

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93140314

※申請日期：93年12月23日

※IPC分類：

C08J 9/26

一、發明名稱：

(中) 聚烯烴系製微多孔膜

(英) Microporous membrane made of polyolefin

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 旭化成化學股份有限公司

(英) ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

代表人：(中) 1. 藤原健嗣

(英)

地址：(中) 日本國東京都千代田區有樂町一——二 日比谷三井大樓

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 池本貴志

(英) IKEMOTO, TAKASHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 河添慎也

(英) KAWASOE, SHINYA

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/12/24 ; 2003-426930 有主張優先權

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)



發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93140314

※申請日期：93年12月23日

※IPC分類：

C08J 9/26

一、發明名稱：

(中) 聚烯烴系製微多孔膜

(英) Microporous membrane made of polyolefin

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 旭化成化學股份有限公司

(英) ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

代表人：(中) 1. 藤原健嗣

(英)

地址：(中) 日本國東京都千代田區有樂町一——二 日比谷三井大樓

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 池本貴志

(英) IKEMOTO, TAKASHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 河添慎也

(英) KAWASOE, SHINYA

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/12/24 ; 2003-426930 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關透過性能優越、高強度及安全性優越之聚烯烴系製微多孔膜及其製造方法之發明。本發明特別是有關作為電子零件用，其中用於作為高容量、長壽命之非水電解液系電池隔片之聚烯烴系製微多孔膜以及其製法，以及非水電解液系電池。

【先前技術】

聚烯烴系製微多孔膜迄今係使用於精密過濾膜或電池用隔片、電容器用隔片等。特別是近年來，非常廣用於作為鋰離子二次電池用隔片。現今，隨者消費電力之上升，亦要求鋰離子二次電池高容量化、高輸出功率化、長壽命化。

朝向上述目標，對鋰離子電池用隔片電池要求之特性為薄膜化與高透過性能。於電池之高容量化方面，使電池用隔片變薄，而使正負極之活性物質量增多乃屬有效。電池之高輸出功率化需要求能使離子一口氣通過。為使一下子透過眾多離子，使離子通道之孔徑增大係屬有效。

為了電池之高壽命化，而要求反覆充放電時產生之不純物不易塞滿孔洞。孔徑大之隔片不易因不純物而引起孔洞堵塞，而不易發生電池容量低下之情況。作為顯示該電池壽命之一指標可例舉如循環特性。循環特性係指對初期容量而言，於反覆充放電之際的電池容量保持率，循環特

(2)

性高即所謂長壽命。

總之，考慮上述諸點時，高透過性能之隔片為膜厚薄，且孔徑大之微多孔膜者甚為有用。

為了提升電池特性並同時防止伴隨薄膜化而來之安全性低下，而要求高強度及高安全性之隔片，本發明所言之安全性係指 2 方面。其一係指隔片之關閉 (shut down) 性能。此係指電池內部過熱時隔片熔融成為包覆電極之被膜而阻斷電流，藉由該被膜安定的存在而確保電池安全性之性能，有助於關閉狀態之因子可例舉如孔徑分布。孔徑分佈狹窄之隔片，於電池內部達到隔片融點之際，孔洞閉塞同時發生，因而關閉性能優越。

安全性之另一方面係有關隔片之耐電壓（亦稱為耐電壓性能）。此係以隔片至何種程度之電壓仍可作為電極間絕緣體存在而不致短路，以該程度之電壓表示隔片之絕緣性能。由於隨隔片變薄而電極間之距離變短，因而要求隔片具有更高之耐電壓性能。咸認孔徑大有助於隔片之耐電壓。若有非常大之孔徑部分存在，則該孔徑即為不易發生低電壓短路之原因。

亦即，高容量鋰離子二次電池用隔片，關於膜厚必須薄膜化，關於孔徑則為了獲得高透過性能，必須具有適度大之孔徑。又，為了具有高耐電壓與優越之關閉性能，孔徑分佈狹窄之微多孔膜係屬必要。

又，微多孔膜製造方法之一，熟知者有相分離法。該製法係將樹脂和可塑劑於高溫混合成為均一狀態後，藉由

(3)

急冷使樹脂相和可塑劑相發生相分離。其後，萃取並去除可塑劑，而獲得可塑劑部分成爲連通孔之微多孔膜的製法。

迄今，以相分離法製造之微多孔膜中，如專利文獻 1 所代表，係揭示將聚合物與可塑劑熔融混練成形爲膜狀後，將聚合物與可塑劑之混合膜加以延伸，然後萃取可塑劑而獲得微多孔膜之技術。然而，此種僅使用聚合物與可塑劑之製法，雖然可獲得強度高之薄膜，但有孔徑小，透過性能低之問題。僅使用聚合物與可塑劑之製法中，如專利文獻 2 亦揭示要求孔徑大，孔徑分布狹窄之微多孔膜。但是，依據該文獻技術製造之微多孔膜之平均貫通孔徑以及最大孔徑係阻止粒子透過之孔徑，以本發明所謂泡點法 (bubble-point method) (詳述於後) 求得之孔徑係小孔徑。因而，作爲電池隔片使用之際，僅能獲得電池輸出功率低而電池壽命短之物。

