



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201412384 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：102127356 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 31 日

(51)Int. Cl. : **B01D69/02 (2006.01)** **B01D69/12 (2006.01)**
 B01D71/26 (2006.01) **H01M2/16 (2006.01)**
 B32B27/14 (2006.01) **B32B27/20 (2006.01)**

(30)優先權：2012/08/23 日本 2012-183822

(71)申請人：捷恩智股份有限公司 (日本) JNC CORPORATION (JP)
 日本
 捷恩智石油化學股份有限公司 (日本) JNC PETROCHEMICAL CORPORATION
 (JP)
 日本

(72)發明人：坂本和之 SAKAMOTO, KAZUYUKI (JP) ; 榎木信雄 ENOKI, NOBUO (JP) ; 大木
 義之 OOGI, YOSHIYUKI (JP) ; 伊藤慎吾 ITOU, SHINGO (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：4 共 37 頁

(54)名稱

耐熱性優良的複合多孔質膜

COMPOSITE POROUS FILM HAVING EXCELLENT HEAT RESISTANCE

(57)摘要

本發明提供一種即便超過聚烯烴樹脂的熔融溫度亦會充分抑制熱收縮、且提高微多孔膜與耐熱層的密接性、抑制無機填料的脫落的複合多孔質膜。本發明的複合多孔質膜包含含有無機填料與黏合劑的耐熱層、與含有聚烯烴樹脂的微多孔膜，且無機填料的一次粒徑為 5 nm~100 nm。

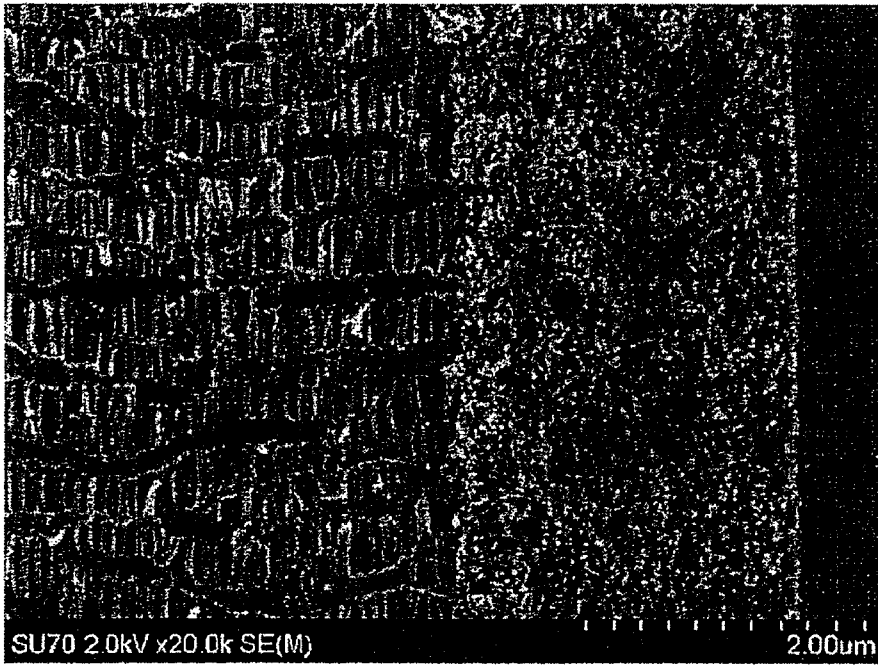


圖 2



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201412384 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：102127356 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 31 日

(51)Int. Cl. : **B01D69/02 (2006.01)** **B01D69/12 (2006.01)**
 B01D71/26 (2006.01) **H01M2/16 (2006.01)**
 B32B27/14 (2006.01) **B32B27/20 (2006.01)**

(30)優先權：2012/08/23 日本 2012-183822

(71)申請人：捷恩智股份有限公司 (日本) JNC CORPORATION (JP)
 日本
 捷恩智石油化學股份有限公司 (日本) JNC PETROCHEMICAL CORPORATION
 (JP)
 日本

(72)發明人：坂本和之 SAKAMOTO, KAZUYUKI (JP) ; 榎木信雄 ENOKI, NOBUO (JP) ; 大木
 義之 OOGI, YOSHIYUKI (JP) ; 伊藤慎吾 ITOU, SHINGO (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：4 共 37 頁

(54)名稱

耐熱性優良的複合多孔質膜

COMPOSITE POROUS FILM HAVING EXCELLENT HEAT RESISTANCE

(57)摘要

本發明提供一種即便超過聚烯烴樹脂的熔融溫度亦會充分抑制熱收縮、且提高微多孔膜與耐熱層的密接性、抑制無機填料的脫落的複合多孔質膜。本發明的複合多孔質膜包含含有無機填料與黏合劑的耐熱層、與含有聚烯烴樹脂的微多孔膜，且無機填料的一次粒徑為 5 nm~100 nm。

發明摘要

※ 申請案號：102127356

※ 申請日：102.7.31

※IPC 分類：

B01D6P/02 (2006.01)

6P/12 (2006.01)

7/26 (2006.01)

H01M2/16 (2006.01)

B32B27/14 (2006.01)

27/20 (2006.01)

【發明名稱】

耐熱性優良的複合多孔質膜

COMPOSITE POROUS FILM HAVING EXCELLENT HEAT RESISTANCE

【中文】

本發明提供一種即便超過聚烯烴樹脂的熔融溫度亦會充分抑制熱收縮、且提高微多孔膜與耐熱層的密接性、抑制無機填料的脫落的複合多孔質膜。本發明的複合多孔質膜包含含有無機填料與黏合劑的耐熱層、與含有聚烯烴樹脂的微多孔膜，且無機填料的一次粒徑為 5 nm~100 nm。

【英文】

A composite porous film is provided, which can sufficiently suppress thermal shrinkage even at a temperature beyond the melting temperature of a polyolefin resin and enhance the adhesion between a microporous film and a heat-resistant layer and suppress the peeling of an inorganic filler. The composite porous film includes the heat-resistant layer containing the inorganic filler and a binder, and the microporous film containing the polyolefin resin. A primary particle diameter of the inorganic filler is 5 nm ~ 100 nm.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 2。

【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】：

無

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】

耐熱性優良的複合多孔質膜

COMPOSITE POROUS FILM HAVING EXCELLENT HEAT
RESISTANCE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種複合多孔質膜。更詳細而言，是有關於具有適於抑制高溫環境下的收縮的強度的耐熱性優良的複合多孔質膜。

【先前技術】

【0002】 對於空氣過濾器 (Air filter)、過濾袋 (bag filter) 及液過濾用過濾器等過濾器，以及二次電池及電容器等中所用的分隔件 (separator)，廣泛使用利用高分子材料的微多孔膜。通常微多孔膜與織布及不織布等原材料相比為高強度，且緻密性優良，因此在上述用途中，特別是廣泛用作微濾膜 (microfiltration membrane) 及超濾膜 (ultrafiltration membrane)、以及鋰離子二次電池用分隔件，其中包含聚烯烴系樹脂的微多孔膜由於耐化學品性、耐氧化性優良，因此最常使用。

【0003】 在用於鋰離子二次電池時，為了防止因高容量化所伴隨的過量充電或短路引起的急遽溫度上升，而藉由使用具有如下功能的微多孔膜而謀求安全性的提高：如聚乙烯微多孔膜般在 120℃

