



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105150655 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201510475986. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 03. 09

*B32B 27/32*(2006. 01)

(30) 优先权数据

*B32B 3/24*(2006. 01)

2009-054795 2009. 03. 09 JP

*B32B 5/22*(2006. 01)

2009-064533 2009. 03. 17 JP

*H01M 2/16*(2006. 01)

2009-280486 2009. 12. 10 JP

2009-280488 2009. 12. 10 JP

2010-021859 2010. 02. 03 JP

2010-022481 2010. 02. 03 JP

(62) 分案原申请数据

201080011547. 1 2010. 03. 09

(71) 申请人 旭化成电子材料株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 大桥正宽 饴山圭太郎 榊原让

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书1页 说明书42页 附图1页

(54) 发明名称

层叠分隔件及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种层叠分隔件及其制造方法, 所述层叠分隔件具有聚烯烃第1微多孔层和层叠于所述第1微多孔层且与所述第1微多孔层不同的聚烯烃第2微多孔层, 所述第1微多孔层与所述第2微多孔层的至少一者含有一次粒径为1nm以上且80nm以下的无机填充材料, 所述第1微多孔层含有聚乙烯和聚丙烯, 所述第1微多孔层中的聚丙烯在聚乙烯和聚丙烯的总量中所占的比例为10质量%以上且95质量%以下。

1. 一种层叠分隔件,其具有聚烯烃第 1 微多孔层和层叠于所述第 1 微多孔层且与所述第 1 微多孔层不同的聚烯烃第 2 微多孔层,

所述第 1 微多孔层与所述第 2 微多孔层的至少一者含有一次粒径为 1nm 以上且 80nm 以下的无机填充材料,

所述第 1 微多孔层含有聚乙烯和聚丙烯,

所述第 1 微多孔层中的聚丙烯在聚乙烯和聚丙烯的总量中所占的比例为 10 质量%以上且 95 质量%以下。

2. 根据权利要求 1 所述的层叠分隔件,所述聚烯烃第 1 微多孔层的聚烯烃树脂和无机填充材料的总量中无机填充材料所占浓度 C1 与所述聚烯烃第 2 微多孔层的聚烯烃树脂和无机填充材料的总量中无机填充材料所占浓度 C2 之差为 10 质量%以上且 95 质量%以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的层叠分隔件,其具有所述聚烯烃第 1 微多孔层为表面层、所述聚烯烃第 2 微多孔层为中间层的至少 2 种类 3 层构造,

并且,所述聚烯烃第 1 微多孔层中含有相对于作为所述第 1 微多孔层的构成成分的聚烯烃树脂和无机填充材料的总量为 5 ~ 90 质量%的聚烯烃树脂,所述聚烯烃第 2 微多孔层中含有相对于作为所述第 2 微多孔层的构成成分的聚烯烃树脂和无机填充材料的总量为 60 ~ 100 质量%的聚烯烃树脂。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的层叠分隔件,其中,所述无机填充材料为选自由二氧化硅、氧化铝及氧化钛组成的组中的任意 1 种以上。

5. 一种层叠分隔件的制造方法,其特征在于,所述层叠分隔件为权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的、具有聚烯烃第 1 微多孔层和层叠于所述第 1 微多孔层且与所述第 1 微多孔层不同的聚烯烃第 2 微多孔层的层叠分隔件,该制造方法具有以下工序:

(1) 混炼工序,将聚烯烃和增塑剂以及根据需要添加的无机填充材料混炼,从而形成混炼物,

(2) 片材成形工序,在所述混炼工序后,根据所需的层构成,将所述混炼物挤出成片状,将其冷却固化,加工成片状成形体,

(3) 拉伸工序,在所述成形工序后,以面倍率为 20 倍以上且 200 倍以下对所述片状成形体进行双轴拉伸,形成拉伸物,

(4) 多孔体形成工序,在所述拉伸工序后,从所述拉伸物提取增塑剂,形成多孔体,

(5) 热处理工序,在所述多孔体形成工序后,在所述聚烯烃树脂的熔点以下对所述多孔体进行热处理,并在宽度方向上进行拉伸,

所述第 1 微多孔层与所述第 2 微多孔层的至少一者含有一次粒径为 1nm 以上且 80nm 以下的无机填充剂。

6. 根据权利要求 5 所述的制造方法,其特征在于,所述混炼物还含有粘均分子量为 800 以上且 1 万以下的低分子量树脂。

## 层叠分隔件及其制造方法

[0001] 本申请是申请日为 2010 年 3 月 9 日、申请号为 201080011547.1、发明名称为“层叠分隔件、聚烯烃微多孔膜及蓄电设备用分隔件”的申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及层叠分隔件、聚烯烃微多孔膜及蓄电设备用分隔件等。

### 背景技术

[0003] 聚烯烃树脂微多孔膜作为电池用分隔件、特别是锂离子电池用分隔件使用。锂离子电池被用于手机、笔记本型个人电脑等小型电子机器中，而且还试图将其应用于电动工具、混合动力汽车、电动汽车等中。

[0004] 一直以来，锂离子电池用分隔件中使用聚乙烯微多孔膜。其原因在于，聚乙烯微多孔膜的透过性优异，并且具有使聚合物在 130℃～150℃ 下熔融使得连通孔堵塞的关闭电流的功能，从而确保电池的安全性。“闭孔 (shutdown)”是微多孔膜的孔被熔融的树脂堵塞、膜的电阻增大，从而阻断锂离子流动的现象。

[0005] 这里，对于分隔件，从进一步提高蓄电设备的安全性的观点出发，除了要求在反复充放电期间不发生破膜的一定以上的机械特性以外，还要求在异常加热时迅速地停止电池反应的特性（熔断特性）或即便达到高温也维持形状、防止正极物质和负极物质发生直接反应的危险事态的性能（短路特性）等。

[0006] 熔断时温度越低，则安全性效果越高，从在孔堵塞后也维持膜形状、保持电极间绝缘的观点出发，发生短路时的温度优选较高。

[0007] 近年来，为了进一步提高电池的安全性，提出了在分隔件和电极之间形成以绝缘性无机填充物作为主要成分的层的方法（例如专利文献 1）、在聚乙烯微多孔膜中含有无机物的分隔件（例如专利文献 2、3）。

[0008] 另外，作为提高分隔件耐热性的尝试，进行了在聚乙烯中掺混熔点高的聚丙烯的尝试、层叠聚乙烯微多孔膜和聚丙烯微多孔膜的尝试（例如参照专利文献 4、5）。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献 1：日本特开平 11-080395 号公报

[0012] 专利文献 2：日本特许第 4049416 号公报

[0013] 专利文献 3：日本特开 2001-266828 号公报

[0014] 专利文献 4：日本特开昭 63-243146 号公报

[0015] 专利文献 5：日本特开昭 62-010857 号公报

### 发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 但是，从高维度地兼顾耐热性、闭孔特性及循环特性的观点出发，专利文献 1～3

所记载的分隔件均有改良的余地。

[0018] 鉴于上述事实,本发明的第 1 课题在于提供高维度地兼顾耐热性、闭孔特性及循环特性的分隔件。

[0019] 另外,从在经过反复充放电后良好地保持电池容量的特性(循环特性)的观点出发,专利文献 4、5 所记载的微多孔膜均有改善的余地。

[0020] 鉴于上述事实,本发明的第 2 课题在于提供适宜作为可提高蓄电设备循环特性的分隔件的聚烯烃微多孔膜。

[0021] 用于解决问题的方案

[0022] 本发明人鉴于上述事实进行了深入研究,结果发现,含有粒径为特定范围的无机颗粒且具有层叠构造的层叠分隔件能够高维度地兼顾耐热性、闭孔特性及循环特性。

[0023] 另外发现,具有特定组成的聚丙烯系聚烯烃微多孔膜可解决上述第 2 课题。

[0024] 而且,通过在聚丙烯系微多孔膜中配混特定量的特定丙烯共聚物,可以解决上述第 2 课题。

[0025] 另外,通过在含有无机填充材料的聚丙烯系微多孔膜中配混特定量的特定丙烯共聚物,可以解决上述第 2 课题,进而完成本发明。

[0026] 即,本发明如下所述。

[0027] [1] 一种层叠分隔件,其具有聚烯烃第 1 微多孔层和层叠于所述第 1 微多孔层且与所述第 1 微多孔层不同的聚烯烃第 2 微多孔层,所述第 1 微多孔层与所述第 2 微多孔层的至少一者含有一次粒径为 1nm 以上且 80nm 以下的无机颗粒。

[0028] [2] 上述 [1] 所述的层叠分隔件,所述聚烯烃第 1 微多孔层的聚烯烃树脂和无机颗粒的总量中无机颗粒所占浓度 C1 与所述聚烯烃第 2 微多孔层的聚烯烃树脂和无机颗粒的总量中无机颗粒所占浓度 C2 之差为 10 质量%以上且 95 质量%以下。

[0029] [3] 上述 [1] 或 [2] 所述的层叠分隔件,其中所述无机颗粒为选自硅氧化物、铝氧化物及钛氧化物的 1 种或 2 种以上。

[0030] [4] 上述 [1] ~ [3] 任一项所述的层叠分隔件,其具有所述聚烯烃第 1 微多孔层为表面层、所述聚烯烃第 2 微多孔层为中间层的至少 2 种类 3 层构造,

[0031] 并且,所述聚烯烃第 1 微多孔层中含有相对于所述第 1 微多孔层的构成成分的聚烯烃树脂和无机颗粒的总量为 5 ~ 90 质量%的聚烯烃树脂、所述聚烯烃第 2 微多孔层中含有相对于所述第 2 微多孔层的构成成分的聚烯烃树脂和无机颗粒的总量的 60 ~ 100 质量%的聚烯烃树脂。

[0032] [5] 上述 [4] 所述的层叠分隔件,其中所述表面层中,所述聚烯烃树脂含有聚乙烯和聚丙烯,所述聚丙烯在所述聚乙烯和聚丙烯的总量中所占的比例为 10 质量%以上且 95 质量%以下。

[0033] [6] 一种聚烯烃微多孔膜,其以含有 50 ~ 99 质量%聚丙烯、1 ~ 50 质量%丙烯- $\alpha$ -烯共聚物的聚烯烃树脂为主要成分而形成,

[0034] 所述丙烯- $\alpha$ -烯共聚物中的  $\alpha$ -烯含有率为超过 1 质量%且 15 质量%以下。

[0035] [7] 上述 [6] 所述的聚烯烃微多孔膜,其中所述聚丙烯与所述丙烯- $\alpha$ -烯共聚物的配混比,即(聚丙烯/丙烯- $\alpha$ -烯共聚物)(质量比)为 1.5 以上且 60 以下。

[0036] [8] 上述 [6] 或 [7] 所述的聚烯烃微多孔膜,其中所述聚烯烃树脂还含有高密度聚

乙烯、所述高密度聚乙烯在所述聚烯烃树脂中所占的比例为 5 ~ 45 质量%。

[0037] [9] 上述 [6] ~ [8] 任一项所述的聚烯烃微多孔膜,其含有无机填充材料,并且所述无机填充材料在无机填充材料和所述聚烯烃树脂的总量中所占的比例为 1 ~ 80 质量。

[0038] [10] 上述 [9] 所述的聚烯烃微多孔膜,其中所述无机填充材料为选自二氧化硅、氧化铝及氧化钛组成的组中的任意 1 种以上。

[0039] [11] 一种层叠聚烯烃微多孔膜,其在 [6] ~ [10] 任一项所述的聚烯烃微多孔膜的至少一个面上层叠有与所述聚烯烃微多孔膜不同的其他聚烯烃微多孔膜。

[0040] [12] 一种蓄电设备用分隔件,其由 [6] ~ [10] 任一项所述的聚烯烃微多孔膜或 [11] 所述的层叠聚烯烃微多孔膜构成。

[0041] [13] 一种聚烯烃微多孔膜,其特征在于,其由丙烯系树脂组合物形成,所述丙烯系树脂组合物含有(聚丙烯)/(丙烯共聚物)(质量比)为 80/20 ~ 0/100 的聚丙烯系树脂作为主要成分,

[0042] 所述丙烯共聚物的熔点为 120℃ 以上且 145℃ 以下。

[0043] [14] 上述 [13] 所述的聚烯烃微多孔膜,其特征在于,所述丙烯共聚物为无规共聚物。

[0044] [15] 上述 [13] 或 [14] 所述的聚烯烃微多孔膜,其特征在于,所述丙烯共聚物中所含的共聚单体含量为超过 1 质量%且 20 质量%以下。

[0045] [16] 上述 [13] ~ [15] 任一项所述的聚烯烃微多孔膜,其中,所述丙烯系树脂组合物还含有高密度聚乙烯,并且该高密度聚乙烯在所述丙烯系树脂组合物中所占的比例为 5 ~ 50 质量%。

[0046] [17] 上述 [13] ~ [16] 任一项所述的聚烯烃微多孔膜,其特征在于,所述丙烯系树脂组合物还含有无机填充材料,并且该无机填充材料在所述丙烯系树脂组合物中所占的比例为 5 ~ 60 质量%。

[0047] [18] 一种层叠聚烯烃微多孔膜,其在 [13] ~ [17] 任一项所述的聚烯烃微多孔膜的至少一个面上层叠有与该聚烯烃微多孔膜不同的其他聚烯烃微多孔膜。

[0048] [19] 一种非水电解液用分隔件,其由 [13] ~ [17] 任一项所述聚烯烃微多孔膜或 [18] 所述层叠聚烯烃微多孔膜构成。

[0049] [20] 一种 [13] ~ [17] 中任一项所述的聚烯烃微多孔膜或 [18] 所述的层叠聚烯烃微多孔膜的制造方法,其特征在于,具有以下工序:

[0050] (1) 根据所需的层构成,将含有(聚丙烯)/(丙烯共聚物)(质量比)为 80/20 ~ 0/100 的聚丙烯系树脂为主要成分的丙烯系树脂组合物和增塑剂以及根据需要的高密度聚乙烯、无机填充材料混炼、形成混炼物的混炼工序、

[0051] (2) 在所述混炼工序后,根据所需的层构成,将各层的原料挤出成片状,根据需要层叠后将其冷却固化,加工成片状成形体(单层成形体或层叠成形体)的片材成形工序、

[0052] (3) 在所述成形工序后,以面倍率为 20 倍以上且 200 倍以下对所述片状成形体进行双轴拉伸,形成拉伸物的拉伸工序、

[0053] (4) 在所述拉伸工序后,从所述拉伸物中提取增塑剂,形成多孔体的多孔体形成工序、

[0054] (5) 在所述多孔体形成工序后,在所述聚烯烃树脂的熔点以下对所述多孔体进行

热处理,在宽度方向上进行拉伸的热处理工序。

[0055] [21] 上述 [20] 所述的制造方法,其特征在于,所述丙烯共聚物的熔解热为 60J/g 以上。

[0056] [22] 一种聚烯烃微多孔膜,其由聚丙烯系树脂组合物形成,所述聚丙烯系树脂组合物含有(聚丙烯)/(丙烯共聚物)(质量比)为 90/10 ~ 0/100 的聚丙烯系树脂 20 ~ 95 质量%和无机填充材料 5 ~ 80 质量%,

[0057] 所述丙烯共聚物的熔点为 110℃ ~ 150℃,丙烯共聚物与无机填充材料的质量比为 0.1/1 ~ 1.5/1。

[0058] [23] 上述 [22] 所述的聚烯烃微多孔膜,其特征在于,所述丙烯共聚物为无规共聚物。

[0059] [24] 上述 [22] 或 [23] 所述的聚烯烃微多孔膜,其特征在于,所述丙烯共聚物中所含的共聚单体含量为超过 1 质量%且 20 质量%以下。

[0060] [25] 上述 [22] ~ [24] 任一项所述的聚烯烃微多孔膜,其特征在于,所述丙烯系树脂组合物还含有高密度聚乙烯,并且该高密度聚乙烯在所述丙烯系树脂组合物中所占的比例为 5 ~ 60 质量%。

[0061] [26] 上述 [22] ~ [25] 任一项所述的聚烯烃微多孔膜,其特征在于,所述无机填充材料为二氧化硅、氧化铝或氧化钛的任一者。

[0062] [27] 一种层叠聚烯烃微多孔膜,其在上述 [22] ~ [26] 任一项所述的聚烯烃微多孔膜的至少一个面上层叠有与该聚烯烃微多孔膜不同的其他聚烯烃微多孔膜。

[0063] [28] 一种非水电解液用分隔件,其由上述 [22] ~ [26] 任一项所述的聚烯烃微多孔膜或 [27] 所述的层叠聚烯烃微多孔膜构成。

[0064] [29] 一种 [22] ~ [26] 中任一项所述聚烯烃微多孔膜或 [27] 所述层叠聚烯烃微多孔膜的制造方法,其特征在于,其具有以下工序:

[0065] (1) 根据所需的层构成,将含有(聚丙烯)/(丙烯共聚物)(质量比)为 90/10 ~ 0/100 的聚丙烯系树脂 20 ~ 95 质量%和无机填充材料 5 ~ 80 质量%的聚丙烯系树脂组合物和增塑剂以及根据需要的高密度聚乙烯混炼,形成混炼物的混炼工序;

[0066] (2) 在所述混炼工序后,根据所需的层构成,将各层的原料挤出成片状,根据需要进行层叠将其冷却固化,加工成片状成形体(单层成形体或层叠成形体)的片材成形工序;

[0067] (3) 在所述成形工序后,以面倍率为 20 倍以上且 200 倍以下对所述片状成形体进行双轴拉伸,形成拉伸物的拉伸工序;

[0068] (4) 在所述拉伸工序后,从所述拉伸物中提取增塑剂,形成多孔体的多孔体形成工序;

[0069] (5) 在所述多孔体形成工序后,在所述聚烯烃树脂的熔点以下对所述多孔体进行热处理,在宽度方向上进行拉伸的热处理工序。

[0070] [30] 上述 [29] 所述的制造方法,其特征在于,所述丙烯共聚物的熔解热为 60J/g 以上。

[0071] 发明的效果

[0072] 本发明提供高维度地兼顾耐热性、闭孔特性及循环特性的分隔件。

[0073] 另外,本发明还提供作为可提高蓄电设备的循环特性的分隔件优选的聚烯烃微多孔膜。

#### 附图说明

[0074] 图 1 表示实施例中使用的闭孔温度测定装置的概略图。

[0075] 附图标记说明

[0076] 1:微多孔膜

[0077] 2A、2B:厚度 10  $\mu\text{m}$  的镍箔

[0078] 3A、3B:玻璃板

[0079] 4:电阻测定装置

[0080] 5:热电偶

[0081] 6:温度计

[0082] 7:数据收集器

[0083] 8:烘箱

#### 具体实施方式

[0084] 以下详细地说明用于实施本发明的方式(以下略记为“本实施方式”)。予以说明,本发明并非限定于以下实施方式,可以在其主旨范围内加以各种变形进行实施。

[0085] [第 1 实施方式]

[0086] 本发明的第 1 实施方式(以下略记为“本实施方式 1”)的层叠分隔件具有聚烯烃第 1 微多孔层(以下也称作“第 1 微多孔层”)和层叠于所述第 1 微多孔层且与所述第 1 微多孔层不同的聚烯烃第 2 微多孔层(以下也称作“第 2 微多孔层”),所述第 1 微多孔层和所述第 2 微多孔层的至少一者含有一次粒径为 1nm 以上且 80nm 以下的无机颗粒(有时也记载为“无机填充材料”)。