一方面，獲得孔徑大，透過性優越之微多孔膜的技術，揭示例如，將以氧化矽微粒子爲代表之無機微粉體與聚烯烴系樹脂、可塑劑共同混練成形爲膜狀後，萃出可塑劑、無機微粉體而獲得微多孔膜之方法 (例如，專利文獻 3 至 6)。該等方法有使用無機微粉體，而可容易地獲得孔徑大之微多孔膜之優點。藉由使用無機微粉體而可獲得孔徑大之微多孔膜之理由咸認如下。混合熔融體中之聚合物與可塑劑爲相分離之際，混合熔融體中係以分散之無機微粉體作爲核而形成可塑劑相。因而，無機微粉體存在之

(4)

混合熔融體，可增大抽出可能相（可塑劑+無機微粉體相）之孔徑尺寸，結果可製造孔徑大的微多孔膜。

有鑑於此，為獲得適用於高容量鋰離子二次電池用隔片而孔徑適度大，且孔徑分布狹窄之微多孔膜，於混合熔融體中以使用粒徑適度分散，且粒徑分布狹窄之無機微粉體為有效。

專利文獻 3 揭示使用無機微粉體作成之微多孔膜。但是，該微多孔膜除未萃出無機微粉體外，亦未實施延伸，因而膜厚較厚，僅能獲得穿刺強度低之微多孔膜。又，專利文獻 4 係揭示使用分散性良好之疎水性氧化矽而製造具有均一孔徑之微多孔膜之方法。但是，該處揭示之微多孔膜係作為過濾膜之技術。因而其揭示之微多孔膜之膜厚相當厚，穿刺強度亦低，因而並非本發明課題之電子零件用，特別是並非其中高容量之非水電解液系隔片有用之微多孔膜。

又，專利文獻 5 係揭示藉由將無機微粉體萃出後，進行延伸，而獲得之具有大孔徑，透過性能優越之微多孔膜。但是，該處揭示之技術並未使用分散粒徑分佈狹窄之無機微粉體。又，由於所得微多孔膜之孔徑分佈亦廣，耐電壓性能低，穿刺強度也弱，因而薄膜化之際其安全性低劣。

專利文獻 6 揭示孔徑分佈狹窄之微多孔膜。但是，該處揭示之技術，亦未使用分散粒徑分佈狹窄之無機微粉體。所得之微多孔膜係膜厚相當厚、氣孔率高，穿刺強度

(5)

弱之微多孔膜。此外，其揭示之微多孔膜之孔徑分佈與本發明相較並非足夠狹窄者。因而，並非可作為本發明課題之高容量之非水電解液系隔片有用之微多孔膜。

如上述，迄今仍未獲得於隔片薄化之際，具有高透過性能，且同時具備高強度與高安全性之電子零件用微多孔膜，及製造該微多孔膜之方法，亦仍未獲得使用具前述特徵之隔片的高容量、長壽命、且安全的非水電解液系電池。

[專利文獻 1] 特許 3347835 號說明書

[專利文獻 2] 特許 2657430 號說明書

[專利文獻 3] 特公昭 58-19689 號說明書

[專利文獻 4] 特許 2835365 號說明書

[專利文獻 5] 特許 2002-88188 號說明書

[專利文獻 6] 特許 3121047 號說明書

【發明內容】

發明欲解決之課題

本發明之目的係提供透過性能優越，強度及安全性亦優越的聚烯烴系製微多孔膜。本發明之其他目的係提供作為電子零件用，特別是用於作為高容量、長壽命之非水電解液系電池用隔片之聚烯烴系製微多孔膜以及其製造方法。本發明之另外目的係提供非水電解液系電池。

[解決課題之手段]

(6)

本發明人爲達成上述目的深入研究之結果，發現具有適度大小之孔徑，而且孔徑分佈狹窄，穿刺强度高之聚烯烴系製微多孔膜，作爲隔片，係具有高透過性能，且安全性優越之微多孔膜，特別適用於作爲電子零件，尤其是高容量之非水電解液系電池隔片。又，發現使用具上述特徵之隔片可獲得高容量、長壽命之非水電解液系電池。

再者，亦發現使用粒徑分布狹窄且粒徑適當分散之無機微粉體，係製造維持高透過性能與高強度，且具有高安全性之聚烯烴系製微多孔膜之方法中所不可欠缺之要素，於焉完成本發明。

亦即本發明之構成如下。

(1) 聚烯烴系製微多孔膜，係膜厚 1 至 30 μm 、氣孔率 30 至 60%、透氣度 50 至 250sec/100cc、穿刺強度 3.5 至 20.0N/20 μm ，以泡點法 (bubble-point method) 求得之最大孔徑爲 0.08 至 0.20 μm ，最大孔徑與平均孔徑之比 (最大孔徑/平均孔徑) 爲 1.00 至 1.40 者。

(2) 上述 (1) 項之聚烯烴系製微多孔膜，係電子零件者。

(3) 聚烯烴系製微多孔膜非水電解液系電池用隔片，係包含上述 (1) 項之聚烯烴系製微多孔膜者。

(4) 非水電解液系電池，其特徵爲使用上述 (3) 項之聚烯烴系製微多孔膜者。

(5) 製造聚烯烴系製微多孔膜之方法，係將聚烯烴系樹脂、可塑劑及無機微粉體於混練・加熱熔融下同時成

(7)