左右藉由熔融而堵塞微多孔，增大內部阻抗（impedance）而阻止電池反應的進行的關機（shutdown）功能；如聚丙烯微多孔膜般即便在 150°C 左右亦不引起熔毀（meltdown）而防止短路的功能；或者將兩者積層而兼具關機功能與防止熔毀。

【0004】 但是，若超過聚丙烯的熔融溫度即 160°C，則難以防止因熔毀所引起的短路，若在發生短路的情況下，則會急遽地產生發熱。若為 200°C 以上，則因正極的熱分解而釋放的氧氣與有機溶劑劇烈地反應，而引起因熱失控所致的電池的破裂、著火。因此，為了即便為聚丙烯的熔融溫度以上亦可防止因熔毀所引起的短路，而至今為止提出了各種嘗試。

【0005】 作為提高微多孔膜的耐熱性的嘗試，例如提出了耐熱分隔件，其具有 150°C 時的熱收縮率為 10% 以上的樹脂多孔質膜、與形成於上述樹脂多孔質膜表面、且含有 70 體積% 以上的耐熱性微粒子的耐熱多孔質層（例如參照專利文獻 1）。另外，亦提出了電池用分隔件，其使至少含有無機填料的多孔質膜（A）、以及作為熔點小於 150°C 的聚烯烴與熔點為 150°C 以上的聚烯烴的混合物的多孔質膜（B）一體化，並使 150°C 時的熱收縮率為 5% 以下（例如參照專利文獻 2）。

【0006】 專利文獻 1、專利文獻 2 的方法中，雖然是維持上述關機功能，而且在更高溫的條件下亦可維持關機的方法，但是在超過聚丙烯的熔融溫度（即 160°C）時，聚烯烴層的熔融收縮變強，因此例如在 180°C 左右難以防止電極間的短路。

【0007】 因此亦提出：在微多孔膜中，對耐熱收縮性相對較良好且藉由乾式單軸延伸法而製造的穿刺強度大且為 3 N 的微多孔膜，賦予以耐熱溫度為 150°C 以上的無機填料為主體的多孔質層的耐熱分隔件（例如參照專利文獻 3）；或者對同樣藉由乾式單軸延伸法而製造的微多孔膜，賦予以耐熱溫度為 150°C 以上的針狀填料為主體的多孔質層的耐熱分隔件（例如參照專利文獻 4）等。

【0008】 專利文獻 3、專利文獻 4 的方法中，高溫下的收縮抑制優良，另一方面，在延伸法的製法的特性上，有微多孔膜表面的聚烯烴的結晶、配向度變高的傾向。因此，有與無機填料的密接性降低，在製造步驟及使用時產生無機填料的脫落的擔憂。

現有技術文獻

專利文獻

【0009】 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 2010-123465 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2011-154936 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2012-003938 號公報

【發明內容】

【0010】 根據以上所述，本發明的課題在於提供一種即便超過聚烯烴樹脂的熔融溫度亦會抑制熱收縮、且提高微多孔膜與耐熱層的密接性、抑制無機填料的脫落的複合多孔質膜。

【0011】 本發明具有以下的構成。

[1]一種複合多孔質膜，其包含含有無機填料與黏合劑的耐熱

層、與含有聚烯烴樹脂的微多孔膜，且其特徵在於：無機填料的一次粒徑為 5 nm~100 nm。

[2]如上述[1]所述之複合多孔質膜，其中構成耐熱層的無機填料為選自由氧化鋁、勃姆石 (boehmite)、氧化矽及氧化鈦所組成的組群的至少 1 種。

[3]如上述[1]或[2]所述之複合多孔質膜，其中構成耐熱層的無機填料包含多種一次粒子的集合體，並且集合體的平均粒徑為 0.3 μm 以下。

[4]如上述[1]至[3]中任一項所述之複合多孔質膜，其中構成複合多孔質膜的微多孔膜藉由乾式單軸延伸法而製作。

[5]如上述[1]至[4]中任一項所述之複合多孔質膜，其中構成微多孔膜的聚烯烴樹脂為聚丙烯。

(發明的效果)

【0012】 本發明的複合多孔質膜包含含有一次粒徑為 5 nm~100 nm 的無機填料與黏合劑的耐熱層、與含有聚烯烴樹脂的微多孔膜，藉此即便是上升至熔融溫度以上的條件，亦可充分抑制熱收縮，且提高微多孔膜與耐熱層的密接性，並且亦抑制無機填料的脫落，另外，亦可有助於生產性的提高。特別是在用於二次電池用分隔件時，可維持防止電極間短路的功能。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖 1 是自耐熱層側對與實施例 1 相同的構成的複合多孔質膜

進行攝影的掃描型電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM）照片。

圖 2 是自縱方向（machine direction，MD）剖面對與實施例 1 相同的構成的複合多孔質膜進行攝影的 SEM 照片。

圖 3 是測定 150℃ 耐熱性時所實施的繪圖。

圖 4 是表示膠帶密接性的測定的繪圖。

【實施方式】

【0014】 本發明是包含含有一次粒徑為 5 nm～100 nm 的無機填料與黏合劑的耐熱層、與含有聚烯烴樹脂的微多孔膜的複合多孔質膜。

【0015】 本發明中所用的微多孔膜包含聚烯烴樹脂。具體可列舉：聚乙烯、聚丙烯等，亦可將二種以上的這些共聚物、或均聚物或共聚物加以混合而使用。另外，亦可使用：聚丁烯-1、聚己烯-1、聚辛烯-1、聚 4-甲基戊烯-1、聚甲基戊烯、1,2-聚丁二烯及 1,4-聚丁二烯等聚烯烴樹脂。聚烯烴樹脂的重量平均分子量（Mw）、分子量分佈（Mw/Mn）若為可製造微多孔膜者，則可為任意者。

【0016】 本發明中所使用的聚丙烯樹脂主要為包含丙烯聚合單元的結晶性聚合物，較佳為丙烯聚合單元為總體的 90 重量%以上的聚丙烯。具體而言，可為丙烯的均聚物，且亦可為丙烯聚合單元 90 重量%以上與乙烯或 α -烯烴 10 重量%以下的無規或嵌段共聚物。作為結晶性聚丙烯為共聚物時所使用的烯烴，可列舉：乙烯、

1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯等。其中，就製造成本的方面而言，較佳為使用丙烯均聚物。

【0017】 本發明中所使用的聚乙烯樹脂可列舉：乙烯的均聚物、與以乙烯為主成分的乙烯以外的單體的二元以上的無規或嵌段共聚物及這些的 2 種以上的混合物。另外，本發明中主成分是指最多的成分。作為上述乙烯以外的單體，並無特別限定，可例示：丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等碳數為 3~12 的烯烴，乙酸乙烯酯等乙烯酯，丙烯酸乙酯等丙烯酸酯，甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯，一氧化碳等。這些可為一種，亦可併用二種以上。

【0018】 另外，本發明的聚丙烯樹脂或聚乙烯樹脂等聚烯烴樹脂可根據需要調配：通常的聚烯烴樹脂中所使用的抗氧化劑、中和劑、無機填充劑及抗結塊劑、潤滑劑、抗靜電劑、 α 晶型成核劑、界面活性劑等。

【0019】 作為抗氧化劑，可例示：四[亞甲基-3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯]甲烷、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸正十八烷酯、三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)異氰尿酸酯等酚系抗氧化劑，或三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯、三(壬基苯基)亞磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亞磷酸酯、四(2,4-二-第三丁基苯基)-4,4'-伸聯苯基-二亞磷酸酯等磷系抗氧化劑等。

