



(21) 申請案號：106136922

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 26 日

(51) Int. Cl. : H01M2/16 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30) 優先權：2016/10/28 日本

2016-211471

(71) 申請人：日商東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72) 發明人：出田康平 IDETA, KOHEI (JP) ; 杉原充 SUGIHARA, MITSURU (JP) ; 茶山奈津

子 CHAYAMA, NATSUKO (JP) ; 大森孝修 OMORI, TAKANOBU (JP)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 53 頁

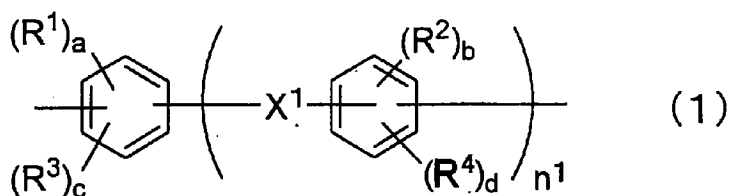
(54) 名稱

非水電解質電池用分隔件及非水電解質電池

(57) 摘要

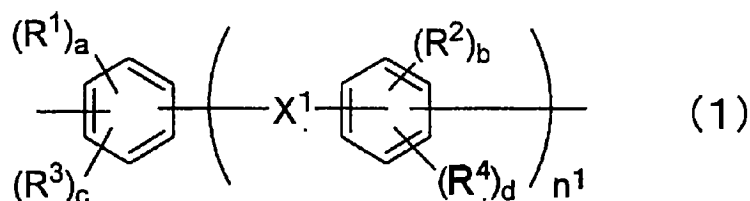
本發明為一種非水電解質電池用分隔件，係具有：含有聚烯烴樹脂之多孔質膜(I)；與含有無機填充材、包含下述一般式(1)所示構造之水溶性聚合體、非水溶性聚合體及鹼性化合物的多孔質層(II)。本發明係提供於 160~200°C 之高溫條件下之形狀穩定性優越的非水電解質電池用分隔件。

[化 1]



特徵化學式：

[化1]



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

非水電解質電池用分隔件及非水電解質電池

【技術領域】

【0001】本發明係關於非水電解質電池用分隔件及使用其之非水電解質電池。

【先前技術】

【0002】近年來，鋰離子二次電池等之非水電解質電池已廣泛使用為行動電子機器或輸送機器的電源，尤其可得到輕量且高能量密度，故可預期其作為車輛驅動用之高輸出電源的需求擴大。

【0003】非水電解質電池係於電池槽(cell)內將正極與負極配置為相對向，為了防止兩極短路，於兩極間具有離子穿透性的分隔件。作為分隔件，係適合使用聚烯烴製多孔質膜。聚烯烴製多孔質膜係電氣絕緣性、離子穿透性、耐電解液性及耐氧化性優越。再者，聚烯烴製多孔質膜係在假設為異常升溫時之 100~150℃左右的溫度下發生孔閉塞，而阻斷電流、可抑制過度升溫。然而，在因某種原因於孔閉塞後仍持續升溫的情況下，由於聚烯烴製多孔質膜發生收縮，而有引起電極間之短路、非水電解質電池起火之虞。

【0004】迄今，作為可構成安全性優越之非水電解質電池的分隔件，已提案有：具有以熱可塑性樹脂為主成分且 150℃下之熱收縮率為 10%以上的樹脂多孔質膜、與含有耐熱性微粒子之耐熱多孔質層的非水電解質電池用分隔件(例如參照專利文獻 1)；使水溶性聚合體之多孔膜與聚烯烴之多孔膜積層而成的非水電解質電池用

分隔件(例如參照專利文獻 2)；具有聚合物微多孔質膜，與含有無機微粒子、水溶性聚合體、水不溶性有機微粒子、含水之漿料組成物所形成之塗佈層之鋰離子電池用分隔件(例如參照專利文獻 3)；具有含耐熱性含氮芳香族聚合體及陶瓷粉末之層之鋰離子電池用分隔件(例如參照專利文獻 4)等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻 1：日本專利特開 2008-123996 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2009-224343 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2016-25093 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2000-30686 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0006】 專利文獻 1~4 記載之技術，雖然於 100~150℃ 左右之溫度下的形狀穩定性優越，但在近年要求之高輸出電源用途中可能發生之 160~200℃ 高溫條件下的形狀穩定性仍存在課題。因此，本發明之課題在於提供於 160~200℃ 之溫度範圍下的形狀穩定性優越的非水電解質電池用分隔件。

(解決問題之技術手段)

【0007】 為了解決上述課題，本發明主要具有以下構成。

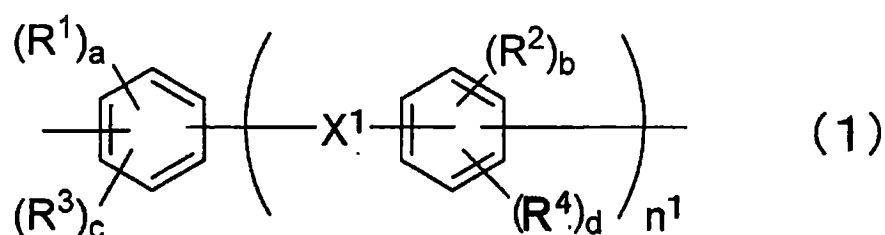
一種非水電解質電池用分隔件，係具有：

含有聚烯烴樹脂之多孔質膜(I)；與

含有無機填充材、包含下述一般式(1)所示構造之水溶性聚合

體、非水溶性聚合體及鹼性化合物的多孔質層(II)；

【0008】 [化 1]



【0009】 上述一般式(1)中， R^1 及 R^2 分別獨立表示羥基、羧基或磺酸基； R^3 及 R^4 分別獨立表示鹵素、硝基或碳數1~10之1價有機基； a 及 b 分別獨立表示1以上之整數， c 及 d 分別獨立表示0以上之整數；其中， $a+c$ 及 $b+d$ 分別獨立表示1~4之整數； n^1 表示0~3之整數； X^1 表示單鍵、 CH_2 、 SO_2 、 CO 、 O 、 S 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 或 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 。

【0010】 又，本發明包括一種非水電解質電池，係使正極與負極經由分隔件積層者，該分隔件為上述非水電解質電池用分隔件。(對照先前技術之功效)

【0011】 本發明之電池用分隔件係160~200°C之溫度範圍下的形狀穩定性優越。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0012】 本發明之非水電解質電池用分隔件係如上述般，具有：含有聚烯烴樹脂之多孔質膜(I)；與含有無機填充材、包含上述一般式(1)所示構造之水溶性聚合體、非水溶性聚合體及鹼性化合物的多孔質層(II)。較佳係於多孔質膜(I)之單面或雙面具有多孔質層(II)。於此，所謂於多孔質膜(I)之單面具有多孔質層(II)，係指於多

孔質膜(I)之一表面形成了多孔質層(II)。又，所謂於多孔質膜(I)之雙面具有多孔質層(II)，係指於多孔質膜(I)之兩表面形成了多孔質層(II)。本發明之細節如以下說明。

【0013】

1. 多孔質膜(I)

本發明之多孔質膜(I)係含有聚烯烴樹脂。多孔質膜(I)係藉由含有聚烯烴樹脂，而具有於異常升溫時藉由孔閉塞而阻斷電流，防止非水電解質電池中兩極短路的機能。

【0014】 作為聚烯烴樹脂，可舉例如聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂等。亦可含有此等 2 種以上。此等之中，由電氣絕緣性、離子穿透性及孔閉塞效果較高而言，較佳為聚乙烯樹脂。多孔質膜(I)亦可與聚烯烴樹脂一起含有其他樹脂。

【0015】 構成多孔質膜(I)之樹脂的融點(軟化點)，係由在充放電反應之異常升溫時孔閉塞的機能(孔閉塞機能)的觀點而言，較佳為 150°C 以下、更佳 140°C 以下、再更佳 130°C 以下。另一方面，由正常時之孔閉塞的觀點而言，融點(軟化點)較佳為 70°C 以上、更佳 80°C 以上、再更佳 100°C 以上。於此，融點(軟化點)可根據 JIS K7121：2012 藉由示差掃描熱量測定(DSC)求得。

【0016】 聚烯烴樹脂之重量平均分子量係由步驟作業性或可耐受與電極捲繞時所產生之各種外壓的機械強度(例如拉伸強度、彈性係數、伸度、穿刺強度)的觀點而言，較佳為 30 萬以上、更佳 40 萬以上、再更佳 50 萬以上。

【0017】 多孔質膜(I)之孔徑係由確保離子穿透性、抑制電池特性降低的觀點而言，較佳為 0.01 μm 以上、更佳 0.05 μm 以上、再更

佳 0.1 μm 以上。另一方面，由提高孔閉塞機能對溫度之應答的觀點而言，較佳為 1.0 μm 以下、更佳 0.5 μm 以下、再更佳 0.3 μm 以下。

【0018】 多孔質膜(I)之透氣阻度係由確保離子穿透性、抑制電池特性降低之觀點而言，較佳為 500s/100ccAir 以下、更佳 400s/100ccAir 以下、再更佳 300s/100ccAir 以下；為了得到電池內之充分絕緣性，較佳為 50s/100ccAir 以上、更佳 70s/100ccAir 以上、再更佳 100s/100ccAir 以上。於此，透氣阻度係根據 JIS P8117:2009 藉由 TESTER 產業(股)公司製之 Gurley 式透氣度試驗機 B 型求得。

【0019】

2. 多孔質層(II)

多孔質層(II)係具有使加熱時之分隔件之形狀穩定性提升的機能。多孔質層(II)係含有無機填充材、包含上述一般式(1)所示構造之水溶性聚合體、非水溶性聚合體及鹼性化合物。視需要亦可進一步含有其他成分。

【0020】 多孔質層(II)係製作以無機填充材、包含上述一般式(1)所示構造之水溶性聚合體、非水溶性聚合體、鹼性化合物及溶媒作為必要成分的漿料，於多孔質膜(I)上將此進行塗佈及乾燥而可形成。漿料中所使用之溶媒為水，但由乾燥性或對多孔質膜(I)之塗佈性的觀點而言，亦可少量添加醇類。

以下說明各成分細節。

【0021】

[1]無機填充材

多孔質層(II)係藉由含有無機填充材，而具有使分隔件之加熱時之形狀穩定性提升的效果。

【0022】 作為無機填充材，可舉例如填充材與一般所謂的無機填充材。可舉例如氧化鋁、水鋁石、碳酸鈣、磷酸鈣、非晶性二氧化矽、結晶性玻璃填充材、高嶺土、滑石、二氧化鈦、二氧化矽-氧化鋁複合氧化物粒子、氟化鈣、氟化鋰、沸石、硫化鋁、雲母等。亦可含有此等 2 種以上。此等之中，較佳係選自氧化鋁及水鋁石之無機填充材。氧化鋁及水鋁石係粒子表面之親水性高，依少量添加即可使無機填充材與水溶性聚合體牢固黏結。

【0023】 無機填充材之平均粒徑較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上。若平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以上，則適度抑制無機填充材之比表面積，可減低表面吸附水，故可減低作為分隔件的含水率，可更加提升電池特性。另一方面，無機填充材之平均粒徑較佳為 $2.0\mu\text{m}$ 以下、更佳 $1.0\mu\text{m}$ 以下。若平均粒徑為 $2.0\mu\text{m}$ 以下，可將多孔質層(II)之膜厚容易調整為後述所需範圍。