形為片狀後，分別萃取去除可塑劑及無機微粉體，並至少往一軸方向延伸之方法，其中所使用之無機微粉體之分散平均粒徑為 0.01 至 $5\ \mu\text{m}$ ， $95\text{vol}\%$ 分散累積粒徑與 $5\text{vol}\%$ 分散累積粒徑之比為 1.0 至 10.0 者。(6) 上述(5)項之方法，其中之無機微粉體為氧化矽微粉體者。

(7) 上述(5)項之方法，其中之無機微粉體係以乾式法作成之氧化矽微粉體者。

(8) 製造非水電解液系電池用隔片之方法，其係包含將聚烯烴系樹脂、可塑劑及無機微粉體於混練、加熱熔融下成形為片狀後，分別萃取去除可塑劑及無機微粉體並至少往一軸方向延伸而獲得聚烯烴系製微多孔膜的方法，其中該非水電解液系電池用隔片係包含使用之無機微粉體之分散平均粒徑為 0.01 至 $5\ \mu\text{m}$ ， $95\text{vol}\%$ 分散累積粒徑與 $5\text{vol}\%$ 分散累積粒徑之比為 1.0 至 10.0 之聚烯烴系製微多孔膜者。

發明之效果

依據本發明可提供透過性能優越，強度及安全性亦優越之微多孔膜。亦提供特別是作為電子零件用之微多孔膜，尤其是作為高容量、長壽命之非水電解液系電池用隔片有用之聚烯烴系製非水電解液系電池用隔片，特別是與習知物相較時即使薄膜化亦可發揮上述效果。此外藉由使用該微多孔膜作為隔片，可獲得高容量、長壽命、且安全性優越之非水電解液系電池。

(8)

【實施方式】

實施發明之最佳型態

下文詳細說明本發明，特別是以較佳型態為重點說明之。

本發明之微多孔膜之膜厚為 1 至 30 μm ，以 1 至 27 μm 為佳，1 至 25 μm 更佳，1 至 22 μm 又更佳，1 至 20 μm 最佳。膜厚較 1 μm 為薄時，機械強度及關閉時之安全性低劣，而超過 30 μm 時，透過性能降低，作為高容量電池之隔片品質低劣。

氣孔率為 30 至 60%，以 35 至 55% 為佳。氣孔率低於 30% 則透過性能低劣，超過 60% 則機械強度及關閉時之安全性低劣。透氣度為 50 至 250sec/100cc，以 50 至 200sec/100cc 為佳，50 至 150sec/100cc 更佳。透氣度低於 50sec/100cc 則關閉時之安全性低劣，而若超過 250sec/100cc 時則透過性能低劣。

穿刺強度以 20 μm 換算時為 3.5 至 20.0N，以 4.0 至 20.0N 為佳。以 20 μm 換算之穿刺強度若小於 3.5N 時，膜強度低，膜易破裂而安全性低劣。

以泡點法求得之最大孔徑為 0.08 至 0.20 μm ，以 0.09 至 0.20 μm 為佳，0.10 至 0.20 μm 更佳，0.10 至 0.15 μm 最佳。最大孔徑小於 0.08 μm 時，透過性能低劣，若大於 0.20 μm 則關閉時之安全性與耐電壓性能均低劣。

(9)

平均孔徑與最大孔徑之比為 1.00 至 1.40。孔徑比大於 1.40 時，孔徑分布廣，孔徑不均一，關閉時之安全性與耐電壓性能均低劣。

再者，本發明之微多孔膜之關閉間溫度以 7°C 以下為佳，5°C 以下更佳，4°C 以下最佳。就確保關閉時安全性之觀點而言，自開始關閉至電流完全遮斷為止之溫度相差以 5°C 以下為佳。因而膜自開始熔融至關閉為止之溫度差小、時間短者安全性優越。

表示透過性能之指標可使用透氣度與聚合率（=100-氣孔率）之比（亦即，透氣度/聚合率）。該數值低之微多孔膜即使含有多量聚合物亦具有高透過性能，而可用於作為透過性能及安全性均優越之隔片。

慮及透過性能及安全性時，透氣度與聚合率之比以 2.5 以下為佳，2.3 以下更佳，2.0 以下最佳。

慮及耐電壓係抑制高電壓時之短路，則換算為 20 μ m 厚度時以 0.8KV 以上為佳，1.0KV 以上更佳，1.2KV 以上最佳。

本發明之微多孔膜製造方法之一例示於下列（a）至（e）。

（a）將聚烯烴系樹脂、可塑劑、無機微粉體及添加劑以韓蘇式混合機等混合並造粒之步驟；

（b）將以（a）步驟作成之混合物於先端裝有 T 型模之壓出機中熔融混練之步驟；

（c）將（b）步驟所得之混練物自 T 型模擠出，自兩

(10)

側以加熱輥壓延後，冷卻成形為片狀之步驟；

(d) 自片狀之成形物萃取去除可塑劑、無機微粉體並加以乾燥之步驟；

(e) 將片狀之成形物至少往一方向延伸，並加熱處理之步驟。

於上述(a)步驟中，本發明之製造方法中所用之無機微粉體可例舉如氧化矽、矽酸鈣、矽酸鋁、氧化鋁、碳酸鈣、碳酸鎂、高嶺土黏土、滑石、氧化鈦、碳黑、矽藻土類等。此等可單獨使用，亦可數種混合使用。本發明中較佳之無機微粉體為氧化矽，特別以乾式法作成之氧化矽更佳。