【0020】 作為中和劑，可例示：硬脂酸鈣等高級脂肪酸鹽類；作為無機填充劑及抗結塊劑，可例示：碳酸鈣、氧化矽、水滑石、沸石、矽酸鋁、矽酸鎂等；作為潤滑劑，可例示：硬脂酸醯胺等高級脂肪酸醯胺類；作為抗靜電劑，可例示：甘油單硬脂酸酯等脂肪酸酯類。

【0021】 作為 α 晶型成核劑，可列舉：滑石、羥基-雙(4-第三丁基苯甲酸)鋁、1,3:2,4-二亞苳基山梨糖醇、1,3:2,4-雙(對甲基亞苳基)山梨糖醇、1,3:2,4-雙(對乙基亞苳基)山梨糖醇、1,3:2,4-雙(2',4'-二甲基亞苳基)山梨糖醇、1,3:2,4-雙(3',4'-二甲基亞苳基)山梨糖醇、1,3-對氫亞苳基-2,4-對甲基亞苳基山梨糖醇、1,3:2,4-雙(對氫亞苳基)山梨糖醇、雙(4-第三丁基苯基)磷酸鈉、2,2'-亞甲基-雙(4,6-二-第三丁基苯基)磷酸鈉、2,2'-亞甲基-雙(4,6-二-第三丁基苯基)磷酸鈣、二羥基-2,2'-亞甲基-雙(4,6-二-第三丁基苯基)磷酸鋁等公知的 α 晶型成核劑。這些可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0022】 作為使用上述聚烯烴樹脂的微多孔膜的製造方法，代表性的方法可列舉：將熔融樹脂片化後，藉由熱處理形成積層層狀結構 (lamellar structure)，藉由單軸延伸或雙軸延伸藉由結晶界面的剝離而形成微多孔部的乾式法；或將樹脂與溶劑加熱熔融，在保持微相分離 (microphase separation) 的狀態下片化後，將溶劑萃取除去藉由單軸延伸或雙軸延伸而形成微多孔部的濕式法。本發明中，特別是可較佳地使用藉由乾式單軸延伸法而製造者。

【0023】 作為本發明的耐熱層中所用的無機填料，若具有 200°C

以上的熔點、電絕緣性高、且電化學性穩定，則並無特別限定。作為具體例，可列舉：氧化鋁、氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、鈦酸鋇等氧化物系陶瓷，或氫氧化鋁、氫氧化鎂等氫氧化物系陶瓷，氮化矽、氮化鈦、氮化硼等氮化物系陶瓷，或勃姆石、滑石、高嶺土（kaolin）、沸石、磷灰石（apatite）、多水高嶺土（halloysite）、葉蠟石（pyrophyllite）、蒙脫石（montmorillonite）、絹雲母、雲母、鎂綠泥石（amesite）、膨潤土（bentonite）、矽酸鈣、矽酸鎂等源自礦物資源的物質等。這些可單獨使用，亦可混合2種以上而使用。其中，較佳為使用氧化鋁、氧化矽、氧化鈦、勃姆石。而且，亦可使用如下無機填料：利用矽烷偶合劑等表面改質劑將烷基或苯基等官能基導入所述無機填料之表面，而使表面疏水化。

【0024】 作為定性、定量確認本發明中所用的無機填料的含量的方法，可列舉：藉由螢光 X 射線分析、X 射線光電子分光分析等對複合多孔質膜表層的無機微粒子進行表面分析的方法；使用可溶解構成複合多孔質膜的熱塑性樹脂的溶劑而進行溶解，將所含有的無機填料藉由過濾、離心分離等方法進行分離後，藉由之前列舉的表面分析及原子吸光法、高頻電感耦合電漿（Inductively Coupled Plasma，ICP）發光分光分析法等方法進行元素分析的方法等。當然，並不限定於所例示的這些方法，亦可藉由其他方法進行確認。而且，藉由併用這些方法，而可判別所含有的無機填料是1種、或者還是多種無機填料的混合物，因此較佳。

【0025】 無機填料的一次粒徑為 5 nm~100 nm，較佳為 10 nm~50 nm。所謂一次粒徑，是無機填料的最小單元的粒徑，上述平均粒徑是指包含一次粒子凝聚的集合體的群集（cluster）的二次粒徑。藉由將一次粒徑設為該範圍，而即便大幅超過微多孔膜的熔融溫度，亦可將熱收縮抑制在最小限度，且亦可大幅提高與微多孔膜的密接性。作為測定一次粒徑的方法，例如可藉由以下方式確認：根據藉由氣體吸附法的比表面積的測定、或藉由掃描型電子顯微鏡（SEM）的圖像進行測量。

【0026】 而且，無機填料包含含有多種一次粒子的集合體的群集，其平均粒徑較佳為 0.3 μm 以下。更佳為 0.05 μm~0.3 μm，尤佳為 0.05 μm~0.1 μm。另外，藉由將平均粒徑設為上述範圍，而可獲得抑制微多孔膜的堵塞，可維持通氣性，並與微多孔膜的密接性優良的複合多孔質膜。作為測定平均粒徑的方法，可列舉：光散射法或圖像解析法、沈澱法等，本發明中的平均粒徑是使用雷射繞射散射方式粒度分佈測定裝置進行測定，粒子數的累積率為 50%的粒徑的值。

【0027】 關於無機填料的形狀，例如有如球狀、長圓狀、鱗片狀、板狀、纖維狀、細粒狀（acinous）、不定形等者，若滿足本發明的要件，則可無特別限制地使用。其中，就同時滿足熱收縮抑制與密接性提高而言，較佳為球狀、板狀、細粒狀。

【0028】 本發明的耐熱層中，為了提高與無機填料及/或微多孔膜的密接性，而添加、混合黏合劑。作為所使用的黏合劑的具體例，

可使以下成分的 1 種或將 2 種以上加以混合而使用：聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯等聚烯烴樹脂，聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物等含氟樹脂，苯乙烯-丁二烯共聚物及其氫化物、丙烯腈-丁二烯共聚物及其氫化物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物及其氫化物、甲基丙烯酸酯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸酯共聚物、乙烯丙烯橡膠等共聚合彈性體，乙基纖維素、羥基乙基纖維素、羧基甲基纖維素等纖維素衍生物，聚乙烯醇、聚醯胺醯亞胺、聚醯胺、聚 N-乙炔基乙醯胺、聚乙炔基丁醛、聚乙炔基甲醛等樹脂。另外，除了這些有機系聚合物外，亦可將聚有機矽氧烷與無機填料混合，塗敷於微多孔膜上後轉化為 SiO_2 玻璃而固著於無機填料/微多孔膜間。

【0029】 耐熱層中的無機填料/黏合劑的重量分率 (weight fraction) 亦取決於填料材質的比重，較佳為 40/60~98/2，更佳為 50/50~95/5，尤佳為 60/40~90/10。藉由將無機填料/黏合劑的重量分率設為該範圍內，而可獲得取得了與填料及/或微多孔膜的密接性、與複合多孔質膜的通氣性的平衡的耐熱性優良的複合多孔質膜。

【0030】 為了維持複合多孔質膜的耐熱性，耐熱層的層厚較佳為 0.5 μm 以上，就通氣性或密接性維持的觀點而言，較佳為 20 μm 以下。耐熱層的層厚更佳為 1 μm ~15 μm ，尤佳為 2 μm ~10 μm 。另外，耐熱層並不限定於積層於微多孔膜的單面，亦能以成為耐