[0087] 本实施方式 1 中使用的无机颗粒的一次粒径为 1nm 以上且 80nm 以下。一次粒径为上述范围内的无机颗粒可良好地微分散于聚烯烃中,因而推测与聚烯烃良好地融合、可大幅度提高分隔件所具有的三维网状骨格结构的小纤维部分的熔体张力。

[0088] 另一方面,本实施方式 1 的层叠分隔件具有层叠构造,各层以不同的状态构成,因而推测在各层之间,孔结构、熔融行为、无机颗粒的分散状态等不同。而且,通过采用具有上述特定范围的一次粒径的无机颗粒及层叠构造,实现了高维度地兼顾耐热性、闭孔特性及循环特性的意外效果。

[0089] 其作用的详细情况虽不清楚,但认为上述各层间的熔融行为等差异的存在(界面的存在)可有助于提高作为分隔件整体的耐热性,同时与使用具有特定范围一次粒径的无机颗粒协同作用,各层的孔结构分别被适度地均一化,有助于提高电解液的润湿性、提高循环特性、进而有助于提高闭孔特性。

[0090] 这里,所述聚烯烃第 1 微多孔层与所述聚烯烃第 2 微多孔层虽然不同,但这里所说的“不同”可以是作为原料的不同、也可以是作为结构的不同(即,孔隙率、孔结构的不同等)。

[0091] 作为所述聚烯烃第 1 微多孔层或聚烯烃第 2 微多孔层中使用的聚烯烃树脂例如可

举出,将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯及1-辛烯等单体聚合所获得的聚合物(均聚物或共聚物、多段聚合物等)。这些聚合物可单独使用1种或者并用2种以上。

[0092] 另外,作为所述聚烯烃树脂,例如可举出聚乙烯(例如低密度聚乙烯、线状低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯(密度:0.942g/cm<sup>3</sup>以上)、超高分子量聚乙烯)、聚丙烯(例如等规聚丙烯、无规聚丙烯)、聚丁烯、乙丙橡胶、丙烯-乙烯共聚物、丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物等。对于所述丙烯-乙烯共聚物、丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物而言,乙烯及 $\alpha$ -烯烃在聚合物链中的位置并无特别限定,可以使用无规共聚物、嵌段共聚物的任一种。予以说明,以下有时将聚乙烯略记为“PE”、将聚丙烯略记为“PP”。

[0093] 所述聚烯烃树脂的粘均分子量优选为5万以上、更优选为10万以上,作为上限优选为1000万以下、更优选为300万以下。优选使粘均分子量为5万以上的原因在于,能够增大熔融成形时的熔体张力、可期待成形性的提高,而且可期待充分的分子间络合、有变为高强度的倾向。而从实施均一的熔融混炼的观点以及提高片材的成形性、特别是厚度稳定性的观点出发,优选使粘均分子量为1000万以下。特别是,从进一步提高成形性的观点出发,优选使粘均分子量为300万以下。

[0094] 从降低闭孔温度、提高稳定性的观点出发,在所述聚烯烃树脂中还可含有粘均分子量优选为800以上、更优选为900以上、进一步优选为1000以上、作为上限优选为1万以下的低分子量树脂。

[0095] 作为低分子量树脂,可举出聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、乙烯-丙烯共聚物(含有弹性体)等,但从制膜性或使其均一地闭孔的观点出发,更优选聚乙烯、聚丙烯。

[0096] 予以说明,这种低分子量树脂在所述聚烯烃树脂中所占的比例优选为0.1质量%以上、更优选为0.5质量%以上、进一步优选为1质量%以上,作为上限优选为20质量%以下、更优选为15质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0097] 予以说明,在后述含无机颗粒的层中,从均一地分散无机颗粒的观点出发,作为PE,优选单独使用粘均分子量为20万以上300万以下的高密度聚乙烯或粘均分子量为100万以上的超高分子量聚乙烯或者将两者组合使用。

[0098] 作为所述无机颗粒例如可举出

[0099] (1) 硅、铝、钛等元素的氧化物或氮化物,

[0100] (2) 钙、钡等元素的碳酸盐或硫酸盐。

[0101] 从高维度地兼顾所得分隔件的耐热性和循环特性的观点出发,优选使用上述(1)或(2)的无机颗粒。

[0102] 这种无机颗粒优选在微多孔层中单独分散地存在,也可存在凝集的部分。

[0103] 作为无机颗粒的一次粒径,下限优选为1nm以上、更优选为6nm以上、进一步优选为10nm以上,上限优选为80nm以下、更优选为50nm以下、进一步优选为30nm以下。

[0104] 含所述聚烯烃树脂的树脂组合物(以下也称作“聚烯烃组合物”。)中可根据需要配混各种添加剂。作为这种添加剂,例如可举出酚醛系抗氧化剂、磷酸系、硫系抗氧化剂等,成核剂,硬脂酸钙、硬脂酸锌等金属皂类,紫外线吸收剂、光稳定剂、防静电剂、防晕剂、着色颜料等。

[0105] 这种添加剂在聚烯烃组合物中所占的比例优选为5质量%以下、更优选为2质量%以下、实质上可为0质量%。



[0106] 作为所述聚烯烃第 1 微多孔层的聚烯烃树脂和无机颗粒总量中无机颗粒所占浓度 C1 与所述聚烯烃第 2 微多孔层的聚烯烃树脂和无机颗粒总量中无机颗粒所占浓度 C2 的浓度差,优选为 10 质量%以上、更优选为 20 质量%以上、进一步优选为 40 质量%以上、特别优选为 60 质量%以上。作为上限优选为 95 质量%以下、更优选为 80 质量%以下。从提高耐热性、循环特性的观点出发,优选使该浓度差为 10 质量%以上。从确保闭孔特性、穿刺强度的观点出发,优选为 95 质量%以下。

[0107] 予以说明,本实施方式 1 中“无机颗粒浓度”是指无机颗粒在聚烯烃树脂和无机颗粒总量中所占的比例。

[0108] 另外,所述无机填充材料在所述聚烯烃第 1 微多孔层中所占的体积比例与所述无机填充材料在所述聚烯烃第 2 微多孔层中所占的体积比例之差优选为 10 体积%以上、更优选为 15 体积%以上、进一步优选为 20 体积%以上、特别优选为 60 体积%以上。而上限优选为 95 体积%以下、更优选为 80 体积%以下。

[0109] 以下,以具有所述聚烯烃第 1 微多孔层为表面层、所述聚烯烃第 2 微多孔层为中间层的 2 种类 3 层构造的实施方式为中心对本实施方式 1 的层叠分隔件进行说明。

[0110] 形成所述表面层的第 1 微多孔层的聚烯烃树脂浓度优选为 5 ~ 90 质量%、更优选为 20 ~ 80 质量%。

[0111] 这里,作为形成表面层的聚烯烃树脂优选含有 PE 和 PP。该 PP 在 PE 和 PP 总量中所占的比例优选为 10 质量%以上、更优选为 20 质量%以上、进一步优选为 40 质量%以上,优选为 95 质量%以下、更优选为 90 质量%以下、进一步优选为 80 质量%以下。

[0112] 从获得良好耐热性的观点以及提高拉伸性、获得高穿刺强度的多孔膜的观点出发,优选形成这种表面层。

[0113] 予以说明,本实施方式 1 中,“聚烯烃树脂浓度”是指聚烯烃树脂在聚烯烃树脂和无机颗粒总量中所占的比例。

[0114] 作为表面层中的所述 C1,优选为 10 质量%以上、更优选为 20 质量%以上、进一步优选为 40 质量%以上、特别优选为 60 质量%以上,作为上限优选为 95 质量%以下、更优选为 90 质量%以下、更加优选为 80 质量%以下。从提高耐热性、循环特性的观点出发,优选使该比例为 10 质量%以上。另一方面,从提高高拉伸倍率下的成膜性、提高聚烯烃树脂微多孔膜的穿刺强度的观点出发,优选为 95 质量%以下。从进一步提高聚烯烃树脂和无机颗粒的相互作用、进而高维度地兼顾所得层叠分隔件的耐热性和循环特性的观点出发,优选在表面层中组合使用无机颗粒、PE 及 PP,并且将各成分的比例设定为上述范围。

[0115] 另外,所述无机填充材料在所述聚烯烃第 1 微多孔层中所占的体积比例优选为 10 体积%以上、更优选为 15 体积%、更加优选为 20 体积%以上,上限优选为 95 体积%。

[0116] 作为形成所述中间层的第 2 微多孔层的聚烯烃树脂浓度,优选为 60 质量%以上、更优选为 80 质量%以上、更加优选为 90 质量%以上、也可以是 100 质量%。

[0117] 另外,作为中间层中使用的聚烯烃树脂优选以 PE 为主要成分,还可在不损害闭孔特性的范围内并用 PP。中间层中,作为 PE 占 PE 和 PP 总量中的比例优选为 60 质量%以上、更优选为 80 质量%以上、也可以是 100 质量%。

[0118] 作为中间层的所述 C2,优选为 60 质量%以下、更优选为 40 质量%以下、更加优选为 20 质量%以下、进一步优选为 10 质量%以下、也可以是 0 质量%。从闭孔特性的观点出

发,优选使该比例为 60 质量%以下。

[0119] 另外,作为所述无机填充材料占所述聚烯烃第 2 微多孔层中所占的体积比例优选为 60 体积%以下、更优选为 40 体积%以下、更加优选为 20 体积%以下、进一步优选为 10 体积%以下、也可以是 0 体积%。

[0120] 另外,作为所述无机填充材料的比重优选为  $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为  $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更加优选为  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,上限优选为  $10.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0121] 从耐热性和闭孔特性、循环特性的观点出发,优选具有所述第 1 微多孔层为表面层、所述第 2 微多孔层为中间层的 2 种类 3 层构成,并且是所述第 1 微多孔层含有聚烯烃树脂和无机颗粒、所述第 2 微多孔层不含无机颗粒的构成。

[0122] 另一方面,从闭孔特性和循环特性以及电池制作的生产率的观点出发,优选具有所述第 2 微多孔层为表面层、所述第 1 微多孔层为中间层的 2 种类 3 构成,并且是所述第 1 微多孔层含有聚烯烃树脂和无机颗粒、所述第 2 微多孔层不含无机颗粒的构成。

[0123] 作为本实施方式 1 的层叠分隔件的制造方法并无特别限定,例如可举出含有下述 (1) ~ (4) 各工序的制造方法:

[0124] (1) 对形成各层的原料(聚烯烃组合物及增塑剂)分别熔融混炼的工序、

[0125] (2) 在工序(1)后,将进行熔融混炼获得的混炼物进行共挤出,形成层叠片材并进行冷却固化的工序、

[0126] (3) 在工序(2)后,在至少单轴方向上以 20 倍以上且小于 200 倍的面倍率进行拉伸的工序、

[0127] (4) 在工序(3)之前或之后提取增塑剂的工序。

[0128] 作为工序(1)中使用的增塑剂,优选在与聚烯烃树脂配混时可在聚烯烃树脂的熔点以上形成均一熔融树脂的不挥发性溶剂,优选常温下为液体。作为增塑剂,例如可举出液体石蜡、石蜡等烃类,邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯等酯类,油醇、硬脂醇等高级醇等。

[0129] 作为增塑剂与聚烯烃组合物的配混比例,优选为可均一熔融混炼、对于成形片状微多孔膜前体充分的比率且不损害生产率的程度。具体地说,作为增塑剂在聚烯烃组合物和增塑剂总量中所占的含有率(增塑剂量比)优选为 20 质量%以上且 80 质量%以下、更优选为 30 质量%以上 70 质量%以下。从高度维持熔融成形时的熔体张力、确保成形性的观点出发,优选使增塑剂的含有率为 80 质量%以下。从确保成形性的观点以及高效地拉伸聚烯烃树脂的结晶区域中片晶的观点出发,优选使增塑剂的含有率为 20 质量%以上。这里,高效地拉伸片晶是指在不发生聚烯烃树脂链断裂的情况下高效地拉伸聚烯烃树脂链,可有助于形成均一且微细的孔结构、提高微多孔膜的强度。

[0130] 作为对聚烯烃组合物和增塑剂进行熔融混炼的方法,优选使用多个挤出机,投入聚烯烃树脂和根据需要的无机颗粒及各种添加剂,一边使聚烯烃组合物加热熔融一边以任意比率导入增塑剂,进而对组合物进行混炼,从而获得均一熔融树脂的方法。作为对聚烯烃树脂和无机颗粒和增塑剂进行熔融混炼的更优选的方法,可举出经过用亨舍尔混合机等将聚烯烃树脂和无机颗粒和增塑剂事先混炼至所需比例的工序,将该混炼物投入到挤出机中,一边使其加热熔融一边以任意比率导入增塑剂,进一步进行混炼。

[0131] 作为工序(2)中的共挤出的方法,优选用一个模唇将来自多个挤出机的熔融物挤

出的模内粘接,优选使用多流形法、给料法 (feed block method)。这里,模优选使用 T 模头、衣架型模头等平模头。

[0132] 另外,工序 (2) 中的冷却固化优选通过使形成为片状者接触于导热体、冷却至充分低于树脂结晶化温度的温度等方法来进行。

[0133] 工序 (3) 中,拉伸方向至少为单轴拉伸。在双轴方向上进行高倍率拉伸时,由于在面方向上进行分子取向,因而难以开裂、变成稳定的结构、有获得高穿刺强度的倾向,因而优选。拉伸方法还可以单独使用或者并用同时双轴拉伸、逐次双轴拉伸、多段拉伸、多次拉伸等任一种方法,从穿刺强度的增加或膜厚均一化的观点出发,特别优选拉伸方法为同时双轴拉伸。

[0134] MD 与 TD 的拉伸倍率比优选为 0.5 以上 2 以下。另外,拉伸倍率以面倍率计优选为 20 倍以上且小于 200 倍的范围、更优选为 20 倍以上 100 倍以下的范围、进一步优选为 25 倍以上 50 倍以下的范围。总面积倍率为 20 倍以上时,存在赋予膜充分穿刺强度的倾向,小于 200 倍时,有防止膜断裂、获得高生产率的倾向,因而优选。

[0135] 予以说明,“MD”是指分隔件的纵向或者制膜时的原料树脂喷吐方向、“TD”是指分隔件的宽度方向。

[0136] 拉伸温度优选为 (聚烯烃的熔点  $-50^{\circ}\text{C}$ ) 以上、小于熔点。更优选为 (聚烯烃的熔点  $-30^{\circ}\text{C}$ ) 以上、且 (聚烯烃的熔点  $-2^{\circ}\text{C}$ ) 以下,进一步优选为 (聚烯烃的熔点  $-15^{\circ}\text{C}$ ) 以上、且 (聚烯烃的熔点  $-3^{\circ}\text{C}$ ) 以下。从高穿刺强度的观点出发,优选使拉伸温度为 (聚烯烃的熔点  $-50^{\circ}\text{C}$ ) 以上。从降低拉伸不均的观点出发,优选小于聚烯烃的熔点。

[0137] 工序 (4) 可以是分批式、连续式的任一种,优选通过将层叠片材浸渍于提取溶剂中提取增塑剂,并使其充分干燥,将增塑剂从微多孔膜中实质上除去。为了抑制层叠片材的收缩,优选在浸渍、干燥的一系列工序中约束层叠片材的端部。另外,提取后的层叠片材中的增塑剂残存量优选小于 1 质量%。含有添加剂时,添加剂优选在增塑剂的提取工序中与增塑剂一起被提取,作为膜中的残存量优选实质上为 0%。

[0138] 提取溶剂优选对于聚烯烃树脂、无机颗粒为贫溶剂,且对于增塑剂为良溶剂,沸点低于聚烯烃树脂的熔点。作为这种提取溶剂,例如可举出 n-己烷、环己烷等烃类,二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷等卤化烃类,氢氟醚、氢氟烃等非氯系卤化溶剂,乙醇、异丙醇等醇类,二乙基醚、四氢呋喃等醚类,丙酮、甲乙酮等酮类。

[0139] 另外,优选加以热固定、热松弛等热处理工序,由此具有进一步抑制所得层叠分隔件的收缩的倾向。

[0140] 而且,还可加以后处理工序。作为后处理工序,例如可举出利用表面活性剂等的亲水化处理以及利用电离性辐射线等的交联处理等。

[0141] 对于本实施方式 1 的层叠分隔件而言,作为整体的膜厚优选为  $2\ \mu\text{m}$  以上、更优选为  $5\ \mu\text{m}$  以上,优选为  $30\ \mu\text{m}$  以下、更优选为  $25\ \mu\text{m}$  以下、更加优选为  $20\ \mu\text{m}$  以下。从提高机械强度的观点出发,优选使整体的膜厚为  $2\ \mu\text{m}$  以上。另一方面,优选使整体的膜厚为  $30\ \mu\text{m}$  以下,其原因在于分隔件的占有体积减小,从电池的高容量化的观点出发,有变得有利的倾向。

[0142] 表面层的膜厚的下限优选为  $0.5\ \mu\text{m}$  以上、更优选为  $1\ \mu\text{m}$  以上、更加优选为  $2\ \mu\text{m}$  以上,作为上限优选为  $15\ \mu\text{m}$  以下、更优选为  $10\ \mu\text{m}$  以下、更加优选为  $5\ \mu\text{m}$  以下。从耐热性

的观点出发,优选使表面层的膜厚为 $0.5\mu\text{m}$ 以上。另一方面,从提高机械强度的观点出发,优选使表面层的膜厚为 $15\mu\text{m}$ 以下。

[0143] 层叠分隔件的孔隙率优选为40%以上、更优选为50%以上,优选为90%以下、更优选为80%以下。从电池特性的观点出发,优选使孔隙率为40%以上。从确保穿刺强度的观点出发,优选使孔隙率为90%以下。

[0144] 层叠分隔件的透气度优选为10秒/100cc以上、更优选为50秒/100cc以上,优选为1000秒/100cc以下、更优选为500秒/100cc以下、更加优选为300秒/100cc以下。从抑制电池的自放电的观点出发优选使透气度为10秒/100cc以上。另一方面,从获得良好充放电特性的观点出发,优选使透气度为1000秒/100cc以下。

[0145] 层叠分隔件的穿刺强度优选为 $3.0\text{N}/20\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $4\text{N}/20\mu\text{m}$ 以上,优选为 $10\text{N}/20\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $7\text{N}/20\mu\text{m}$ 以下。从抑制电池卷绕时脱落的活性物质等所导致的破膜的观点出发,优选使穿刺强度为 $3.0\text{N}/20\mu\text{m}$ 以上。另一方面,从降低热收缩的观点出发,优选使穿刺强度为 $10\text{N}/20\mu\text{m}$ 以下。