【0024】 於此所謂平均粒徑，係使用雷射散射粒度分佈計 (Microtrac Bel(股)(原日機裝(股))公司製「MT3300EXII」)，將對水添加了無機填充材的液體，依流速 45%、輸出 25W 之條件，一邊照射超音波、一邊循環 3 分鐘後，於 10 分鐘內所測定之體積基準之累積分率中的 50%的粒徑(D50)。

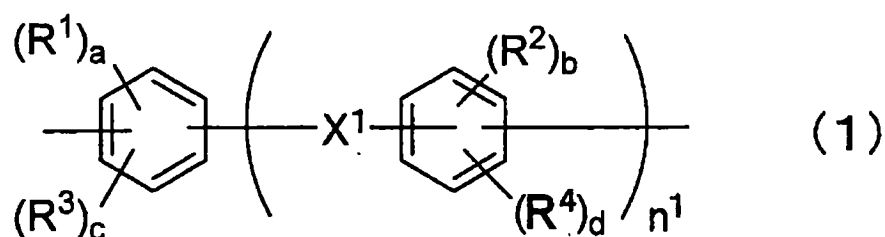
【0025】

[2]水溶性聚合體

水溶性聚合體係藉由將無機填充材彼此黏結，而具有使加熱時之分隔件之形狀穩定性提升的效果。包含下述一般式(1)所示構造之水溶性聚合體由於具有剛直之主鏈構造，故可提升耐熱性。又，藉由一般式(1)中之 R^1 及 R^2 具有選自羥基、羧基及磺酸基的酸性官

能基，而與鹼性化合物形成離子鍵，經由此將無機填充材牢固黏結。藉由此等效果，可提升加熱時之分隔件之形狀穩定性。又，水溶性聚合體之水溶性係於一般式(1)所示構造與鹼性化合物的共存下表現。

【0026】 [化 2]

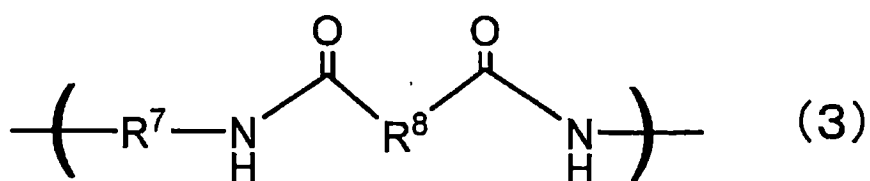
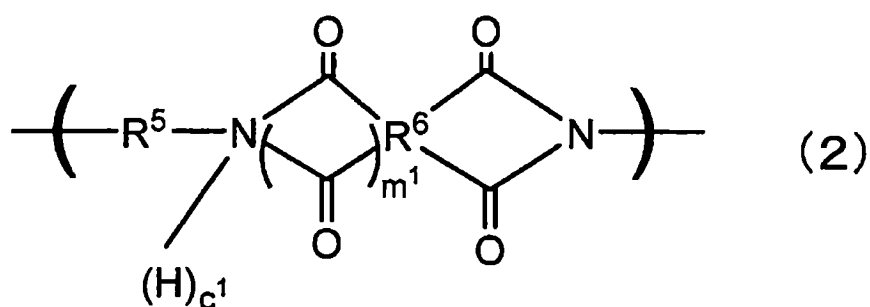


【0027】 上述一般式(1)中， R^1 及 R^2 分別獨立表示羥基、羧基或磺酸基； R^3 及 R^4 分別獨立表示鹵素、硝基或碳數 1~10 之 1 價有機基； a 及 b 分別獨立表示 1 以上之整數， c 及 d 分別獨立表示 0 以上之整數；其中， $a+c$ 及 $b+d$ 分別獨立表示 1~4 之整數； n^1 表示 0~3 之整數； X^1 表示單鍵、 CH_2 、 SO_2 、 CO 、 O 、 S 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 或 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 。由對無機填充材之黏結的觀點而言， R^1 及 R^2 較佳為羥基或羧基， c 及 d 較佳為 0。

【0028】 作為水溶性聚合體，較佳為選自聚醯亞胺、聚醯胺及聚醯胺醯亞胺的聚合體，可更加提升耐熱性。

【0029】 水溶性聚合體較佳係具有選自下述一般式(2)所示構造單位及下述一般式(3)所示構造單位的構造單位，可更加提升耐熱性。

【0030】 [化 3]



【0031】 上述一般式(2)中， R^5 表示碳數 2~50 之 2 價有機基， R^6 表示碳數 2~50 之 3 價或 4 價有機基。一般式(2)中， m^1 及 c^1 均表示 0 或 1， $m^1=0$ 時 $c^1=1$ ， $m^1=1$ 時 $c^1=0$ 。上述一般式(3)中， R^7 及 R^8 分別獨立表示碳數 2~50 之 2 價有機基。

【0032】 上述一般式(2)中之 R^6 及上述一般式(3)中之 R^8 ，亦可具有芳香族及脂肪族之至少一種骨架，藉由具有脂肪族骨架，由於可提升水溶性聚合體之水溶性、減低屬於水溶化劑之鹼性化合物的添加量，故較佳。

【0033】 更佳係上述一般式(2)及(3)中之 R^5 及 R^7 中的 50 莫耳%以上為一般式(1)所示之二胺殘基，由於無機填充材更牢固地黏結，故可使加熱時之形狀穩定性更加提升。又，在水溶性聚合體僅含有一般式(2)所示構造單位及一般式(3)所示構造單位之任一者的情況，較佳係 R^5 及 R^7 中任一者之 50 莫耳%以上為一般式(1)所示二胺殘基。於水溶性聚合體含有一般式(2)所示構造單位及一般式(3)所示構造單位並存的情況，較佳為 R^5 及 R^7 之合計之 50 莫耳%以上為一般式(1)所示二胺殘基，更佳為 R^5 及 R^7 各自之 50 莫耳%以上為一般式(1)所示二胺殘基。

【0034】 上述一般式(2)中，在 $m^1=1$ 的情況，水溶性聚合體為聚醯亞胺。聚醯亞胺係屬於二胺與四羧酸二酐之聚縮合物的聚醯胺酸之醯亞胺環化物，包含二胺之殘基及四羧酸二酐之殘基。一般式(2)中之 R^5 表示二胺之殘基， R^6 表示四羧酸二酐之殘基。

【0035】 作為含有上述一般式(1)所示構造之二胺的例子，可舉例如 3,5-二胺基苯甲酸、3,4-二胺基苯甲酸、5,5'-亞甲基雙(2-胺基苯甲基)、雙(3-胺基-4-羧基苯基)砒、2,2-雙(3-胺基-4-羧基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基-5-羧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基-3-羧基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羧基苯基)六氫丙烷、2,2-雙(3-胺基-5-羧基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-胺基-3-羧基苯基)六氟丙烷、雙(3-胺基-4-羧基苯基)醚，或此等化合物之氫原子 1~4 個被羥基、羧基或磺酸基所取代者等。此等亦可使用 2 種以上。

【0036】 作為不含一般式(1)所示構造之二胺的例子，可舉例如對伸苯基二胺、甲基伸苯基二胺、3,3'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二胺基二苯基硫、4,4'-二胺基二苯基硫、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2-雙(三氟甲基)聯苯胺、9,9'-雙(4-胺基苯基)蒽、六亞甲基二胺、1,3-雙(3-胺基丙基四甲基二矽氧烷)等。此等亦可使用 2 種以上。

【0037】 作為四羧酸二酐之例子，可舉例如 4,4'-氧基二酞酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、焦蜜石酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基磺四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-對聯三苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-甲基聯三苯四羧酸二酐等之芳香族四羧酸二酐，或

1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-(四氫-2,5-二側氧基-3-呋喃基)萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、雙環[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、3-(羧基甲基)-1,2,4-環戊烷三羧酸 1,4 : 2,3-二酐、二環己基甲烷-3,3',4,4'-四羧酸二酐、二環己基醚-3,3',4,4'-四羧酸二酐、二環己基酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐、雙環己基-3,3',4,4'-四羧酸二酐等之脂肪族四羧酸酐，此等化合物之氫原子 1~4 個被羥基、羧基或磺酸基所取代者。此等亦可使用 2 種以上。

【0038】 由減低屬於水溶化劑之鹼性化合物之必要添加量、抑制電池製作時之內部電阻的觀點而言， R^6 較佳係具有脂肪族骨架。於此所謂脂肪族骨架，係指非環式或環式之、含有非芳香族性氫的骨架。作為賦予作為脂肪族骨架較佳之 R^6 的酸二酐，可舉例如上述脂肪族四羧酸酐、或此等化合物之氫原子 1~4 個被羥基、羧基或磺酸基所取代者。此等亦可使用 2 種以上。

【0039】 具有上述一般式(2)所示構造單位之聚醯亞胺，例如可藉由將上述二胺與四羧酸二酐於溶媒中進行聚縮合，得到聚醯胺酸後，使其醯亞胺環化而獲得。與通常之聚縮合反應同樣地，二胺與四羧酸二酐之填裝比率(莫耳比)越接近 1 : 1，所生成之聚醯胺酸之聚合度越大，分子量增加。四羧酸二酐與二胺之填裝比率(莫耳比)較佳為 100 : 50~150。

【0040】 又，聚醯亞胺之末端亦可藉由順丁烯二酸酐、酞酸酐、奈迪克酸酐、乙炔基酞酸酐、羥基酞酸酐等之二羧酸酐；或羥基苯胺、胺基苯甲酸、二羥基苯胺、羧基羥基苯胺、二羧基苯胺等之單胺所封止。

【0041】 作為上述聚縮合反應所使用之溶媒，若為使生成之聚

醯胺酸溶解者則無特別限定，較佳可使用例如 N-甲基-2-吡咯啉酮、N-甲基己內醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、 γ -丁內醯胺、二甲基咪唑啉等之非質子性極性溶媒；酚、間甲酚、氯酚、硝基酚等之酚系溶媒；聚磷酸、對磷酸添加了五氧化磷的磷系溶媒等。

【0042】 一般而言，藉由於此等溶媒中使二胺與四羧酸二酐依 100°C 以下之溫度進行反應，得到屬於聚醯亞胺前驅物的聚醯胺酸。其後，較佳係依 100°C~300°C 之溫度範圍進行醯亞胺環化，得到聚醯亞胺樹脂。又，醯亞胺環化時，亦可添加三乙基胺、異喹啉、吡啶等之鹼類作為觸媒，亦可將副產生之水與甲苯等非極性溶媒混合並使其共沸而促進去除。其後，將反應溶液投入至水等使聚醯亞胺析出，使其乾燥，藉此可得到聚醯亞胺之固體。又，依聚醯胺酸之狀態投入至水等貧溶劑中一次而獲得聚醯胺酸之固體，對此依 100°C~500°C 之溫度進行熱處理，藉此進行環化，亦可獲得聚醯亞胺樹脂的固體。

【0043】 上述一般式(2)中，在 $m^1=0$ 的情況，水溶性聚合體為聚醯胺醯亞胺。聚醯胺醯亞胺係屬於二胺與三羧酸之聚縮合物的聚醯胺醯亞胺酸的醯亞胺環化物，含有二胺之殘基及三羧酸之殘基。一般式(2)中之 R^5 表示二胺之殘基， R^6 表示三羧酸之殘基。