熱層/微多孔膜/耐熱層的雙面、微多孔膜/耐熱層/微多孔膜的中間層的方式積層。在雙面積層耐熱層時，層厚是所積層的厚度的合計，另外，耐熱層的層厚能以相同厚度、亦能以不同的厚度積層。

【0031】 若考慮到通氣性與耐熱性的平衡，則本發明中所用的微多孔膜的膜厚較佳為 $5\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $10\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ 。另外，空孔率較佳為 $30\%\sim 70\%$ ，更佳為 $40\%\sim 60\%$ 。孔徑以透過性的不均少、且難以產生堵塞等的尺寸計，較佳為最大孔徑為 $35\ \text{nm}\sim 50\ \text{nm}$ 且平均孔徑為 $10\ \text{nm}\sim 30\ \text{nm}$ 。而且在通氣性中，考慮到離子透過性與強度的平衡，藉由格利（Gurley）法得到的通氣度較佳為 $30\ \text{sec}/100\ \text{cc}\sim 600\ \text{sec}/100\ \text{cc}$ ，更佳為 $50\ \text{sec}/100\ \text{cc}\sim 400\ \text{sec}/100\ \text{cc}$ 。

【0032】 包含此種構成的複合多孔質膜，具有即便超過聚烯烴樹脂的熔融溫度，亦充分抑制熱收縮的特性，並且耐熱層與微多孔膜間的密接性優良。

【0033】 複合多孔質膜的膜厚根據過濾器、分隔件等所使用的用途而確定，較佳為 $5\ \mu\text{m}\sim 150\ \mu\text{m}$ 。若膜厚為該範圍內，則就通氣性、耐熱性、強度等的觀點而言，作為複合多孔質膜而較佳。膜厚更佳為 $6\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ ，尤佳為 $10\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 。

【0034】 關於複合多孔質膜的通氣性，與微多孔膜本身同樣，考慮到強度與離子透過性的平衡，藉由 Gurley 法得到的通氣度較佳為 $30\ \text{sec}/100\ \text{cc}\sim 600\ \text{sec}/100\ \text{cc}$ ，更佳為 $50\ \text{sec}/100\ \text{cc}\sim 400\ \text{sec}/100\ \text{cc}$ 。

【0035】 本發明的複合多孔質膜中微多孔膜與耐熱層的密接性良好。關於密接性，藉由均勻地調節塗敷液中的無機填料與黏合劑的分散狀態，而可抑制微多孔膜的堵塞，一邊維持通氣性，一邊提高密接性，並可防止無機填料的脫落。作為官能檢查員（panelist）用手指擦耐熱層的表面時的基準，當藉由○：即便強力擦亦未見脫落、△：強力擦後脫落、×：擦後容易脫落這 3 個階段評價密接性時，亦取決於所使用的用途，若為△、○，則可充分地使用。更佳為○：即便強力擦亦未見脫落。

【0036】 而且，關於本發明中的複合多孔質膜的密接性，不僅對於無機填料彼此的密接性良好，而且對於耐熱層與微多孔膜的密接性亦良好。前者如上述記載般可藉由耐熱層的表層對於摩擦的脫落抑制而判定（以下，為摩擦密接性），後者可藉由膠帶等的方法貼附耐熱層側，藉由剝離時的應力而判定（以下為膠帶密接性）。作為一例，若對使用拉伸試驗機的測定進行例示，則將複合多孔質膜切割成固定長度，並在耐熱層上貼附雙面黏著膠帶。然後，可將切割成與複合多孔質膜相同尺寸的紙貼附於黏著膠帶的單側面上，藉由夾頭分別夾持複合多孔質膜及紙的端部，並藉由固定拉伸速度測定耐熱層/微多孔膜的界面剝離強度（gf）。實施例中記載有其條件，在藉由該條件評價膠帶密接性時，若較佳為 500 gf 以上、更佳為 1000 gf 以上、尤佳為 2000 gf 以上，則可充分地使用。

【0037】 本發明的複合多孔質膜具有即便超過聚烯烴樹脂的熔

融溫度亦可充分抑制熱收縮的強度，且耐熱性優良。作為耐熱性的評價，可使用基於 150℃、180℃ 時的熱收縮率的 150℃ 耐熱性、180℃ 耐熱性進行評價。150℃ 耐熱性若為 19% 以下的熱收縮率，則具有可充分抑制熱收縮的強度，較佳為 0%~15%、更佳為 0%~10%。180℃ 耐熱性為 10% 以下的熱收縮率即可，較佳為 0%~8%、更佳為 0%~5%。若可減小兩溫度的熱收縮率的任一種，則可充分抑制熱收縮，但較佳為作為高溫的 180℃ 的熱收縮率小，而且更佳為兩溫度的熱收縮率小。

【0038】 接著，對本發明的複合多孔質膜的製造方法進行說明。微多孔膜可使用藉由之前列舉的方法而製造者，在微多孔膜的單面或雙面積層耐熱層，或以成為 2 個微多孔膜的中間層的方式積層耐熱層而獲得複合多孔質膜。作為將耐熱層與微多孔膜積層的方法，可列舉：分別製造耐熱層與微多孔膜而分別積層的方法；在微多孔膜的至少單面塗敷至少含有無機填料與黏合劑這 2 種的塗敷液而形成耐熱層的方法等。在欲形成薄的耐熱層時，就生產性的方面而言，較佳為後者的方法。

【0039】 作為在微多孔膜的至少單面塗敷至少含有無機填料與黏合劑這 2 種的塗敷液而形成耐熱層的具體的方法，可列舉以下步驟。

(1) 在分散有 100 重量份的無機填料的水或極性有機溶劑的漿料中，混合含有 2 重量份~150 重量份的黏合劑的水或極性有機溶劑的溶液，經由分散處理而製備塗敷液。或者，一邊攪拌含有 2

重量份～150 重量份的黏合劑的水或極性有機溶劑的溶液，一邊直接添加 100 重量份的無機填料並混合，然後經由分散處理而製備塗敷液。

(2) 將該塗敷液塗敷於微多孔膜的至少單面而形成塗敷膜後，進行熱風乾燥或浸漬於不溶解黏合劑的不良溶劑中使其析出。

【0040】 (1) 塗敷液的製備

將之前列舉的各種黏合劑的至少 1 種溶解於溶劑中，而製作黏合劑溶液。溶劑可列舉：水或丙酮、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷等極性有機溶劑。另外，亦可添加對黏合劑而言為不良溶劑的溶劑。隨著添加此種不良溶劑，而誘發微相分離結構，而可使形成有空孔部的耐熱層形成。特別是如本發明般，在使用一次粒徑極微小的無機填料時，耐熱層的空孔部藉由包含無機填料及黏合劑的基質 (matrix) 而形成，因此不僅關係到耐熱性，而且亦關係到通氣性或電解液等的保液性提高，因而較佳。作為不良溶劑，較佳為醇類，特佳為如二醇的多元醇。而且，於以極性有機溶劑為主體的溶液的情形時，亦可添加水作為不良溶劑。於該黏合劑溶液中，分散必要量的無機填料而製成塗敷液。關於添加的方法，並無特別限定，亦可另外將無機填料分散於與黏合劑溶液相同的溶劑中後，與黏合劑溶液混合，而製成塗敷液。