[0146] 作为层叠分隔件的闭孔特性指标的闭孔温度优选为 $150^{\circ}\text{C}$ 以下、更优选为 $145^{\circ}\text{C}$ 以下、更加优选为 $140^{\circ}\text{C}$ 以下。从确保电池安全性的观点出发,优选使闭孔温度为 $150^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0147] 作为层叠分隔件的耐热性指标的钎焊试验(solder test)中的测定值,在 $300^{\circ}\text{C}$ 下优选为 $5.0\text{mm}^2$ 以下、更优选为 $4.0\text{mm}^2$ 以下,在 $400^{\circ}\text{C}$ 下优选为 $8.0\text{mm}^2$ 以下、更优选为 $7.0\text{mm}^2$ 以下。从耐热性、形成微多孔膜的均一孔结构的观点出发,优选使钎焊试验中的测定值在 $300^{\circ}\text{C}$ 下为 $5.0\text{mm}^2$ 以下、 $400^{\circ}\text{C}$ 下为 $8.0\text{mm}^2$ 以下。

[0148] 作为层叠分隔件的循环特性指标的容量维持率优选为80%以上、更优选为85%以上。从电池寿命的观点出发,优选使容量维持率为80%以上。

[0149] 本实施方式1的层叠分隔件作为电池用、特别是锂离子电池用分隔件有用。使用该层叠分隔件获得的电池由于循环特性、安全性优异,因而作为手机、笔记本个人电脑、电动工具、混合动力汽车、电动汽车用有用。

[0150] [第2实施方式]

[0151] 本发明的第2实施方式(以下略记为“本实施方式2”)的聚烯烃微多孔膜以含聚丙烯50~99质量%、丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物1~50质量%的聚烯烃树脂为主要成分而形成,

[0152] 所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物中的 $\alpha$ -烯烃含有率为超过1质量%且15质量%以下。

[0153] 这里,对于本实施方式2中通过采用上述构成可实现循环特性良好的蓄电设备用分隔件的理由并不详细,但推测如下所述。

[0154] 即,本实施方式2中配混了聚丙烯和丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物,但推测该丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的 $\alpha$ -烯烃部分具有降低聚丙烯结晶化度的作用。这里认为,当所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物中含有特定量的 $\alpha$ -烯烃部分时,该 $\alpha$ -烯烃部分适当地作用于聚丙烯部分,将聚丙烯部分中形成的片层调整至适度的薄厚。而且,当产生多个适当厚度的片层时,在形成微多孔膜时产生多个具有均一大小的孔部。当将这种具有多个均一大小孔部的微多孔膜配置于电池内部时,离子的透过流路没有粗密不均、均质地存在,反复充放电时不易发生堵塞,作为电池的循环特性提高。

[0155] 作为所述聚丙烯,例如可举出等规聚丙烯、无规聚丙烯。这些聚丙烯可使用 1 种或者混合使用 2 种以上。

[0156] 另外,聚丙烯在所述聚烯烃树脂中所占的比例为 50 质量%以上、优选为 60 质量%以上、更优选为 70 质量%以上,作为上限为 99 质量%以下。

[0157] 另一方面,所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物(有时仅记载为“丙烯共聚物”。)使用作为单体的丙烯和作为与丙烯不同单体的  $\alpha$ -烯烃形成。

[0158] 作为这种  $\alpha$ -烯烃,例如可举出乙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯及 1-辛烯等。予以说明,对于所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物而言, $\alpha$ -烯烃在聚合物链中的位置并无特别限定,还可使用无规共聚物、嵌段共聚物的任一种。

[0159] 所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物中的  $\alpha$ -烯烃含有率为超过 1 质量%且 15 质量%以下,优选为 2 质量%以上且 10 质量%以下。该含有率超过 1 质量%可有助于电池特性的提高。另一方面,从提高所得微多孔膜的耐热性、提高电池的安全性的观点出发,优选为 15 质量%以下。

[0160] 另外,丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物在所述聚烯烃树脂中的比例为 1 质量%以上、更优选为 3 质量%以上、更加优选为 5 质量%以上,作为上限为 50 质量%以下。

[0161] 予以说明,所述聚烯烃树脂中除了上述聚丙烯丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物之外,还可混合其他的树脂成分。

[0162] 作为其他的树脂成分,例如可举出将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯及 1-辛烯等单体重合所获得的聚合物(均聚物或共聚物、多段聚合物等)。这些聚合物可单独使用 1 种或者可并用 2 种以上。但不包括聚丙烯和丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。

[0163] 另外,作为其他的树脂成分,例如可举出聚乙烯{低密度聚乙烯(910kg/m<sup>3</sup>以上、小于 930kg/m<sup>3</sup>)、线状低密度聚乙烯、中密度聚乙烯(930kg/m<sup>3</sup>以上、小于 942kg/m<sup>3</sup>)、高密度聚乙烯(942kg/m<sup>3</sup>以上)、超高分子量聚乙烯}、聚丁烯等。

[0164] 作为所述聚烯烃树脂,从提高所得聚烯烃微多孔膜的穿刺强度的观点出发,优选含有高密度聚乙烯。

[0165] 高密度聚乙烯在所述聚烯烃树脂中的比例可以为 0 质量%,优选为 5 质量%以上、更优选为 10 质量%以上,优选为 45 质量%以下。从提高耐热性、提高电池安全性的观点出发,优选使高密度聚乙烯的比例为 45 质量%以下。

[0166] 作为上述各种聚烯烃成分的粘均分子量(使用多个聚烯烃成分时,是指对各个聚烯烃成分进行测定的值。)优选为 10 万以上、更优选为 12 万以上,作为上限优选为 1000 万以下、更优选为 300 万以下。从高度维持熔融成形时的熔体张力、确保良好成形性的观点或者赋予充分的络合、提高微多孔膜强度的观点出发,优选使该粘均分子量为 10 万以上。另一方面,从实现均一的熔融混炼、提高片材的成形性、特别是厚度稳定性的观点出发,优选使粘均分子量为 1000 万以下。从进一步提高成形性的观点出发,优选使粘均分子量为 300 万以下。

[0167] 所述聚烯烃树脂中可举出与上述本实施方式 1 中所举相同的物质。另外,其混合量与本实施方式 1 相同。

[0168] 本实施方式 2 的聚烯烃微多孔膜含有含聚丙烯和丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的聚烯烃树脂作为主要成分。这里所说的“主要成分”是指聚烯烃树脂在聚烯烃微多孔膜中所占的

比例优选为 20 质量%以上、更优选为 30 质量%以上、进一步优选为 50 质量%以上、更加优选为 70 质量%以上、特别优选为 90 质量%以上、还可以为 100 质量%。

[0169] 所述聚丙烯与所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的配混比(聚丙烯/丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物)(质量比)优选为 1.5 以上 60 以下、更优选为 2 以上 55 以下。从提高电池特性的观点出发,优选使该配混比为 60 以下,从提高耐热性、提高电池安全性的观点出发,优选为 1.5 以上。

[0170] 本实施方式 2 的聚烯烃微多孔膜还可含有无机填充材料。

[0171] 作为这种无机填充材料,例如可举出氧化铝、二氧化硅(硅氧化物)、氧化钛、二氧化锆、氧化镁、氧化铈、氧化钇、氧化锌、氧化铁等氧化物系陶瓷,氮化硅、氮化钛、氮化硼等氮化物系陶瓷,碳化硅、碳酸钙、硫酸铝、氢氧化铝、钛酸钾、滑石、陶土、高岭石、多水高岭石、叶蜡石、蒙脱石、绢云母、云母、镁绿泥石、膨润土、石棉、沸石、硅酸钙、硅酸镁、硅藻土、硅砂等陶瓷、玻璃纤维等。这些物质可单独使用 1 种或者可以并用 2 种以上。其中,从电化学稳定性的观点出发,更优选二氧化硅、氧化铝、氧化钛,特别优选二氧化硅。

[0172] 作为所述无机填充材料的平均粒径,优选为 1nm 以上、更优选为 6nm 以上、进一步优选为 10nm 以上,作为上限优选为 100nm 以下、优选为 80nm 以下、进一步优选为 60nm 以下。平均粒径为 100nm 以下时,即便是实施拉伸等时,也有在聚烯烃与无机填充材料之间的剥离不易发生的倾向,从抑制大孔隙发生的观点出发优选。这里,从构成微多孔膜的小纤维本身的高硬度化的观点出发,优选聚烯烃与无机填充材料之间的剥离不易发生,由于可观察到聚烯烃微多孔膜的局部区域内的耐压缩性能优异的倾向或者耐热性优异的倾向,因而优选。另外,从提高蓄电设备用分隔件与非水电解液的亲和性,实现功率保持性能、循环保持性能等优异的分隔件的观点出发,优选聚烯烃与无机填充材料之间密合。另一方面,从确保无机填充材料的分散性、提高局部区域的耐压缩性的观点出发,优选使平均粒径为 1nm 以上。

[0173] 而且,当聚烯烃树脂含有聚乙烯时,从提高聚乙烯与聚丙烯的相容性、抑制两者的分离、确保良好拉伸性的观点出发,优选在含有聚乙烯和聚丙烯的组合物中配混平均粒径为 1nm 以上 100nm 以下的无机填充材料。

[0174] 作为所述无机填充材料的增塑剂吸油量,优选为 150ml/100g 以上,作为上限优选为 1000ml/100g 以下、更优选为 500ml/100g 以下。从抑制在含聚烯烃树脂、无机填充材料、增塑剂的混炼物中产生凝集物、确保良好成形性的观点出发,优选使该吸油量为 150ml/100g 以上。另外,使用聚烯烃微多孔膜作为蓄电设备用分隔件时,从非水电解液的含浸性、保液性优异,确保蓄电设备生产率、长期使用中的性能维持的观点出发优选。另一方面,从生产聚烯烃微多孔膜时的无机填充材料的处理性的观点出发,优选使该吸油量为 1000ml/100g 以下。

[0175] 所述无机填充材料在无机填充材料和所述聚烯烃树脂总量中的比例优选为 1 质量%以上、更优选为 5 质量%以上、进一步优选为 20 质量%以上,作为上限优选为 80 质量%以下、更优选为 60 质量%以下、进一步优选为 50 质量%以下、特别优选为 40 质量%以下。

[0176] 从将聚烯烃微多孔膜成膜成高孔隙率的观点、提高聚烯烃微多孔膜在 140°C 下在横向(宽度方向、TD 方向)的热收缩率的观点、进而从提高穿刺蠕变(puncture creep)的

膜厚保持率、将膜厚减少率调整至较小的观点出发,优选使该比例为 1 质量%以上。另外,从提高耐热性的观点出发,优选使该比例为 20 质量%以上。

[0177] 另一方面,从提高高拉伸倍率下的成膜性、提高聚烯烃微多孔膜的穿刺强度的观点出发,优选使该比例为 80 质量%以下。

[0178] 另外,所述无机填充材料在所述聚烯烃树脂中所占的体积比例优选为 10 体积%以上、更优选为 15 体积%以上、更加优选为 20 体积%以上,作为上限优选为 80 体积%。

[0179] 另外,所述无机填充材料的比重优选为  $1.0\text{g}/\text{cm}^3$  以上、更优选为  $1.2\text{g}/\text{cm}^3$  以上、更加优选为  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$  以上,作为上限优选为  $10.0\text{g}/\text{cm}^3$  以下。

[0180] 本实施方式 2 的聚烯烃微多孔膜还可含有各种添加剂。

[0181] 作为这种添加剂,可使用酚醛系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂等;硬脂酸钙、硬脂酸锌等金属皂类;紫外线吸收剂、光稳定剂、防静电剂、防晕剂、着色颜料等各种添加剂。这些添加剂的添加量相对于含聚烯烃树脂的组合物(以下也称作“聚烯烃组合物”。)优选为 0.01 质量%以上 1 质量%以下。

[0182] 本实施方式 2 的层叠聚烯烃微多孔膜通过在上述聚烯烃微多孔膜的至少一个面上层叠与所述聚烯烃微多孔膜不同的其他聚烯烃微多孔膜而成。从赋予低熔断机能等其他性能的观点出发,优选制成这种层叠聚烯烃微多孔膜。从生产率的观点出发,更优选表面层的两层为相同的组成、中间层为不同组成的两种类三层构成的形态。

[0183] 予以说明,作为其他的聚烯烃微多孔膜可以使用公知的微多孔膜。

[0184] 作为所述聚烯烃微多孔膜或所述层叠聚烯烃微多孔膜的制造方法并无特别限定,例如可使用含下述(1)~(5)各工序的制造方法。

[0185] (1) 根据所需的层构成,对作为各层原料的聚烯烃组合物及增塑剂进行混炼,形成混炼物的混炼工序。

[0186] (2) 在所述混炼工序后,根据所需的层构成将各层的原料挤出成片状,根据需要进行层叠并将其冷却固化,加工成片状成形体(单层成形体或层叠成形体)的片材成形工序。

[0187] (3) 在所述成形工序后,以面倍率 20 倍以上 200 倍以下对所述片状成形体进行双轴拉伸,形成拉伸物的拉伸工序。

[0188] (4) 在所述拉伸工序后,从所述拉伸物中提取增塑剂,形成多孔体的多孔体形成工序。

[0189] (5) 在所述多孔体形成工序后,在所述聚烯烃树脂的熔点以下的温度下对所述多孔体进行热处理,在宽度方向上进行拉伸的热处理工序。

[0190] 作为所述工序(1)中使用的增塑剂,优选在与聚烯烃树脂配混时在聚烯烃树脂的熔点以上可形成均一溶液的不挥发性溶剂。另外,优选常温下为液体。

[0191] 作为所述增塑剂,例如可举出液体石蜡、石蜡等烃类;邻苯二甲酸二乙基己酯或邻苯二甲酸二丁酯等酯类;油醇、硬脂醇等高级醇类等。

[0192] 从抑制聚烯烃树脂与增塑剂的表面剥离、实施均一拉伸的观点或者实现高穿刺强度的观点出发,特别优选在聚烯烃树脂中含有聚乙烯时使用液体石蜡作为增塑剂。另外,从提高将混炼物熔融挤出时的负荷、提高无机填充材料的分散性(实现品质良好的膜)的观点出发,优选使用邻苯二甲酸二乙基己酯。

[0193] 所述增塑剂在所述混炼物中所占的比例优选为 25 质量%以上、更优选为 30 质

量%以上,作为上限优选为 80 质量%以下、更优选为 75 质量%以下。从高度维持熔融成形时的熔体张力、确保成形性的观点出发,优选使该比例为 80 质量%以下。另一方面,从确保成形性以及高效地拉伸聚烯烃的结晶区域内的片晶的观点出发,优选使该比例为 25 质量%以上。这里,高效拉伸片晶是指在聚烯烃链不发生断裂的情况下高效拉伸聚烯烃链,可有助于均一且微细的孔结构的形成、聚烯烃微多孔膜的强度及结晶化度的提高。

[0194] 作为混炼聚烯烃树脂、无机填充材料和增塑剂的方法,例如可举出以下的 (a)、(b) 方法。

[0195] (a) 将聚烯烃树脂和无机填充材料投入到挤出机、捏合机等树脂混炼装置中,一边将树脂加热熔融混炼,一边导入增塑剂进行混炼的方法。

[0196] (b) 经过使用亨舍尔混合机等以规定比例将聚烯烃树脂、无机填充材料和增塑剂事先混炼的工序,将该混炼物投入到挤出机中,一边使其加热熔融一边导入增塑剂进行混炼的方法。

[0197] 在所述 (b) 方法的事前混炼时,从提高无机填充材料的分散性、在不发生破膜的情况下实施高倍率的拉伸的观点出发,优选在聚烯烃树脂和无机填充材料中配混在下式 (1) 范围内设定的量的增塑剂进行事前混炼。

[0198]  $0.6 \leq \text{增塑剂重量} / (\text{增塑剂吸油量} \times \text{无机填充材料重量} \times \text{增塑剂密度}) \times 100 \leq 1.2$  (1)

[0199] 所述工序 (2) 例如为借助 T 模头等将所述混炼物挤出成片状,与导热体相接触将其冷却固化,获得凝胶片材的工序。在成形层叠凝胶片材时,可以利用以下任一方法制作:将以各个挤出机挤出的构成各层的凝胶片材一体化,利用一个模头进行共挤出的方法;将构成各层的凝胶片材重叠进行热熔融的方法。其中,进行共挤出的方法易于获得高的层间粘接强度,而且,由于在层间易于形成连通孔,因而易于维持高透过性,生产率也优异,因此更为优选。作为该导热体,可以使用金属、水、空气或增塑剂本身等。

[0200] 另外,从增加片状成形体的膜强度的观点或者提高片状成形体的表面平滑性的观点出发,优选通过在轧辊间进行夹持实施冷却固化。

[0201] 作为所述工序 (3) 的拉伸方法,例如可举出同时双轴拉伸、逐次双轴拉伸、多段拉伸、多次拉伸等方法。其中,从增加聚烯烃微多孔膜的穿刺强度或膜厚均一化的观点出发,优选采用同时双轴拉伸方法。

[0202] 另外,所述工序 (3) 的面倍率优选为 10 倍以上、更优选为 15 倍以上,上限优选为 200 倍以下、更优选为 100 倍以下。从确保作为分隔件的充分强度的观点出发,优选使该面倍率为 10 倍以上。

[0203] 作为所述工序 (3) 的拉伸温度,以聚烯烃树脂的熔点温度为基准温度优选为 (熔点温度  $-50^{\circ}\text{C}$ ) 以上、更优选为 (熔点温度  $-30^{\circ}\text{C}$ ) 以上、进一步优选为 (熔点温度  $-20^{\circ}\text{C}$ ) 以上,作为上限优选为 (熔点温度  $-2^{\circ}\text{C}$ ) 以下、更优选为 (熔点温度  $-3^{\circ}\text{C}$ ) 以下。从使聚烯烃树脂与无机填充材料的界面或者聚烯烃树脂与增塑剂的界面良好地密合、提高聚烯烃微多孔膜的局部且微小区域内的耐压缩性能的观点出发,优选使拉伸温度为 (熔点温度  $-50^{\circ}\text{C}$ ) 以上。例如,使用高密度聚乙烯作为聚烯烃树脂时,拉伸温度适宜为  $115^{\circ}\text{C}$  以上且  $132^{\circ}\text{C}$  以下,配混使用多个聚烯烃时,可以以其熔解热量大的聚烯烃的熔点作为基准。

[0204] 从提高聚烯烃微多孔膜的穿刺强度的观点出发,所述工序 (4) 优选在所述工序



(3) 后进行。作为提取方法,可举出将所述拉伸物浸渍于所述增塑剂的溶剂中的方法。予以说明,提取后的微多孔膜中的增塑剂残存量优选小于 1 质量%。

[0205] 所述工序 (5) 优选为进行热固定及 / 或热松弛的工序。

[0206] 这里,作为工序 (5) 的拉伸倍率,面倍率优选小于 4 倍、更优选小于 3 倍。从抑制微孔的发生或穿刺强度降低的观点出发,优选使面倍率小于 4 倍。

[0207] 另外,作为热处理温度,以聚烯烃树脂的熔点温度为基准优选为 100℃ 以上,作为上限优选为聚烯烃的熔点温度以下。从抑制膜破裂发生的观点出发,优选使热处理温度为 100℃ 以上。另一方面,从抑制聚烯烃树脂的收缩、减少聚烯烃微多孔膜的热收缩率的观点出发,优选为聚烯烃的熔点温度以下。

[0208] 予以说明,在所述工序 (5) 后,还可对所得聚烯烃微多孔膜实施后处理。作为这种后处理例如可举出利用表面活性剂等的亲水化处理或者利用电离性辐射线等的交联处理等。