無機微粉體之分散平均粒徑為 0.01 至 $5 \mu\text{m}$ ，以 0.05 至 $3 \mu\text{m}$ 為佳， 0.1 至 $1 \mu\text{m}$ 更佳。以氧化矽為代表之無機微粒子凝集力強，一般係形成凝集體。因而，不易以一次粒子（未形成凝集體之微粒子一個之大小）之狀態存在。本發明所謂之分散平均粒徑與一次粒徑不同，係示無機微粒子之凝集狀態、分散狀態。微粒子混合系中重要者為微粒子之分散狀態。分散平均粒徑小於 $0.01 \mu\text{m}$ 時，使用於製造微多孔膜之際，分散過細，結果所得微多孔膜之透過性不足。一方面若分散平均粒徑大於 $5 \mu\text{m}$ ，則使用於製造微多孔膜之際，無機微粒子於膜中以相當大之狀態存在，結果使得膜構造不均一，而不能獲得具備高強度與高安全性之微多孔膜。無機微粉體之 $95\text{vol}\%$ 分散累積粒徑與 $5\text{vol}\%$ 分散累積粒徑之比（亦即，前者之數值/後者之

(11)

數值) 為 1.0 至 10.0, 以 1.0 至 7.0 為佳, 1.0 至 5.0 更佳。5 vol% 分散累積粒徑係指自小粒徑側開始積分之體積分率累計, 達所使用之無機微粉體全體 5% 時之粒子徑。同樣地, 95 vol% 分散累積粒徑係指自小粒徑側開始積分之體積分率累計, 達所使用之無機微粉體全體 95% 時之粒子徑。該分散累積粒徑比係示測定分散平均粒徑時無機粒子之分布狀態。該分散累積粒徑比超過 10.0 時, 由於膜中無機粒子之分散不均一, 膜構造成為不均一, 而不能獲得具備高強度與高安全性之微多孔膜。

無機微粉體之代表例示於以下氧化矽微粉體之製造方法。氧化矽微粉體之合成方法, 一般以其特徵可將製法分成 3 大類。於 1000°C 以上之高溫下生成之乾式法; 使矽酸鈉、無機酸及鹽類於水溶液中反應之濕式法; 使矽酸鈉與無機酸反應生成矽膠後, 以有機溶劑置換矽膠中之水而得有機矽膠, 再經加壓加熱處理而作成之氣凝膠(aerogel)法。

乾式法之中, 大多使用將氯化之四氯化矽於空氣中燃燒, 而獲得非常微細之氧化矽粒子之燃燒法。其他亦使用將由矽砂與焦炭加熱所得之 SiO 蒸氣於空氣中氧化, 而獲得較燃燒法更大粒子之加熱法。

濕式法之中, 有於矽酸鈉與無機酸反應時, 將 pH 調為鹼性而提高氧化矽粒子成長速度並凝集成為塊狀, 而使生成之氧化矽沉降之沉降法、以及將反應時之 pH 調為酸性以抑制氧化矽粒子成長之狀態, 使氧化矽凝集, 使氧化

(12)

矽凝集體與反應液成爲凝膠狀之凝膠法。本發明可使用此處列舉之製法所作成之氧化矽，惟慮及氧化矽微粉體之分散性時，以乾式法合成之氧化矽爲佳。此係因與濕式氧化矽相較，乾式氧化矽粒子彼此間之凝集力較弱，因而於（a）之混合步驟或（b）之擠出機步驟之熔融混練下顯示高分散性。

又，即使與乾式氧化矽相較其凝集力強之濕式氧化矽，於合成後藉由粉碎、分級，亦可獲得分散平均粒徑小且粒徑均一之物。以濕式法作成之氧化矽中，亦以使用該經粉碎、分級之氧化矽爲佳。

此外，亦知有於合成之氧化矽表面進行疏水化處理之表面疏水性氧化矽。但是慮及膜中之分散、製造時之作業性、氧化矽之價格時，以親水性氧化矽爲佳。慮及聚烯烴系樹脂與可塑劑之分散時，氧化矽微粉體之吸油量以 100 至 400ml/100g 爲佳，150 至 300ml/100g 更佳。

本發明中所用之聚烯烴系樹脂可爲由一種聚烯烴系構成者，亦可爲包含數種聚烯烴系之聚烯烴系組成物。聚烯烴系可例舉如聚乙烯、聚丙烯、聚-4-甲基-1-戊烯等，亦可將該等 2 種類或以上組合使用。爲實現高透過性以單獨使用聚乙烯爲佳。

本發明中所使用聚烯烴之種類可例舉如，密度超過 0.94g/cm^3 之高密度聚乙烯、密度爲 0.93 至 0.94g/cm^3 範圍之中密度聚乙烯、密度低於 0.93g/cm^3 之低密度聚乙烯、直鏈狀低密度聚乙烯等。爲提高膜強度，以使用高密

(13)

度聚乙烯與中密度聚乙烯為佳，此等可單獨使用，亦可作為混合物使用。

又，為實現高強度，以添加 5 至 90 重量%之特性黏度 $[\eta]$ 為 5 至 2dl/g 左右之超高分子量聚乙烯為佳，慮及成形性則以 10 至 80 重量%更佳。為獲得高透過性能，以添加 10 至 95 重量%之高密度聚乙烯為佳。