【0041】 為了提高無機填料的分散性，在不妨礙本發明的效果的範圍內，可添加聚丙烯酸銨等分散劑，或氯化苄烷銨、氯化十六

烷基吡啶（cetylpyridinium chloride）等抗菌劑，或防黴劑等。另外，亦可應用藉由矽烷偶合劑等將無機填料進行表面處理的方法。

【0042】 在使無機填料分散時，可藉由使用分散機等攪拌機進行攪拌而進行分散、製備，而且可藉由使用均質器或珠磨機、噴射磨機等能以高應力破碎、分散的裝置，而製作更均勻的塗敷液。特別是一次粒徑極微小的無機填料原本具有高的表面能，因此，藉由凝聚而容易形成塊狀粒子，且殘存的微小的一次粒子容易招致微多孔膜的堵塞，因此欠佳。但是，藉由使用上述可破碎、分散的裝置而實施二次分散處理，而將塊狀粒子破碎，從而多個一次粒子以均勻的尺寸群集化。而且，藉由黏合劑及群集均勻地分散於塗敷液中，而可獲得具有維持群集間的空隙、且緊密地填充的耐熱層的複合多孔質膜。即，本發明的複合多孔質膜藉由使一次粒徑極微小的無機填料以適度的、且均勻的尺寸分散，而與其他構成產生協同作用，而發揮根據原本的微小一次粒子添加的作用效果而預期的優良的效果：一邊獲得因微小一次粒子的細密填充所致的熱收縮率降低、耐熱性提高的效果，亦一邊既與微多孔膜具有高的密接性又維持通氣性。

【0043】 而且，在二次分散處理的過程中構成黏合劑的分子鏈藉由強的物理的應力而被切割，而促進與一次粒徑極微小的無機填料的均勻的分散。本發明者等進行銳意研究，結果藉由設定二次分散處理後的黏合劑的重量平均分子量（ M_w ）為 300,000 以上、1,000,000 以下，且分子量分佈（ M_w/M_n ）為 2.0 以下，而可獲得

無機填料及/或微多孔膜間的密接性優良的塗敷液。

【0044】 (2) 塗敷液的塗敷

將(1)中所得的塗敷液塗敷於微多孔膜的至少一個單面。在微多孔膜的雙面形成耐熱層時，就步驟的縮短的觀點而言，較佳為雙面同時塗敷。作為塗敷方法，可列舉：刮刀塗佈法、凹版塗佈法、微凹版塗佈法、網版印刷法、邁耶棒(Meyer bar)法、模塗法、逆輥塗佈法、噴墨法、噴霧法、輥塗法等。其中，就均勻性的觀點而言，較佳為凹版塗佈法、微凹版塗佈法，另外，塗敷液不與外部氣體接觸、無機填料所致的磨耗少的模塗法亦較佳。

【0045】 微多孔膜在塗敷的預先步驟或將要塗敷前，為了促進塗敷液的均勻的滲透，進一步提高耐熱層與微多孔膜間的密接性，而對微多孔膜表面實施表面處理，亦可達成本發明的目的，因此較佳。表面處理的方法若不顯著地損害微多孔膜表面的多孔質結構，則並無特別限制，作為具體例，除了電暈放電處理外，可列舉：電漿處理、機械性疏面化法、溶劑處理法、酸處理法、藉由紫外線照射的氧化法等。

實施例

【0046】 以下，藉由實施例及比較例對本發明進行詳細地說明，但本發明並不限定於這些實施例。另外，實施例、比較例中的用語與物性的測定方法如以下所述。

【0047】 1.膜厚：將複合多孔質膜剪切成直徑為72 mm的圓形，使用針盤量規(dial gauge)(測定子直徑為5 mm、測定負荷為1.5

N)，依據 JIS K 7130 (1992) A-2 法，對任意 15 個部位測定厚度。將這些 15 個部位的值的平均值設為膜厚。

【0048】 2.平均粒徑：平均粒徑的測定是使用作為雷射繞射散射方式粒度分佈測定裝置的堀場 (HORIBA) 公司製造的 LA-950 進行測定，算出粒子數的累積率為 50%的粒徑 (中值粒徑：d50)。

【0049】 3.一次粒徑：一次粒徑的測定是根據藉由掃描型電子顯微鏡 (SEM) 對耐熱層的表面或剖面攝影而得的圖像，藉由圖像解析裝置測定 100 個粒子，並算出平均的粒徑。

【0050】 4.摩擦密接性：摩擦密接性的確認是官能檢查員用手指擦耐熱層的表面後，根據以下基準進行判定。

○：即便強力擦亦未見無機填料的脫落

△：強力擦後見到無機填料的脫落

×：擦後容易見到無機填料的脫落

【0051】 5.膠帶密接性：膠帶密接性的確認是藉由利用拉伸試驗機測定膠帶剝離時的應力而判定。將複合多孔質膜切割成 2 cm (transverse direction, TD) × 7 cm (MD)，將切割成相同長度 2 cm 的雙面黏著膠帶 (住友 3M 公司製造的 PPS-10：寬度 1 cm) 貼附於耐熱層上。然後，將切割成寬度 2 cm × 長度 7 cm 的牛皮紙 (kraft paper) 貼附於黏著膠帶的單側面，藉由夾頭分別夾持複合多孔質膜及紙的端部，以拉伸速度為 500 mm/min 測定耐熱層/微多孔膜的界面剝離強度 (gf) (參照圖 4 的繪圖)。

【0052】 6.耐熱性：耐熱性的確認是將所得的複合多孔質膜切割

成 7 cm×7 cm 的正方形後，以 2.5 cm 間隔朝縱方向 (MD)、橫方向 (TD) 各作 3 組圖 (參照圖 3 的繪圖)。將這些試樣在未施加負荷的狀態下在 150°C 的恆溫槽中放置 2 小時，根據加熱前後的繪圖間隔測定熱收縮率，將 MD、TD 任一個的最大值設為 150°C 耐熱性。另外，使用熱機械分析儀 ((Thermal Mechanical Analysis, TMA)：日本精工電子奈米科技 (SII NanoTechnology) 公司製造的 TMA/SS7100E)，在對切割成 MD 15 mm×TD 3 mm 的試樣施加固定的負荷 100 mN 的狀態下設置於槽內，以 5°C/min 自常溫升溫至 200°C 為止，測定 180°C 時的熱收縮率 (180°C 耐熱性)。

【0053】 7.通氣度：複合多孔質膜的通氣度是根據 JIS P8117，使用東洋精機製作所股份有限公司製造的 Gurley 式透氣度測定儀 (densometer) (透氣度試驗機) 進行測定。

【0054】 8.分子量：黏合劑的分子量的測定是使用凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 裝置進行。根據藉由 GPC 測定而求出的數量平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw)，算出分子量分佈 (Mw/Mn)。GPC 裝置中，泵是使用日本分光(股)製造的 PU-2080Plus，檢測器是使用日本分光(股)製造的 830-RI，管柱是的使用在 35°C 的烘箱中保溫的 Shodex KF-805L+KF-806M 的 8.0 mm (ID) ×300 mm (L) 管柱各 1 根、合計 2 根。溶離液是使用二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, DMF)，在 1 ml/min 的流量條件下測定。

【0055】 [實施例 1]

(塗敷液的製備)

