密加热加压装置(新东工业株式会社制造、CYPT-10)在98℃、0.6MPa加压2分钟,在室温下自然冷却。对于加压后的试验用卷绕体30,在封入于层压膜22中的状态下,使用万能试验机(株式会社岛津制作所制造、AGS-J)对湿润时弯曲强度进行测定。以下,参照图2记载详细情况。

[0196] 将2根铝制L型角材41(厚度1mm、10mm×10mm、长度5cm)端部对齐,按照90°部分在上的方式平行配置,以90°部分作为支点,按照支点间距离为15mm的方式固定。按照下述方式配置试验用卷绕体30:使试验用卷绕体的宽度方向的边(约28mm)的中点与作为2根铝制L型角材41的支点间距离的中间点的7.5mm地点一致,并且试验用卷绕体不从L型角材41的长度方向的边伸出。

[0197] 接着,以铝制L型角材42(厚度1mm、10mm×10mm、长度4cm)作为压头,按照下述方式将铝制L型角材42固定在万能试验机的负荷传感器(负荷传感器容量50N)上:试验用卷绕体的长度方向的边(约34mm)与铝制L型角材42的长度方向的边平行且不伸出,铝制L型角材42的90°部分与试验用卷绕体的宽度方向的边的中点一致,90°部分在下。将以0.5mm/分钟的负荷速度对3个试验用卷绕体进行测定而得到的最大试验力的平均值作为湿润时弯曲强度。

[0198] (5)干燥时剥离力

[0199] (负极的制作)

[0200] 使用与上述湿润时弯曲强度的情况下相同的负极20。

[0201] (剥离试验片的制作)

[0202] 将上述制作的负极20(70mm×15mm)与制作的隔膜10(机械方向90mm×宽度方向20mm)叠置,用2片垫片(厚度0.5mm、95mm×27mm)将其夹住,利用精密加热加压装置(新东工业株式会社制造、CYPT-10)以90℃、8MPa进行2分钟加压,在室温下自然冷却。在该负极20与隔膜10的层积体的负极侧粘贴宽度1cm的双面胶带,将双面胶带的另一个面粘贴到SUS板(厚度3mm、长度150mm×宽度50mm)上,使隔膜的机械方向与SUS板长度方向平行。将其作为剥离试验片。

[0203] (干燥时剥离力的测定方法)

[0204] 使用万能试验机(株式会社岛津制作所制造、AGS-J),将隔膜10夹入负荷传感器侧

夹头中,以300mm/分钟的试验速度实施180度剥离试验。将剥离试验中的冲程20mm至70mm的测定值平均化,以平均化的值作为剥离试验片的剥离力。对总计3个剥离试验片进行测定,将剥离力的平均值进行宽度换算而得到的值作为干燥时剥离力(N/m)。

[0205] (6)耐短路性试验

[0206] 耐短路性的评价使用台式精密万能试验机Autograph AGS-X(株式会社岛津制作所制)来实施。首先,如图3(A)所示,制作将聚丙烯制绝缘体5(厚度0.2mm)、锂离子电池用负极21(总厚度:约140 μ m、基材:铜箔(厚度约9 μ m)、活性物质:人造石墨(粒径约30 μ m)、双面涂布)、隔膜10、铝箔4(厚度约0.1mm)层积而成的样品层积体31。接着,如图3(B)所示,利用双面胶带将样品层积体31固定在万能试验机的压缩夹具(下侧)44上。接着,利用电缆将上述样品层积体31的铝箔4、负极21与由电容器和包层电阻器构成的电路连接。电容器充电至约1.5V,在样品层积体31中的隔膜、铝箔4之间放置直径约500 μ m的金属球6(材质:铬(SUJ-2))。接着,将压缩夹具安装到万能试验机中,如图3(B)所示那样在两个压缩夹具43、44之间放置包含金属球6的样品层积体31,以0.3mm/分钟的速度进行压缩,在负荷达到100N的时刻结束试验。此时,将压缩负荷变化中出现拐点的部分作为隔膜的破裂点,进而将藉由金属球形成上述电路而检测到电流的瞬间作为短路产生点。测定通过压缩使隔膜发生破裂、压缩应力产生拐点时的压缩位移A(t)和电路中流过电流的瞬间的压缩位移B(t),在利用下述(式1)求出的数值为1.1以上的情况下,意味着:即使隔膜因混入到电池内的异物发生破裂,通过涂布层组合物附着在异物表面也确保了绝缘,因此耐短路性评价为良好。另一方面,在利用式1求出的数值大于1.0且小于1.1的情况下,虽然未同时发生隔膜的破裂和短路,但是为了在对电池部件的卷绕施加的张力或充放电时的电极的膨胀所伴随的电池内压上升下也不产生短路,需要一定程度以上的耐性,因此耐短路性评价为略微不良。在利用式1求出的数值为1.0的情况下,在隔膜破裂的同时产生了短路,未观察到由涂布层带来的耐短路性的提高,因此耐短路性评价为不良。