[0209] 对于本实施方式 2 的聚烯烃微多孔膜或层叠聚烯烃微多孔膜 (有时仅略记为“微多孔膜”),其穿刺强度优选为 200g/20 μm 以上、更优选为 240g/20 μm 以上、更加优选为 300g/20 μm 以上,作为上限优选为 2000g/20 μm 以下、更优选为 1000g/20 μm 以下。从抑制电池卷绕时脱落的活性物质等所导致的破膜的观点出发,优选使穿刺强度为 200g/20 μm 以上。另外,从抑制由于伴随充放电的电极的膨胀收缩而发生短路的悬念的观点出发也优选。另一方面,从能够减少由于加热时的取向松弛所导致的宽幅收缩的观点出发,优选为 2000g/20 μm 以下。

[0210] 予以说明,上述穿刺强度可通过调整拉伸倍率、拉伸温度等进行调节。

[0211] 所述微多孔膜的孔隙率优选为 20% 以上、更优选为 35% 以上,作为上限优选为 90% 以下、更优选为 80% 以下。从确保分隔件透过性的观点出发,优选使孔隙率为 20% 以上。另一方面,从确保穿刺强度的观点出发,优选为 90% 以下。

[0212] 予以说明,孔隙率可通过改变拉伸倍率等进行调节。

[0213] 所述微多孔膜的平均孔径优选为 0.1 μm 以下、更优选为 0.8 μm 以下,作为下限优选为 0.01 μm 以上。从抑制蓄电设备的自放电、抑制容量降低的观点出发,优选使平均孔径为 0.1 μm 以下。

[0214] 予以说明,上述平均孔径可通过改变拉伸倍率等进行调节。

[0215] 所述微多孔膜的膜厚优选为 2 μm 以上、更优选为 5 μm 以上,作为上限优选为 100 μm 以下、更优选为 60 μm 以下、进一步优选为 50 μm 以下。从提高机械强度的观点出发,优选使膜厚为 2 μm 以上。另一方面,优选使膜厚为 100 μm 以下,其原因在于由于分隔件的占有体积减小,因而在电池的高容量化方面有有利的倾向。

[0216] 所述微多孔膜的透气度优选为 10sec/100cc 以上、更优选为 50sec/100cc 以上,作为上限优选为 1000sec/100cc 以下、更优选为 500sec/100cc 以下。从抑制蓄电设备的自放电的观点出发优选使透气度为 10sec/100cc 以上。另一方面,从获得良好的充放电特性的观点出发,优选为 1000sec/100cc 以下。

[0217] 予以说明,上述透气度可通过改变拉伸温度、拉伸倍率等进行调节。

[0218] 本实施方式 2 的聚烯烃微多孔膜作为使用非水电解液的蓄电设备用分隔件特别有用。蓄电设备通常在分隔件中使用上述微多孔膜,含有正极、负极和电解液。

[0219] 所述蓄电设备例如可如下制造：将所述微多孔膜制成宽 10 ~ 500mm（优选 80 ~ 500mm）、长 200 ~ 4000m（优选 1000 ~ 4000m）的纵长形状的分隔件，将该分隔件以正极 - 分隔件 - 负极 - 分隔件或负极 - 分隔件 - 正极 - 分隔件的顺序进行重叠，卷绕成圆的或扁平的漩涡状，获得卷绕体，将该卷绕体装入电池罐内，进而注入电解液，从而制造。另外，所述蓄电设备还可以经由如下工序来制造：以正极 - 分隔件 - 负极 - 分隔件或负极 - 分隔件 - 正极 - 分隔件的顺序层叠为平板状，利用袋状的薄膜层叠、注入电解液的工序。

[0220] [第 3 实施方式]

[0221] 本发明的第 3 实施方式（以下也略记为“本实施方式 3”）的聚烯烃微多孔膜的特征在于，使用含（聚丙烯）/（丙烯共聚物）（质量比）为 80/20 ~ 0/100 的聚丙烯系树脂作为主要成分的丙烯系树脂组合物形成，所述丙烯共聚物的熔点为 120℃ 以上 145℃ 以下。

[0222] 这里，对于本实施方式中通过采用上述构成可实现循环特性良好的蓄电设备用分隔件的理由并不清楚，但如下推测。

[0223] 即，本实施方式 3 中配混了聚丙烯和具有特定熔点的丙烯共聚物（丙烯 - 乙烯共聚物或丙烯 -  $\alpha$  - 烯烃共聚物），该丙烯 - 乙烯共聚物的乙烯部分、丙烯 -  $\alpha$  - 烯烃共聚物的  $\alpha$  - 烯烃部分具有降低聚丙烯的结晶化度的作用。认为这是由于所述丙烯 - 乙烯共聚物的乙烯部分、丙烯 -  $\alpha$  - 烯烃共聚物的  $\alpha$  - 烯烃部分适度作用于聚丙烯部分，将在聚丙烯部分处形成的片层调整至适当薄厚。而且，当适当薄厚的片层多数产生时，则在形成微多孔膜时产生了很多具有均一大小的孔部。

[0224] 另外认为，通过将丙烯 - 乙烯共聚物或丙烯 -  $\alpha$  - 烯烃无规共聚物的熔点设定为 120℃ 以上 145℃ 以下的特定范围，则整个组合物的拉伸性提高、孔径变得更大。

[0225] 推测当将这种具有多个大孔径且均一大小的孔部的微多孔膜配置于电池内部时，离子的透过流路没有粗密不均、均质地存在，在反复充放电时不易发生堵塞，作为电池的循环特性提高。

[0226] 本实施方式 3 的聚烯烃微多孔膜使用含有由聚丙烯及丙烯共聚物构成的聚丙烯系树脂为主要成分的聚丙烯系树脂组合物形成。

[0227] 作为所述聚丙烯，例如可举出等规聚丙烯、无规聚丙烯。这些聚丙烯可以使用 1 种或者配混使用 2 种以上。

[0228] 另外，所述聚丙烯的熔解热优选为 80J/g 以上、更优选为 85J/g 以上、更加优选为 90J/g 以上。从提高孔隙率的观点出发，优选使该聚丙烯的熔解热为 80J/g 以上。

[0229] 另一方面，所述丙烯共聚物（丙烯 - 乙烯共聚物或丙烯 -  $\alpha$  - 烯烃共聚物）使用作为单体的丙烯和作为与丙烯不同单体的乙烯或  $\alpha$  - 烯烃形成。

[0230] 作为这种  $\alpha$  - 烯烃，例如可举出 1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯及 1-辛烯等。予以说明，所述丙烯 - 乙烯共聚物或丙烯 -  $\alpha$  - 烯烃共聚物中对于乙烯或  $\alpha$  - 烯烃在聚合物链中的位置而言，可以是嵌段共聚物也可以是无规共聚物，从提高拉伸性、增大孔径的观点出发，优选无规共聚物。

[0231] 从提高聚烯烃微多孔膜的孔隙率的观点出发，丙烯 - 乙烯共聚物或丙烯 -  $\alpha$  - 烯烃共聚物的熔解热优选为 60J/g 以上、更优选为 65J/g 以上、更加优选为 70J/g 以上。

[0232] 从提高孔隙率的观点出发，优选使该丙烯 - 乙烯共聚物或丙烯 -  $\alpha$  - 烯烃共聚物的熔解热为 60J/g 以上。

[0233] 所述丙烯共聚物中的乙烯或  $\alpha$ -烯烃含有率为超过 1 质量%且 20 质量%以下,优选为 2 质量%以上且 18 质量%以下。该含有率超过 1 质量%可有助于电池特性的提高。另一方面,从提高所得微多孔膜的耐热性、提高电池的安全性的观点出发,优选为 20 质量%以下。

[0234] 另外,所述丙烯共聚物在所述聚丙烯系树脂中所占的比例优选为 20 质量%以上、更优选为 25 质量%以上、更加优选为 30 质量%以上,作为上限为 100 质量%以下。

[0235] 从使聚烯烃微多孔膜的孔均一旦增大的观点、提高高拉伸倍率下的制膜性的观点出发,优选使该比例为 20 质量%以上。

[0236] 另外,所述丙烯共聚物的熔点为 120℃ 以上、优选为 122℃ 以上、进一步优选为 125℃ 以上,作为上限为 145℃ 以下、优选为 143℃ 以下、进一步优选为 140℃ 以下。

[0237] 从提高拉伸性的观点出发,优选使该丙烯共聚物的熔点为 120℃ 以上。

[0238] 予以说明,所述聚丙烯系树脂组合中除了上述聚丙烯、丙烯共聚物之外,还可配混其他的树脂成分。

[0239] 作为其他的树脂成分,可以举出与上述本实施方式 2 中所示例的相同物质。

[0240] 作为所述聚丙烯系树脂组合物,从提高所得聚烯烃微多孔膜的穿刺强度的观点出发,优选含高密度聚乙烯。

[0241] 高密度聚乙烯在所述聚丙烯系树脂组合物中所占的比例优选为 5 质量%以上、更优选为 10 质量%以上,作为上限优选为 50 质量%以下。从提高耐热性、提高电池安全性的观点出发,优选使高密度聚乙烯的比例为 50 质量%以下。

[0242] 予以说明,所述聚丙烯在所述聚丙烯系树脂组合物中所占的比例优选为 0 质量%以上、更优选为 20 质量%以上,作为上限优选为 80 质量%以下。从提高拉伸性的观点出发,优选使聚丙烯的比例为 80 质量%以下。

[0243] 作为上述各种成分的粘均分子量(使用多个成分时是指对各个成分进行测定的值)优选为 10 万以上、更优选为 12 万以上,作为上限优选为 1000 万以下、更优选为 300 万以下。从高度维持熔融成形时的熔体张力、确保良好成形性的观点或者从赋予充分的络合、提高微多孔膜的强度的观点出发,优选使该粘均分子量为 10 万以上。另一方面,从实现均一的熔融混炼、提高片材的成形性、特别是厚度稳定性的观点出发,优选使粘均分子量为 1000 万以下。从提高成形性的观点出发,优选使粘均分子量为 300 万以下。

[0244] 所述聚烯烃树脂中可举出与上述本实施方式 1 所示例相同的物质。另外,其配混量也与本实施方式 1 相同。

[0245] 本实施方式 3 的聚烯烃微多孔膜优选含有聚丙烯系树脂作为主要成分。这里所说的“主要成分”是指,聚丙烯系树脂在聚丙烯系树脂组合物中所占的比例优选为 20 质量%以上、更优选为 30 质量%以上、进一步优选为 40 质量%以上、特别优选为 45 质量%以上。予以说明,作为上限优选为 100 质量%以下。

[0246] 本实施方式 3 的聚烯烃微多孔膜还可含有无机填充材料。

[0247] 作为这种无机填充材料,可举出与上述本实施方式 2 中所示例相同的物质。

[0248] 所述无机填充材料的一次粒径优选为 1nm 以上、更优选为 6nm 以上、进一步优选为 10nm 以上,作为上限优选为 100nm 以下、更优选为 80nm 以下、进一步优选为 60nm 以下。从即便在实施拉伸等时也有聚烯烃与无机颗粒之间的剥离难以发生的倾向,从抑制微孔的发

生的观点出发,优选使一次粒径为 100nm 以下。这里,聚烯烃与无机填充材料之间的剥离难以发生从构成微多孔膜的小纤维本身的高硬度化的观点出发优选,其原因在于观察到了聚烯烃微多孔膜的局部区域的耐压缩性能优异的倾向或者耐热性优异的倾向。另外,从提高蓄电设备用分隔件与非水电解液的亲和性、实现输出功率保持性能、循环保持性能等优异的分隔件的观点出发,优选聚烯烃与无机填充材料之间密合。

[0249] 作为所述无机填充材料的增塑剂吸油量,优选为 150ml/100g 以上,作为上限优选为 1000ml/100g 以下、更优选为 500ml/100g 以下。从抑制含聚烯烃树脂、无机填充材料、增塑剂的混炼物中凝集物的产生、确保良好成形性的观点出发,优选使该吸油量为 150ml/100g 以上。另外,从使用聚烯烃微多孔膜作为蓄电设备用分隔件时的非水电解液的含浸性、保液性优异,确保蓄电设备生产率、长期使用时的性能维持的观点出发优选。另一方面,从生产聚烯烃微多孔膜时的无机填充材料的处理性的观点出发,优选使该吸油量为 1000ml/100g 以下。

[0250] 所述无机填充材料在所述丙烯系树脂组合物中所占的比例优选为 5 质量%以上、更优选为 10 质量%以上、进一步优选为 20 质量%以上,作为上限优选为 60 质量%以下、更优选为 50 质量%以下、进一步优选为 40 质量%以下。

[0251] 从将聚烯烃微多孔膜成膜成高孔隙率的观点、提高聚烯烃微多孔膜在 140℃下在横向(宽度方向、TD 方向)的热收缩率的观点,进而从提高穿刺蠕变的膜厚保持率、将膜厚减少率调整为较小的观点出发,优选使该比例为 5 质量%以上。另外,从提高耐热性的观点出发,优选使该比例为 20 质量%以上。

[0252] 另一方面,从提高高拉伸倍率下的成膜性、提高聚烯烃微多孔膜的穿刺强度的观点出发,优选使该比例为 60 质量%以下。

[0253] 另外,所述无机填充材料在所述丙烯系树脂组合物中所占的体积比例优选为 10 体积%以上、更优选为 15 体积%以上、更加优选为 20 体积%以上,作为上限优选为 80 体积%以下。

[0254] 另外,所述无机填充材料的比重优选为 1.0g/cm<sup>3</sup>以上、更优选为 1.2g/cm<sup>3</sup>以上、更加优选为 1.5g/cm<sup>3</sup>以上,作为上限优选为 10.0g/cm<sup>3</sup>以下。

[0255] 所述丙烯系树脂组合物中还可进一步含有各种添加剂。

[0256] 作为这种添加剂可以举出与上述本实施方式 2 中所示例相同的物质。

[0257] 本实施方式 3 的层叠聚烯烃微多孔膜在上述聚烯烃微多孔膜的至少一个面上层叠有与该聚烯烃微多孔膜不同的其他聚烯烃微多孔膜。从赋予低熔断机能等其他性能的观点出发,优选制成这种层叠聚烯烃微多孔膜。从生产率的观点出发,更优选表面层的两层为相同组成、中间层为不同组成的两种类三层构造的形态。

[0258] 予以说明,作为其他的聚烯烃微多孔膜可以使用公知的微多孔膜。

[0259] 作为所述聚烯烃微多孔膜或所述层叠聚烯烃微多孔膜的制造方法,可以使用与上述本实施方式 2 相同的制造方法。

[0260] 对于本实施方式 3 的聚烯烃微多孔膜或层叠聚烯烃微多孔膜(有时仅略记为“微多孔膜”)而言,其穿刺强度、孔隙率、平均孔径、膜厚、透气度有关的优选数值范围与上述本实施方式 2 相同。

[0261] 作为层叠分隔件的循环特性指标的容量维持率优选为 70%以上、更优选为 75%。

从电池寿命的观点出发,优选使容量维持率为 70%以上。

[0262] 层叠分隔件的高温保存特性优选为 60%以上、更优选为 65%以上。从电池寿命的观点出发,优选使高温保存特性为 65%以上。

[0263] 作为层叠分隔件的耐热性指标的短路温度优选为 160℃以上、更优选为 165℃以上。从电池的安全性的观点出发,优选使短路温度为 160℃以上。

[0264] 所述微多孔膜作为使用非水电解液的蓄电设备用分隔件特别有用。蓄电设备通常在分隔件中使用上述微多孔膜,含有正极、负极和电解液。

[0265] 所述蓄电设备可以通过与上述本实施方式 2 相同的方法制造。

[0266] [第 4 实施方式]

[0267] 本发明的第 4 实施方式(以下也略记为“本实施方式 4”)的聚烯烃微多孔膜使用含有(聚丙烯)/(丙烯共聚物)(质量比)为 90/10 ~ 0/100 的聚丙烯系树脂 20 ~ 95 质量%和无机填充材料 5 ~ 80 质量%的聚丙烯系树脂组合物形成,其特征在于,所述丙烯共聚物的熔点为 110℃ ~ 150℃、丙烯共聚物与无机填充材料的质量比为 0.1/1 ~ 1.5/1。

[0268] 予以说明,所述“丙烯共聚”是指“丙烯-乙烯共聚物或丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物”。

[0269] 这里,对于本实施方式 4 中通过采用上述构成可实现循环特性良好的蓄电设备用分隔件的理由并不清楚,推测如下。

[0270] 即,本实施方式 4 中,在聚丙烯的存在下配混具有特定熔点的丙烯共聚物和无机填充材料。在无机填充材料中配混一定量的这种特定的丙烯共聚物时,在聚丙烯的熔融温度区域下丙烯共聚物可良好地相互作用于聚丙烯及无机填充材料,结果熔融状态下的整个树脂的流动性可降低。即便是在原料中含有低分子量成分或结晶化度低的聚合物成分时,整个树脂的流动性降低,则也可抑制这种成分在制膜中向微多孔膜的表面移动,使得表层难以形成。形成表层可能会导致存在于微多孔膜表面的孔结构受损(孔被堵塞)。即,本实施方式中可实现抑制表层的形成、表面层的孔不会被堵塞、具有多个均一大小的孔部的微多孔膜。当将这种微多孔膜配置于电池内部时,离子的透过流路没有粗密不均、均质地存在,在反复充放电时不会发生堵塞,作为电池的循环特性提高。

[0271] 本实施方式 4 的聚烯烃微多孔膜使用含有由聚丙烯及丙烯共聚物构成的聚丙烯系树脂和无机填充材料的聚丙烯系树脂组合物形成。

[0272] 作为所述聚丙烯,例如可举出等规聚丙烯、无规聚丙烯。这些聚丙烯可使用 1 种或混合使用 2 种以上。

[0273] 从提高聚烯烃微多孔膜的高温保存特性及制膜性的观点出发,所述聚丙烯的 MFR(是指“熔融指数”,以下同样。)优选为 0.1g/10 分钟以上 10.0g/10 分钟以下、更优选为 8.0g/分钟以下、更加优选为 5.0g/分钟以下。

[0274] 另外,所述聚丙烯的熔解热优选为 80J/g 以上、更优选为 85J/g 以上、更加优选为 90J/g 以上。从提高孔隙率的观点出发,优选使该聚丙烯的熔解热为 80J/g 以上。

[0275] 另一方面,所述丙烯共聚物(丙烯-乙烯共聚物或丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物)使用作为单体的丙烯和作为与丙烯不同单体的乙烯或  $\alpha$ -烯烃形成。

[0276] 作为这种  $\alpha$ -烯烃例如可举出 1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯及 1-辛烯等。予以说明,在所述丙烯-乙烯共聚物、所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物中,对于乙烯或  $\alpha$ -烯烃在聚合物链中的位置而言,可以是嵌段共聚物也可以是无规共聚物,优选无规共聚物。

[0277] 所述丙烯共聚物在丙烯系树脂中所占的比例优选为 10 质量%以上、更优选为 15 质量%以上、进一步优选为 20 质量%以上,作为上限为 100 质量%以下、更优选为 80 质量%以下、进一步优选为 60 质量%以下。

[0278] 从使聚烯烃微多孔膜的孔均一旦增大的观点、提高高拉伸倍率下的制膜性的观点出发,优选使该比例为 10 质量%以上。

[0279] 另外,所述丙烯共聚物的熔点为 110℃以上、优选为 115℃以上、进一步优选为 120℃以上,作为上限为 150℃以下、优选为 147℃以下、进一步优选为 145℃以下。