又，有關所謂分子量之分布，可使用以芳環烯金屬觸媒作成之分子量分布窄之聚乙烯，亦可使用藉 2 段聚合作成之分子量分布廣之聚乙烯。本發明所使用之聚丙烯之種類可例舉如，丙烯均聚物、乙烯-丙烯無規共聚物、乙烯-丙烯嵌段共聚物。所使用之全體聚丙烯中乙烯之含量以成為 0 至 3 莫耳%為佳，全部均為丙烯均聚物更佳。所使用之聚丙烯之 $[\eta]$ 以 1 至 25dl/g 為佳，2 至 7dl/g 更佳。

本發明所使用之可塑劑可例舉如苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二庚酯、苯二甲酸二丁酯類之苯二甲酸酯，或己二酸酯或甘油酸酯等有機酸酯類；磷酸三辛酯等磷酸酯類；流動石蠟；固型蠟；礦物油等。慮及與聚乙烯之相溶性則以苯二甲酸酯為佳。又，此等可單獨使用，亦可作為混合物使用。本發明製造方法中，有關聚烯烴系樹脂、可塑劑、無機微粉體之混合比，對上述三成分之合計重量而言，為提高微多孔膜之強度，聚烯烴系樹脂以 10 至 50 重量%為佳，20 至 40 重量%更佳。為使成形性良好而微多孔膜之孔徑適當化，可塑劑以 30 至 70 重量%為佳，40 至 60 重量%更佳。為使孔徑適當化並提高膜強度，無機微粉

(14)

體以 5 至 40 重量%為佳，10 至 30 重量%更佳。

除了聚烯烴系樹脂、無機微粉體、可塑劑之外，在對本發明無大妨礙之範圍內，可視需要添加抗氧化劑、耐電防止劑、紫外線吸收劑、滑劑、防黏結劑 (Antiblocking agent) 等各種添加劑。

此等聚烯烴系樹脂、無機微粉體、可塑劑三成份之混合係使用韓蘇式混合機、V-攪拌器、翼式高速混合機、螺旋葉片攪拌機等混合機以一般混合法即足夠充分。

於 (b) 步驟中混合物係藉由擠出機、捏合機等熔融混練裝置加以混練。所得之混練物藉由使用 T 型模之熔融成形而成形為片狀。此種情況，就尺寸安定性而言以經由齒輪泵 (gear pump) 成形者為佳。特別以將齒輪泵前壓力控制為一定而成形者就尺寸安定性而言甚佳。

於 (c) 步驟中之冷卻方法可為以空氣冷卻之方法、使溫度調整至較 T 型模吐出之樹脂低 20 至 120°C 之輾接觸之冷卻方法、一邊以較 T 型模吐出之樹脂低 20 至 120°C 之壓延輾壓延成形為片狀，一邊冷卻之方法。採用一邊以較 T 型模吐出之樹脂低 20 至 120°C 之壓延輾壓延成形為片狀並一邊冷卻之方法，就膜厚均一性而言較佳。此種情況下，使用輾之際，以於 T 型模及輾與片之接點距離為 5 至 500mm 範圍內成形為佳。模頭吐出之溫度係以一般熱電偶溫度計在端子不觸及模頭，而與吐出樹脂接觸下即可測定。

於 (d) 步驟中，係以溶劑萃出 (萃取) 膜中之可塑

(15)

劑及無機微粉體。可塑劑萃出用溶劑可使用甲醇、乙醇、甲基乙基酮、丙酮等有機溶劑；丙酮、甲基乙基酮等酮類；四氫呋喃等醚類；二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷等鹵化烴類等。此等可單獨使用，亦可混合使用。可塑劑萃出之後，進行無機微粉體萃出，而無機微粉體之萃出用溶劑可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼性水溶液。

(e) 步驟係將上述已完成萃出之膜至少往一軸方向延伸。往一軸方向延伸之際，可使用輓進行延伸，亦可使用拉輻器進行延伸。慮及高強度與薄膜化，延伸係以二軸延伸為佳。慮及高強度與薄膜化，延伸倍率以面倍率 6 倍以上為佳，8 倍以上更佳。二軸延伸之情況，依次二軸延伸或同時二軸延伸均無妨。為了獲得孔徑大而高透過性之微多孔膜，以依次二軸延伸為佳。此時可 1 片膜單獨延伸，亦可數片重疊進行延伸。就高強度之觀點而言，以 2 片以上重疊延伸為佳。又，可延伸並繼續進行熱固定或熱緩和等熱處理，或亦可於延伸後再進行該等處理。

下文以實施例更詳細說明本發明。

實施例中所示之試驗方法如下述。

(1) 無機微粉體之分散平均粒徑 (μm)

使用島津製作所(股)製雷射繞射/散射式粒度分布測定器依下列條件測定。以測定求得之中度(medium)粒徑作為平均分散粒徑。

測定溶劑:工業用酒精

日本酒精販賣(股)製 耶企拈(EKINE) F-8

(16)