[0207] $B(t) \div A(t) \cdots$ (式1)。

[0208] (7)多孔层与聚烯烃多层微多孔膜的剥离强度(胶带剥离力)

[0209] (剥离试验片的制作)

[0210] 将实施例、比较例中制作的隔膜(机械方向120mm \times 宽度方向25mm)按照不使空气进入的方式设置于玻璃板上。按照双面胶带(机械方向100mm \times 宽度方向20mm、清和产业株式会社制造、透明膜双面胶带SFR-2020)的机械方向沿着隔膜的机械方向的方式设置双面胶带,利用重量2kg的橡胶辊(TESTER SANGYO制SA-1003-B、手动型、橡胶强度 80 ± 5 Hz)从其上进行5次往复处理使其压接。在该双面胶带与隔膜的层积体的隔膜侧沿机械方向粘贴90mm左右的赛璐玢胶带(株式会社NICHIBAN制造、Cellotape(注册商标)、植物系、No.405、机械方向100mm \times 宽度方向15mm),在剩余的10mm左右的部位粘贴裁切成机械方向120mm \times 宽度方向25mm的纸。利用2kg橡胶辊进行5次往复压接。剥去双面胶带的剥离衬垫,按照隔膜的机械方向与SUS板长度方向平行的方式粘贴在SUS板(厚度3mm、长度150mm \times 宽度50mm)上,利用2kg橡胶辊进行2次往复处理使其压接。将其作为剥离试验片。

[0211] (胶带剥离力的测定方法)

[0212] 使用万能试验机(株式会社岛津制作所制造、AGS-J),将粘贴在透明胶带上的裁切成机械方向120mm \times 宽度方向25mm的纸夹入负荷传感器侧夹头中,进而将SUS板侧夹入其相

反的下部夹头中,以100mm/分钟的试验速度实施180度剥离试验。将剥离试验中的冲程20mm至70mm的测定值平均化,以平均化的值作为剥离试验片的剥离力。对总计3个剥离试验片进行测定,将剥离力的平均值作为胶带剥离力。

[0213] 需要说明的是,在剥离界面中,有时在聚烯烃多层微多孔膜侧残留多孔层面,这种情况下也作为多孔层与聚烯烃多层微多孔膜的剥离强度进行计算。

[0214] 多孔层与聚烯烃多层微多孔膜的剥离强度优选为0.15N/mm以上、更优选为0.20N/mm以上、最优选为0.25N/mm以上。

[0215] (实施例1)

[0216] (1) 第1聚烯烃树脂溶液的制备

[0217] 在由Mw为 2.0×10^6 的聚丙烯(PP:熔点162°C)20质量%和Mw为 5.6×10^5 的高密度聚乙烯(HDPE:密度 $0.955\text{g}/\text{cm}^3$ 、熔点135°C)80质量%构成的第1聚烯烃树脂100质量份中混配抗氧化剂四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷0.2质量份,制备混合物。将所得到的混合物25质量份投入双螺杆挤出机中,从双螺杆挤出机的侧方进料口供给液体石蜡[35cst(40°C)]75质量份,在210°C和250rpm的条件下熔融混炼,制备第1聚烯烃树脂溶液。

[0218] (2) 第2聚烯烃树脂溶液的制备

[0219] 在由Mw为 2.0×10^6 的超高分子量聚乙烯(UHMwPE)40质量%和Mw为 5.6×10^5 的高密度聚乙烯(HDPE:密度 $0.955\text{g}/\text{cm}^3$)60质量%构成的第2聚烯烃树脂100质量份中混配抗氧化剂四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷0.2质量份,制备混合物。将所得到的混合物25质量份投入与上述相同类型的另一双螺杆挤出机中,从双螺杆挤出机的侧方进料口供给液体石蜡[35cSt(40°C)]75质量份,在与上述相同的条件下熔融混炼,制备第2聚烯烃树脂溶液。

[0220] (3) 挤出

[0221] 从各双螺杆挤出机将第1聚烯烃树脂溶液和第2聚烯烃树脂溶液供给至三层用T模头,按照第1聚烯烃树脂溶液/第2聚烯烃树脂溶液/第1聚烯烃树脂溶液的层厚比为10/80/10的方式挤出,一边利用温度调节至30°C的冷却辊以2m/分钟的牵引速度牵引一边冷却,得到3层的挤出成型体。

[0222] (4) 第1拉伸、成膜溶剂的除去、干燥

[0223] 在116°C下利用拉幅机将3层的挤出成型体在MD方向和TD方向上同步双轴拉伸(第1拉伸)至5倍,接着浸渍到温度调节至25°C的二氯甲烷浴中,除去液体石蜡后,在温度调节至60°C的干燥炉中干燥,得到第1拉伸多层片。

[0224] (5) 第2拉伸、热固定

[0225] 在126°C下使用间歇式拉伸机将第1拉伸多层片在TD方向上拉伸(第2拉伸)至1.4倍。接着,在126°C下利用拉幅机法对该膜进行热固定处理,得到厚度12 μm 、孔隙率46%、不透气度150秒/100cc的聚烯烃3层微多孔膜A。

[0226] [偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(A)]