[0280] 从提高拉伸性的观点出发,优选使该丙烯共聚物的熔点为 110℃以上。

[0281] 从提高聚烯烃微多孔膜的制膜性的观点出发,丙烯共聚物的 MFR 优选为 0.1g/10 分钟以上 20.0g/10 分钟以下、更优选为 15.0g/10 分钟以下、更加优选为 10.0g/10 分钟以下。

[0282] 另外,丙烯共聚物的熔解热优选为 60J/g 以上、更优选为 65J/g 以上、更加优选为 70J/g 以上。

[0283] 从提高孔隙率的观点出发,优选使该丙烯共聚物的熔解热为 60J/g 以上。

[0284] 所述丙烯共聚物中的共聚单体的含有率(乙烯及  $\alpha$ -烯烃含有率)为超过 1 质量%且 20 质量%以下,优选为 2 质量%以上 18 质量%以下。该含有率超过 1 质量%可有助于电池特性的提高。另一方面,从提高所得微多孔膜的耐热性、提高电池的安全性的观点出发,优选为 20 质量%以下。

[0285] 予以说明,所述聚丙烯系树脂组合中除了上述聚丙烯或丙烯共聚物之外,还可配混有其他的树脂成分。

[0286] 作为其他的树脂成分可以举出与本实施方式 2 所示例相同的物质。

[0287] 作为所述聚丙烯系树脂组合,从提高所得聚烯烃微多孔膜的穿刺强度的观点出发,优选含有高密度聚乙烯。

[0288] 高密度聚乙烯在所述聚丙烯系树脂组合中所占的比例优选为 5 质量%以上、更优选为 10 质量%以上,作为上限优选为 60 质量%以下。从提高耐热性、提高电池安全性的观点出发,优选使高密度聚乙烯的比例为 60 质量%以下。

[0289] 上述各种成分的粘均分子量(使用多个成分时是指对各个成分进行测定的值)优选为 10 万以上、更优选为 12 万以上,作为上限优选为 1000 万以下、更优选为 300 万以下。从高度维持熔融成形时的熔体张力、确保良好成形性的观点或者从赋予充分的络合、提高微多孔膜的强度的观点出发,优选使该粘均分子量为 10 万以上。另一方面,从实现均一的熔融混炼、提高片材的成形性、特别是厚度稳定性的观点出发,优选使粘均分子量为 1000 万以下。从提高成形性的观点出发,优选使粘均分子量为 300 万以下。

[0290] 所述聚烯烃树脂中可举出与上述本实施方式 1 所示例相同的物质。另外,其配混量也与本实施方式 1 相同。

[0291] 本实施方式 4 的聚烯烃微多孔膜优选含有聚丙烯系树脂作为主要成分。这里所说的“主要成分”是指聚丙烯系树脂在聚丙烯系树脂组合中所占的比例优选为 20 质量%以上、更优选为 30 质量%以上、进一步优选为 40 质量%以上、特别优选为 45 质量%以上。予以说明,作为上限优选为 95 质量%以下。

[0292] 本实施方式 4 的聚烯烃微多孔膜还可含有无机填充材料。

[0293] 作为这种无机填充材料,可举出与上述本实施方式 2 中所示例相同的物质。

[0294] 作为所述无机填充材料的一次粒径优选为 1nm 以上、更优选为 6nm 以上、进一步优选为 10nm 以上,作为上限优选为 100nm 以下、更优选为 80nm 以下、进一步优选为 60nm 以下。优选使一次粒径为 100nm 以下,其原因在于,即便在实施拉伸等时也有聚烯烃与无机颗粒之间的剥离难以发生的倾向,从抑制微孔的发生的观点出发优选。这里,聚烯烃与无机填充材料之间的剥离难以发生从构成微多孔膜的小纤维本身的高硬度化的观点出发优选,其原因在于观察到了聚烯烃微多孔膜的局部区域的耐压缩性能优异的倾向或者耐热性优异的倾向。另外,从提高蓄电设备用分隔件与非水电解液的亲和性、实现输出功率保持性能、循环保持性能等优异的分隔件的观点出发,优选聚烯烃与无机填充材料之间密合。

[0295] 另一方面,从确保无机填充材料的分散性、提高局部区域的耐压缩性的观点出发,优选使平均粒径为 1nm 以上。

[0296] 进而,从提高聚乙烯和聚丙烯的相溶性、抑制两者的分离、确保良好拉伸性的观点出发,优选相对于含聚乙烯和聚丙烯的组合物混合粒径为 1nm 以上 100nm 以下的无机颗粒。

[0297] 作为所述无机填充材料的增塑剂吸油量,优选为 150ml/100g 以上,作为上限优选为 1000ml/100g 以下、更优选为 500ml/100g 以下。从抑制在含聚烯烃树脂、无机填充材料、增塑剂的混炼物中产生凝集物、确保良好成形性的观点出发,优选使该吸油量为 150ml/100g 以上。另外,从使用聚烯烃微多孔膜作为蓄电设备用分隔件时的非水电解液的含浸性、保液性优异,确保蓄电设备生产率、长期使用时的性能维持的观点出发优选。另一方面,从生产聚烯烃微多孔膜时的无机填充材料的处理性的观点出发,优选使该吸油量为 1000ml/100g 以下。

[0298] 所述无机填充材料在无机填充材料和所述聚烯烃树脂总量中所占的比例优选为 5 质量%以上、更优选为 10 质量%以上、进一步优选为 20 质量%以上,作为上限优选为 80 质量%以下、更优选为 60 质量%以下、进一步优选为 50 质量%以下、特别优选为 40 质量%以下。

[0299] 从将聚烯烃微多孔膜成膜成高孔隙率的观点、提高聚烯烃微多孔膜在 140℃ 下在横向(宽度方向、TD 方向)的热收缩率的观点,进而从提高穿刺蠕变的膜厚保持率、将膜厚减少率调整为很小的观点出发,优选使该比例为 5 质量%以上。另外,从提高耐热性的观点出发,优选使该比例为 20 质量%以上。

[0300] 另一方面,从提高高拉伸倍率下的成膜性、提高聚烯烃微多孔膜的穿刺强度的观点出发,优选使该比例为 80 质量%以下。

[0301] 另外,所述无机填充材料在所述丙烯系树脂组合物中所占的体积比例优选为 10 体积%以上、更优选为 15 体积%以上、更加优选为 20 体积%以上,作为上限优选为 80 体积%以下。

[0302] 另外,所述无机填充材料的比重优选为 1.0g/cm<sup>3</sup>以上、更优选为 1.2g/cm<sup>3</sup>以上、更加优选为 1.5g/cm<sup>3</sup>以上,作为上限优选为 10.0g/cm<sup>3</sup>以下。

[0303] 作为所述丙烯共聚物与无机填充材料的配混比,以丙烯共聚物与无机填充材料的质量比为 0.1/1 ~ 1.5/1、优选为 0.1/1 ~ 1.3/1、进一步优选为 0.1/1 ~ 1.2/1。从使用低分子量聚合物或结晶化度低的聚合物来抑制表层形成的观点出发,优选使配混比设定为上述范围。

[0304] 所述丙烯系树脂组合物还可进一步含有各种添加剂。

[0305] 作为这种添加剂可以举出与上述本实施方式 2 中所示例相同的物质。

[0306] 本实施方式 4 的层叠聚烯烃微多孔膜在上述聚烯烃微多孔膜的至少一个面上层叠有与该聚烯烃微多孔膜不同的其他聚烯烃微多孔膜。从赋予低熔断机能等其他性能的观点出发,优选制成这种层叠聚烯烃微多孔膜。从生产率的观点出发,更优选表面层的两层为相同组成、中间层为不同组成的两种类三层构成的形态。

[0307] 予以说明,作为其他的聚烯烃微多孔膜可以使用公知的微多孔膜。

[0308] 作为所述聚烯烃微多孔膜或所述层叠聚烯烃微多孔膜的制造方法,可以使用与上述本实施方式 2 相同的制造方法。

[0309] 对于本实施方式 4 的聚烯烃微多孔膜或层叠聚烯烃微多孔膜(有时仅略记为“微多孔膜”)而言,其穿刺强度、孔隙率、平均孔径、膜厚、透气度、容量维持率、高温保存特性、短路温度有关的优选数值范围与上述本实施方式 2 及 3 相同。

[0310] 所述微多孔膜作为使用非水电解液的蓄电设备用分隔件特别有用。蓄电设备通常在分隔件中使用上述微多孔膜,含有正极、负极和电解液。

[0311] 所述蓄电设备可以通过与上述本实施方式 2 相同的方法制造。

[0312] 予以说明,本实施方式 1~4 的上述各种参数的测定值只要无特别限定,则均为根据后述的与各实施方式对应的实施例的测定法测定的值。

[0313] 实施例

[0314] [本实施方式 1]

[0315] 接着,举出实施例及比较例更加具体地说明本实施方式 1,但本实施方式 1 只要不超过其主旨则并非限定于以下实施例。予以说明,实施例中的物性利用以下的方法测定。

[0316] (1) 粘均分子量 (Mv)

[0317] 根据 ASTM-D4020,计算在十氢萘溶剂中在 135℃ 下的特性粘度  $[\eta]$ 。

[0318] 聚乙烯的 Mv 利用下式求出。

[0319]  $[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} Mv^{0.67}$

[0320] 聚丙烯的 Mv 利用下式求出。

[0321]  $[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} Mv^{0.80}$

[0322] (2) 整体膜厚 ( $\mu\text{m}$ )

[0323] 使用微小测厚器(东洋精机制型号 KBM)在室温 23℃ 下测定。

[0324] (3) 表面层膜厚 ( $\mu\text{m}$ )

[0325] 利用使用扫描型电子显微镜等的截面观察方法对截面进行观察来测定。

[0326] (4) 无机颗粒的一次粒径 (nm)

[0327] 从层叠分隔件中采集测定对象,使用扫描型电子显微镜以 30000 倍进行观察,在纵 3.0  $\mu\text{m}$ 、横 3.0  $\mu\text{m}$  的视野图像中确认无机粒径。予以说明,“一次粒径”是指各个粒子单独分散于基质中的状态下的粒径或者是指发生凝集时、其中构成的最小粒径。另外,测定值为 10 点观察值的平均值。

[0328] (5) 孔隙率 (%)

[0329] 从微多孔膜上剪切 10cm×10cm 见方的试样,计算其体积 ( $\text{cm}^3$ ) 和质量 (g),由这些值和膜密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) 使用下式进行计算。



[0330] 孔隙率 (%) = (体积 - 质量 / 配混组合物的密度) / 体积 × 100

[0331] 予以说明, 配混组合物的密度使用由所用聚烯烃树脂和无机颗粒的各个密度以及配混比通过计算所求得值。

[0332] (6) 透气度 (sec/100cc)

[0333] 使用基于 JIS P-8117 的格利式透气度计 (东洋精机制) 测定。

[0334] (7) 穿刺强度 (N/20 μm)

[0335] 使用 KATO TECH CO., LTD. 制、商标 KES-G5 便携式压缩试验器, 在针前端的曲率半径 0.5mm、穿刺速度 2mm/sec 的条件下进行穿刺试验, 将最大穿刺荷重作为穿刺强度 (N)。通过在其上乘以 20 (μm) / 膜厚 (μm), 计算换算成 20 μm 膜厚的穿刺强度 (N/20 μm)。

[0336] (8) 闭孔温度 (°C)

[0337] 图 1(A) 表示闭孔温度的测定装置的概略图。1 为微多孔膜 (作为测定对象的层叠分隔件)、2A 及 2B 为厚度 10 μm 的镍箔、3A 及 3B 为玻璃板。4 为电阻测定装置 (安藤电气制 LCR meter “AG-4311” (商标))、与镍箔 2A、2B 相连。5 为热电偶、与温度计 6 相连。7 为数据收集器、与电阻装置 4 及温度计 6 相连。8 为烘箱, 对微多孔膜进行加热。

[0338] 更详细地进行说明时, 如图 1(B) 所示, 在镍箔 2A 上重叠微多孔膜 1, 在纵向上用 “Teflon (注册商标)” 带 (图的斜线部) 固定在镍箔 2A 上。在微多孔膜 1 中含浸作为电解液的 1mol/升的硼氟化锂溶液 (溶剂: 碳酸亚丙酯 / 碳酸亚乙酯 / γ-丁内酯 = 1/1/2)。如图 1(C) 所示, 在镍箔 2B 上贴合 “Teflon (注册商标)” 带 (图的斜线部), 并在箔 2B 的中央部分留出 15mm × 10mm 的窗部分进行遮蔽。

[0339] 以夹持微多孔膜 1 的形态重叠镍箔 2A 和镍箔 2B, 进而利用玻璃板 3A、3B 从镍箔 2A 和镍箔 2B 的两侧夹持 2 张镍箔。此时, 箔 2B 的窗部分与微多孔膜 1 处于相对的位置。

[0340] 2 张的玻璃板通过用市售的双夹 (double clip) 进行夹持固定。热电偶 5 用 “Teflon (注册商标)” 带固定在玻璃板上。

[0341] 利用这种装置连续地测定温度和电阻。予以说明, 在温度从 25°C 以 2°C/min 的速度加热至 200°C、电阻值为 1V、1kHz 的交流的条件下进行测定。闭孔温度定义为微多孔膜的电阻值达到  $10^3 \Omega$  时的温度。

[0342] (9) 钎焊试验 (mm<sup>2</sup>)

[0343] 将直径 1mm 的烙铁按照垂直于进行了框固定的微多孔膜的方式设置。将烙铁的温度设定为 300°C 或 400°C。温度稳定后, 以 10mm/sec 使烙铁下降, 在微多孔膜上穿刺 3 秒, 然后上升。用光学显微镜观察孔穴的面积, 利用图形处理求得面积。

[0344] (10) 容量维持率 (%)

[0345] a. 正极的制作

[0346] 将作为正极活性物质的锂钴复合氧化物 (LiCoO<sub>2</sub>) 92.2 质量%、作为导电材料的鳞片状石墨和乙炔黑的各 2.3 质量%、作为粘合剂的聚偏氟乙烯 (PVDF) 3.2 质量% 分散于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中调制浆料。利用模压涂覆 (die coater) 将该浆料涂布在作为正极集电体的厚 20 μm 的铝箔的单面上, 在 130°C 干燥 3 分钟后, 利用辊压机进行压缩成形。此时, 正极的活性物质涂布量为 250g/m<sup>2</sup>、活性物质体积密度为 3.00g/cm<sup>3</sup>。

[0347] b. 负极的制作

[0348] 将作为负极活性物质的人造石墨 96.9 质量%、作为粘合剂的羧甲基纤维素的铵

盐 1.4 质量%和苯乙烯-丁二烯共聚物乳胶 1.7 质量%分散于精制水中调制浆料。利用模压涂覆将该浆料涂布在成为负极集电体的厚  $12\ \mu\text{m}$  的铜箔的单面上,在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 3 分钟后,利用辊压机进行压缩成形。此时,负极的活性物质涂布量为  $106\text{g}/\text{m}^2$ 、活性物质体积密度为  $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0349] c. 非水电解液的调制

[0350] 在碳酸亚乙酯:碳酸甲乙酯 = 1:2(体积比)的混合溶剂中混合溶质  $\text{LiPF}_6$ 使其浓度达到  $1.0\text{mol}/\text{L}$ ,进行调制。

[0351] d. 电池组装

[0352] 将分隔件剪切成  $30\text{mm}\Phi$  的圆形、将正极及负极剪切为  $16\text{mm}\Phi$  的圆形,按照正极和负极的活性物质面相对,以负极、分隔件、正极的顺序进行重叠,装于带盖的不锈钢金属制容器内。容器和盖绝缘,容器与负极的铜箔相连、盖与正极的铝箔相连。在该容器内注入所述的非水电解液进行密封。在室温下放置 1 天,然后在  $25^\circ\text{C}$  环境下以  $2.0\text{mA}$  ( $0.33\text{C}$ ) 的电流值充电至电池电压  $4.2\text{V}$ ,在到达后保持  $4.2\text{V}$ ,从  $2.0\text{mA}$  开始缩小电流值,通过该方法进行共计 8 小时电池制作后的最初充电。接着,以  $2.0\text{mA}$  ( $0.33\text{C}$ ) 的电流值放电至电池电压  $3.0\text{V}$ 。

[0353] e. 容量维持率(%)

[0354] 充放电在  $60^\circ\text{C}$  环境下实施 100 次循环。充电以  $6.0\text{mA}$  ( $1.0\text{C}$ ) 的电流值充电至电池电压  $4.2\text{V}$ ,到达后保持  $4.2\text{V}$ ,从  $6.0\text{mA}$  开始缩小电流值,通过该方法充电共计 3 小时。放电是以  $6.0\text{mA}$  ( $1.0\text{C}$ ) 的电流值放电至电池电压  $3.0\text{V}$ 。由第 100 次循环的放电容量和第 1 次循环的放电容量计算容量维持率。容量维持率高时,评价具有良好的循环特性。

[0355] [ 实施例 1-1 ]

[0356] 通过使用超级混合机对添加有一次粒径为  $15\text{nm}$  的  $\text{SiO}_2$  “DM10C”(商标, Tokuyama Corporation 制)利用二甲基二氯硅烷实施疏水处理)  $24.0$  质量份(无机颗粒浓度为  $60$  质量%)、粘均分子量 (Mv)  $200$  万的超高分子量聚乙烯“UH850”(商标,旭化成化学株式会社制)  $6.4$  质量份(在聚烯烃树脂和无机颗粒的总量中的比例为  $16$  质量%)、Mv  $40$  万的均聚丙烯“H-100M”(Prime Polymer Co., Ltd 制)  $9.6$  质量份(在聚烯烃树脂和无机颗粒的总量中的比例为  $24$  质量%)、作为增塑剂的液体石蜡“SMOIL P-350P”(商标,松村石油研究所社制)  $28.8$  质量份、作为抗氧化剂的季戊四醇-四-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]  $0.3$  质量份的物质进行预备混合,调制聚烯烃第 1 微多孔层的原料。

[0357] 在 Mv  $70$  万的高密度聚乙烯“UH650”(商标,旭化成化学株式会社制)  $20$  质量份(聚烯烃树脂总量中  $50$  质量%)、Mv  $27$  万的高密度聚乙烯“SH800”(商标,旭化成化学株式会社制)  $20$  质量份(聚烯烃树脂总量中  $50$  质量%)中添加作为抗氧化剂的季戊四醇-四-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]  $0.3$  质量份,调制聚烯烃第 2 微多孔层的原料。

[0358] 将各原料从给料机供至 2 台双轴同方向螺杆式挤出机给料口中。按照熔融混炼、挤出的总混合物中的增塑剂量比达到  $60$  质量%的方式,将液体石蜡与各原料一起,侧进料至双轴挤出机料筒中。挤出机的熔融混炼条件如下:第 1 微多孔层的原料以设定温度  $200^\circ\text{C}$ 、螺杆转速  $100\text{rpm}$ 、喷吐量  $5\text{kg}/\text{h}$  进行,第 2 微多孔层的原料以设定温度  $200^\circ\text{C}$ 、螺杆转速  $120\text{rpm}$ 、喷吐量  $16\text{kg}/\text{h}$  进行。