【0044】 作為二胺之例子，構成上述聚醯亞胺之二胺可舉例如先前例示者。

【0045】 作為三羧酸之例子，可舉例如 1,2,4-苯三甲酸、羥基 1,2,4-苯三甲酸、二苯基醚三羧酸、二苯基砷三羧酸等之芳香族化合物，二環己基醚三羧酸、二環己基砷三羧酸、二環己基醚三羧酸、

雙環己基三羧酸等之脂肪族化合物，以及此等之酸酐、及此等化合物之酚取代物等。此等亦可使用 2 種以上。

【0046】 尤其由減低屬於水溶化劑之鹼性化合物之必要添加量、抑制電池製作時之內部電阻的觀點而言， R^6 較佳係具有脂肪族骨架。於此所謂脂肪族骨架，係指非環式或環式之、含有非芳香族性之烴的骨架。作為賦予作為脂肪族骨架較佳之 R^6 之三羧酸，可舉例如上述脂肪族化合物、此等之酸酐、以及此等化合物之酚取代物等。此等亦可使用 2 種以上。

【0047】 又，亦可使此等三羧酸，與酞酸、羥基酞酸等之二羧酸或此等之酐；1,3,5-苯三甲酸等之其他三羧酸或此等之酐；或焦蜜石酸、二苯基醚四羧酸、二苯基砒四羧酸、聯苯基四羧酸或此等之羥基取代物等之四羧酸或此等之酐進行共聚合。在使此等其他酸或酸酐進行共聚合的情況，其量較佳係相對於酸及酸酐全體為 50 莫耳%以下。

【0048】 具有上述一般式(2)所示構造單位的聚醯胺醯亞胺，例如藉由使上述二胺與三羧酸於溶媒中進行聚縮合而獲得聚醯胺醯亞胺，使其醯亞胺環化而可獲得。與聚醯亞胺之情況同樣地，三羧酸與二胺之填裝比率(莫耳比)較佳為 100：50~150。

【0049】 又，與聚醯亞胺的情況同樣地，亦可對聚醯胺醯亞胺之末端進行封止。

【0050】 作為上述聚縮合反應所使用之溶媒，可舉例如作為聚醯亞胺之聚縮合反應所使用之溶媒所例示者。

【0051】 一般而言，藉由於此等溶媒中使二胺與三羧酸依 100℃ 以下之溫度反應，藉此獲得屬於聚醯胺醯亞胺前驅物的聚醯胺

酸。其後，較佳依 100°C~300°C 之溫度範圍進行醯亞胺環化，得到聚醯胺醯亞胺樹脂。又，於醯亞胺環化時，亦可添加三乙基胺、異喹啉、吡啶等鹼類作為觸媒，亦可將副產生之水與甲苯等非極性溶媒混合並使其共沸以促進去除。其後，將反應溶液投入至水等使聚醯胺醯亞胺析出、乾燥，藉此可得到聚醯胺醯亞胺之固體。又，亦可依聚醯胺酸之狀態投入至水等貧溶劑中一次得到聚醯胺酸之固體，將此依 100°C~500°C 之溫度進行熱處理，藉此進行醯亞胺環化，可獲得聚醯胺醯亞胺樹脂之固體。

【0052】 具有上述一般式(3)所示構造單位的聚醯胺，係二胺與二羧酸的聚縮合物。一般式(3)中之 R^7 表示二胺之殘基， R^8 表示二羧酸之殘基。

【0053】 作為二胺之例子，構成上述聚醯亞胺之二胺可舉例如先前例示者。

【0054】 作為二羧酸之例子，可舉例如對酞酸、異酞酸、二苯基醚二羧酸、萘二羧酸、二苯基砒二羧酸等之芳香族二羧酸、環己烷二羧酸、二環己基醚二羧酸、二環己基砒二羧酸、雙環己基二羧酸等之脂肪族二羧酸。此等亦可使用 2 種以上。

【0055】 尤其由減低屬於水溶化劑之鹼性化合物之必要添加量、抑制電池製作時之內部電阻的觀點而言， R^8 較佳係具有脂肪族骨架。於此所謂脂肪族骨架，係指非環式或環式之、含有非芳香族性之碳的骨架。作為賦予作為脂肪族骨架較佳之 R^8 的二羧酸，可舉例如上述脂肪族二羧酸等。此等亦可使用 2 種以上。

【0056】 具有上述一般式(3)所示構造單位的聚醯胺，例如可藉由使上述二胺與二羧酸於溶媒中進行聚縮合而獲得。與聚醯亞胺之

情況同樣地，二羧酸與二胺之填裝比率(莫耳比)較佳為 100 : 50~150。

【0057】 作為上述聚縮合反應所使用之溶媒，可舉例如作為聚醯亞胺之聚縮合反應所使用之溶媒所例示者。

【0058】 一般而言，藉由於此等溶媒中使二羧酸之酸氯化物或活性酯與二胺依 30°C 以下之溫度反應，藉此獲得聚醯胺。反應時，亦可添加三乙基胺、吡啶等鹼類作為觸媒。其後，將反應溶液投入至水等使聚醯胺析出、乾燥，藉此可得到聚醯胺之固體。

【0059】 水溶性聚合體之重量平均分子量係在可獲得水溶性之範圍內，較大者由於可使加熱時之分隔件之形狀穩定性提升而較佳。水溶性聚合體之重量平均分子量較佳為 20,000 以上、更佳 25,000 以上。重量平均分子量之較佳上限係由水溶性的觀點而言為 200,000 以下。

【0060】 重量平均分子量係藉由 GPC(凝膠滲透層析)所測定，依聚苯乙烯換算所求得之值。水溶性聚合體之重量分子量係依以下條件進行測定。

- 1) 機器裝置：Waters 2690
- 2) 管柱：TOSOH CORPORATION, TSK-GEL(d-4000 & d-2500)
- 3) 溶媒：NMP
- 4) 流速：0.4mL/min
- 5) 試料濃度：0.05~0.1 wt%
- 6) 注入量：50 μ L
- 7) 溫度：40°C
- 8) 檢測器：Waters 996

又，換算所使用之聚苯乙烯係使用 Polymer Laboratories 公司之標準聚苯乙烯。

【0061】 多孔質層(II)中之水溶性聚合體的含量，係相對於上述無機填充材 100 質量份，較佳為 0.4~5.0 質量份。藉由將水溶性聚合體之含量設為 0.4 質量份以上，可將無機填充材牢固黏結，可使加熱時之分隔件之形狀穩定性更加提升。另一方面，藉由將水溶性聚合體之含量設為 5.0 質量份以下，可減低多孔質膜(I)之網目堵塞，可抑制分隔件之透氣阻度上升。

【0062】

[3]非水溶性聚合體

非水溶性聚合體係具有抑制多孔質層(II)由多孔質膜(I)的脫離。

【0063】 作為非水溶性聚合體，較佳係具有電氣絕緣性、對非水電解質呈穩定，於電池之作動電壓範圍不易被氧化還原、電氣化學性穩定的材料。作為此種材料，可舉例如苯乙烯樹脂[聚苯乙烯(PS)等]、苯乙烯·丁二烯橡膠(SBR)、丙烯酸樹脂(PMMA 等)、聚環氧乙烷[聚環氧乙烷(PEO)等]、氟樹脂(PVDF 等)、及此等之衍生物等。此等樹脂亦可藉由尿素樹脂、聚胺基甲酸酯等進行交聯。此等亦可使用 2 種以上。此等之中，較佳為苯乙烯樹脂、丙烯酸樹脂及氟樹脂，更佳為丙烯酸樹脂。丙烯酸樹脂由於玻璃轉移溫度(Tg)低且富柔軟性，故可更有效地抑制多孔質層(II)由多孔質膜(I)的脫離。Tg 低且富柔軟性之樹脂有加熱時之形狀穩定性低的傾向，但藉由於多孔質層(II) 中含有上述水溶性聚合體，可抑制高溫下之軟化、提升加熱時之形狀穩定性，同時可更加抑制多孔質層(II)由多孔質膜(I)

之脫離。

【0064】 多孔質層(II)中之非水溶性聚合體的含量，係相對於無機填充材 100 質量份，較佳為 0.5~5.0 質量份。藉由將非水溶性聚合體之含量為 0.5 質量份以上，由於加熱時亦多孔質層(II)較強地黏結至多孔質膜(I)，故可更加提升分隔件之形狀穩定性。另一方面，藉由將非水溶性聚合體之含量設為 5.0 質量份以下，可減低多孔質膜(I)之網目堵塞、抑制分隔件之透氣阻度上升。

【0065】

[4]鹼性化合物

鹼性化合物係藉由與包含上述一般式(1)所示構造之水溶性聚合體形成離子鍵，而具有使其與無機填充材間之黏結性提升的效果。

【0066】 作為鹼性化合物，可舉例如鹼金屬化合物、鹼土族金屬化合物、碳數 1~20 之 4 級銨化合物、及碳數 1~20 之胺化合物。由與水溶性聚合體間之離子鍵結性的觀點而言，較佳係選自鹼金屬化合物、碳數 1~20 之 4 級銨化合物、及碳數 1~20 之胺化合物的 1 種以上化合物。

【0067】 作為鹼金屬化合物，可舉例如鹼金屬之氫氧化物、碳酸鹽、磷酸鹽等。

【0068】 作為鹼金屬之氫氧化物，可舉例如氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銣、氫氧化銻等。此等亦可含有 2 種以上。由水溶性聚合體之溶解性及穩定性的觀點而言，更佳係選自氫氧化鋰、氫氧化鈉及氫氧化鉀之化合物。

【0069】 作為鹼金屬之碳酸鹽的例子，可舉例如碳酸鋰、碳酸

氫鋰、碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、碳酸氫鉀、碳酸氫銣、碳酸銻、碳酸氫銻、碳酸鈉鉀等。此等亦可使用 2 種以上。由水溶性聚合體之溶解性及穩定性的觀點而言，更佳為選自碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、碳酸氫鉀及碳酸鈉鉀之化合物。

【0070】 作為鹼金屬之磷酸鹽的例子，可舉例如磷酸鋰、磷酸氫鋰、磷酸二氫鋰、磷酸鈉、磷酸氫鈉、磷酸二氫鈉、磷酸鉀、磷酸氫鉀、磷酸二氫鉀、磷酸銣、磷酸氫銣、磷酸二氫銣、磷酸銻、磷酸氫銻、磷酸二氫銻、磷酸鈉鉀、磷酸氫鈉鉀等。此等亦可使用 2 種以上。由水溶性聚合體之溶解性及穩定性的觀點而言，較佳為選自磷酸鈉、磷酸氫鈉、磷酸鉀、磷酸氫鉀、磷酸鈉鉀、及磷酸氫鈉鉀之化合物。

【0071】 作為碳數 1~20 之胺化合物的例子，可舉例如三甲基胺、三乙基胺、三異丙基胺、三丁基胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺等之脂肪族 3 級胺；或吡啶、N,N-二甲基胺基吡啶、二甲吡啶等芳香族胺等。此等亦可使用 2 種以上。

【0072】 作為碳數 1~20 之 4 級銨化合物的例子，可舉例如四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨等之 4 級銨鹽等。此等亦可使用 2 種以上。