[0227] 作为共聚物(A),如下合成共聚物(A1)。以偏二氟乙烯、六氟丙烯和马来酸单甲酯作为起始原料,利用悬浮聚合法按照偏二氟乙烯/六氟丙烯/马来酸单甲酯的摩尔比为98.0/1.5/0.5的方式合成(A1)。所得到的共聚物(A1)的重均分子量为150万。

[0228] [偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(B)]

[0229] 作为共聚物(B),如下合成共聚物(B1)。以偏二氟乙烯、六氟丙烯作为起始原料,利用悬浮聚合法按照偏二氟乙烯/六氟丙烯的摩尔比为93.0/7.0的方式合成(B1)。所得到的共聚物(B1)的重均分子量为30万。

[0230] [电池用隔膜的制作]

[0231] 将共聚物(A1) 26.5质量份、共聚物(B1) 3.5质量份与N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 600质量份混合,然后,在利用分散机进行搅拌的同时,按照将多孔层的固体成分设为100体积%时达到51体积%的方式加入氧化铝颗粒(平均粒径1.1 μm 、密度4.0g/cc),进一步,利用分散机以2000rpm进行1小时预搅拌。接着,使用DYN0-MILL(Shinmaru Enterprises Corporation制DYN0-MILL MULTI LAB(1.46L容器、填充率80%、 ϕ 0.5mm氧化铝珠)),在流量11kg/小时、圆周速度10m/秒的条件下进行3次处理,制作涂布液(A)。将所得到的涂布液(A)利用浸渍涂布法等量涂布于聚烯烃3层微多孔膜A的两面。使涂布后的膜浸渍在含有10质量%的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的水溶液(凝固液)中,用纯净水清洗后,在50 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥,得到电池用隔膜。电池用隔膜的厚度为15 μm 。

[0232] (实施例2)

[0233] 在第1聚烯烃树脂溶液的制备中,使聚丙烯的混配量为10质量%、使高密度聚乙烯的混配量为90质量%,除此以外,与实施例1同样进行,得到厚度12 μm 、孔隙率45%、不透气体度135秒/100cc的聚烯烃3层微多孔膜B。除了使用聚烯烃3层微多孔膜B以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0234] (实施例3)

[0235] 在第1聚烯烃树脂溶液的制备中,使聚丙烯的混配量为45质量%、使高密度聚乙烯的混配量为55质量%,除此以外,与实施例1同样进行,得到厚度12 μm 、孔隙率48%、不透气体度300秒/100cc的聚烯烃3层微多孔膜C。除了使用聚烯烃3层微多孔膜C以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0236] (实施例4)

[0237] 作为共聚物(B),如下合成共聚物(B2)。以偏二氟乙烯、六氟丙烯作为起始原料,利用悬浮聚合法按照偏二氟乙烯/六氟丙烯的摩尔比为94.5/5.5的方式合成(B2)。所得到的共聚物(B2)的重均分子量为28万。在涂布液的制作中,使用将共聚物(B1)替换为共聚物(B2)而成的涂布液(B),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0238] (实施例5)

[0239] 作为共聚物(B),如下合成共聚物(B3)。以偏二氟乙烯、六氟丙烯作为起始原料,利用悬浮聚合法按照偏二氟乙烯/六氟丙烯的摩尔比为92.0/8.0的方式合成(B3)。所得到的共聚物(B3)的重均分子量为35万。在涂布液的制作中,使用将共聚物(B1)替换为共聚物(B3)而成的涂布液(C),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0240] (实施例6)

[0241] 作为共聚物(A),如下合成共聚物(A2)。以偏二氟乙烯、六氟丙烯和马来酸单甲酯作为起始原料,利用悬浮聚合法按照偏二氟乙烯/六氟丙烯/马来酸单甲酯的摩尔比为99.0/0.5/0.5的方式合成(A2)。所得到的共聚物(A2)的重均分子量为140万。在涂布液的制作中,使用将共聚物(A1)替换为共聚物(A2)而成的涂布液(D),除此以外,与实施例1同样进

行,得到电池用隔膜。

[0242] (实施例7)

[0243] 作为共聚物(A),如下合成共聚物(A3)。以偏二氟乙烯、六氟丙烯和马来酸单甲酯作为起始原料,利用悬浮聚合法按照偏二氟乙烯/六氟丙烯/马来酸单甲酯的摩尔比为95.0/4.5/0.5的方式合成(A3)。所得到的共聚物(A3)的重均分子量为170万。在涂布液的制作中,使用将共聚物(A1)替换为共聚物(A3)而成的涂布液(E),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0244] (实施例8)

[0245] 作为共聚物(A),如下合成共聚物(A4)。以偏二氟乙烯、六氟丙烯和马来酸单甲酯作为起始原料,利用悬浮聚合法按照偏二氟乙烯/六氟丙烯/马来酸单甲酯的摩尔比为98.0/1.5/0.5的方式合成(A4)。所得到的共聚物(A4)的重均分子量为190万。在涂布液的制作中,使用将共聚物(A1)替换为共聚物(A4)而成的涂布液(F),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0246] (实施例9)