[0359] 接着,使熔融混炼物分别经由温度设定为  $220^\circ\text{C}$  的齿轮泵、导管、可进行 2 种类 3

层的共挤出的 T 模头,挤出至表面温度控制为 30℃的轧辊中,使用表面温度为 25℃的轧辊进行冷却,获得由所述第 1 微多孔层的原料构成的第 1 层为表层的厚度 1200 μm 的片状组合物。接着,连续地导入至同时双轴拉幅机中,以纵向 7 倍、横向 7 倍进行同时双轴拉伸。此时,同时双轴拉幅机的设定温度为 123℃。接着导入至提取槽中,充分地浸渍于二氯甲烷中,将液体石蜡提取除去。之后进行二氯甲烷的干燥。进而导入至横拉幅机中在 TD 方向上拉伸 1.4 倍后,按照最终出口为在 TD 方向上达到 1.2 倍进行松弛,实施卷绕(表中表述为“1.4-1.2”)。TD 拉伸部的设定温度为 120℃、松弛部的设定温度为 125℃(表中表述为“120-125”)。将所得层叠分隔件的特性示于表 1。

[0360] [ 实施例 1-2 ~ 1-17、比较例 1-2]

[0361] 除了表 1 及 2 所记载的条件以外,与实施例 1-1 同样地获得层叠分隔件。将结果示于表 1 及 2。

[0362] [ 实施例 1-18]

[0363] 使聚烯烃第 1 微多孔层的原料为 24.0 质量份的一次粒径 15nm 的 SiO<sub>2</sub>、5.1 质量份的粘均分子量 (Mv) 27 万的超高分子量聚乙烯、1.3 质量份的粘均分子量 (Mv) 1000 的聚乙烯、9.6 质量份的 Mv40 万的均聚丙烯,除此之外,与实施例 1-1 同样地获得层叠分隔件。

[0364] 所得层叠分隔件的闭孔特性优异。

[0365] 予以说明,各原料的组成如下所述。

[0366] [ 无机颗粒 ]

[0367] SiO<sub>2</sub>:平均一次粒径为 15nm 的二氧化硅“DM10C”(商标, Tokuyama Corporation 制。用二甲基二氯硅烷实施疏水处理)。

[0368] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:平均一次粒径为 13nm ~ 100nm 的各种市售氧化铝。

[0369] [PP]

[0370] Mv40 万 :Mv 为 40 万的均聚丙烯“H-100M”(Prime Polymer Co., Ltd 制)。

[0371] [PE]

[0372] Mv200 万 :Mv 为 200 万的超高分子量聚乙烯“UH850”(商标,旭化成化学株式会社制)。

[0373] Mv70 万 :Mv 为 70 万的高密度聚乙烯“UH650”(商标,旭化成化学株式会社制)。

[0374] Mv27 万 :Mv 为 27 万的高密度聚乙烯“SH800”(商标,旭化成化学株式会社制)。

[0375] [ 比较例 1-1]

[0376] 通过使用超级混合机对添加有平均一次粒径为 15nm 的二氧化硅“DM10C”(商标, Tokuyama Corporation 制利用二甲基二氯硅烷实施疏水处理)24.0 质量份、粘均分子量 (Mv) 200 万的超高分子量聚乙烯“UH850”(商标,旭化成化学株式会社制)6.4 质量份、Mv40 万的均聚丙烯“H-100M”(Prime Polymer Co., Ltd 制)9.6 质量份、作为增塑剂的液体石蜡“SMOIL P-350P”(商标,松村石油研究所社制)28.8 质量份、作为抗氧化剂的季戊四醇-四-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]0.3 质量份的物质进行预混,调制原料。

[0377] 将原料从给料机中供至 1 台双轴同方向螺杆式挤出机给料口中。按照熔融混炼、挤出的总混合物中的增塑剂量比达到 60 质量%的方式将液体石蜡侧进料至双轴挤出机料筒中。在挤出机的熔融混炼条件为设定温度 200℃、螺杆转速 150rpm、喷吐量 20kg/h 下进行。接着,使熔融混炼物分别经由温度设定为 220℃的齿轮泵、导管、单层的 T 模头,挤出

至表面温度控制为 30℃的轧辊中,使用表面温度控制为 25℃的轧辊进行冷却,获得厚度 1200 μm 的片状组合物。接着,连续地导入至同时双轴拉幅机中,以纵向 7 倍、横向 7 倍进行同时双轴拉伸。此时,同时双轴拉幅机的设定温度为 123℃。接着导入至提取槽中,充分地浸渍于二氯甲烷中,将液体石蜡提取除去。之后进行二氯甲烷的干燥。进而导入至横拉幅机中在横向拉伸 1.4 倍后,按照最终出口达到 1.2 倍进行松弛、实施卷绕。横拉伸部的设定温度为 120℃、松弛部的设定温度为 125℃。将所得微多孔膜的特性示于表 2。

[0378] [表 1]

[0379]

构成	实施例 1-1		实施例 1-2		实施例 1-3		实施例 1-4		实施例 1-5		实施例 1-6		实施例 1-7		实施例 1-8		实施例 1-9		实施例 1-10		
	第 1 层	第 2 层	第 1 层	第 2 层	第 1 层	第 2 层	第 1 层	第 2 层	第 1 层	第 2 层	第 1 层	第 2 层	第 1 层	第 2 层	第 1 层	第 2 层	第 1 层	第 2 层	第 1 层	第 2 层	
第 1 层组成																					
无机颗粒种类	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
无机颗粒的一次粒径	15	20	20	24	13	16	16	16	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
无机颗粒的一次粒径分布 (PPM)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
无机颗粒的总含量 (PEM)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
无机颗粒的总含量 (%)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
第 2 层组成																					
无机颗粒种类	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~
无机颗粒的一次粒径	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~
无机颗粒的总含量 (PEM)	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~
无机颗粒的总含量 (%)	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~
挤出 (第 1 层)																					
挤出量	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
挤出速度	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
挤出温度	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
挤出湿度	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
挤出速度	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
挤出温度	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
挤出湿度	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
挤出速度	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
挤出温度	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123
挤出湿度	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7	2x7
挤出速度	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125
挤出温度	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2
挤出湿度	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
挤出速度	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)	2 (2 倍)
挤出温度	57	55	58	58	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53
挤出湿度	170	180	158	158	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131
挤出速度	4.5	4.5	4.4	4.4	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
挤出温度	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141
挤出湿度	3.3	3.3	3.8	3.8	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
挤出速度	6.1	6.3	7.0	7.0	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9
挤出温度	87	87	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84
挤出湿度	87	87	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84

[0380] [表 2]

[0381]

物成	实施例 1-11		实施例 1-12		实施例 1-13		实施例 1-14		实施例 1-15		实施例 1-16		实施例 1-17		比较例 1-1		比较例 1-2		
	第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层	第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层	第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层	第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层	第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层	第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层	第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层	第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层	第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层	第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层	第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层	第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层	第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层	第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层	第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层	第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层	第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层	第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层 / 第 1 层	第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层 / 第 2 层
	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
第 1 层组成																			
无机颗粒种类																			
无机颗粒的一次粒径	nm	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
PP(Da)	万	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
PE(Ma)	万	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
无机颗粒	质量%	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
PP	质量%	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
高纯-乙烯共轭物	质量%	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~
PE	质量%	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
第 1 层的 PP 含量 (PO 比)	质量%	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
第 2 层组成																			
无机颗粒种类																			
无机颗粒的一次粒径	nm	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~
PP(Ma)	万	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~
PE(Ma)	万	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
PE20(Ma)	万	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
无机颗粒	质量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PP	质量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PE1	质量%	50	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5	49.5
PE2	质量%	50	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5
挤出量	kg/h	14	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
挤出量	质量%	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
挤出量	rpm	140	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
挤出量	温度	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
挤出量	kg/h	7	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
挤出量	质量%	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
挤出量	rpm	80	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
挤出量	温度	300	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
挤出量	温度	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123
挤出量	效率	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7	7x7
挤出量	温度	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125	120-125
挤出量	效率	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2	1.4-1.2
挤出量	效率	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
挤出量	效率	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)	3(2.2:2.8)
挤出量	效率	63	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
挤出量	效率	127	179	181	181	181	181	181	181	181	181	181	181	181	181	181	181	181	181
挤出量	效率	3.3	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
挤出量	效率	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143
挤出量	效率	4.2	2.3	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
挤出量	效率	7.2	6.0	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
挤出量	效率	84	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87

[0382] 由上述表 1 及 2 的结果可读取以下内容。

[0383] (1) 从实施例 1-1 ~ 1-4 与比较例 1-1、1-2 的对比可知, 含有一次粒径为特定范围内的无机颗粒且具有层叠构造的本实施方式 1 的层叠分隔件与一次粒径脱离上述特定范围的实施方式或没有层叠构造的实施方式相比, 平衡性良好地兼顾了耐热性、循环特性及闭孔特性。

[0384] (2) 从实施例 1-1 及实施例 1-5 ~ 1-7 的结果可知, 对于兼顾耐热性、循环特性及闭孔特性的效果而言, 在宽范围的无机颗粒含量中得以实现。

[0385] (3) 从实施例 1-1 及实施例 1-8、1-9 的结果可知, 对于兼顾耐热性、循环特性及闭孔特性的效果而言, 在大范围的 PP 含量中得以实现。

[0386] (4) 从实施例 1-1 及实施例 1-10 ~ 1-13 的结果可知,对于兼顾耐热性、循环特性及闭孔特性的效果而言,在各种表层厚度、各种的层构成中得以实现。

[0387] [本实施方式 2]

[0388] 接着,举出实施例及比较例更加具体地说明本实施方式 2,但本实施方式 2 只要不超过其主旨则并非限定于以下实施例。予以说明,实施例中的物性利用以下的方法测定。

[0389] (1) 粘均分子量 (Mv)

[0390] 根据 ASTM-D4020,计算在十氢萘溶剂中在 135℃ 下的特性粘度  $[\eta]$ 。

[0391] 聚乙烯的 Mv 利用下式求出。

[0392]  $[\eta] = 0.00068 \times Mv^{0.67}$

[0393] 聚丙烯的 Mv 利用下式求出。

[0394]  $[\eta] = 1.10 \times Mv^{0.80}$

[0395] 层的 Mv 使用聚乙烯的公式计算。

[0396] (2) 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )

[0397] 使用微小测厚器 (东洋精机制型号 KBM) 在室温  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  下测定。

[0398] (3) 孔隙率 (%)

[0399] 从微多孔膜上剪切  $10\text{cm} \times 10\text{cm}$  见方的试样,计算其体积 ( $\text{cm}^3$ ) 和质量 (g),由这些值和膜密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) 使用下式进行计算。

[0400] 孔隙率 (%) = (体积 - 质量 / 混合组合物的密度) / 体积  $\times 100$

[0401] 予以说明,混合组合物的密度使用由所用聚烯烃树脂和无机颗粒的各个密度以及混合比通过计算所求得的值。

[0402] (4) 透气度 (sec/100cc)

[0403] 使用基于 JIS P-8117 的格利式透气度计 (东洋精机制) 测定。

[0404] (5) 穿刺强度 (g)

[0405] 使用 KATO TECH CO., LTD. 制、商标 KES-G5 便携式压缩试验器,在针前端的曲率半径 0.5mm、穿刺速度 2mm/sec 的条件下进行穿刺试验,将最大穿刺荷重作为穿刺强度 (g)。

[0406] (6) 电解液含浸性

[0407] 作为电解液使用 1mol/L 的六氟化磷酸锂溶液 (溶剂:碳酸亚丙酯),在手套箱内将该电解液滴加至微多孔膜。将 30 秒后电解液与液滴与微多孔膜相接触的面 80% 以上为透明的情况判定为含浸性良好 (O)、将小于 80% 的情况判定为含浸性不足 (X)。

[0408] (7) 循环特性 (%/100 次)

[0409] 调制在由碳酸亚乙酯 (EC):碳酸甲乙酯 (MEC) = 1:2 (重量比) 构成的溶剂中添加有  $\text{LiPF}_6$  1M 的电解液,制作负极使用碳电极、正极使用  $\text{LiCoO}_2$ 、作为分隔件使用测定试样的微多孔膜的锂离子电池。将该电池充电至 4.2V 之后,使其放电,在  $25^\circ\text{C}$  下进行反复操作 100 次的循环试验,研究循环试验后的电池容量变化。

[0410] (8) 闭孔温度 ( $^\circ\text{C}$ )、短路温度 ( $^\circ\text{C}$ )

[0411] 图 1(A) 表示闭孔温度的测定装置的概略图。1 为微多孔膜 (作为测定对象的层叠分隔件)、2A 及 2B 为厚度  $10\mu\text{m}$  的镍箔、3A 及 3B 为玻璃板。4 为电阻测定装置 (安藤电气制 LCR meter “AG-4311” (商标))、与镍箔 2A、2B 相连。5 为热电偶、与温度计 6 相连。7 为数据收集器、与电阻装置 4 及温度计 6 相连。8 为烘箱,对微多孔膜进行加热。

[0412] 更详细地进行说明时,如图 1(B)所示,在镍箔 2A 上重叠微多孔膜 1,在纵向上用“Teflon(注册商标)”带(图的斜线部)固定在镍箔 2A 上。在微多孔膜 1 中含浸作为电解液的 1mol/升的硼氟化锂溶液(溶剂:碳酸亚丙酯/碳酸亚乙酯/ $\gamma$ -丁内酯=1/1/2)。如图 1(C)所示,在镍箔 2B 上贴合“Teflon(注册商标)”带(图的斜线部),在箔 2B 的中央部分中留出 15mm $\times$ 10mm 的窗部分进行遮蔽。

[0413] 以夹持微多孔膜 1 的形态重叠镍箔 2A 和镍箔 2B,进而利用玻璃板 3A、3B 从镍箔 2A 和镍箔 2B 的两侧夹持 2 张镍箔。此时,箔 2B 的窗部分与微多孔膜 1 处于相对的位置。

[0414] 2 张的玻璃板通过用市售的双夹进行夹持固定。热电偶 5 用“Teflon(注册商标)”带固定在玻璃板上。

[0415] 利用这种装置连续地测定温度和电阻。予以说明,在温度从 25 $^{\circ}$ C 以 2 $^{\circ}$ C/min 的速度加热至 200 $^{\circ}$ C、电阻值为 1V、1kHz 的交流的条件下进行测定。闭孔温度定义为微多孔膜的电阻值达到  $10^3 \Omega$  时的温度;将膜关闭、孔到达堵塞状态后,电阻再次低于  $10^3 \Omega$  时的温度作为短路温度。

[0416] (9) 聚丙烯-乙烯共聚物中的乙烯含有率

[0417] 基于 Kakugo 等人的报告(Macromolecules 1982, 15, 1150-1152)由在下述条件下测定的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱求得。在 10mm $\Phi$  的试验管中将约 200mg 的丙烯-乙烯嵌段共聚物均一地溶解于 3ml 的邻二氯苯中调制试样,在以下条件下进行测定。

[0418] 测定温度:135 $^{\circ}$ C

[0419] 脉冲折返时间:10 秒

[0420] 脉冲幅度:45 $^{\circ}$

[0421] 累计次数:2500 次

[0422] (10) 无机填充材料的增塑剂吸油量

[0423] 使用 FRONTEX S410 增塑剂吸油量测定器如下测定。投入无机填充材料 5g,一边混炼一边滴加增塑剂(石蜡油)。求得混炼时的扭矩上升,然后减少至最大扭矩的 70%时的增塑剂添加量(ml),由该值和无机填充材料重量(g)使用下式计算。

[0424] 增塑剂吸油量(ml/100g) = 增塑剂添加量 / 无机填充材料重量  $\times$  100

[0425] [实施例 2-1]

[0426] 配混粘均分子量 40 万的聚丙烯(熔点 163 $^{\circ}$ C)21.2 质量份(78 质量%)、粘均分子量 25 万且乙烯含有量 3 质量%的丙烯-乙烯共聚物(熔点 160 $^{\circ}$ C)0.4 质量份(2 质量%)、粘均分子量 25 万的高密度聚乙烯(熔点 137 $^{\circ}$ C)5.4 质量份(20 质量%)、作为成核剂的双(p-乙基苄基)山梨糖醇 0.3 质量份、作为抗氧化剂的四-[亚甲基-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷 0.2 质量份、石蜡油(松村石油研究所制:P350P)63 质量份(70 质量%),调制原料。使用分批式熔融混炼机(东洋精机社制:ラボプラストミル)在 200 $^{\circ}$ C、50rpm 下对混合物混炼 10 分钟。用 200 $^{\circ}$ C 的加热加压机以 5MPa 对所得混炼物成形,直接进行热处理 3 分钟后,利用控制为 25 $^{\circ}$ C 的水冷加压机在 5MPa 下冷却,获得厚度 500  $\mu\text{m}$  的片材。使用同时 2 轴拉伸机(东洋精机社制)在 120 $^{\circ}$ C 下将其拉伸至 4 $\times$ 4 倍,之后用二氯甲烷将石蜡油提取除去将其干燥。将所得聚乙烯微多孔膜的物性示于表 3。

[0427] [实施例 2-2 ~ 2-5、比较例 2-1 ~ 2-3]

[0428] 除了表 3 所示的条件以外,与实施例 2-1 同样地获得聚乙烯微多孔膜。将所得聚

乙烯微多孔膜的物性示于表 3。

[0429] 予以说明,作为无机填充材料使用的二氧化硅的吸油量为 200mL/100g。

[0430] [ 实施例 2-6]

[0431] 使用混合机搅拌粘均分子量 40 万的聚丙烯 ( 熔点 163℃ )31.4 质量份、粘均分子量 25 万且乙烯含有量 3 质量%的丙烯 - 乙烯共聚物 ( 熔点 160℃ )0.6 质量份、粘均分子量 25 万的高密度聚乙烯 ( 熔点 137℃ )8.0 质量份、作为成核剂的双 (p- 乙基亚苄基) 山梨糖醇 0.3 质量份、作为抗氧化剂的四 -[ 亚甲基 - (3', 5' - 二叔丁基 -4' - 羟基苯基) 丙酸酯 ] 甲烷 0.2 质量份、作为增塑剂的液体石蜡 ( 松村石油研究所制 :P350P)9.6 质量份,调制表面层的原料。

[0432] 混合粘均分子量 25 万的高密度聚乙烯 14.25 质量份、粘均分子量 70 万的高密度聚乙烯 14.25 质量份、粘均分子量 40 万的聚丙烯 1.5 质量份、作为抗氧化剂的四 -[ 亚甲基 - (3', 5' - 二叔丁基 -4' - 羟基苯基) 丙酸酯 ] 甲烷 0.2 质量份,调制中间层的原料。

[0433] 各混合物介由 2 台口径 25mm、L/D = 48 的双轴挤出机给料机投入。在表面层的原料中,将液体石蜡 65 质量份侧进料至挤出机中,在中间层的原料中,将液体石蜡 70 质量份侧进料至挤出机中,按照两表面层、中间层的挤出量分别达到每小时为 4kg、16kg 进行调整,在 200℃、200rpm 的条件下进行混炼后,在 220℃ 的条件下从安装于挤出机前端的可共挤出 ( 两种类三层 ) 的 T 模头中挤出。立即挤出至表面温度控制为 70℃ 的轧辊中、进而用表面温度控制为 25℃ 的轧辊进行冷却,成形厚度 1.4mm 的片材。使用同时双轴拉伸机在 123℃ 的条件下将该片材拉伸至 7×7 倍后,浸渍于二氯甲烷中,将液体石蜡提取除去后干燥,利用拉幅拉伸机在 119℃ 的条件下在横向拉伸 1.4 倍。之后,在 124℃ 下在宽度方向上对该拉伸片材松弛 21%,实施热处理,获得具有表面层的两层为相同组成、中间层为不同组成的两种类三层构造的微多孔膜。将所得微多孔膜的物性示于表 4。