【0073】 多孔質層(II)中之鹼性化合物的含量，由水溶性聚合體之溶解性的觀點而言，相對於水溶性聚合體中之酸性官能基，較佳為 0.2 莫耳當量以上、更佳 0.5 莫耳當量以上。另一方面，若鹼性化合物之含量超過 4 莫耳當量，電池之內部電阻變高，有充放電速度降低之情形，故含量較佳為 4 莫耳當量以下。又，由抑制水溶性聚合體之分解或水溶性聚合體與無機填充材間之黏結性降低的

觀點而言，更佳為 3 莫耳當量以下。

【0074】 多孔質層(II)中，視需要亦可含有上述以外之各種添加劑，例如抗氧化劑、防腐劑、界面活性劑等。

【0075】 多孔質層(II)之膜厚係由多孔質膜(I)在融點以上時確保熔融及收縮時之破膜強度與絕緣性的觀點而言，較佳為 1 μm 以上、更佳 2 μm 以上。另一方面，由非水電解質電池之高容量化的觀點而言，膜厚較佳為 10 μm 以下、更佳 5 μm 以下。

【0076】

3. 非水電解質電池用分隔件

本發明之非水電解質電池用分隔件係具有上述多孔質膜(I)與多孔質層(II)。多孔質層(II)較佳係形成於多孔質膜(I)之一表面或兩表面。

【0077】 非水電解質電池用分隔件之透氣增加度較佳為 +200s/100ccAir 以下，更佳為未滿+100s/100ccAir。若透氣增加度為 +200s/100ccAir 以下，可確保離子穿透性、抑制電池特性降低。

【0078】 於此所謂透氣增加度，係表示相對於僅有多孔質膜(I)之透氣阻度，具有多孔質膜(I)及多孔質層(II)之分隔件的透氣阻度增加何種程度的值。透氣阻度係使用 TESTER 產業(股)公司製之 Gurley 式透氣度試驗機 B 型，依照 JIS P-8117:2009 進行測定。將多孔質膜(I)及分隔件分別不起皺地固定於壓板與接裝板之間，測定透氣阻度，可由下式算出透氣增加度。

【0079】 透氣增加度 (s/100ccAir)={ 分隔件之透氣阻度 (s/100ccAir)}-{ 多孔質膜(I)之透氣阻度(s/100ccAir)}

作為將透氣增加度設為+200s/100ccAir 以下的手段，可舉例如

藉由將水溶性聚合體及非水溶性聚合體之含量調整為上述較佳範圍，而減低多孔質膜(I)之網目堵塞的方法。

【0080】 非水電解質電池用分隔件之熱收縮率較佳為 5%以下、更佳未滿 3%。熱收縮率為加熱時之形狀穩定性的指標，若熱收縮率為 5%以下，即在電池異常發熱時，仍可抑制因分隔件之熱收縮而正極與負極接觸發生短路的情形。

【0081】 於此，所謂熱收縮率，係指相對於室溫下之分隔件的長度，依既定溫度加熱後之分隔件之長度的比例。將非水電解質電池用分隔件切出 50mm×50mm 後，對機械方向(MD)之邊及寬方向(TD)之邊分別之多孔質膜(I)側，加入各 30mm 之長度的記號。將加入記號之分隔件依由紙夾持的狀態，置入加熱為既定溫度(150℃、160℃、200℃)的爐中加熱 1 小時。其後，由爐取出非水電解質電池用分隔件，冷卻至室溫後，測定 MD 及 TD 之記號長度，將較短之記號部分之長度設為 d(mm)，由下式算出熱收縮率。

熱收縮率(%)= $\{(30-d)/30\} \times 100$ 。

【0082】 作為將熱收縮率設為 5%以下的手段，可舉例如將水溶性聚合體之含量調整為上述較佳範圍的方法等。

【0083】

4. 非水電解質電池用分隔件之製造方法

本發明之非水電解質電池用分隔件係例如藉由於多孔質膜(I)之至少單面，塗佈含有上述無機填充材、水溶性聚合體、非水溶性聚合體、鹼性化合物及溶媒的塗佈液後，去除溶媒，形成多孔質層(II)而獲得。以下說明其細節。

【0084】

[1]塗佈液之製造方法

上述塗佈液較佳為藉由對將水溶性聚合體及鹼性化合物溶解於水的水溶液中，添加無機填充材並混合及分散後，加入非水溶性聚合體進行混合而製造。由乾燥性或對多孔質膜(I)之塗佈性的觀點而言，亦可對水少量添加醇類。

【0085】 作為將無機填充材混合及分散的方法，可舉例如機械攪拌法、超音波分散法、高壓分散法、介質分散法等。此等之中，較佳係可使無機填充材高度分散、或可依短時間將無機填充材與水溶性聚合體混合的介質分散法。

【0086】

[2]多孔質膜(I)之製造方法

作為多孔質膜(I)之製造方法，可舉例如發泡法、相分離法、溶解再結晶法、延伸開孔法、粉末燒結法等。此等之中，由細微孔之均勻性及成本的觀點而言，較佳為相分離法。

【0087】 作為由相分離法所進行之多孔質膜(I)的製造方法，可舉例如將聚乙烯與成形用溶劑進行加熱熔融混練，藉模具擠出所得之熔融混合物，予以冷卻而形成凝膠狀成形物，對所得之凝膠狀成形物於至少一軸方向上實施延伸，去除上述成形用溶劑，藉此獲得多孔質膜的方法等。

【0088】

[3]多孔質層(II)之形成方法

較佳係將[1]所得之塗佈液塗佈於藉[2]所得之多孔質膜(I)的至少單面，去除溶媒，藉此形成多孔質層(II)。

【0089】 作為將塗佈液塗佈於多孔質膜(I)之方法，可舉例如凹

版印刷機法、短直徑凹版印刷機法、反式輥塗法、轉移輥塗法、吻合式塗佈機法、浸塗機法、刀塗機法、氣刀塗佈機法、刮刀塗佈機法、棒塗機法、擠塗機法、流延塗佈機法、模塗機法、網版印刷法、噴塗佈法等。

【0090】作為去除溶媒之方法，可舉例如於固定多孔質膜(I)之下依其融點以下之溫度進行加熱乾燥的方法、減壓乾燥的方法等。此等之中，進行加熱乾燥之方法亦造成步驟之簡略化而較佳。

【0091】加熱乾燥溫度係由抑制多孔質膜(I)之孔閉塞機能之表現的觀點及減低熱使用量的觀點而言，較佳為 70℃ 以下、更佳 60℃ 以下、再更佳 50℃ 以下。加熱乾燥時間較佳為數秒~數分鐘。

【0092】

5. 非水電解質電池

本發明之非水電解質電池用分隔件可適用於使用非水系電解質之電池中。具體而言，較佳可使用作為鎳-氫電池、鎳-鎘電池、鎳-鋅電池、銀-鋅電池、鋰二次電池、鋰離子二次電池、鋰聚合物二次電池等二次電池之分隔件。其中，較佳係使用作為鋰離子二次電池之分隔件。

【0093】非水電解質電池係使正極與負極經由分隔件積層著。分隔件係含有電解液(電解質)。電極之構造並無特別限定，可舉例如使圓盤狀之正極及負極相對向配設的電極構造(硬幣型)、使平板狀之正極及負極交替積層的電極構造(積層型)、使經積層之帶狀之正極及負極捲繞的電極構造(捲繞型)等。非水電解質電池中所使用的集電體、正極、正極活性物質、負極、負極活性物質及電解液並無特別限定。可將習知公知材料適當組合使用。

[實施例]

【0094】 接著列舉本發明實施例進行說明。

【0095】 以下表示水溶性聚合體之製作方法。

【0096】

合成例 1：聚醯亞胺樹脂 A 之合成

於完全乾燥之四口圓底燒瓶中，將 N-甲基吡咯啉酮 (NMP)280.00g、3,5-二胺基苯甲酸(東京化成工業(股)製，3,5-DAB)14.44g(95mmol)及 1,3-雙-3-胺基丙基四甲基二矽氧烷(東麗道康寧(股)製，APDS)1.24g(5mmol)於氮環境下進行攪拌使其溶解。其後，於攪拌下，冷卻此溶液，將 3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐(東京化成工業(股)製，ODPA)31.00g(100mmol)保持於 50°C 以下並滴下。滴下全量後，依 50~60°C 反應 1 小時，其後，加入異噻啉 0.10g 與甲苯 30mL，將溶液溫度上升至 180°C，一邊去除餾出之水、一邊反應。反應結束後，將溶液溫度下降至室溫後，將此溶液投入至水 5L 中，濾取所得沉澱，得到黃白色固體。對此以水 1L 洗淨 3 次後，依 50°C 通風爐乾燥 3 日，得到具有一般式(2)所示構造單位、R⁵ 之 95 莫耳%為一般式(1)所示二胺殘基的聚醯亞胺樹脂 A。重量平均分子量為 22,000。

【0097】

合成例 2：聚醯亞胺樹脂 B 之合成

除了將 3,5-DAB 14.44g(95mmol)變更為甲基伸苯二胺(東京化成工業(股)製，MDA)9.88g(95mmol)以外，其餘與合成例 1 同樣進行，得到不含一般式(1)所示構造的聚醯亞胺樹脂 B。重量平均分子量為 23,000。

【0098】

合成例 3：聚醯亞胺樹脂 C 之合成

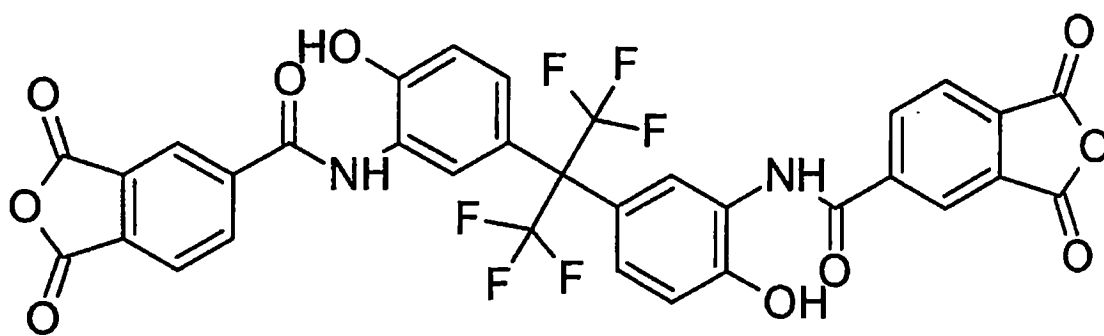
除了將 3,5-DAB 14.44g(95mmol)及 APDS 1.24g(5mmol)變更為 2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷(AZ Electronic Materials(股)製，商品名「AZ 6F-AP」，6FAP)31.10g(85mmol)及 3-胺基酚(東京化成工業(股)，AMP)3.27g(30mmol)以外，其餘與合成例 1 同樣進行，得到具有一般式(2)所示構造單位、R⁵之全部為一般式(1)所示二胺殘基、藉 3-胺基酚封止了末端的聚醯亞胺樹脂 C。重量平均分子量為 24,000。