[0247] 在涂布液的制作中,使用将共聚物(A1)与共聚物(B1)的混配比设定为共聚物(A1)28.0质量份、共聚物(B1)2.0质量份而得到的涂布液(G),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0248] (实施例10)

[0249] 在涂布液的制作中,使用设多孔层的固体成分为100体积%时使氧化铝颗粒的含量为40体积%、并且变更为共聚物(A1)35.2质量份、共聚物(B1)4.7质量份、NMP 900质量份而得到的涂布液(H),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0250] (实施例11)

[0251] 在涂布液的制作中,使用设多孔层的固体成分为100体积%时使氧化铝颗粒的含量为75体积%、并且变更为共聚物(A1)11.4质量份、共聚物(B1)1.5质量份、NMP 300质量份而得到的涂布液(I),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0252] (实施例12)

[0253] 作为共聚物(A),如下合成共聚物(A5)。以偏二氟乙烯、六氟丙烯和马来酸单甲酯作为起始原料,利用悬浮聚合法按照偏二氟乙烯/六氟丙烯/马来酸单甲酯的摩尔比为98.4/1.5/0.1的方式合成(A5)。所得到的共聚物(A5)的重均分子量为150万。在涂布液的制作中,使用将共聚物(A1)替换为共聚物(A5)而成的涂布液(J),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0254] (实施例13)

[0255] 作为共聚物(A),如下合成共聚物(A6)。以偏二氟乙烯、六氟丙烯和马来酸单甲酯作为起始原料,利用悬浮聚合法按照偏二氟乙烯/六氟丙烯/马来酸单甲酯的摩尔比为94.5/1.5/4.0的方式合成(A6)。所得到的共聚物(A6)的重均分子量为150万。在涂布液的制作中,使用将共聚物(A1)替换为共聚物(A6)而成的涂布液(K),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0256] (实施例14)

[0257] 调节第1聚烯烃树脂溶液和第2聚烯烃树脂溶液的挤出量,得到层厚比为10/80/

10、厚度7 μm 、孔隙率37%、不透气度120秒/100 cm^3 的聚烯烃3层微多孔膜D。除了使用聚烯烃3层微多孔膜D以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。电池用隔膜的厚度为10 μm 。

[0258] (实施例15)

[0259] 调节第1聚烯烃树脂溶液和第2聚烯烃树脂溶液的挤出量,得到层厚比为10/80/10、厚度16 μm 、孔隙率45%、不透气度200秒/100 cm^3 的聚烯烃3层微多孔膜E。除了使用聚烯烃3层微多孔膜E以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。电池用隔膜的厚度为19 μm 。

[0260] (实施例16)

[0261] 作为共聚物(B),如下合成共聚物(B4)。以偏二氟乙烯、六氟丙烯作为起始原料,利用悬浮聚合法按照偏二氟乙烯/六氟丙烯的摩尔比为93.0/7.0的方式合成(B4)。所得到的共聚物(B1)的重均分子量为70万。在涂布液的制作中,使用将共聚物(B1)替换为共聚物(B4)而成的涂布液(L),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0262] (实施例17)

[0263] 在涂布液的制作中,使用将氧化铝颗粒替换为平均粒径1.0 μm 、平均厚度0.4 μm 的板状勃姆石颗粒(密度3.07 g/cm^3)并使共聚物(A1)为31.5质量份、共聚物(B1)为4.2质量份而得到的涂布液(M),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0264] (实施例18)

[0265] 在涂布液的制作中,使用将氧化铝颗粒替换为平均粒径0.4 μm 的二氧化钛颗粒(密度4.23 g/cc)并使共聚物(A1)为25.3质量份、共聚物(B1)为3.4质量份而得到的涂布液(N),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0266] (实施例19)

[0267] 在涂布液的制作中,使用将共聚物(A1)与共聚物(B1)的混配比设定为共聚物(A1)29.0质量份、共聚物(B1)1.0质量份而成的涂布液(O),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0268] (比较例1)

[0269] 在第1聚烯烃树脂溶液的制备中,不使用聚丙烯而使高密度聚乙烯的混配量为100质量%,除此以外,与实施例1同样进行,得到厚度12 μm 、孔隙率44%、不透气度100秒/100 cm^3 的聚烯烃3层微多孔膜F。除了使用聚烯烃3层微多孔膜F以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0270] (比较例2)

[0271] 在第1聚烯烃树脂溶液的制备中,使聚丙烯的混配量为5质量%、使高密度聚乙烯的混配量为95质量%,除此以外,与实施例1同样进行,得到厚度12 μm 、孔隙率45%、不透气度125秒/100 cm^3 的聚烯烃3层微多孔膜G。除了使用聚烯烃3层微多孔膜G以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0272] (比较例3)

[0273] 在第1聚烯烃树脂溶液的制备中,使聚丙烯的混配量为80质量%、使高密度聚乙烯的混配量为20质量%,除此以外,与实施例1同样进行,得到厚度12 μm 、孔隙率37%、不透气度815秒/100 cm^3 的聚烯烃3层微多孔膜H。除了使用聚烯烃3层微多孔膜H以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0274] (比较例4)