在 N-甲基吡咯烷酮 (N-Methyl Pyrrolidone, NMP) 中，溶解作為黏合劑的共聚合聚偏二氟乙烯 (阿科瑪 (Arkema) (股) 製造的 Kynar Flex (註冊商標) 2801；藉由 GPC 測定的 M_w : 579,000、 M_w/M_n : 2.28)，而製作重量濃度為 4% 的 NMP 溶液。於其中以重量濃度為 8% 的方式添加、混合勃姆石 (大明化學 (股) 製造的勃姆石 C01：一次粒徑為 30 nm)，而製作填料/黏合劑重量比為 2:1 的 NMP 漿料，接著，使用分散機以旋轉速度為 300 rpm 實施 1 小時攪拌。所得的漿料的平均粒徑為 $d_{50}=11 \mu\text{m}$ 。接著，使用噴射磨機以 200 Mpa 的處理壓對漿料進行 5 次處理，而製備無機填料濃度為 8 重量%、黏合劑濃度為 4 重量% 的塗敷液 1000 g。所得的塗敷液中的勃姆石的平均粒徑為 $d_{50}=0.08 \mu\text{m}$ 。另外，使用 GPC 測定藉由相同條件進行處理的黏合劑的分子量，結果是 M_w 為約 320,000， M_w/M_n 為 1.46。

【0056】 (對微多孔膜的塗敷)

作為聚烯烴微多孔膜，使用 JNC 製造的 PP 分隔件即 JNC-Cell (註冊商標、厚度為 20 μm 、最大孔徑 $\leq 30 \text{ nm}$ 、空孔率為 48%、通氣度為 250 sec/100 ml)。對其照射 N_2 電漿作為預處理後，使用微凹版塗敷上述塗敷液，藉由乾燥機進行乾燥而獲得複合多孔質膜。所得的複合多孔質膜的膜厚為 24 μm 、通氣度為 260 sec/100 ml。摩擦密接性為○：即便強力擦亦未見脫落，膠帶密接性為 3500 gf，150°C 耐熱性為 8%，180°C 耐熱性為 3%。將這些匯總表示於

表 1。

【0057】 [實施例 2]

使用 SiO₂ (日本艾羅技 (Aerosil) (股) 製造的 AEROSIL (註冊商標) MOX80: 一次粒徑為 50 nm) 作為無機填料, 接著, 使用噴射磨機以 200 Mpa 的處理壓對漿料進行 3 次處理, 除此以外, 以與實施例 1 相同的方法製作塗敷液, 並塗敷於微多孔膜而製成複合多孔質膜。在本條件下, 無法藉由雷射繞射散射方式粒度分佈測定裝置測定平均粒徑, 因此僅進行藉由 SEM 觀察的一次粒徑的測定。將所得的複合多孔質膜的物性值表示於表 1。

【0058】 [實施例 3]

使用 Al₂O₃ (日本艾羅技 (股) 製造的 AEROXIDE (註冊商標) AluC: 一次粒徑為 15 nm) 作為無機填料, 接著, 使用噴射磨機以 200 Mpa 的處理壓對漿料進行 1 次處理, 除此以外, 以與實施例 1 相同的方法製作塗敷液, 使塗敷液中的 Al₂O₃ 粒子的平均粒徑為 0.07 μm, 並塗敷於微多孔膜而製成複合多孔質膜。將所得的複合多孔質膜的物性值表示於表 1。

【0059】 [實施例 4]

在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, 溶解作為黏合劑的聚偏二氟乙烯 (阿科瑪 (股) 製造的 Kynar HSV500; 藉由 GPC 測定的 Mw: 885,000、Mw/Mn: 2.47), 而製作重量濃度為 3% 的 NMP 溶液。於其中以重量濃度為 9% 的方式添加、混合 Al₂O₃ (日本艾羅技 (股) 製造的 AEROXIDE (註冊商標) AluC: 一次粒徑為 15 nm), 而製

作填料/黏合劑重量比為 3 : 1 的 NMP 漿料，接著使用分散機以旋轉速度為 300 rpm 實施 1 小時攪拌。所得的漿料的平均粒徑為 $d_{50}=11\ \mu\text{m}$ 。接著，使用噴射磨機以 200 Mpa 的處理壓對漿料進行 1 次處理，而製備無機填料濃度為 9 重量%、黏合劑濃度為 3 重量%的塗敷液 1000 g。所得的塗敷液中的 Al_2O_3 的平均粒徑為 $d_{50}=0.11\ \mu\text{m}$ 。於其中，使用 JNC-Cell (註冊商標、膜厚為 $15\ \mu\text{m}$ 、最大孔徑 $\leq 30\ \text{nm}$ 、空孔率為 52%、通氣度為 170 sec/100 ml) 作為聚烯烴微多孔膜，以與實施例 1 相同的方法製作複合多孔質膜。將所得的複合多孔質膜的物性值表示於表 1。

【0060】 [實施例 5]

於 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中，溶解作為黏合劑的聚偏二氟乙烯 (阿科瑪 (股) 製造的 Kynar HSV900; 藉由 GPC 測定的 M_w : 1,091,000、 M_w/M_n : 2.02)，而製作重量濃度為 2.4% 的 NMP 溶液。於其中以重量濃度為 9.6% 的方式添加、混合勃姆石 (大明化學 (股) 製造的勃姆石 C06 : 一次粒徑為 $100\ \text{nm}$)，而製作填料/黏合劑重量比為 4 : 1 的 NMP 漿料，接著，使用分散機以旋轉速度為 300 rpm 實施 1 小時攪拌。所得的漿料的平均粒徑為 $d_{50}=15.5\ \mu\text{m}$ 。接著，使用噴射磨機以 200 Mpa 的處理壓對漿料進行 3 次處理，而製備無機填料濃度為 9.6 重量%、黏合劑濃度為 2.4 重量%的塗敷液 1000 g。所得的塗敷液中的勃姆石的平均粒徑為 $d_{50}=0.30\ \mu\text{m}$ 。於其中，使用 JNC-Cell (註冊商標、膜厚為 $15\ \mu\text{m}$ 、最大孔徑 $\leq 30\ \text{nm}$ 、空孔率為 47%、通氣度為 220 sec/100 ml) 作為聚烯烴微多孔膜，以

與實施例 1 相同的方法製作複合多孔質膜。將所得的複合多孔質膜的物性值表示於表 2。

【0061】 [實施例 6]

於 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中，溶解作為黏合劑的共聚合聚偏二氟乙烯 (阿科瑪 (股) 製造的 Kynar 2801)，而製作重量濃度為 4% 的 NMP 溶液。於其中以重量濃度為 4% 的方式混合、添加 AEROXIDE AluC (一次粒徑：15 nm)，並以重量濃度為 4% 的方式混合、添加 SG-ALO100UP (一次粒徑：110 nm) 作為不同粒徑的 Al_2O_3 ，而製作填料/黏合劑重量比為 2:1 的 NMP 漿料。接著，使用分散機以旋轉速度為 300 rpm 實施 1 小時攪拌後，使用噴射磨機以 170 Mpa 的處理壓進行 1 次處理，而製備無機填料濃度為 8 重量%、黏合劑濃度為 4 重量% 的塗敷液 1000 g。於其中，使用 JNC-Cell (註冊商標、膜厚為 21 μm 、最大孔徑 ≤ 30 nm、空孔率為 53%、通氣度為 150 sec/100 ml) 作為聚烯烴微多孔膜，以與實施例 1 相同的方法製作複合多孔質膜。將所得的複合多孔質膜的物性值表示於表 2。

【0062】 [實施例 7]

使用 JNC 製造的作為 PP 分隔件的 JNC-Cell (註冊商標、膜厚為 15 μm 、最大孔徑 ≤ 30 nm、空孔率為 49%、通氣度為 180 sec/100 ml)，作為聚烯烴微多孔膜，除此以外，以與實施例 1 相同的方法製作複合多孔質膜。將所得的複合多孔質膜的物性值表示於表 2。

【0063】 [實施例 8]