【0099】

合成例 4：聚醯亞胺樹脂 D 之合成

於完全乾燥之四口圓底燒瓶中，將 NMP 80.00g 與 6FAP 3.66g(10 毫莫耳)、4,4'-二胺基二苯基醚(和歌山精化工業(股)製，商品名「KOU DA」，4,4'-DAE)2.00g(10mmol)於氮環境下進行攪拌使其溶解。其後，於攪拌下，冷卻此溶液，將日本專利特開平 11-100503 號公報之合成例 1 記載之方法所合成的構造式(4)所示酸酐(TMDA)14.28g(20mmol)保持於 50°C 以下並滴下。滴下全量後，依 50~60°C 反應 1 小時，其後，將溶液溫度上升至 180°C，一邊去除餾出之水、一邊反應。反應結束後，將溶液溫度下降至室溫，再將此溶液投入至水 1L 中，濾取所得沉澱，得到黃白色固體。對此以水 1L 洗淨 3 次後，依 50°C 通風爐乾燥 3 日，得到具有一般式(2)所示構造單位、R⁵之 50 莫耳%為一般式(1)所示二胺殘基的聚醯亞胺樹脂 D。重量平均分子量為 25,000。

【0100】 [化 4]



(4)

【0101】

合成例 5：聚醯亞胺樹脂 E 之合成

除了將 6FAP 之添加量變更為 1.83g(5mmol)，將 4,4'-DAE 之添加量變更為 3.00g(15mmol)以外，其餘與合成例 4 同樣進行，得到具有一般式(2)所示構造單位、 R^5 之 25 莫耳%為一般式(1)所示二胺殘基的聚醯亞胺樹脂 E。重量平均分子量為 23,000。

【0102】

合成例 6：聚醯亞胺樹脂 F 之合成

除了將二胺變更為 3,3'-二羧基-4,4'-二胺基二苯基甲烷(和歌山精化工業(股)製，商品名「MBAA」)28.63g(100mmol)，將酸酐變更為 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(Daikin 工業(股)製，6FDA)44.40g(100mmol)以外，其餘與合成例 1 同樣進行，得到具有一般式(2)所示構造單位、 R^5 之全部為一般式(1)所示二胺殘基的聚醯亞胺樹脂 E。重量平均分子量為 23,000。

【0103】

合成例 7：聚醯胺醯亞胺樹脂 A 之合成

於完全乾燥之四口圓底燒瓶中，將 NMP 480.00g、三乙基胺 10.10g(100mmol)、4,4'-DAE 10.00g(50mmol) 及 3,5-DAB

6.90g(50mmol)於氮環境下進行攪拌使其溶解。其後，於攪拌下，冷卻此溶液至-20℃，將使氯化苯偏三酸酐(東京化成工業(股)製，以下稱為 TMC)21.05g(100mmol)溶解於 NMP200.00g 的溶液，保持於 0℃ 以下並緩慢滴下。滴下全量後，依-20℃ 反應 2 小時，其後，將溶液溫度上升為室溫並攪拌 1 小時。將此溶液投入至水 10L 中，濾取所得沉澱，得到黃白色固體。對此以水 1L 洗淨 3 次後，依 50℃ 通風爐乾燥 3 日，得到具有一般式(2)所示構造單位、R⁵ 之 50 莫耳 % 為一般式(1)所示二胺殘基的聚醯胺醯亞胺樹脂 A。重量平均分子量為 24,000。

【0104】

合成例 8：聚醯胺醯亞胺樹脂 B 之合成

除了將 4,4'-DAE 之添加量變更為 20.00g(100mmol)，且未使用 3,5-DAB 以外，其餘與合成例 6 同樣進行，得到不含一般式(1)所示構造的聚醯胺醯亞胺樹脂 B。重量平均分子量為 23,000。

【0105】

合成例 9：聚醯胺樹脂 A 之合成

於完全乾燥之四口圓底燒瓶中，於 NMP 131.79g 中將 MBAA 28.63g(100mmol)於氮環境下攪拌使其溶解。其後，於攪拌下冰冷此溶液，於其中將使異酐醯氯(東京化成工業(股)製，IPC)20.30g(100mmol)溶解於 NMP15.00g 的溶液，保持於 30℃ 以下並滴下。滴下全量後，依 30℃ 反應 4 小時。將此溶液投入至水 3L 中，濾取所得沉澱，以水 1.5L 洗淨 3 次。將洗淨後之固體依 50℃ 通風爐乾燥 3 日，得到具有一般式(3)所示構造單位、R⁷ 之全部為一般式(1)所示二胺殘基的聚醯胺樹脂 A 的固體。重量平均分子量

為 21,000。

【0106】

合成例 10：聚醯胺樹脂 B 之合成

除了將二胺變更為 3,5-DAB 7.61g(50mmol)與 4,4'-DAE 10.01g(50mmol)，並將 IPC 之添加量變更為 19.90g(98mmol)以外，其餘與合成例 9 同樣進行，得到具有 IPC 19.90g(98mmol)之一般式(3)所示構造單位、 R^7 之 50 莫耳%為一般式(1)所示二胺殘基的聚醯胺樹脂 B 之固體。重量平均分子量為 21,000。

【0107】

合成例 11：聚醯胺樹脂 C 之合成

除了將二胺變更為 6FAP 32.96g(90mmol)與 3,5-DAB 1.52g(10mmol)，並將酸氯化物變更為對酞醯氯(東京化成工業(股)製，以下稱為 TPC)20.30g(100mmol)以外，其餘與合成例 9 同樣進行，得到具有一般式(3)所示構造單位、 R^7 之全部為一般式(1)所示二胺殘基的聚醯胺樹脂 C 之固體。重量平均分子量為 23,000。

【0108】

合成例 12：聚醯胺樹脂 D 之合成

除了將二胺變更為 MBAA 22.90g(80mmol)與 4,4'-DAE 3.60g(18mmol)，並將酸氯化物變更為 2,6- 萘二羧酸氯 (IHARANIKKEI 化學工業(股)製，商品名「26NADOC」，NDCC)25.31g(100mmol)以外，其餘與合成例 9 同樣進行，得到具有一般式(3)所示構造單位、 R^7 之 82 莫耳%為一般式(1)所示二胺殘基的聚醯胺樹脂 D 之固體。重量平均分子量為 22,000。

【0109】

合成例 13：聚醯胺樹脂 E 之合成

除了將二胺變更為 6FAP 36.63g(100mmol)，並將酸氯化物變更為 NDCC 25.18g(99.5mmol)以外，其餘與合成例 9 同樣進行，得到具有一般式(3)所示構造單位、 R^7 之全部為一般式(1)所示二胺殘基的聚醯胺樹脂 E 之固體。重量平均分子量為 25,000。

【0110】

合成例 14：聚醯胺樹脂 F 之合成

除了將二胺變更為 4,4'-DAE 20.02g(100mmol)，並將酸氯化物變更為 IPC 20.30g(100mmol)以外，其餘與合成例 9 同樣進行，得到不含一般式(1)所示構造的聚醯胺樹脂 F 之固體。重量平均分子量為 23,000。

【0111】

合成例 15：聚醯亞胺樹脂 G 之合成

於完全乾燥之四口圓底燒瓶中，於 NMP 131.79g 中將 3,3'-二羧基-4,4'-二胺基二苯基甲烷(和歌山精化工業(股)製，商品名「MBAA」28.63g(100mmol)於氮環境下進行攪拌而於室溫下使其溶解。其後，添加 1,3,3a,4,5,9b-六氫-5(四氫-2,5-二側氧基-3-咪喃基)萘基[1,2-c]咪喃-1,3-二酮(新日本理化(股)製，商品名「RIKACID TDA-100」)30.00g(100mmol)及 NMP15.00g，依 40°C 反應 1 小時，接著一邊將反應中產生之水餾除、一邊依 200°C 進行聚合反應 6 小時。反應結束後降溫至室溫，將此溶液投入至水 3L 中，濾取所得沉澱，以水 1.5L 洗淨 3 次。將洗淨後之固體依 50°C 通風爐乾燥 3 日，得到具有一般式(2)所示構造單位、 R^5 之 100 莫耳%為一般式(1)所示二胺殘基的聚醯亞胺樹脂 G。重量平均分子量為 28,000。

【0112】

合成例 16：聚醯亞胺樹脂 H 之合成

除了將酸酐變更為雙環[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐(東京化成工業(股)製，以下稱為 BOE)24.82g(100mmol)以外，其餘與合成例 15 同樣進行，得到具有一般式(2)所示構造單位、R⁵之 100 莫耳%為一般式(1)所示二胺殘基的聚醯亞胺樹脂 H。重量平均分子量為 30,000。

【0113】

合成例 17：聚醯亞胺樹脂 J 之合成

除了將酸酐變更為 3-(羧基甲基)-1,2,4-環戊烷三羧酸 1,4：2,3-二酐(東京化成工業(股)製，以下稱為 JPDA)22.42g(100mmol)以外，其餘與合成例 15 同樣進行，得到具有一般式(2)所示構造單位、R⁵之 100 莫耳%為一般式(1)所示二胺殘基的聚醯亞胺樹脂 J。重量平均分子量為 31,000。

【0114】 將合成例 1~17 所合成之各樹脂的組成示於表 1。

【0115】 [表 1]

	具有一般式(1) 所示構造的二胺		其他二胺		單胺		酸酐或酸氯化物	
	種類	組成比	種類	組成比	種類	組成比	種類	組成比
合成例 1	3,5-DAB	95mmol	APDS	5mmol	—	—	ODPA	100mmol
合成例 2	—	—	MDA APDS	95mmol 5mmol	—	—	ODPA	100mmol
合成例 3	6FAP	85mmol	—	—	AMP	30mmol	ODPA	100mmol
合成例 4	6FAP	10mmol	4,4'-DAE	10mmol	—	—	TMDA	20mmol
合成例 5	6FAP	5mmol	4,4'-DAE	15mmol	—	—	TMDA	20mmol
合成例 6	MBAA	100mmol	—	—	—	—	6FDA	100mmol
合成例 7	3,5-DAB	50mmol	4,4'-DAE	50mmol	—	—	TMC	100mmol
合成例 8	—	—	4,4'-DAE	100mmol	—	—	TMC	100mmol
合成例 9	MBAA	100mmol	—	—	—	—	IPC	100mmol
合成例 10	3,5-DAB	50mmol	4,4'-DAE	50mmol	—	—	IPC	98mmol
合成例 11	6FAP 3,5-DAB	90mmol 10mmol	—	—	—	—	TPC	100mmol
合成例 12	MBAA	80mmol	4,4'-DAE	18mmol	—	—	NDCC	100mmol
合成例 13	6FAP	100mmol	—	—	—	—	NDCC	99.5mmol
合成例 14	—	—	4,4'-DAE	100mmol	—	—	IPC	100mmol
合成例 15	MBAA	100mmol	—	—	—	—	TDA100	100mmol
合成例 16	MBAA	100mmol	—	—	—	—	BOE	100mmol
合成例 17	MBAA	100mmol	—	—	—	—	JPDA	100mmol

【0116】將含有水溶性聚合體與鹼性化合物之樹脂水溶液的調製方法表示如以下。又，水溶性聚合體對水之溶解性係以目視觀察所製作之水溶液，將未確認到混濁者視為良好，將確認到混濁者視為不良。

【0117】

樹脂水溶液 1

將合成例 1 所得聚醯亞胺樹脂 A 10.00g 與氫氧化鈉 0.94g(0.02 莫耳)混合，於中加水 100.00g，加溫至 50℃ 並攪拌，得到樹脂水溶液 1。