[0275] 在涂布液的制作中,使用将共聚物(A1) 88.3质量份、共聚物(B1) 11.7质量份、NMP3500质量份溶解、混合而成的涂布液(P),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0276] (比较例5)

[0277] 在涂布液的制作中,使用按照设多孔层的固体成分为100体积%时达到95体积%的方式添加氧化铝颗粒、并变更为共聚物(A1) 2.0质量份、共聚物(B1) 0.3质量份、NMP250质量份而得到的涂布液(Q),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0278] (比较例6)

[0279] 在涂布液的制作中,使用将共聚物(A1)与共聚物(B1)的混配比设定为共聚物(A1) 15.0质量份、共聚物(B1) 15.0质量份而成的涂布液(R),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0280] (比较例7)

[0281] 作为共聚物(A),如下合成共聚物(A7)。以偏二氟乙烯、六氟丙烯作为起始原料,利用悬浮聚合法按照偏二氟乙烯/六氟丙烯的摩尔比为98.5/1.5的方式合成(A7)。所得到的共聚物(A7)的重均分子量为150万。在涂布液的制作中,使用将共聚物(A1)替换为共聚物(A7)而成的涂布液(S),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0282] (比较例8)

[0283] 在涂布液的制作中,使用将共聚物(A)替换为聚偏二氟乙烯(重均分子量150万) 30.0质量份、且不使用共聚物(B)而制备的涂布液(T),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0284] (比较例9)

[0285] 作为共聚物(A),如下合成共聚物(A8)。以偏二氟乙烯、六氟丙烯和马来酸单甲酯作为起始原料,利用悬浮聚合法按照偏二氟乙烯/六氟丙烯/马来酸单甲酯的摩尔比为98.0/1.5/0.5的方式合成(A8)。所得到的共聚物(A8)的重均分子量为65万。在涂布液的制作中,使用将共聚物(A1)替换为共聚物(A8)、并将NMP变更为500质量份而成的涂布液(U),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0286] (比较例10)

[0287] 作为共聚物(B),如下合成共聚物(B5)。以偏二氟乙烯、六氟丙烯作为起始原料,利用悬浮聚合法按照偏二氟乙烯/六氟丙烯的摩尔比为93.0/7.0的方式合成(B5)。所得到的共聚物(B5)的重均分子量为7万。在涂布液的制作中,使用将共聚物(B1)替换为共聚物(B5)而成的涂布液(V),除此以外,与实施例1同样进行,得到电池用隔膜。

[0288] (比较例11)

[0289] 除了使用聚烯烃3层微多孔膜D以外,与比较例1同样地得到电池用隔膜。电池用隔膜的厚度为10 μ m。

[0290] 将上述实施例和比较例中使用的聚烯烃多层微多孔膜的组成和特性示于表1,将多孔层的共聚物(A)和共聚物(B)的结构、重均分子量、涂布液的组成和所得到的电池用隔膜的特性示于表2。

[0291] [表1]

[0292] 【表1】

[0293]

	聚烯烃多层微多孔膜							
	第1微多孔层		第2微多孔层		层构成	厚度比	厚度	不透气度
	PP	HDPE	UHMwPE	HDPE				
种类	质量%	质量%	质量%	质量%	—	—	μm	秒/100cm ³
A	20	80	40	60	1/2/1	10/80/10	12	150
B	10	90	40	60	1/2/1	10/80/10	12	135
C	45	55	40	60	1/2/1	10/80/10	12	300
D	20	80	40	60	1/2/1	10/80/10	7	120
E	20	80	40	60	1/2/1	10/80/10	16	200
F	0	100	40	60	1/2/1	10/80/10	12	100
G	5	95	40	60	1/2/1	10/80/10	12	125
H	80	20	40	60	1/2/1	10/80/10	12	815

[0294]

[表 2]