[0434] [ 实施例 2-7 ~ 2-15、比较例 2-4 ~ 2-5]

[0435] 除了表 4 所示条件以外与实施例 2-6 同样地获得聚乙烯微多孔膜。将所得聚乙烯微多孔膜的物性示于表 4。

[0436] [ 实施例 2-16]

[0437] 使聚烯烃第 1 微多孔层的原料为粘均分子量 40 万的聚丙烯 ( 熔点 163℃ )24.4 质量份、粘均分子量 25 万且乙烯含有量 3 质量%的丙烯 - 乙烯共聚物 ( 熔点 160℃ )1.2 质量份、粘均分子量 25 万的高密度聚乙烯 ( 熔点 137℃ )5.9 质量份、粘均分子量 1000 的聚乙烯 ( 熔点 120℃ )0.5 质量份、平均一次粒径 15nm 的二氧化硅 8 质量份,除此之外,与实施例 2-6 同样地获得具有两种类三层构造的微多孔膜。

[0438] 所得层叠分隔件的闭孔特性优异。

[0439] 予以说明,作为无机填充材料使用的二氧化硅的吸油量为 200mL/100g。

[0440] [ 表 3]

[0441]



树脂		实施例2-1	实施例2-2	实施例2-3	实施例2-4	实施例2-5	实施例2-6	实施例2-7
第1层 (A)	聚丙烯	40	40	40	40	40	40	40
	Mel (°C)	163	163	163	163	163	163	163
	wt%	78	78	58	61	45	60	78
	丙烯酸-乙烯共聚物	25	25	25	25	25	25	25
	Mel (°C)	168	168	160	160	160	160	160
	乙烯含量 (wt%)	3	3	3	3	3	3	3
	wt%	2	2	24	3	19	0	2
	高密度聚乙烯	25	25	25	25	25	25	25
	Mel (°C)	137	137	137	137	137	137	137
	wt%	20	20	20	16	16	20	18
第2层 (B)	二氧化硅	0	0	0	20	20	0	0
	wt%	30	30	30	24	24	30	30
	聚烯烃树脂含量 (wt%)*							
	Mel (°C)							
	熔点 (°C)							
	wt%							
	高密度聚乙烯							
	Mel (°C)							
	熔点 (°C)							
	wt%							
制造条件	厚度 (μm)	A	A	A	A	A	A	A
	拉伸速度 (°C)	200	200	200	200	200	200	200
	第1拉伸							
	拉伸速度 (°C)	120	120	120	120	120	120	120
	拉伸速度 (倍)	4x4	4x4	4x4	4x4	4x4	4x4	4x4
	第2拉伸							
	拉伸速度 (°C)							
	拉伸速度							
	厚度比 (A/B/A)							
	膜厚 (μm)	18	18	18	18	18	18	18
膜物性	有孔率 (%)	64	62	64	64	62	59	61
	透气度 (m <sup>3</sup> /100cc)	140	180	150	115	120	286	210
	拉伸强度 (g)	180	180	160	140	140	205	180
	延伸率 (%) / 100%	80	80	80	80	80	80	80
	电导率 (S/cm)	X	X	X	X	X	X	X
	玻璃化温度 (°C)	170	170	170	170	170	170	170

\*1) 聚烯烃树脂在聚烯烃树脂、无机填充材料和增塑剂总量中所占的比例。

[0442] [表 4]

[0443]

材料	实施例 2-1	实施例 2-2	实施例 2-3	实施例 2-4	实施例 2-5	实施例 2-6	实施例 2-7	实施例 2-8	实施例 2-9	实施例 2-10	实施例 2-11	实施例 2-12	实施例 2-13	实施例 2-14	实施例 2-15	实施例 2-16
聚丙烯	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Mv (g)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
熔点(°C)	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163
wt%	78	78	58	81	46	53	47	40	61	40	60	80	84			
丙烯酸-乙炔共聚物	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Mv (g)	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
熔点(°C)	2	10	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
乙烯含量 (wt%)	2	8	24	3	18	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
重量度聚乙烯	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Mv (g)	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137
熔点(°C)	20	20	20	14	14	14	21	18	18	18	18	18	18	18	18	18
wt%	0	0	0	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
wt%	26	36	26	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
聚烯烃树脂浓度 (wt%)*	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Mv (g)	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163
熔点(°C)	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
wt%	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Mv (g)	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137
熔点(°C)	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
wt%	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Mv (g)	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137
熔点(°C)	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
wt%	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
聚烯烃树脂浓度 (wt%)*	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A
树脂浓度	300	200	300	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
第 1 层	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123
拉伸强度(°C)	7*7	7*7	7*7	7*7	7*7	7*7	7*7	7*7	7*7	7*7	7*7	7*7	7*7	7*7	7*7	7*7
第 2 层	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119
拉伸强度(°C)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
拉伸倍率	1/8/1	1/8/1	1/8/1	1/8/1	1/8/1	1/8/1	1/8/1	1/8/1	1/8/1	1/8/1	1/8/1	1/8/1	1/8/1	1/8/1	1/8/1	1/8/1
膜厚(μm)	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
孔隙率(%)	59	55	59	57	57	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59
透气度(μ/100cm)	240	245	288	210	228	176	150	128	188	160	428	370	380	380	380	380
穿孔强度(g)	300	208	319	389	393	306	320	283	328	260	388	380	380	380	380	380
循环特性(μ/100cm)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
电导率(μm)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
耐热温度(°C)	200<	200<	200<	200<	200<	200<	200<	200<	200<	200<	200<	200<	200<	200<	200<	200<

\*1) 数据列在聚烯烃树脂、无机填充材料和增塑剂总质量中所占的比例。

[0444] 由表 3 及 4 的结果可知,本实施方式 2 的微多孔膜适宜作为可提高蓄电设备的循环特性的分隔件。

[0445] [本实施方式 3]

[0446] 接着,举出实施例及比较例更加具体地说明本实施方式 3,但本实施方式 3 只要不超过其主旨则并非限定于以下实施例。予以说明,实施例中的物性利用以下的方法测定。

[0447] 粘均分子量 (Mv)、膜厚、孔隙率、透气度、穿孔强度、无机填充材料的增塑剂吸油量通过与上述本实施方式 2 的实施例相同的方法测定。

[0448] (1) 熔点 (°C)

[0449] 使用岛津制作所社制 DSC60 进行测定。采集 3mg 试样作为测定样品使用。将其铺在直径 5mm 的氧化铝制烘箱样品盘上, 盖上夹紧盖用样品封层固定在氧化铝盘内。在氮气环境、升温速度 10°C/min 下从 30°C 开始测定至 200°C, 获得熔融吸热曲线 (melting endothermic curve)。对所得的熔融吸热曲线, 在 85°C~175°C 的范围内设定直线基线, 由该直线基线和熔融吸热曲线所包围的部分的面积计算热量, 用每单位试样质量对其进行换算, 计算熔解热。另外, 同样地将熔解热  $\Delta H$  和吸热熔解曲线中的极小值温度作为熔点进行测定。

[0450] (2) 无机颗粒的一次粒径 (nm)

[0451] 从层叠分隔件中采集测定对象, 使用扫描型电子显微镜以 30000 倍进行观察, 在纵 3.0  $\mu\text{m}$ 、横 3.0  $\mu\text{m}$  的视野中确认无机粒径。予以说明, “一次粒径”是指各个粒子单独分散于基质中的状态下的粒径, 或者是指即便发生凝集、其中构成的最小的粒径。另外, 测定值为 10 点观察值的平均值。

[0452] (3) 循环特性 (%/100 次)

[0453] a. 正极的制作

[0454] 将作为正极活性物质的锂钴复合氧化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 92.2 质量%、作为导电材料的各 2.3 质量% 的鳞片状石墨和乙炔黑的、作为粘接剂的聚偏氟乙烯 (PVDF) 3.2 质量% 分散于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中调制浆料。利用模压涂覆将该浆料涂布在作为正极集电体的厚 20  $\mu\text{m}$  的铝箔的单面上, 在 130°C 下干燥 3 分钟后, 利用辊压机进行压缩成形。此时, 正极的活性物质涂布量为 250g/m<sup>2</sup>、活性物质体积密度为 3.00g/cm<sup>3</sup>。

[0455] b. 负极的制作

[0456] 将作为负极活性物质的人造石墨 96.9 质量%、作为粘接剂的羧甲基纤维素的铵盐 1.4 质量% 和苯乙烯-丁二烯共聚物乳胶 1.7 质量% 分散于精制水中调制浆料。利用模压涂覆将该浆料涂布在作为负极集电体的厚 12  $\mu\text{m}$  的铜箔的单面上, 在 120°C 下干燥 3 分钟后, 利用辊压机进行压缩成形。此时, 负极的活性物质涂布量为 106g/m<sup>2</sup>、活性物质体积密度为 1.35g/cm<sup>3</sup>。

[0457] c. 非水电解液的调制

[0458] 在碳酸亚乙酯:碳酸甲乙酯 = 1:2 (体积比) 的混合溶剂中配混溶质  $\text{LiPF}_6$  使其浓度达到 1.0mol/L, 进行调制。

[0459] d. 电池组装

[0460] 将分隔件剪切成 30mm $\phi$  的圆形、将正极及负极剪切为 16mm $\phi$  的圆形, 按照正极和负极的活性物质面相对, 以负极、分隔件、正极的顺序进行重叠, 装于带盖的不锈钢金属制容器内。容器和盖绝缘, 容器与负极的铜箔相连、盖与正极的铝箔相连。在该容器内注入所述的非水电解液进行密封。在室温下放置 1 日后, 在 25°C 环境下以 2.0mA (0.33C) 的电流值充电至电池电压 4.2V, 在达到后保持 4.2V, 从 2.0mA 开始缩小电流值, 通过该方法进行共计 8 小时电池制作后的最初充电。接着, 以 2.0mA (0.33C) 的电流值放电至电池电压 3.0V。

[0461] e. 容量维持率 (%)

[0462] 充放电在 60°C 环境下实施 100 次循环。充电以 6.0mA (1.0C) 的电流值充电至电池

电压 4.2V, 到达后保持 4.2V, 从 6.0mA 开始缩小电流值, 通过该方法充电共计 3 小时。放电以 6.0mA (1.0C) 的电流值放电至电池电压 3.0V。由第 100 次循环的放电容量和第 1 次循环的放电容量计算容量维持率。容量维持率很高时, 评价具有良好的循环特性。

[0463] (4) 高温保存特性评价 (%)

[0464] 将如上述 a ~ d 组装的简易电池在 25℃ 环境下、以 3mA (约 0.5C) 的电流值充电至电池电压 4.2V, 在到达后保持 4.2V, 从 3mA 开始缩小电流值, 通过该方法进行共计 6 小时的充电。接着, 以 3mA 的电流值放电至电池电压 3.0V。

[0465] 接着, 在 25℃ 环境下, 以 6mA (约 1.0C) 的电流值充电至电池电压 4.2V, 到达后保持 4.2V, 从 6mA 开始缩小电流值, 通过该方法进行共计 3 小时的充电。接着, 以 6mA 的电流值放电至电池电压 3.0V。将此时的放电容量作为 A (mAh)。

[0466] 接着, 在 25℃ 环境下, 以 6mA (约 1.0C) 的电流值充电至电池电压 4.2V, 到达后保持 4.2V, 从 6mA 开始缩小电流值, 通过该方法进行共计 3 小时的充电。将保持为充电状态的电池在 60℃ 环境下保持 7 天。之后取出电池在 25℃ 环境下以 6mA 的电流值放电至电池电压 3.0V。接着, 在 25℃ 环境下以 6mA (约 1.0C) 的电流值充电至电池电压 4.2V, 在到达后保持 4.2V, 从 6mA 开始缩小电流值, 通过该方法进行共计 3 小时的充电。接着, 以 6mA 的电流值放电至电池电压 3.0V。将此时的放电容量作为 B (mAh)。由 B 与 A 之比, 算出容量维持率, 作为高温保存特性。

[0467] (5) 闭孔温度 (℃)、短路温度 (℃)

[0468] 图 1(A) 表示闭孔温度的测定装置的概略图。1 为微多孔膜 (作为测定对象的层叠分隔件)、2A 及 2B 为厚度 10 μm 的镍箔、3A 及 3B 为玻璃板。4 为电阻测定装置 (安藤电气制 LCR meter “AG-4311” (商标)), 与镍箔 2A、2B 相连。5 为热电偶, 与温度计 6 相连。7 为数据收集器, 与电阻装置 4 及温度计 6 相连。8 为烘箱, 对微多孔膜进行加热。

[0469] 更详细地进行说明时, 如图 1(B) 所示, 在镍箔 2A 上重叠微多孔膜 1, 在纵向上用 “Teflon (注册商标)” 带 (图的斜线部) 固定在镍箔 2A 上。在微多孔膜 1 中含浸作为电解液的 1mol/升的硼氟化锂溶液 (溶剂: 碳酸亚丙酯 / 碳酸亚乙酯 / γ-丁内酯 = 1/1/2)。如图 1(C) 所示, 在镍箔 2B 上贴合 “Teflon (注册商标)” 带 (图的斜线部), 在箔 2B 的中央部分中留出 15mm × 10mm 的窗部分进行遮蔽。

[0470] 以夹持微多孔膜 1 的形态重叠镍箔 2A 和镍箔 2B, 进而利用玻璃板 3A、3B 从镍箔 2A 和镍箔 2B 两侧夹持 2 张镍箔。此时, 箔 2B 的窗部分与微多孔膜 1 处于相对的位置。

[0471] 2 张的玻璃板通过用市售的双夹进行夹持固定。热电偶 5 用 “Teflon (注册商标)” 带固定在玻璃板上。

[0472] 利用这种装置连续地测定温度和电阻。予以说明, 在温度从 25℃ 以 2℃ /min 的速度加热至 200℃、电阻值为 1V、1kHz 的交流的条件下进行测定。闭孔温度定位为微多孔膜的电阻值到达  $10^3 \Omega$  时的温度, 将膜关闭、孔到达堵塞状态后, 电阻再次低于  $10^3 \Omega$  时的温度作为短路温度。

[0473] (6) 被共聚的单体的含有率

[0474] 丙烯共聚物中的共聚单体 (乙烯及 α-烯烃) 的鉴定及其含有率的测定根据 C. J. Carman 等人报告的利用  $^{13}\text{C}$ -NMR 法的方法 (Macromolecules, 10, 537 (1977)) 进行。

[0475] (7) 平均孔径

[0476] 已知毛细管内部的流体依从流体的平均自由程小于毛细管孔径时为泊肃叶流、大于毛细管孔径时为努森流。这里,当假设透气度测定中的空气流动依从努森流、常温下的透水度测定中的水流动依从泊肃叶流时,平均孔径  $d$ (m) 及孔曲折因子  $\tau$  (无因次值) 可以由空气的透过速度常数  $R_{\text{gas}}$ 、水的透过速度常数  $R_{\text{liq}}$ 、水的粘度  $\eta$  (Pa · sec)、标准压力  $P_s$  (101325Pa)、孔隙率  $\varepsilon$  (无因次值)、膜厚  $L$ (m)、气体的分子速度  $v$  (m/sec) 使用下式求得;

$$[0477] \quad d = 2v (R_{\text{liq}}/R_{\text{gas}}) (16\eta/3) (1/P_s)$$

[0478] 这里,  $R_{\text{gas}}$  由透气度 (sec) 使用下式求得;

$$[0479] \quad R_{\text{gas}} (\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})) = 0.0001 / \text{透气度} / 0.0006424 / (0.01276 \times 101325)$$

[0480] 另外,  $R_{\text{liq}}$  由透水度 ( $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ ) 使用下式求得

$$[0481] \quad R_{\text{liq}} (\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}) = \text{透水度} / 1000000 / 0.0001$$

[0482] 上述式中的透水度如下测定;

[0483] 在直径 42mm 的不锈钢制透液池中放置预先浸渍于乙醇的微多孔膜,用水将该膜的乙醇洗涤后,以约 50000Pa 的压差使水透过,由经过 120 秒时的透水量 ( $\text{cm}^3$ ) 计算单位时间、单位压力、单位面积的透水量,将其作为透水度 ( $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ )。

[0484] 进而,由气体常数  $R$  (8.314J/mol · K)、绝对温度  $T$  (K)、圆周率  $\pi$ 、气体的平均分子量  $M$  ( $= 2.896 \times 10^{-2}$ ) (kg/mol) 使用下式求得  $v$ ;

$$[0485] \quad v^2 = 8RT / \pi M$$

[0486] [ 实施例 3-1 ]

[0487] 混合粘均分子量 40 万的聚丙烯 (熔点 163°C) 50.4 质量份、粘均分子量 25 万且乙烯含有量 5 质量%的熔解热 70J/g 的丙烯-乙烯无规共聚物 (熔点 140°C) 12.6 质量份、作为成核剂的双 (p-乙基亚苄基) 山梨糖醇 0.3 质量份、作为抗氧化剂的四-[亚甲基-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯] 甲烷 0.2 质量份、石蜡油 (松村石油研究所制: P350P、增塑剂密度 0.868g/cm<sup>3</sup>) 63 质量份,调制原料。使用分批式熔融混炼机 (东洋精机社制: ラボプラスチックミル) 在 200°C · 50rpm 对混合物混炼 10 分钟。用 200°C 的加热加压机下以 5MPa 对所得混炼物成形,直接进行热处理 3 分钟后,利用控制为 25°C 的水冷加压机冷却至 5MPa,获得厚度 500  $\mu\text{m}$  的片材。使用同时 2 轴拉伸机 (东洋精机社制) 在 125°C 下将其拉伸至 5×5 倍,之后用二氯甲烷将石蜡油提取除去将其干燥。将所得聚乙烯微多孔膜的物性示于表 5。

[0488] [ 实施例 3-2 ~ 3-8、比较例 3-1 ~ 3-4 ]

[0489] 除了表 5 所示的条件以外,与实施例 3-1 同样地获得聚乙烯微多孔膜。将所得聚乙烯微多孔膜的物性示于表 5。

[0490] 予以说明,作为无机填充材料使用的二氧化硅的吸油量为 200mL/100g。

[0491] 另外,所使用的高密度聚乙烯的粘均分子量为 25 万、熔点为 137°C。

[0492] [ 实施例 3-9 ]

[0493] 作为表面层的原料,混合粘均分子量 40 万的聚丙烯 (熔点 163°C) 50.4 质量份、粘均分子量 25 万且乙烯含有量 5 质量%的丙烯-乙烯无规共聚物 (熔点 140°C、熔解热 70J/g) 12.6 质量份、作为成核剂的双 (p-乙基亚苄基) 山梨糖醇 0.3 质量份、作为抗氧化剂的四-[亚甲基-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯] 甲烷 0.2 质量份,调制的原料。