使用勃姆石（薩索爾（SASOL）公司製造的 DISPAL（註冊商標）10C：一次粒徑為 50 nm）作為無機填料，並藉由噴射磨機以 200 Mpa 的處理壓進行 1 次處理而製備，使塗敷液中的勃姆石的平均粒徑為 0.3 μm ，除此以外，以與實施例 1 相同的方法製作複合多孔質膜。將所得的複合多孔質膜的物性值表示於表 2。密接性與實施例 1 相比稍低，藉由強力的指擦見到脫落。雖然 180°C 耐熱性充分，但 150°C 耐熱性稍低。

[實施例 9]

藉由與實施例 1 相同的步驟製作 NMP 漿料後，僅藉由分散機進行攪拌（8000 rpm、1 小時）而製作塗敷液，使塗敷液中的勃姆石的平均粒徑為 10 μm ，除此以外，以與實施例 1 相同的方法製作複合多孔質膜。將所得的複合多孔質膜的物性值表示於表 2。所得的複合多孔質膜的密接性與實施例 1 相比稍低，藉由強力的指擦見到脫落。雖然 180°C 耐熱性充分，但 150°C 耐熱性稍低。

【0064】 [比較例 1]

將實施例 1 中所用的微多孔膜在沒有耐熱層塗層的狀態下評價耐熱性。150°C、2 小時的收縮率（150°C 耐熱性）為 33%，在置於 180°C 環境下的條件（180°C 耐熱性）下為 25%。將所得的複合多孔質膜的物性值表示於表 3。

【0065】 [比較例 2]

將一次粒徑為 250 nm 的 Al_2O_3 粒子（薩索爾公司製造的

CERALOX(註冊商標)APA-0.5)僅進行分散機的攪拌(8000 rpm、1小時),除此以外,以與實施例1相同的方法製作,使塗敷液中的 Al_2O_3 粒子的平均粒徑為 $0.3\ \mu\text{m}$,並塗敷於微多孔膜而製成複合多孔質膜。將所得的複合多孔質膜的物性值表示於表3。150°C、2小時的收縮率(150°C耐熱性)為21%而超過20%,在置於180°C環境下的條件(180°C耐熱性)下為10%。

【0066】 [比較例3]

使用噴射磨機以200 Mpa的處理壓進行1次處理,除此以外,以與比較例2相同的方法製作,使塗敷液中的 Al_2O_3 粒子的平均粒徑為 $0.26\ \mu\text{m}$,並塗敷於微多孔膜而製成複合多孔質膜。將所得的複合多孔質膜的物性值表示於表3。150°C、2小時的收縮率(150°C耐熱性)為20%,在置於180°C環境下的條件(180°C耐熱性)下為10%。

【0067】 [比較例4]

使用噴射磨機以200 Mpa的處理壓對一次粒徑為650 nm的 Al_2O_3 粒子進行1次處理,除此以外,以與實施例1相同的方法製作,並塗敷於微多孔膜而製成複合多孔質膜。將所得的複合多孔質膜的物性值表示於表3。所得的微多孔膜的密接性低,用手指擦後容易脫落,因此未測定150°C耐熱性、180°C耐熱性。

【0068】 [表 1]

項目		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	
塗敷液	溶劑	NMP	NMP	NMP	NMP	
	無機填料	勃姆石	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
	平均粒徑	μm	0.08	-	0.07	0.11
	一次粒徑	nm	30	50	15	15
	黏合劑	co-PVDF	co-PVDF	co-PVDF	PVDF	
	二次分散條件	200 Mpa 5 次	200 Mpa 3 次	200 Mpa 1 次	200 Mpa 1 次	
微多孔膜	膜厚	μm	20	20	20	15
	空孔率	%	48	48	48	52
	最大孔徑	nm	≤30	≤30	≤30	≤30
	通氣度	sec/100 ml	250	250	250	170
複合多孔質膜	膜厚	μm	24	25	24	19
	通氣度	sec/100 ml	260	250	260	170
	摩擦密接性		○	○	○	○
	膠帶密接性	gf	3500	1500	1800	3100
	150°C耐熱性	%	8	9	9	9
	180°C耐熱性	%	3	2	4	4

【0069】 [表 2]

項目		實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	
塗敷液	溶劑	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	
	無機填料	勃姆石	Al ₂ O ₃	勃姆石	勃姆石	勃姆石	
	平均粒徑	μm	0.3	-	0.08	0.3	10
	一次粒徑	nm	100	15 + 110	30	50	30
	黏合劑	PVDF	co-PVDF	co-PVDF	co-PVDF	co-PVDF	
	二次分散條件	200 Mpa 3 次	170 Mpa 1 次	200 Mpa 5 次	200 Mpa 1 次	僅分散機	
微多孔膜	膜厚	μm	15	21	15	20	20
	空孔率	%	47	53	49	48	48
	最大孔徑	nm	≤30	≤30	≤30	≤30	≤30
	通氣度	sec/100 ml	220	150	180	250	250
複合多孔質膜	膜厚	μm	19	24	19	25	25
	通氣度	sec/100 ml	220	150	240	300	250
	摩擦密接性		△	○	○	△	△
	膠帶密接性	gf	1600	1600	4000	1000	1200
	150°C耐熱性	%	10	9	6	17	18
	180°C耐熱性	%	4	4	2	8	8

【0070】 [表 3]

項目		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
塗敷液	溶劑	-	NMP	NMP	NMP
	無機填料	-	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	平均粒徑	μm	0.3	0.26	未測定
	一次粒徑	nm	250	250	650
	黏合劑	-	co-PVDF	co-PVDF	co-PVDF
	二次分散條件	-	僅分散機	200 Mpa 1 次	200 Mpa 1 次
微多孔膜	膜厚	μm	20	20	20
	空孔率	%	48	48	48
	最大孔徑	nm	≤30	≤30	≤30
	通氣度	sec/100 ml	250	250	250
複合多孔質膜	膜厚	μm	20	22	22
	通氣度	sec/100 ml	250	250	250
	摩擦密接性		-	△	△
	膠帶密接性	gf	-	200	250
	150°C耐熱性	%	33	21	20
	180°C耐熱性	%	25	10	10

【0071】 根據這些結果，本發明的複合多孔質膜即便是上升至熔融溫度以上的條件亦會充分抑制熱收縮，且提高微多孔膜與耐熱層的密接性，亦可抑制無機填料的脫落。另外，由於可抑制無機填料的脫落，因此亦可有助於生產性的提高。由於耐熱性佳，因此特別是作為分隔件時，可維持防止電極間的短路的功能。

（產業上之可利用性）

【0072】 本發明的複合多孔質膜可用作在高溫條件下所使用的過濾器及分隔件等中所用的多孔質膜。

【符號說明】

201412384

【0073】

無

申請專利範圍

1. 一種複合多孔質膜，其包含含有無機填料與黏合劑的耐熱層、與含有聚烯烴樹脂的微多孔膜，且其特徵在於：上述無機填料的一次粒徑為 5 nm~100 nm。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之複合多孔質膜，其中上述耐熱層所包含的上述無機填料為選自由氧化鋁、勃姆石、氧化矽及氧化鈦所組成的組群的至少 1 種。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之複合多孔質膜，其中上述耐熱層所包含的上述無機填料包含多種一次粒子的集合體，並且上述集合體的平均粒徑為 0.3 μm 以下。
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之複合多孔質膜，其中上述複合多孔質膜所包含的上述微多孔膜藉由乾式單軸延伸法而製作。
5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之複合多孔質膜，其中上述微多孔膜所包含的聚烯烴樹脂為聚丙烯。