实例/比较例	颗粒		多孔层										电池用隔膜							
	种类	含量	偏二氯乙烯-六氟丙烯共聚物(A)					偏二氯乙烯-六氟丙烯共聚物(B)					湿消时弯曲强度 (N)	干燥时剥离力 (N/m)	气阻度 (秒/100cc)	胶带剥离力 (N/mm)	耐短路性			
			种类	亲水基含量 mol%	HFP的摩尔比 mol%	Mw	含量比 质量份	(A)的含量 %	种类	HFP的摩尔比 mol%	熔点 °C	Mw						含量比	(B)的含量 %	
实施例 1	A	51	A1	0.5	1.5	150万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	15	6.8	196	0.25	良好	
实施例 2	B	51	A1	0.5	1.5	150万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	15	6.8	170	0.19	良好	
实施例 3	C	51	A1	0.5	1.5	150万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	15	6.8	355	0.48	良好	
实施例 4	A	51	A1	0.5	1.5	150万	26.5	88.3	B2	5.0	138	28万	3.5	11.7	15	6.5	185	0.25	良好	
实施例 5	A	51	A1	0.5	1.5	150万	26.5	88.3	B3	8.0	130	35万	3.5	11.7	15	7.1	198	0.25	良好	
实施例 6	A	51	A2	0.5	0.5	140万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	15	6.3	183	0.23	良好	
实施例 7	A	51	A3	0.5	4.5	170万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	15	5.6	197	0.28	良好	
实施例 8	A	51	A4	0.5	1.5	190万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	15	7.7	195	0.31	良好	
实施例 9	A	51	A1	0.5	1.5	150万	28.0	93.3	B1	7.0	135	30万	2.0	6.7	15	6.5	192	0.26	良好	
实施例 10	A	40	A1	0.5	1.5	150万	35.2	88.3	B1	7.0	135	30万	4.7	11.7	15	8.3	215	0.30	良好	
实施例 11	A	75	A1	0.5	1.5	150万	11.4	88.3	B1	7.0	135	30万	1.5	11.7	15	2.3	180	0.16	良好	
实施例 12	A	51	A5	0.1	1.5	150万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	15	6.9	196	0.25	良好	
实施例 13	A	51	A6	4.0	1.5	150万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	15	7.4	196	0.26	良好	
实施例 14	D	51	A1	0.5	1.5	150万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	10	6.8	179	0.25	良好	
实施例 15	E	51	A1	0.5	1.5	150万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	19	6.8	251	0.25	良好	
实施例 16	A	51	A1	0.5	1.5	150万	26.5	88.3	B4	7.0	130	70万	3.5	11.7	15	7.0	198	0.26	良好	
实施例 17	A	51	A1	0.5	1.5	150万	31.5	88.3	B1	7.0	135	30万	4.2	11.7	15	6.8	180	0.25	良好	
实施例 18	A	51	A1	0.5	1.5	150万	25.3	88.3	B1	7.0	135	30万	3.4	11.7	15	6.8	205	0.25	良好	
实施例 19	A	51	A1	0.5	1.5	150万	29.0	96.7	B1	7.0	135	30万	1.0	3.3	15	8.3	249	0.27	良好	
比较例 1	F	51	A1	0.5	1.5	150万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	15	7.0	125	0.12	良好	
比较例 2	G	51	A1	0.5	1.5	150万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	15	6.8	155	0.14	良好	
比较例 3	H	51	A1	0.5	1.5	150万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	15	6.8	977	0.55	良好	
比较例 4	A	0	A1	0.5	1.5	150万	88.3	88.3	B1	7.0	135	30万	11.7	11.7	15	12.1	169	0.30	不良	
比较例 5	A	95	A1	0.5	1.5	150万	2.0	88.3	B1	7.0	135	30万	0.3	11.7	15	1.3	未粘接	196	0.02	良好
比较例 6	A	51	A1	0.5	1.5	150万	15.0	50.0	B1	7.0	135	30万	15.0	50.0	15	3.8	15.9	195	0.17	良好
比较例 7	A	51	A7	0	0	150万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	15	6.7	6.8	194	0.25	略微不良
比较例 8	A	51	—	0	0	150万	30.0	100.0	—	—	—	—	0	0.0	15	3.5	2.3	195	0.25	良好
比较例 9	A	51	A8	0.5	1.5	65万	26.5	88.3	B1	7.0	135	30万	3.5	11.7	15	3.8	6.8	196	0.11	良好
比较例 10	A	51	A1	0.5	1.5	150万	26.5	88.3	B5	7.0	147	7万	3.5	11.7	15	7.0	195	0.25	良好	
比较例 11	D	0	A1	0.5	1.5	150万	88.3	88.3	B1	7.0	135	30万	11.7	11.7	10	12.1	247	0.30	不良	

* 将偏二氯乙烯-六氟丙烯共聚物(A)和偏二氯乙烯-六氟丙烯共聚物(B)的合计设为100质量%时的共聚物(A)或共聚物(B)的含量

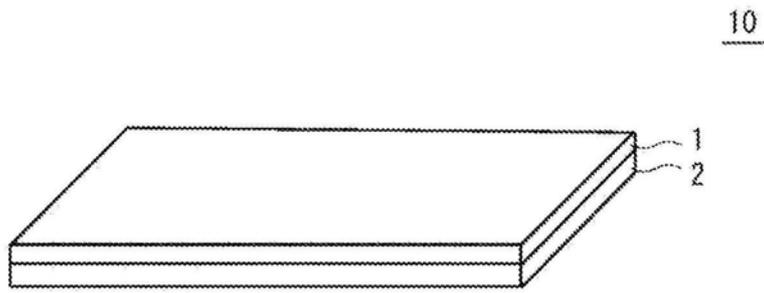
[0295] 产业上的可利用性

[0296] 本实施方式的电池用隔膜在用于非水电解质二次电池时,可以提供一种电池用隔

膜,其满足干燥时剥离力、湿润时弯曲强度,聚烯烃多层微多孔膜与多孔层的隔膜的层间粘接性、以及隔膜与电极间的粘接性优异,并且耐短路性优异。因此,本实施方式的电池用隔膜在今后要求电池(特别是叠层型电池)的进一步大型化、高容量化时也可以适合使用。