[0494] 作为中间层的原料,混合 14.25 质量份粘均分子量 25 万且熔点 137℃ 的高密度聚乙烯 1、14.25 质量份粘均分子量 70 万且熔点 137℃ 的高密度聚乙烯 2、粘均分子量 40 万且熔点 163℃ 的聚丙烯 1.5 质量份、作为抗氧化剂的四-[亚甲基-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷 0.2 质量份,调制原料。

[0495] 混合物介由 2 台口径 25mm、L/D = 48 的双轴挤出机给料机投入。在表面层中,将液体石蜡 63 质量份侧进料至挤出机中,在中间层中,将液体石蜡 68 质量份侧进料至挤出机中,按照两表面层、中间层的挤出量分别达到每小时为 4kg、16kg 进行调整,在 200℃、200rpm 的条件下进行混炼后,在 220℃ 的条件下从安装于挤出机前端的可共挤出(两种类三层)的 T 模头中挤出。立即挤出至表面温度控制为 90℃ 的轧辊中、进而用表面温度控制为 25℃ 的轧辊进行冷却,成形厚度 1.4mm 的片材。使用同时双轴拉伸机在 125℃ 的条件下将该片材拉伸至 7×7 倍后,浸渍于二氯甲烷中,将液体石蜡提取除去后干燥,利用拉幅拉伸机在 120℃ 的条件下在横向拉伸 1.5 倍。之后,在 125℃ 下在宽度方向上对该拉伸片材松弛 13%,实施热处理,获得具有表面层的两层为相同组成、中间层为不同组成的两种类三层构造的微多孔膜。将所得微多孔膜的物性示于表 6。

[0496] [实施例 3-10 ~ 3-21、比较例 3-5 ~ 3-8]

[0497] 除了表 6 所示的条件以外,与实施例 3-9 同样地获得聚乙烯微多孔膜。将所得聚乙烯微多孔膜的物性示于表 6。

[0498] [实施例 3-22]

[0499] 除了使聚烯烃第 1 微多孔层的原料为粘均分子量 40 万的聚丙烯(熔点 163℃)24.4 质量份、粘均分子量 25 万且乙烯含有量 5 质量%的丙烯-乙烯共聚物(熔点 160℃)1.2 质量份、粘均分子量 25 万的高密度聚乙烯(熔点 137℃)5.9 质量份、粘均分子量 1000 的聚乙烯(熔点 120℃)0.5 质量份、平均一次粒径 15nm 的二氧化硅 8 质量份之外,与实施例 3-9 同样地获得具有两种类三层构造的微多孔膜。

[0500] 所得层叠分隔件的闭孔特性优异。

[0501] 予以说明,作为无机填充材料使用的二氧化硅的吸油量为 200mL/100g。

[0502] [表 5]

[0503]

样 品	实施例3-1		实施例3-2		实施例3-3		实施例3-4		实施例3-5		实施例3-6		实施例3-7		实施例3-8		实施例3-9		实施例3-10	
	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
聚丙烯	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Mn (万)	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163
熔点(°C)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
丙酮不溶物	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Mw (万)	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
熔点(°C)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
熔融热(J/g)	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规
聚合形态	球	球	球	球	球	球	球	球	球	球	球	球	球	球	球	球	球	球	球	球
被共聚的单体种类	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规
被共聚的单体种类	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷
wt%	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
高密度聚乙烯	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Mn (万)	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137
熔点(°C)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
无规填充材料	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规	无规
无规填充材料种类	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅	二氯化硅
无规填充材料的一次粒径 (nm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
wt%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
聚丙烯树脂含量 (wt%) *	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
层厚度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
厚度	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
温度(°C)	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
湿度	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
拉伸温度(°C)	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
拉伸速度(%)	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54
伸长率(%)	470	423	480	490	280	310	280	380	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
伸长率(%) (100sec)	308	300	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360
伸长率(%)	0.235	0.037	0.038	0.039	0.04	0.043	0.045	0.046	0.047	0.048	0.049	0.05	0.051	0.052	0.053	0.054	0.055	0.056	0.057	0.058
伸长率(%) (1000sec)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
伸长率(%) (1000sec)	65	66	62	63	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64
伸长率(%) (1000sec)	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170

\*): 聚丙烯树脂在聚丙烯树脂和无规填充材料中的所占比例。

[0504] [表 6]

[0505]

样品	40	43	46	49	52	55	58	61	64	67	70	73	76	79	82	85	88	91	94	97	100	103	106	109	112	115	118	121	124	127	130	133	136	139	142	145	148	151	154	157	160	163	166	169	172	175	178	181	184	187	190	193	196	199	202	205	208	211	214	217	220	223	226	229	232	235	238	241	244	247	250	253	256	259	262	265	268	271	274	277	280	283	286	289	292	295	298	301	304	307	310	313	316	319	322	325	328	331	334	337	340	343	346	349	352	355	358	361	364	367	370	373	376	379	382	385	388	391	394	397	400	403	406	409	412	415	418	421	424	427	430	433	436	439	442	445	448	451	454	457	460	463	466	469	472	475	478	481	484	487	490	493	496	499	502	505	508	511	514	517	520	523	526	529	532	535	538	541	544	547	550	553	556	559	562	565	568	571	574	577	580	583	586	589	592	595	598	601	604	607	610	613	616	619	622	625	628	631	634	637	640	643	646	649	652	655	658	661	664	667	670	673	676	679	682	685	688	691	694	697	700	703	706	709	712	715	718	721	724	727	730	733	736	739	742	745	748	751	754	757	760	763	766	769	772	775	778	781	784	787	790	793	796	799	802	805	808	811	814	817	820	823	826	829	832	835	838	841	844	847	850	853	856	859	862	865	868	871	874	877	880	883	886	889	892	895	898	901	904	907	910	913	916	919	922	925	928	931	934	937	940	943	946	949	952	955	958	961	964	967	970	973	976	979	982	985	988	991	994	997	1000
膜厚 (μm)	40	43	46	49	52	55	58	61	64	67	70	73	76	79	82	85	88	91	94	97	100	103	106	109	112	115	118	121	124	127	130	133	136	139	142	145	148	151	154	157	160	163	166	169	172	175	178	181	184	187	190	193	196	199	202	205	208	211	214	217	220	223	226	229	232	235	238	241	244	247	250	253	256	259	262	265	268	271	274	277	280	283	286	289	292	295	298	301	304	307	310	313	316	319	322	325	328	331	334	337	340	343	346	349	352	355	358	361	364	367	370	373	376	379	382	385	388	391	394	397	400	403	406	409	412	415	418	421	424	427	430	433	436	439	442	445	448	451	454	457	460	463	466	469	472	475	478	481	484	487	490	493	496	499	502	505	508	511	514	517	520	523	526	529	532	535	538	541	544	547	550	553	556	559	562	565	568	571	574	577	580	583	586	589	592	595	598	601	604	607	610	613	616	619	622	625	628	631	634	637	640	643	646	649	652	655	658	661	664	667	670	673	676	679	682	685	688	691	694	697	700	703	706	709	712	715	718	721	724	727	730	733	736	739	742	745	748	751	754	757	760	763	766	769	772	775	778	781	784	787	790	793	796	799	802	805	808	811	814	817	820	823	826	829	832	835	838	841	844	847	850	853	856	859	862	865	868	871	874	877	880	883	886	889	892	895	898	901	904	907	910	913	916	919	922	925	928	931	934	937	940	943	946	949	952	955	958	961	964	967	970	973	976	979	982	985	988	991	994	997	1000

[0506] 由表 5 及 6 的结果可知,本实施方式 3 的微多孔膜适宜作为可提高蓄电设备的循环特性的分隔件。

[0507] [本实施方式 4]

[0508] 接着,举出实施例及比较例更加具体地说明本实施方式 4,但本实施方式 4 只要不超过其主旨则并非限定于以下实施例。予以说明,实施例中的物性利用以下的方法测定。



[0509] 粘均分子量 (Mv)、熔点、无机颗粒的一次粒径、膜厚、孔隙率、透气度、穿刺强度、循环特性、高温保存特性评价、闭孔温度、短路温度、被共聚的单体的含有率、无机填充材料的增塑剂吸油量通过与上述本实施方式 2 及 3 的实施例相同的方法测定。

[0510] [ 实施例 4-1 ]

[0511] 混合粘均分子量 40 万的聚丙烯 (熔点 163℃) 12.9 质量份、粘均分子量 25 万且乙烯含有量 5 质量%的丙烯-乙烯无规共聚物 (熔点 140℃) 5.7 质量份、粘均分子量 25 万的高密度聚乙烯 (熔点 137℃) 8.0 质量份、二氧化硅 (吸油量 200ml/100g) 8 质量份、作为成核剂的双 (p-乙基亚苄基) 山梨糖醇 0.3 质量份、作为抗氧化剂的四-[亚甲基-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷 0.2 质量份、石蜡油 (松村石油研究所制:P350P、增塑剂密度 0.868g/cm<sup>3</sup>) 62 质量份,调制原料。使用分批式熔融混炼机 (东洋精机社制:ラボプラストミル) 在 200℃·50rpm 对混合物混炼 10 分钟。用 200℃的加热加压机下以 5MPa 对所得混炼物成形,直接进行热处理 3 分钟后,利用控制为 25℃的水冷加压机在 5Mpa 下冷却,获得厚度 500 μm 的片材。使用同时 2 轴拉伸机 (东洋精机社制) 在 125℃下将其拉伸至 5×5 倍,之后用二氯甲烷将石蜡油提取除去将其干燥。将所得聚乙烯微多孔膜的物性示于表 7。

[0512] [ 实施例 4-2 ~ 4-6、比较例 4-1 ~ 4-3 ]

[0513] 除了表 7 所示的条件以外,与实施例 4-1 同样地获得聚乙烯微多孔膜。将所得聚乙烯微多孔膜的物性示于表 7。

[0514] [ 实施例 4-7 ]

[0515] 作为表面层的原料,利用混合机搅拌粘均分子量 40 万的聚丙烯 (熔点 163℃) 16.3 质量份、粘均分子量 25 万且乙烯含有量 5 质量%的丙烯-乙烯无规共聚物 (熔点 140℃、溶解热 70J/g) 7.2 质量份、粘均分子量 25 万的高密度聚乙烯 (熔点 137℃) 10.1 质量份、二氧化硅 (吸油量 200ml/100g) 14.4 质量份、作为成核剂的双 (p-乙基亚苄基) 山梨糖醇 0.3 质量份、作为抗氧化剂的四-[亚甲基-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷 0.2 质量份,作为增塑剂的液体石蜡 (松村石油研究所制:P350P) 17.3 质量份,调制原料。

[0516] 作为中间层的原料,混合 14.25 质量份粘均分子量 25 万且熔点 137℃的高密度聚乙烯 1、14.25 质量份粘均分子量 70 万且熔点 137℃的高密度聚乙烯 2、粘均分子量 40 万且熔点 163℃的聚丙烯 1.5 质量份、作为抗氧化剂的四-[亚甲基-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷 0.2 质量份,调制原料。

[0517] 各混合物介由 2 台口径 25mm、L/D = 48 的双轴挤出机给料机投入。在表面层中,将液体石蜡 60 质量份侧进料至挤出机中,在中间层中,将液体石蜡 70 质量份侧进料至挤出机中,按照两表面层、中间层的挤出量分别达到每小时为 4kg、16kg 进行调整,在 200℃、200rpm 的条件下进行混炼后,在 220℃的条件下从安装于挤出机前端的可共挤出 (两种类三层) 的 T 模头中挤出。立即挤出至表面温度控制为 70℃的轧辊中、进而用表面温度控制为 25℃的轧辊进行冷却,成形厚度 1.4mm 的片材。使用同时双轴拉伸机在 125℃的条件下将该片材拉伸至 7×7 倍后,浸渍于二氯甲烷中,将液体石蜡提取除去后干燥,利用拉幅拉伸机在 125℃的条件下在横向拉伸 1.5 倍。之后,在 132℃下在宽度方向上对该拉伸片材松弛 21%,实施热处理,获得具有表面层的两层为相同组成、中间层为不同组成的两种类三层

构造的微多孔膜。将所得微多孔膜的物性示于表 8。

[0518] [ 实施例 4-8 ~ 4-17、比较例 4-4 ~ 4-6 ]

[0519] 除了表 8 所示的条件以外,与实施例 4-7 同样地获得聚乙烯微多孔膜。将所得聚乙烯微多孔膜的物性示于表 8。

[0520] [ 实施例 4-18 ]

[0521] 除了使聚烯烃第 1 微多孔层的原料为粘均分子量 40 万的聚丙烯 (熔点 163°C) 24.4 质量份、粘均分子量 25 万且乙烯含有量 5 质量%的丙烯-乙烯共聚物 (熔点 160°C) 1.2 质量份、粘均分子量 25 万的高密度聚乙烯 (熔点 137°C) 5.9 质量份、粘均分子量 1000 的聚乙烯 (熔点 120°C) 0.5 质量份、平均一次粒径 15nm 的二氧化硅 8 质量份之外,与实施例 4-7 同样地获得具有两种类三层构造的微多孔膜。

[0522] 所得层叠分隔件的闭孔特性优异。

[0523] [ 表 7 ]

[0524]

膜名称	第 1 层 (A)										第 2 层 (B)										第 3 层 (C)										第 4 层 (D)																			
	膜厚 (μm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	熔融温度 (°C)	玻璃化温度 (°C)	结晶度 (%)	分子量 (万)	共聚物组成 (wt%)	平均一次粒径 (nm)	填充量 (wt%)	其他成分 (wt%)	膜厚 (μm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	熔融温度 (°C)	玻璃化温度 (°C)	结晶度 (%)	分子量 (万)	共聚物组成 (wt%)	平均一次粒径 (nm)	填充量 (wt%)	其他成分 (wt%)	膜厚 (μm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	熔融温度 (°C)	玻璃化温度 (°C)	结晶度 (%)	分子量 (万)	共聚物组成 (wt%)	平均一次粒径 (nm)	填充量 (wt%)	其他成分 (wt%)	膜厚 (μm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	熔融温度 (°C)	玻璃化温度 (°C)	结晶度 (%)	分子量 (万)	共聚物组成 (wt%)	平均一次粒径 (nm)	填充量 (wt%)	其他成分 (wt%)										
膜 A	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0
膜 B	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0
膜 C	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0
膜 D	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0	40	1.13	163	103	100	40	0	0	0	0

[0525] [ 表 8 ]

[0526]

序号	材料名称	性能参数																				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12									
第 1 组 (A)	膜厚度	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46		
	膜厚公差(%)	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153		
	wt%	24	15	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24		
	丙酮不溶物	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24		
	伸长率(%)	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130		
	拉伸强度(MPa)	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	
	断裂伸长率(%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	断裂伸长率(%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	断裂伸长率(%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	断裂伸长率(%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	断裂伸长率(%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	第 2 组 (B)	膜厚度	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	
膜厚公差(%)		153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153		
wt%		24	15	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24		
丙酮不溶物		24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	
伸长率(%)		130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	
拉伸强度(MPa)		21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	
断裂伸长率(%)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
断裂伸长率(%)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
断裂伸长率(%)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
断裂伸长率(%)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
断裂伸长率(%)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
测试条件		膜厚度	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	
	膜厚公差(%)	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153		
	wt%	24	15	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24		
	丙酮不溶物	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	
	伸长率(%)	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	
	拉伸强度(MPa)	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	
	断裂伸长率(%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	断裂伸长率(%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	断裂伸长率(%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	断裂伸长率(%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	断裂伸长率(%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	膜特性	膜厚度	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
膜厚公差(%)		153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	
wt%		24	15	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	
丙酮不溶物		24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
伸长率(%)		130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
拉伸强度(MPa)		21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
断裂伸长率(%)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
断裂伸长率(%)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
断裂伸长率(%)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
断裂伸长率(%)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
断裂伸长率(%)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15

表 7.8 膜特性在膜厚、孔径和材料特性中的比例。

[0527] 由表 7.8 的结果可知,本实施方式 4 的微多孔膜适宜作为可提高蓄电设备的循环特性的分隔件。

[0528] 本申请基于 2009 年 3 月 9 日向日本国专利厅提出申请的日本专利申请(特愿 2009-054795)、2009 年 3 月 17 日向日本国专利厅提出申请的日本专利申请(特愿 2009-064533)、2009 年 12 月 10 日向日本国专利厅提出申请的日本专利申请(特愿 2009-280486)、2009 年 12 月 10 日向日本国专利厅提出申请的日本专利申请(特愿 2009-280488)、2010 年 2 月 3 日向日本国专利厅提出申请的日本专利申请(特愿 2010-021859)及 2010 年 2 月 3 日向日本国专利厅提出申请的日本专利申请(特愿 2010-022481),其内容作为参照纳入于此。

[0529] 产业上的可利用性

[0530] 本发明提供高维度地兼顾耐热性、循环特性及闭孔特性的分隔件。该分隔件特别是具有作为锂离子电池用分隔件的产业实用性。

[0531] 另外,本发明还提供适宜作为可提高蓄电设备的循环特性的分隔件的聚烯烃微多孔膜。

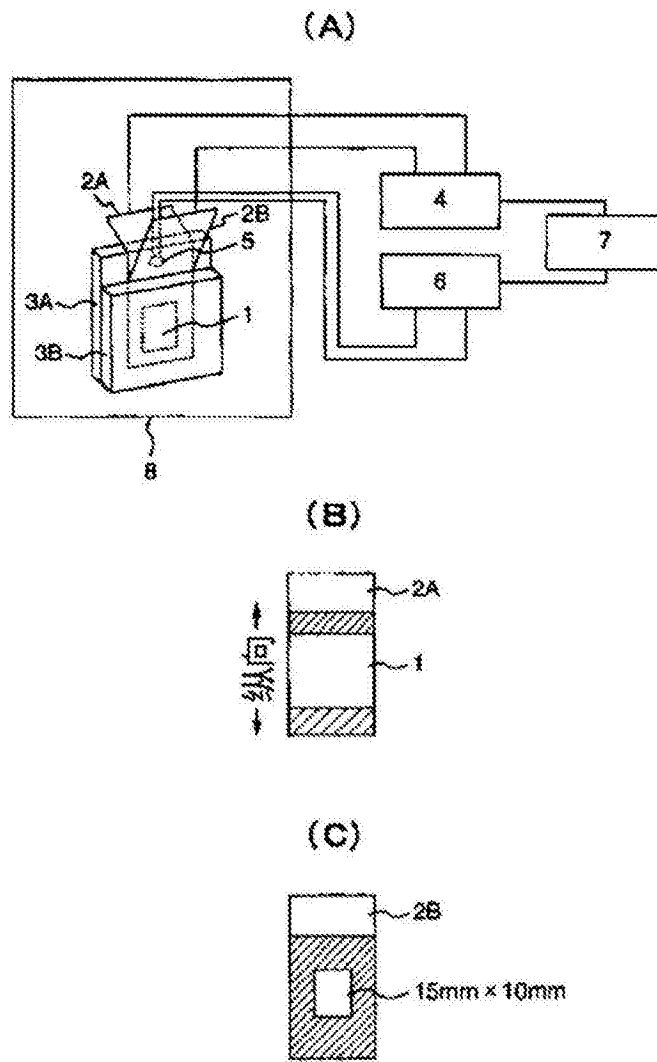


图 1