組成乙醇 86.4%、甲醇 7.3%、水分 6.3%

分散條件 : 於 200rpm 攪拌下一邊照射 40W 之超音波 10 分鐘後測定

氧化矽折射率設定值 : 實數部分1.40、虛數部分0

測定溫度 : 25℃

(2) 分散累積粒徑比

使用以 (1) 之裝置所測定之值，依下式計算。

分散累積粒徑比 = 95vol% 分散累積粒徑 / 5vol% 分散累積粒徑

(3) 吸油量 (ml/100g)

依據 JIS K5101-1991，使用 DOP 測定之。

(4) 膜厚 (μm)

以針盤指示儀 (Dial gauge，尾崎製作所：PEACOCK No.25) 測定。於一個樣品中測定多點之膜厚，以其平均值為膜厚。

(5) 氣孔率 (%)

製作 20 平方公分之樣品，由其體積與質量以下式計算氣孔率。

氣孔率 (%) = [{ 體積 (cm³) - (質量 (g) / 聚乙烯之密度 (g/cm³)) } / 體積 (cm³)] × 100 (%)

(6) 透氣度 (秒/0.1dm³)

以依據 JIS P-8117 之葛雷 (ガ-レ-) 式透氣度計測定之。

(17)

(7) 穿刺強度 (N)

使用 KATO TECH 製 KES-G5 手提壓縮試驗器，以針尖端之曲率半徑 0.5mm，穿刺速度 2mm/sec 之條件進行穿刺試驗，測定最大穿刺荷重 (N)。測定值乘以 20

(μm) / 膜厚 (μm)，換算成 20 μm 作為穿刺強度。

(8) 最大孔徑 (泡點法) (μm)

依據 ASTM E-128-61，於乙醇中藉由泡點而算出。

(9) 平均孔徑 (半乾法) (μm)

依據 ASTM F-316-86，使用乙醇測定。

(10) 孔徑比

使用 (8)、(9) 測定之最大孔徑與平均孔徑，以下式算出孔徑比。

孔徑比 = 最大孔徑 (μm) / 平均孔徑 (μm)

(11) 電阻 (Ωcm^2)

使用安藤電氣製 LCR 測定器 -AG-43 與第 1 圖所示之元件，以 1kHz 之交流電路測定，以下式算出。

電阻 (Ωcm^2) = (膜存在時之電阻值 - 膜不存在時之電阻值) \times 0.785

又，其係以下列條件測定：

電解液：於碳酸丙二酯 (Propylene Carbonate (亦即伸丙基碳酸酯)) 與二乙氧基乙烷之混合溶液 (50/50 容量%) 中溶解過氯酸鋰 (1 莫耳 / 公升) 者，電極：鉑黑電極，極板面積：0.785 cm^2 ，極間距離：3mm。

(12) 關閉間溫度

(18)

如第 1 圖所示，準備厚度 $10 \mu\text{m}$ 之鎳箔 2 片（A、B），將一片鎳箔 A 於載玻片上，留下縱 10mm 、橫 10mm 之正方形部分，其餘以鐵氟龍膠帶遮蔽並固定。

如第 2 圖所示，於繫有熱電偶之陶瓷板上載置另一鎳箔 B，於其上放置經規定之電解液浸漬 3 小時之測定試料微多孔膜，於其上放置貼附鎳箔之載玻片，再放置矽橡膠。

將其固定於熱板上後，以油壓壓縮機於 1.5MPa 之壓力狀態下，以 $15^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之速度昇溫。於交流電路 1V 、 1kHz 之條件測定此時之阻抗（impedance）變化。

藉由該測定可如下述求得關閉速度，作成橫軸為溫度、縱軸為 Log （阻抗）之曲線圖，畫出對阻抗 100Ω 處曲線之切線，由該切線與 1Ω 之交點及與 1000Ω 之交點，求得關閉間溫度。

$$\text{關閉間溫度} (^\circ\text{C}) = (\text{切線與 } 1000\Omega \text{ 交點之溫度} (^\circ\text{C}) - \text{切線與 } 1\Omega \text{ 交點之溫度} (^\circ\text{C}))$$

規定之電解液之組成比如下。

溶劑之組成比（體積比）：碳酸丙二酯 / 碳酸乙二酯 / δ -丁內酯 = 1/1/2

電解液之組成比：

於上述溶劑中溶解 LiBF_4 使成爲 1 莫耳/公升濃度，並添加磷酸三辛酯使成爲 0.5 重量%。

（13）特性黏度（ dl/g ）

原料聚烯烴系及膜之特性黏度 $[\eta]$ 之測定，可依據

(19)

ASTM D4020，藉求得於萘烷溶劑中，135℃下之特性黏度 $[\eta]$ 而得。

(14) 微多孔膜耐電壓 (KV)

以直徑 4cm 之鋁製電極夾住微多孔膜使荷重 15g，將其繫於菊水電子工業製之耐電壓測定機 (TOS9201) 並實施測定。測定條件係使交流電壓 (60Hz) 為 1.0KV/秒之速度，以短路之電壓值作為微多孔膜之耐電壓測定值。該測定值乘以 $20 (\mu\text{m}) / \text{膜厚} (\mu\text{m})$ ，換算成 $20 \mu\text{m}$ 作為耐電壓值。

(電池評估)