- [0297] 符号的说明
- [0298] 1…聚烯烃微多孔膜
- [0299] 1'…聚烯烃多层微多孔膜
- [0300] a…第1微多孔层
- [0301] b…第2微多孔层
- [0302] 2…多孔层
- [0303] 4…铝箔
- [0304] 5…树脂制绝缘体
- [0305] 6…金属球
- [0306] 10…电池用隔膜
- [0307] 20…负极(粘接性评价用)
- [0308] 21…负极(耐短路性评价用)
- [0309] 22…层压膜
- [0310] 30…电极卷绕体
- [0311] 31…电极层积体
- [0312] 41…铝制L型角材(下侧)
- [0313] 42…铝制L型角材(上侧)
- [0314] 43…压缩夹具(上侧)
- [0315] 44…压缩夹具(下侧)

(A)



(B)

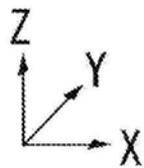
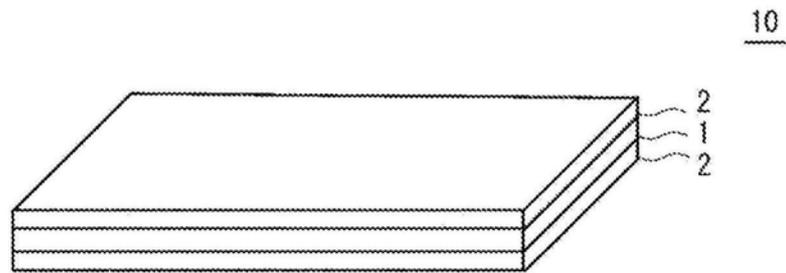