【0118】

樹脂水溶液 2~6、9~12、15、17、18、20、21、23~31、33~35

除了將添加量如表 2 所示般變更以外，其餘與樹脂水溶液 1 之調製方法同樣進行而得到樹脂水溶液。又，表 2 中，DMAE 表示二甲基胺基乙醇，DMAB 表示二甲基胺基丁醇，TMAH 表示四甲基氫氧化銨，NEt₃ 表示三乙基胺。

【0119】

樹脂水溶液 7

除了未添加氫氧化鈉以外，其餘與樹脂水溶液 1 之調製方法同樣進行，嘗試製作樹脂水溶液，但聚醯亞胺樹脂未溶解。

【0120】

樹脂水溶液 8

除了將合成例 1 所得之聚醯亞胺樹脂 A 10.00g 變更為合成例 2 所得聚醯亞胺樹脂 B 10.00g 以外，其餘與樹脂水溶液 1 之調製方法同樣進行，嘗試製作樹脂水溶液，但聚醯亞胺樹脂未溶解。

【0121】

樹脂水溶液 13

對合成例 3 所得之聚醯亞胺樹脂 C 10.00g 加水 1000.00g，不加入鹼性化合物，並加溫至 50℃ 且攪拌，嘗試製作樹脂水溶液，但聚醯亞胺樹脂未溶解。

【0122】

樹脂水溶液 14

將合成例 1 所得之聚醯亞胺樹脂 A 10.00g 與氫氧化鈣 0.87g(0.01 莫耳)混合，於其中加水 1000.00g，並加溫至 50℃ 且攪拌，嘗試製作樹脂水溶液，但一部分聚醯亞胺樹脂未溶解。

【0123】

樹脂水溶液 16

對合成例 4 所得之聚醯亞胺樹脂 D 10.00g 加水 200.00g，不加入鹼性化合物，並加溫至 50℃ 且攪拌，嘗試製作樹脂水溶液，但聚醯亞胺樹脂未溶解。

【0124】

樹脂水溶液 19

將合成例 6 所得之聚醯亞胺樹脂 F 10.00g 與氫氧化鉀 0.30g(0.005 莫耳)混合，於其中加水 500.00g，並加溫至 50℃ 且攪拌，嘗試製作樹脂水溶液，但一部分聚醯亞胺樹脂未溶解。

【0125】

樹脂水溶液 22

將合成例 8 所得之聚醯胺醯亞胺樹脂 B 10.00g 與氫氧化鈉 0.32g(0.008 莫耳)混合，於其中加水 100.00g，並加溫至 50℃ 且攪

拌，嘗試製作樹脂水溶液，但聚醯胺醯亞胺樹脂未溶解。

【0126】

樹脂水溶液 32

將合成例 14 所得之聚醯胺樹脂 F 10.00g 與氫氧化鈉 2.45g(0.06 莫耳)混合，於其中加水 49.81g，並加溫至 50°C 且攪拌，嘗試製作樹脂水溶液，但聚醯胺樹脂未溶解。

【0127】

樹脂水溶液 36

對羧甲基纖維素 10.00g 加水 100.00g，依 23°C 攪拌，得到樹脂水溶液 36。

【0128】 [表 2]

樹脂 水溶液	聚合體		鹼性化合物			水添加量	聚合體 濃度	固形份 濃度*	對水之 溶解性
	種類	添加量	種類	相對於聚合體中 之酸性基的當量	添加量				
1	聚醯亞胺樹脂 A	10.00g	NaOH	1.0 莫耳當量	0.94g	100.00g	9%	10%	良好
2	聚醯亞胺樹脂 A	10.00g	NaOH	0.8 莫耳當量	0.69g	300.00g	3%	3%	良好
3	聚醯亞胺樹脂 A	10.00g	NaOH	1.5 莫耳當量	1.41g	500.00g	2%	2%	良好
4	聚醯亞胺樹脂 A	10.00g	NaOH	4.0 莫耳當量	3.76g	50.00g	16%	22%	良好
5	聚醯亞胺樹脂 A	10.00g	Na ₂ CO ₃	1.0 莫耳當量	1.24g	100.00g	9%	10%	良好
6	聚醯亞胺樹脂 A	10.00g	Na ₂ HPO ₄	1.0 莫耳當量	1.67g	100.00g	9%	10%	良好
7	聚醯亞胺樹脂 A	10.00g	無	—	—	100.00g	9%	9%	不良
8	聚醯亞胺樹脂 B	10.00g	NaOH	無酸性基	0.94g	100.00g	9%	10%	不良
9	聚醯亞胺樹脂 C	10.00g	DMAE	1.0 莫耳當量	2.66g	1000.00g	1%	1%	良好
10	聚醯亞胺樹脂 C	10.00g	DMAE	2.0 莫耳當量	5.30g	300.00g	3%	5%	良好
11	聚醯亞胺樹脂 C	10.00g	DMAB	1.0 莫耳當量	2.65g	2000.00g	0%	1%	良好
12	聚醯亞胺樹脂 C	10.00g	DMAE	0.1 莫耳當量	0.27g	1000.00g	1%	1%	良好
13	聚醯亞胺樹脂 C	10.00g	無	—	—	1000.00g	1%	1%	不良

14	聚醯亞胺樹脂 A	10.00g	Ca(OH) ₂	1.0 莫耳當量	0.87g	1000.00g	1%	1%	不良
15	聚醯亞胺樹脂 D	10.00g	DMAB	1.0 莫耳當量	0.91g	200.00g	5%	5%	良好
16	聚醯亞胺樹脂 D	10.00g	無	—	—	200.00g	5%	5%	不良
17	聚醯亞胺樹脂 E	10.00g	DMAB	1.0 莫耳當量	0.63g	200.00g	5%	5%	良好
18	聚醯亞胺樹脂 F	10.00g	KOH	1.0 莫耳當量	1.69g	500.00g	2%	2%	良好
19	聚醯亞胺樹脂 F	10.00g	KOH	0.2 莫耳當量	0.30g	500.00g	2%	2%	不良
20	聚醯胺醯亞胺樹脂 A	10.00g	NaOH	1.0 莫耳當量	0.61g	100.00g	9%	10%	良好
21	聚醯胺醯亞胺樹脂 A	10.00g	TMAH	1.0 莫耳當量	1.38g	100.00g	9%	10%	良好
22	聚醯胺醯亞胺樹脂 B	10.00g	NaOH	無酸性基	0.32g	100.00g	9%	9%	不良
23	聚醯胺樹脂 A	10.00g	NaOH	1.5 莫耳當量	2.45g	49.81g	16%	20%	良好
24	聚醯胺樹脂 A	10.00g	Na ₂ CO ₃	3.0 莫耳當量	13.00g	206.97g	4%	10%	良好
25	聚醯胺樹脂 A	10.00g	NEt ₃	0.5 莫耳當量	2.07g	22.41g	29%	35%	良好
26	聚醯胺樹脂 A	10.00g	NaOH	20.0 莫耳當量	32.70g	313.13g	3%	12%	良好
27	聚醯胺樹脂 A	10.00g	NaOH	3.0 莫耳當量	4.90g	9.94g	40%	60%	良好
28	聚醯胺樹脂 B	10.00g	Na ₂ CO ₃	1.5 莫耳當量	2.12g	68.67g	12%	15%	良好
29	聚醯胺樹脂 C	10.00g	NEt ₃	2.0 莫耳當量	3.69g	41.08g	18%	25%	良好
30	聚醯胺樹脂 D	10.00g	NaOH	2.0 莫耳當量	2.47g	49.88g	16%	20%	良好

31	聚醯胺樹脂 E	10.00g	KOH	2.5 莫耳當量	2.27g	22.79g	29%	35%	良好
32	聚醯胺樹脂 F	10.00g	NaOH	無酸性基	2.45g	49.81g	16%	20%	不良
33	聚醯亞胺樹脂 G	10.00g	Na ₂ CO ₃	0.3 莫耳當量	3.18g	100.00g	9%	12%	良好
34	聚醯亞胺樹脂 H	10.00g	Na ₂ CO ₃	0.3 莫耳當量	3.18g	100.00g	9%	12%	良好
35	聚醯亞胺樹脂 J	10.00g	Na ₂ CO ₃	0.3 莫耳當量	3.18g	100.00g	9%	12%	良好

【0129】*固形份濃度為水溶液中之水溶性聚合體與鹼性化合物之合計含量

【0130】接著說明各實施例及比較例之評價方法。

【0131】

1. 塗膜表面觀察

以目視觀察藉各實施例及比較例所得之非水電解質電池用分隔件之外觀，將無不均或紋路的情況評價為良好，將有不均或紋路的情況評價為不良。

【0132】

2. 透氣增加度評價

使用 TESTER 產業(股)公司製之 Gurley 式透氣度試驗機 B 型，將各實施例及比較例中所使用之多孔質膜(I)及藉此所得之分隔件，分別不起皺地固定於壓板與接裝板之間，依照 JIS P-8117:2009 測定透氣阻度，由下式算出透氣增加度。

【0133】透氣增加度 (s/100ccAir)={ 分隔件之透氣阻度 (s/100ccAir)}-{ 多孔質膜(I)之透氣阻度 (s/100ccAir)}

將未滿+100s/100ccAir 評價為 A，將+100s/100ccAir 以上且 +200s/100ccAir 以下評價為 B，將大於+200s/100ccAir 評價為 C。

【0134】

3. 加熱時之形狀穩定性評價

將各實施例及比較例所得之非水電解質電池用分隔件切出 50mm×50mm 後，對機械方向(MD)之邊及寬方向(TD)之邊分別之多孔質膜(I)側，加入各 30mm 之長度的記號。將加入記號之分隔件依由紙夾持的狀態，分別置入加熱為 150℃、160℃及 200℃之溫度的

爐中，加熱 1 小時。其後，由爐取出非水電解質電池用分隔件，冷卻至室溫後，測定 MD 及 TD 之記號長度，將較短之記號部分之長度設為 $d(\text{mm})$ ，由下式算出熱收縮率。

$$\text{【0135】 熱收縮率(\%)} = \{(30-d)/30\} \times 100$$

針對 150°C、160°C 及 200°C 之各溫度測定熱收縮率，將未滿 3% 評價為 A，將 3% 以上且 5% 以下評價為 B，將大於 5% 之值評價為 C。

【0136】

[實施例 1]

將平均粒徑 0.5 μm 之氧化鋁與上述樹脂水溶液 1，依相對於氧化鋁 100 質量份、聚醯亞胺樹脂 A 成為 2.0 質量份之方式混合，而得到陶瓷漿料。進而藉由水將濃度調整為該陶瓷漿料中之氧化鋁含量成為 50 質量%。將此陶瓷漿料使用高速剪切型攪拌機(DESPA，淺田鐵工(股)製)進行混合，進而使用連續型介質分散機(NANO GRAIN MILL，淺田鐵工(股)製)進行分散。

【0137】接著，製作混合了丙烯酸 2-乙基己酯 78 質量份、丙烯酸腈 19.8 質量份、及甲基丙烯酸 2 質量份及烯丙基甲基丙烯酸酯(AMA)0.2 質量份的單體混合物。於另外之容器混合離子交換水 70 質量份、十二烷基苯磺酸鈉 0.2 質量份、過硫酸銨 0.3 質量份、以及作為乳化劑之聚氧乙烯烷基醚硫酸鈉(花王 CHEMICAL 公司製，「EMAL(註冊商標)D-3-D」)0.82 質量份、及聚氧乙烯月桂基醚(花王 CHEMICAL 公司製，「EMULGEN(註冊商標)-120」)0.59 質量份，以氮氣置換氣相部，升溫至 60°C。於該容器中添加上述單體混合物，進行乳化聚合，製作丙烯酸樹脂之水分散體。