為了實施電池評估，如下述製作電極、電解液。

正極之製作

將 100 重量份作為正極活性物質之鋰鈷複合氧化物 LiCoO_2 ，作為導電劑之磷片狀石墨與乙炔黑各 2.5 重量份，作為黏結劑之聚偏二氟乙烯 (PVDF, Poly(vinylidene fluoride)) 3.5 重量份，分散於 N-甲基吡咯烷酮 (NMP, N-Methylpyrrolidone) 中調製漿液。以模頭塗布器 (die coater) 將該漿液塗布於作為正極集電體 (current collector) 厚度 $20 \mu\text{m}$ 之鋁箔之 2 面，於 130℃ 乾燥 3 分鐘後，以輥壓機壓縮成形。此時，正極活性物質之塗布量為 $250 \text{g}/\text{m}^2$ ，活性物質表觀密度 (容積密度, Bulk density) 為 $3.00 \text{g}/\text{cm}^3$ 。將其對照電池寬度切斷成帶狀。

負極之製作

(20)

將作為負極活性物質之 90 重量份石墨化中間相瀝青基炭纖維 (MCF, Mesophase-pitch-based Carbon Fiber) 與 10 重量份磷片狀石墨、作為黏結劑之 1.4 重量份羧甲基纖維素之銨鹽與 1.8 重量份苯乙烯-丁二烯共聚物乳膠分散於精製水中而調製漿液。以模頭塗布器將該漿液塗布於作為負極集電體之厚度 $12\ \mu\text{m}$ 之銅箔之兩面，於 120°C 乾燥 3 分鐘後，以輥壓機壓縮成形。此時，負極活性物質之塗布量為 $106\ \text{g}/\text{m}^2$ ，活性物質表觀密度為 $1.35\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。將其比照電池寬度切斷成帶狀。

非水電解液之製作

於碳酸乙二酯:碳酸甲酯乙酯=1:2 (體積比) 之混合溶劑中，溶解作為溶質之 LiPF_6 使成為 1.0 莫耳/公升濃度而調製。

(15) 電池耐電壓 (KV)

將評估之微多孔膜隔片、帶狀正極及帶狀負極依帶狀負極、隔片、帶狀正極、隔片之順序重疊並捲繞數次成螺旋狀而製作電極板層合體。將該電極板層合體壓成平面狀後，收容於鋁製容器內，將鋁製導線自正極集電體引出熔接於電池蓋，將鎳製導線自負極集電體引出熔接於容器底部而製作電池捲繞體。

將該電池捲繞體以與 (14) 相同之條件下測定耐電壓，作為電池耐電壓。

(16) 循環特性

於 (15) 所製作之電池捲繞體中，注入前述非水電解

(21)

液並加以封口而製作鋰離子電池。

於溫度 25°C 之條件下，以充電電流 1A 對該電池進行充電至充電終止電壓 4.2V 為止，並以放電電流 1A 對該電池進行放電至放電終止電壓 3V 為止。以此作為 1 循環反覆充放電，以 500 循環後之容量（電容）對初期容量之比例（容量保持率）表示為循環特性。

[實施例 1]

將 20 重量%以乾式法作成之分散平均粒徑 0.25 μm ，95 vol%分散累積粒徑 0.45 μm ，5 vol%分散累積粒徑 0.15 μm ，分散累積粒徑比 3.0，吸油量 240ml/100g，1 次粒徑 12nm 之氧化矽微粉體 A（參照表 1）、19.2 重量% $[\eta]$ 7.0 dl/g 之超高分子量聚乙烯、12.8 重量% $[\eta]$ 2.8 dl/g 之高密度聚乙烯、48 重量%苯二甲酸二辛酯（DOP）加以混合並造粒。然後，以裝有 T 型模之二軸擠出機混練・擠出而成形為厚度 90 μm 之片狀物。自該成形物中，以二氯甲烷萃出 DOP，以氫氧化鈉萃出微粉氧化矽並去除之，而作成微多孔膜。將該微多孔膜 2 片重疊並於 110°C 加熱下往縱方向延伸 4.5 倍後，於 130°C 加熱下往橫方向延伸 2.0 倍。所得膜之物性記載於表 2。第 3、4 圖係示測定該膜之關閉間溫度之圖表。又，使用該膜進行電池評估。電池之評估結果亦記載於表 2。

[實施例 2]

(22)

將與實施例 1 同樣作成之微粉氧化矽萃出膜 2 片重疊，於 115°C 加熱下往縱方向延伸 5.0 倍後，於 133°C 加熱下往橫方向延伸 2.2 倍。所得膜之物性記載於表 2。

[實施例 3]

將與實施例 1 同樣作成之微粉氧化矽萃出膜 2 片重疊並於 117°C 加熱下往縱方向延伸 6.0 倍後，於 135°C 加熱下往橫方向延伸 2.5 倍。所得膜之物性記載於表 2。

[實施例 4]

將 20.6 重量%實施例 1 所使用之氧化矽微粉體 A、10.2 重量% $[\eta]$ 11.5 dl/g 之超高分子量聚乙烯、10.2 重量% $[\eta]$ 1.8 dl/g 之高密度聚乙烯、13.6 重量% $[\eta]$ 1.8 dl/g 之直鏈狀低密度聚乙烯、45.4 重量%之 DOP 混合並造粒。然後，以裝有 T 型模之二軸擠出機混練。擠出而成形為厚度 90 μ m 之片狀物。自該成形物中，以二氯甲烷萃出 DOP，以氫氧化鈉萃出微粉氧化矽並去除之，作成微多孔膜。將該微多孔膜 2 片重疊並於 115°C 加熱下往縱方向延伸 4.5 倍後，於 120°C 加熱下往橫方向延伸 2.0 倍。所得膜之物性記載於表 2。