圖式

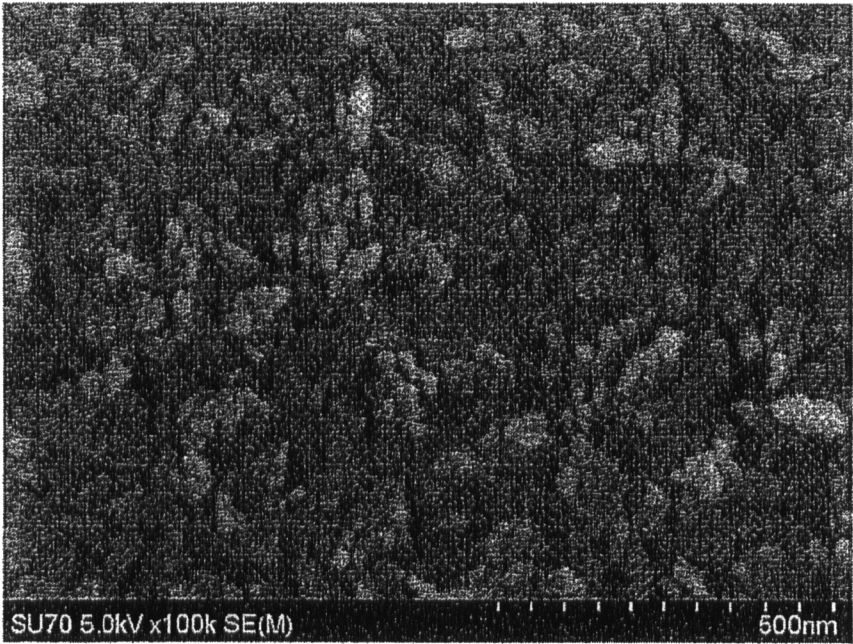


圖 1

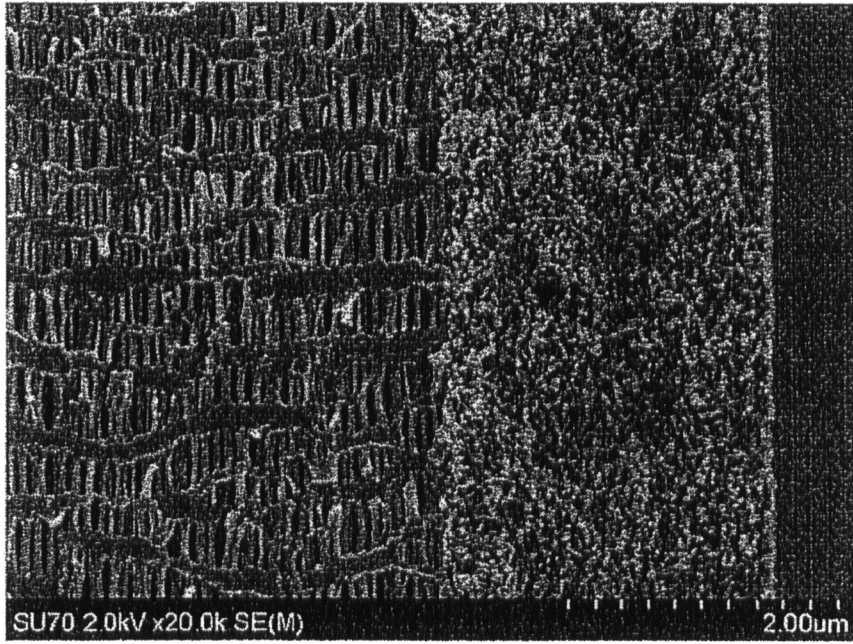


圖 2

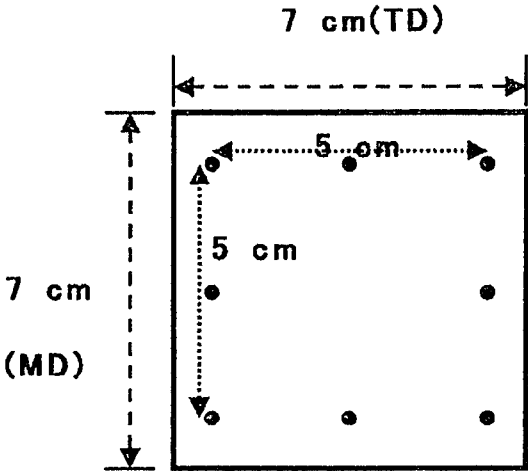


圖 3

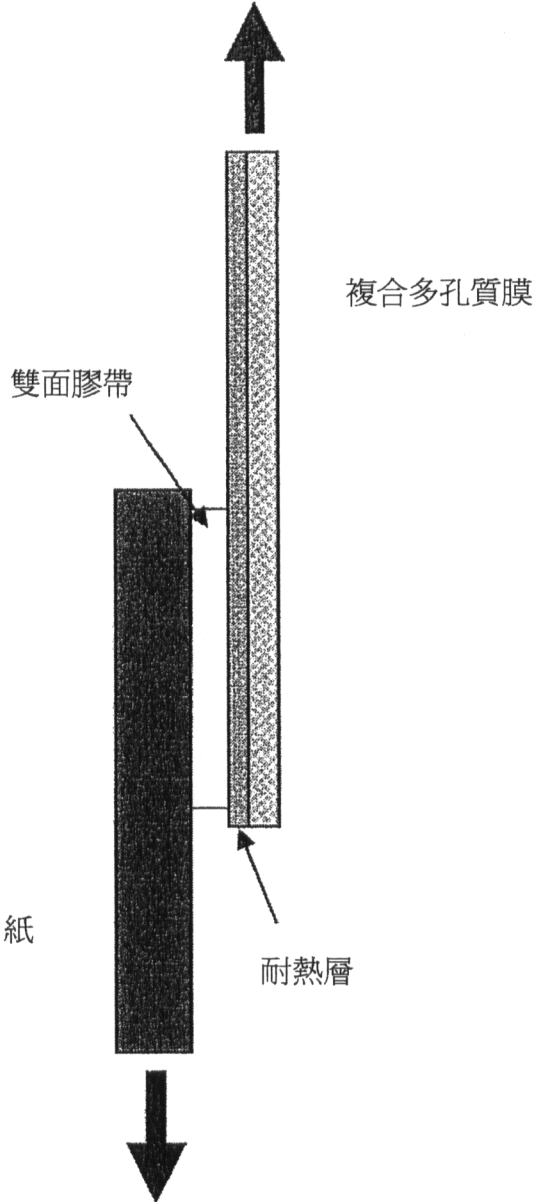


圖 4

申請專利範圍

1. 一種複合多孔質膜，其包含含有無機填料與黏合劑的耐熱層、與含有聚烯烴樹脂的微多孔膜，且其特徵在於：上述無機填料的一次粒徑為 5 nm~100 nm。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之複合多孔質膜，其中上述耐熱層所包含的上述無機填料為選自由氧化鋁、勃姆石、氧化矽及氧化鈦所組成的組群的至少 1 種。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之複合多孔質膜，其中上述耐熱層所包含的上述無機填料包含多種一次粒子的集合體，並且上述集合體的平均粒徑為 0.3 μm 以下。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之複合多孔質膜，其中上述複合多孔質膜所包含的上述微多孔膜藉由乾式單軸延伸法而製作。

5. 如申請專利範圍第 3 項所述之複合多孔質膜，其中上述微多孔膜所包含的聚烯烴樹脂為聚丙烯。