【0138】依相對於氧化鋁 100 質量份、丙烯酸樹脂為 2.0 質量

份的方式，將該丙烯酸樹脂之水分散體添加於上述陶瓷漿料中，使用具螺旋漿翼之 THREE-ONE MOTOR 攪拌機進行混合，多孔質層(II)形成用之塗佈液。

【0139】 接著，準備聚乙烯多孔質膜(膜厚 12 μm ，透氣阻度 150s/100ccAir，150 $^{\circ}\text{C}$ 熱收縮率 80%)作為多孔質膜(I)。於多孔質膜(I)之單面，使用凹版塗佈機塗佈上述多孔質層(II)形成用塗佈液，依 50 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥 1 分鐘，藉此於多孔質膜(I)上形成多孔質層(II)，得到非水電解質電池用分隔件。所得非水電解質電池用分隔件中之多孔質層(II)的膜厚為 4.0 μm 。

【0140】

[實施例 2~26]

除了將樹脂水溶液如表 3、4 般變更以外，其餘與實施例 1 同樣進行而得到塗佈液。使用所得塗佈液，與實施例 1 同樣地於多孔質膜(I)上形成多孔質層(II)，得到非水電解質電池用分隔件。所得非水電解質電池用分隔件之多孔質層(II)的膜厚為 4.0 μm 。

【0141】

[實施例 27]

除了依相對於氧化鋁 100 質量份、聚醯亞胺樹脂 A 成為 5.0 質量份的方式，將氧化鋁與上述樹脂水溶液 1 混合以外，其餘與實施例 1 同樣進行而得到多孔質層(II)形成用之塗佈液。使用所得塗佈液，與實施例 1 同樣地於多孔質膜(I)上形成多孔質層(II)，得到非水電解質電池用分隔件。所得非水電解質電池用分隔件之多孔質層(II)的膜厚為 4.0 μm 。

【0142】

[實施例 28]

除了依相對於氧化鋁 100 質量份、聚醯亞胺樹脂 A 成為 0.4 質量份的方式，將氧化鋁與上述樹脂水溶液 1 混合以外，其餘與實施例 1 同樣進行而得到多孔質層(II)形成用之塗佈液。使用所得塗佈液，與實施例 1 同樣地於多孔質膜(I)上形成多孔質層(II)，得到非水電解質電池用分隔件。所得非水電解質電池用分隔件之多孔質層(II)的膜厚為 4.0 μm 。

【0143】**[實施例 29]**

除了相對於氧化鋁 100 質量份，將丙烯酸樹脂之添加量設為 5.0 質量份以外，其餘與實施例 1 同樣進行而得到多孔質層(II)形成用之塗佈液。使用所得塗佈液，與實施例 1 同樣地於多孔質膜(I)上形成多孔質層(II)，得到非水電解質電池用分隔件。所得非水電解質電池用分隔件之多孔質層(II)的膜厚為 4.0 μm 。

【0144】**[實施例 30]**

除了相對於氧化鋁 100 質量份，將丙烯酸樹脂之添加量設為 0.5 質量份以外，其餘與實施例 1 同樣進行而得到多孔質層(II)形成用之塗佈液。使用所得塗佈液，與實施例 1 同樣地於多孔質膜(I)上形成多孔質層(II)，得到非水電解質電池用分隔件。所得非水電解質電池用分隔件之多孔質層(II)的膜厚為 4.0 μm 。

【0145】**[實施例 31]**

除了依相對於氧化鋁 100 質量份、聚醯亞胺樹脂 A 成為 5.5 質

量份的方式，將氧化鋁與上述樹脂水溶液 1 混合以外，其餘與實施例 1 同樣進行而得到多孔質層(II)形成用之塗佈液。使用所得塗佈液，與實施例 1 同樣地於多孔質膜(I)上形成多孔質層(II)，得到非水電解質電池用分隔件。所得非水電解質電池用分隔件之多孔質層(II)的膜厚為 $4.0\mu\text{m}$ 。

【0146】**[實施例 32]**

除了依相對於氧化鋁 100 質量份、聚醯亞胺樹脂 A 成為 0.3 質量份的方式，將氧化鋁與上述樹脂水溶液 1 混合以外，其餘與實施例 1 同樣進行而得到多孔質層(II)形成用之塗佈液。使用所得塗佈液，與實施例 1 同樣地於多孔質膜(I)上形成多孔質層(II)，得到非水電解質電池用分隔件。所得非水電解質電池用分隔件之多孔質層(II)的膜厚為 $4.0\mu\text{m}$ 。

【0147】**[實施例 33]**

除了相對於氧化鋁 100 質量份，將丙烯酸樹脂之添加量設為 5.5 質量份以外，其餘與實施例 1 同樣進行而得到多孔質層(II)形成用之塗佈液。使用所得塗佈液，與實施例 1 同樣地於多孔質膜(I)上形成多孔質層(II)，得到非水電解質電池用分隔件。所得非水電解質電池用分隔件之多孔質層(II)的膜厚為 $4.0\mu\text{m}$ 。

【0148】**[實施例 34]**

除了相對於氧化鋁 100 質量份，將丙烯酸樹脂之添加量設為 0.4 質量份以外，其餘與實施例 1 同樣進行而得到多孔質層(II)形成用

之塗佈液。使用所得塗佈液，與實施例 1 同樣地於多孔質膜(I)上形成多孔質層(II)，得到非水電解質電池用分隔件。所得非水電解質電池用分隔件之多孔質層(II)的膜厚為 4.0 μm 。

【0149】

[實施例 35~37]

除了將樹脂水溶液如表 4 般變更以外，其餘與實施例 1 同樣進行而得到多孔質層(II)形成用之塗佈液。使用所得塗佈液，與實施例 1 同樣地於多孔質膜(I)上形成多孔質層(II)，得到非水電解質電池用分隔件。所得非水電解質電池用分隔件之多孔質層(II)的膜厚為 4.0 μm 。

【0150】

[比較例 1~6、9]

除了將樹脂水溶液如表 4 般變更以外，其餘與實施例 1 同樣進行而得到多孔質層(II)形成用之塗佈液。使用所得塗佈液，與實施例 1 同樣地於多孔質膜(I)上形成多孔質層(II)，得到非水電解質電池用分隔件。所得非水電解質電池用分隔件之多孔質層(II)的膜厚為 4.0 μm 。

【0151】

[比較例 7]

除了未添加樹脂水溶液以外，其餘與實施例 1 同樣進行而得到多孔質層(II)形成用之塗佈液。使用所得塗佈液，與實施例 1 同樣地於多孔質膜(I)上形成多孔質層(II)，得到非水電解質電池用分隔件。所得非水電解質電池用分隔件之多孔質層(II)的膜厚為 4.0 μm 。

【0152】

[比較例 8]

除了未添加丙烯酸樹脂以外，其餘與實施例 1 同樣進行而得到多孔質層(II)形成用之塗佈液。使用所得塗佈液，與實施例 1 同樣地於多孔質膜(I)上形成多孔質層(II)，得到非水電解質電池用分隔件。所得非水電解質電池用分隔件之多孔質層(II)的膜厚為 $4.0\mu\text{m}$ 。

【0153】將實施例 1~37 及比較例 1~9 之組成示於表 3、4，將評價結果示於表 5、6。

【0154】 [表 3]

	無機填充材	聚合體		含量*	
		樹脂水溶液	非水溶性聚合體	水溶性聚合體	非水溶性聚合體
實施例 1	氧化鋁	樹脂水溶液 1	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 2	氧化鋁	樹脂水溶液 2	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 3	氧化鋁	樹脂水溶液 3	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 4	氧化鋁	樹脂水溶液 4	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 5	氧化鋁	樹脂水溶液 5	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 6	氧化鋁	樹脂水溶液 6	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 7	氧化鋁	樹脂水溶液 9	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 8	氧化鋁	樹脂水溶液 10	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 9	氧化鋁	樹脂水溶液 11	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 10	氧化鋁	樹脂水溶液 12	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 11	氧化鋁	樹脂水溶液 14	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 12	氧化鋁	樹脂水溶液 15	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 13	氧化鋁	樹脂水溶液 17	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 14	氧化鋁	樹脂水溶液 18	丙烯酸樹脂	2.0	2.0

實施例 15	氧化鋁	樹脂水溶液 19	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 16	氧化鋁	樹脂水溶液 20	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 17	氧化鋁	樹脂水溶液 21	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 18	氧化鋁	樹脂水溶液 23	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 19	氧化鋁	樹脂水溶液 24	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 20	氧化鋁	樹脂水溶液 25	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 21	氧化鋁	樹脂水溶液 26	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 22	氧化鋁	樹脂水溶液 27	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 23	氧化鋁	樹脂水溶液 28	丙烯酸樹脂	2.0	2.0

【0155】 [表 4]

	無機填充材	聚合體		含量*	
		樹脂水溶液	非水性聚合體	水性聚合體	非水性聚合體
實施例 24	氧化鋁	樹脂水溶液 29	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 25	氧化鋁	樹脂水溶液 30	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 26	氧化鋁	樹脂水溶液 31	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 27	氧化鋁	樹脂水溶液 1	丙烯酸樹脂	5.0	2.0
實施例 28	氧化鋁	樹脂水溶液 1	丙烯酸樹脂	0.4	2.0
實施例 29	氧化鋁	樹脂水溶液 1	丙烯酸樹脂	2.0	5.0
實施例 30	氧化鋁	樹脂水溶液 1	丙烯酸樹脂	2.0	0.5
實施例 31	氧化鋁	樹脂水溶液 1	丙烯酸樹脂	5.5	2.0
實施例 32	氧化鋁	樹脂水溶液 1	丙烯酸樹脂	0.3	2.0
實施例 33	氧化鋁	樹脂水溶液 1	丙烯酸樹脂	2.0	5.5
實施例 34	氧化鋁	樹脂水溶液 1	丙烯酸樹脂	2.0	0.4
實施例 35	氧化鋁	樹脂水溶液 33	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 36	氧化鋁	樹脂水溶液 34	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
實施例 37	氧化鋁	樹脂水溶液 35	丙烯酸樹脂	2.0	2.0

比較例 1	氧化鋁	樹脂水溶液 7	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
比較例 2	氧化鋁	樹脂水溶液 8	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
比較例 3	氧化鋁	樹脂水溶液 13	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
比較例 4	氧化鋁	樹脂水溶液 16	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
比較例 5	氧化鋁	樹脂水溶液 22	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
比較例 6	氧化鋁	樹脂水溶液 32	丙烯酸樹脂	2.0	2.0
比較例 7	氧化鋁	—	丙烯酸樹脂	0.0	2.0
比較例 8	氧化鋁	樹脂水溶液 1	—	2.0	0.0
比較例 9	氧化鋁	樹脂水溶液 36	丙烯酸樹脂	2.0	2.0

【0156】 *聚合體之含量係相對於無機填充材 100 質量份的質量份

【0157】 [表 5]