图1

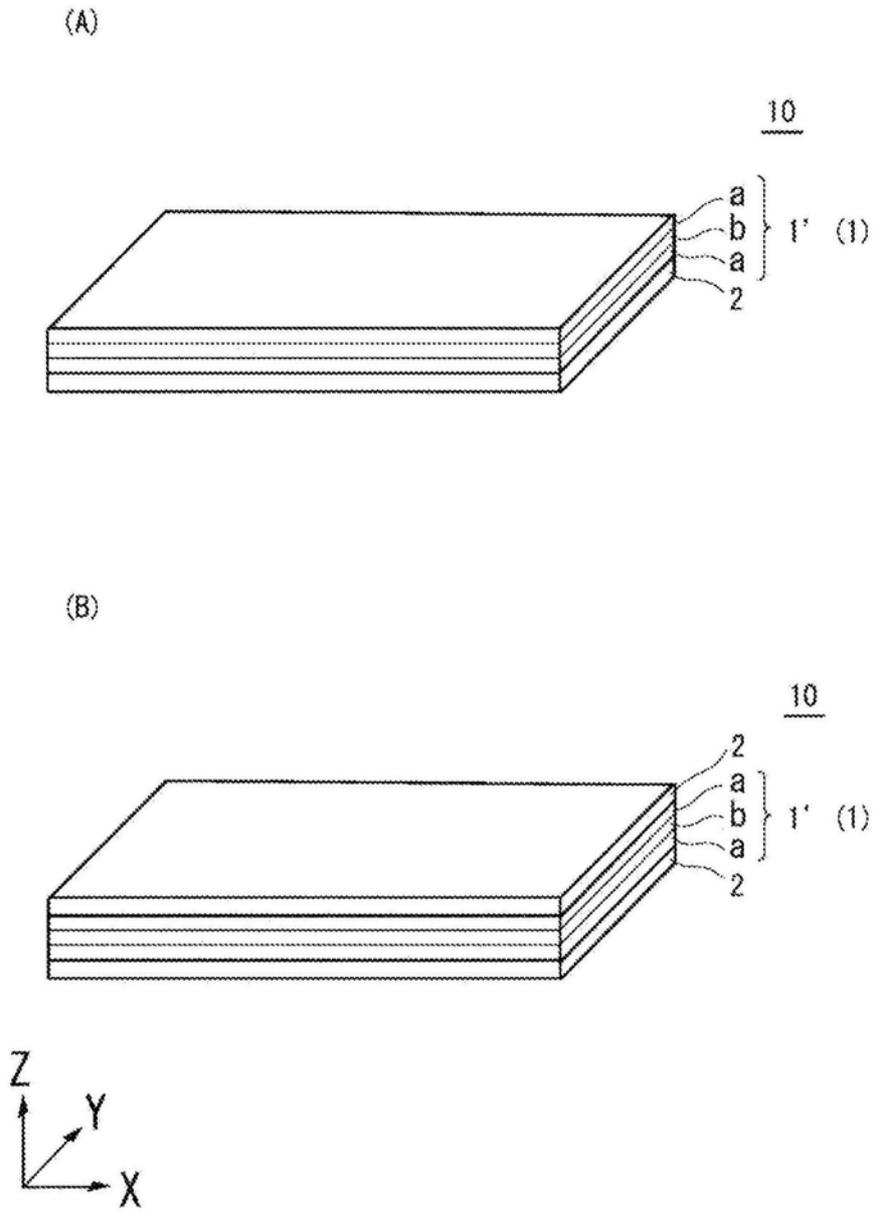


图2

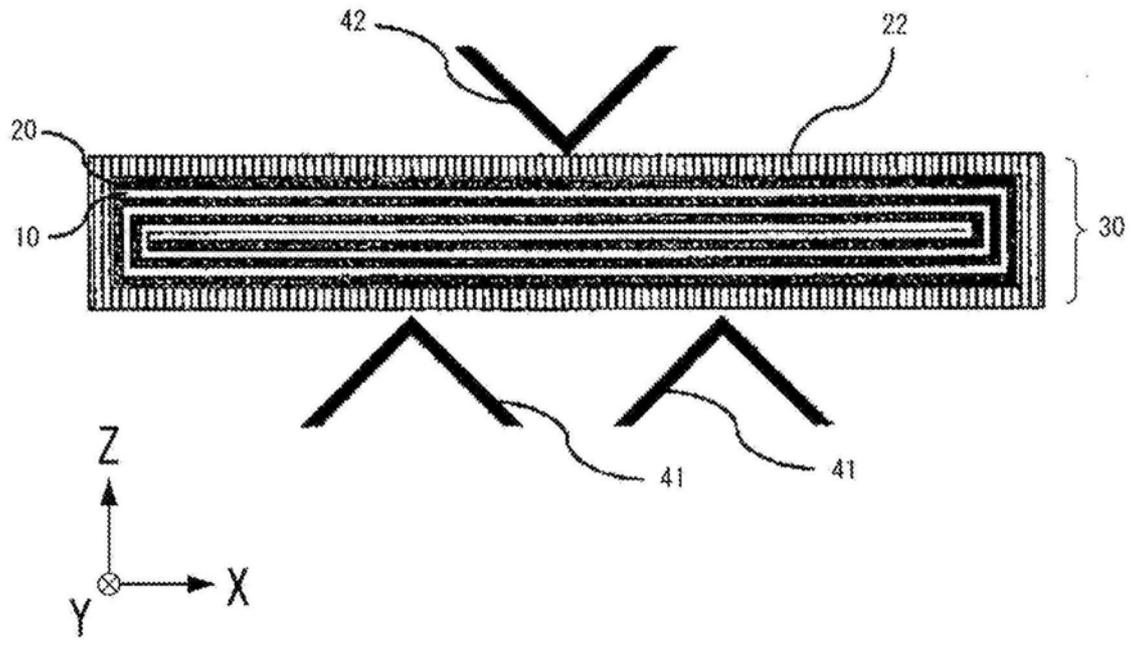
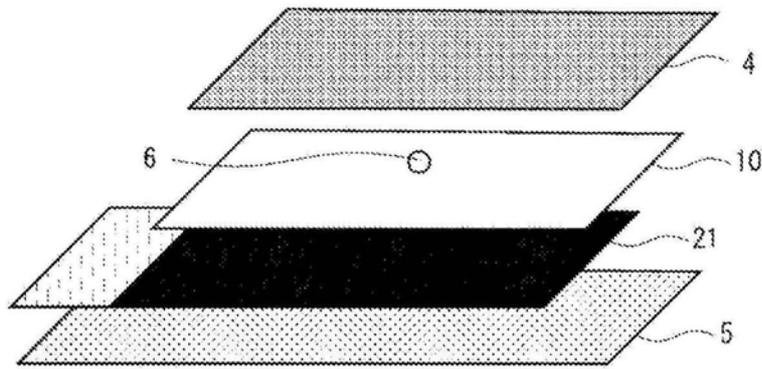


图3

(A)



31

(B)

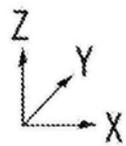
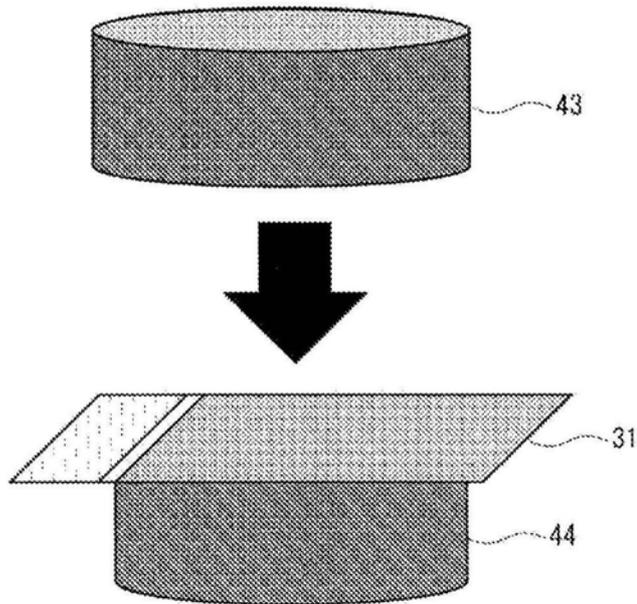


图4