	塗膜表面	透氣增加度 s/100ccAir		加熱時之形狀穩定性					
				150℃		160℃		200℃	
				熱收縮率/%		熱收縮率/%		熱收縮率/%	
實施例 1	良好	50	A	0	A	1	A	2	A
實施例 2	良好	45	A	0	A	1	A	2	A
實施例 3	良好	55	A	0	A	1	A	2	A
實施例 4	良好	60	A	0	A	3	B	4	B
實施例 5	良好	55	A	0	A	1	A	2	A
實施例 6	良好	55	A	0	A	1	A	2	A
實施例 7	良好	50	A	0	A	1	A	2	A
實施例 8	良好	60	A	0	A	1	A	2	A
實施例 9	良好	50	A	0	A	1	A	2	A
實施例 10	良好	45	A	0	A	4	B	5	B
實施例 11	良好	50	A	0	A	4	B	5	B
實施例 12	良好	50	A	0	A	1	A	2	A
實施例 13	良好	50	A	0	A	3	B	4	B
實施例 14	良好	50	A	0	A	1	A	2	A
實施例 15	良好	35	A	2	A	4	B	5	B
實施例 16	良好	55	A	0	A	1	A	2	A
實施例 17	良好	45	A	0	A	1	A	2	A
實施例 18	良好	60	A	0	A	1	A	2	A
實施例 19	良好	65	A	0	A	1	A	2	A
實施例 20	良好	55	A	0	A	1	A	2	A
實施例 21	良好	50	A	0	A	4	B	5	B
實施例 22	良好	55	A	0	A	1	A	2	A
實施例 23	良好	45	A	0	A	1	A	2	A

【0158】 [表 6]

	塗膜表面	透氣增加度 s/100ccAir		加熱時之形狀穩定性					
				150℃		160℃		200℃	
				熱收縮率/%		熱收縮率/%		熱收縮率/%	
實施例 24	良好	60	A	0	A	1	A	2	A
實施例 25	良好	55	A	0	A	1	A	2	A
實施例 26	良好	50	A	0	A	1	A	2	A
實施例 27	良好	80	A	0	A	1	A	2	A
實施例 28	良好	40	A	0	A	1	A	2	A
實施例 29	良好	90	A	0	A	1	A	2	A
實施例 30	良好	20	A	0	A	1	A	2	A
實施例 31	良好	110	B	0	A	1	A	2	A
實施例 32	良好	40	A	1	A	4	B	5	B
實施例 33	良好	150	B	1	A	1	A	2	A
實施例 34	良好	20	A	2	A	4	B	5	B
實施例 35	良好	35	A	2	A	3	B	5	B
實施例 36	良好	35	A	2	A	3	B	5	B
實施例 37	良好	35	A	2	A	3	B	5	B
比較例 1	不良	35	A	2	A	30	C	50	C
比較例 2	不良	30	A	2	A	30	C	50	C
比較例 3	不良	30	A	2	A	30	C	50	C
比較例 4	不良	30	A	2	A	30	C	50	C
比較例 5	不良	30	A	2	A	30	C	50	C
比較例 6	不良	30	A	2	A	30	C	50	C
比較例 7	不良	35	A	50	C	50	C	50	C
比較例 8	不良	20	A	50	C	50	C	50	C
比較例 9	良好	20	A	2	A	30	C	50	C

【0159】屬於本發明之非水電解質電池用分隔件的實施例 1~37 的評價結果優越，但屬於本發明範圍外之非水電解質電池用分隔件的比較例 1~9 係評價結果差劣。

【符號說明】

無

201830754

發明摘要

※ 申請案號：106136922

※ 申請日：106/10/26

※IPC 分類：

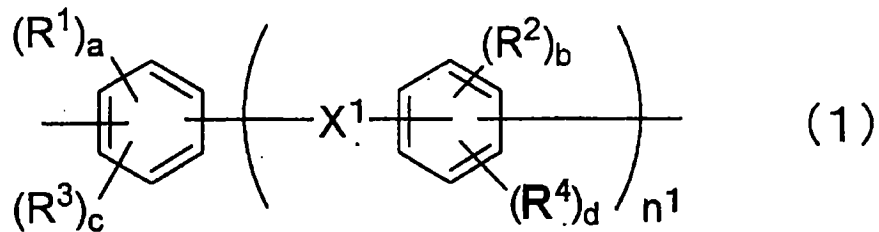
【發明名稱】(中文/英文)

非水電解質電池用分隔件及非水電解質電池

【中文】

本發明為一種非水電解質電池用分隔件，係具有：含有聚烯烴樹脂之多孔質膜(I)；與含有無機填充材、包含下述一般式(1)所示構造之水溶性聚合體、非水溶性聚合體及鹼性化合物的多孔質層(II)。本發明係提供於 160~200°C 之高溫條件下之形狀穩定性優越的非水電解質電池用分隔件。

[化 1]



【英文】

【代表圖】

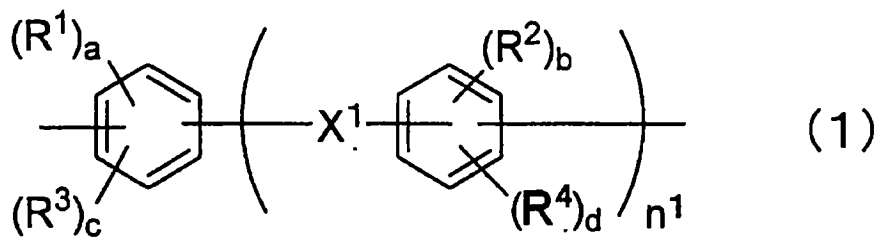
【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

[化1]



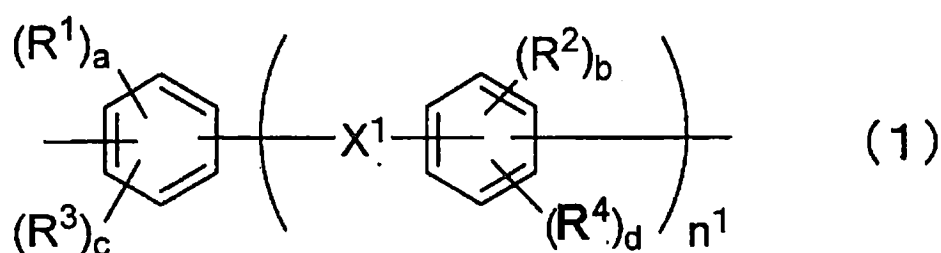
申請專利範圍

1. 一種非水電解質電池用分隔件，係具有：

含有聚烯烴樹脂之多孔質膜(I)；與

含有無機填充材、包含下述一般式(1)所示構造之水溶性聚合體、非水溶性聚合體及鹼性化合物的多孔質層(II)；

[化 1]

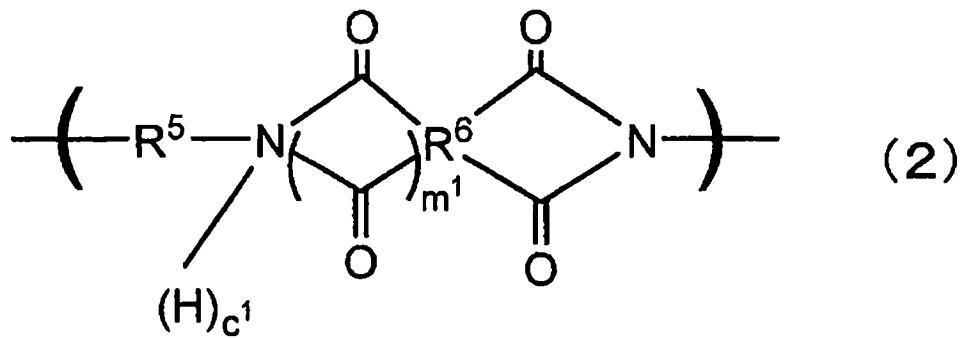


上述一般式(1)中， R^1 及 R^2 分別獨立表示羥基、羧基或磺酸基； R^3 及 R^4 分別獨立表示鹵素、硝基或碳數1~10之1價有機基； a 及 b 分別獨立表示1以上之整數， c 及 d 分別獨立表示0以上之整數；其中， $a+c$ 及 $b+d$ 分別獨立表示1~4之整數； n^1 表示0~3之整數； X^1 表示單鍵、 CH_2 、 SO_2 、 CO 、 O 、 S 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 或 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 。

2. 如請求項1之非水電解質電池用分隔件，其中，上述水溶性聚合體係含有選自聚醯亞胺、聚醯胺及聚醯胺醯亞胺之聚合體。

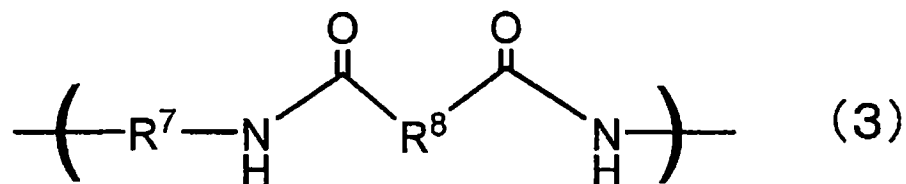
3. 如請求項1或2之非水電解質電池用分隔件，其中，上述水溶性聚合體係含有選自下述一般式(2)所示構造單位及下述一般式(3)所示構造單位的構造單位；

[化 2]



一般式(2)中， R^5 表示碳數 2~50 之 2 價有機基， R^6 表示碳數 2~50 之 3 價或 4 價有機基； m^1 及 c^1 均表示 0 或 1， $m^1=0$ 時 $c^1=1$ ， $m^1=1$ 時 $c^1=0$ ；

[化 3]



一般式(3)中， R^7 及 R^8 分別獨立表示碳數 2~50 之 2 價有機基。

4. 如請求項 3 之非水電解質電池用分隔件，其中，上述一般式(2)中之 R^6 及/或上述(3)中之 R^8 具有脂肪族骨架。

5. 如請求項 1 至 4 中任一項之非水電解質電池用分隔件，其中，上述水溶性聚合體中所含 R^5 及 R^7 中之 50 莫耳%以上係具有一般式(1)所示構造。

6. 如請求項 1 至 5 中任一項之非水電解質電池用分隔件，其中，上述水溶性聚合體之重量平均分子量為 20,000 以上。

7. 如請求項 1 至 6 中任一項之非水電解質電池用分隔件，其中，上述鹼性化合物係選自鹼金屬化合物、碳數 1~20 之 4 級銨化合物及碳數 1~20 之胺化合物中之 1 種以上之化合物。

8. 如請求項 1 至 7 中任一項之非水電解質電池用分隔件，其中，

上述鹼性化合物之含量係相對於上述水溶性聚合體之酸性基為 0.2~4 莫耳當量。

9. 如請求項 1 至 8 中任一項之非水電解質電池用分隔件，其中，上述多孔質層(II)中，相對於無機填充材 100 質量份，含有水溶性聚合體 0.4~5.0 質量份。

10. 如請求項 1 至 9 中任一項之非水電解質電池用分隔件，其中，上述多孔質層(II)中，相對於無機填充材 100 質量份，含有非水溶性聚合體 0.5~5.0 質量份。

11. 一種非水電解質電池，係使正極與負極經由分隔件積層者，該分隔件為請求項 1 至 10 中任一項之非水電解質電池用分隔件。