[實施例 5]

將 20.6 重量%實施例 1 所使用之氧化矽微粉體 A、3.4 重量% $[\eta]$ 11.5 dl/g 之超高分子量聚乙烯、6.8 重量

(23)

% $[\eta]$ 7.0 dl/g 之超高分子量聚乙烯、10.2 重量% $[\eta]$ 3.8 dl/g 之低密度聚乙烯、13.6 重量% $[\eta]$ 1.8 dl/g 之直鏈狀低密度聚乙烯、45.4 重量%之 DOP 混合並造粒。然後，以裝有 T 型模之二軸擠出機混練。擠出而成形為厚度 90 μ m 之片狀物。自該成形物中，以二氯甲烷萃出 DOP，以氫氧化鈉萃出微粉氧化矽並去除之，作成微多孔膜。將該微多孔膜 2 片重疊並於 115°C 加熱下往縱方向延伸 5.0 倍後，於 120°C 加熱下往橫方向延伸 2.0 倍。所得膜之物性記載於表 2。又，使用該膜進行電池評估。電池之評估結果亦記載於表 2。

[實施例 6]

將與實施例 5 同樣作成之微粉氧化矽萃出膜 2 片重疊，並於 115°C 加熱下往縱方向延伸 5.5 倍後，於 122°C 加熱下往橫方向延伸 2.0 倍。所得膜之物性記載於表 2。

[實施例 7]

將 20.6 重量%實施例 1 所使用之氧化矽微粉體 A、10.2 重量% $[\eta]$ 5.5 dl/g 之超高分子量聚乙烯、10.2 重量% $[\eta]$ 3.8 dl/g 之低密度聚乙烯、13.6 重量% $[\eta]$ 1.8 dl/g 之直鏈狀低密度聚乙烯、45.4 重量%之 DOP 混合並造粒。然後，以裝有 T 型模之二軸擠出機混練。擠出而成形為厚度 90 μ m 之片狀物。自該成形物中，以二氯甲烷萃出 DOP，以氫氧化鈉萃出微粉氧化矽並去除之，作成微多

(24)

孔膜。將該微多孔膜 2 片重疊並於 115℃ 加熱下往縱方向延伸 5.0 倍後，於 120℃ 加熱下往橫方向延伸 2.0 倍。所得膜之物性記載於表 2。

[實施例 8]

除使用乾式法作成之分散平均粒徑 $0.30 \mu\text{m}$ ，95vol% 分散累積粒徑 $0.50 \mu\text{m}$ ，5vol% 分散累積粒徑 $0.13 \mu\text{m}$ ，分散累積粒徑比 3.8，吸油量 220ml/100g，1 次粒徑 20nm 之氧化矽微粉體 B（參照表 1）之外，與實施例 5 同樣作成微多孔膜。所得膜之物性記載於表 2。又，使用該膜進行電池評估。電池之評估結果亦記載於表 2。

[實施例 9]

將 20 重量%，以乾式法作成且表面經二甲基氫矽烷疏水化之疏水性氧化矽，分散平均粒徑為 $0.27 \mu\text{m}$ ，95vol% 分散累積粒徑 $0.55 \mu\text{m}$ ，5vol% 分散累積粒徑 $0.16 \mu\text{m}$ ，分散累積粒徑比 3.4，吸油量 280ml/100g，1 次粒徑 12nm 之氧化矽微粉體 C（參照表 1）、19.2 重量% $[\eta]7.0 \text{ dl/g}$ 之超高分子量聚乙烯、12.8 重量% $[\eta]2.8 \text{ dl/g}$ 之高密度聚乙烯、48 重量% 苯二甲酸二辛酯（DOP），以韓蘇式混合機混合。然後，以二軸擠出機混練。擠出後，進行冷卻並以造粒機作成粒狀原料。

將該原料與實施例 1 同樣以裝有 T 型模之二軸擠出機混練。擠出成形為厚度 $90 \mu\text{m}$ 之片狀物。自該成形物

(25)

中，以二氯甲烷萃出 DOP，以氫氧化鈉萃出微粉氧化矽並去除之，作成微多孔膜。將該微多孔膜 2 片重疊並於 110℃ 加熱下往縱方向延伸 4.5 倍後，於 130℃ 加熱下往橫方向延伸 2.0 倍。所得膜之物性記載於表 2。

[實施例 10]

除使用以濕式法作成，經粉碎、分級之分散平均粒徑為 0.60 μm ，95vol% 分散累積粒徑 0.85 μm ，5vol% 分散累積粒徑 0.42 μm ，分散累積粒徑比 2.0，吸油量 200ml/100g，1 次粒徑 15nm 之氧化矽微粉體 D（參照表 1）之外，與實施例 1 同樣作成微多孔膜。所得膜之物性記載於表 2。又，使用該膜進行電池評估。電池之評估結果亦記載於表 2。

[實施例 11]

除使用以濕式法作成，經粉碎、分級之分散平均粒徑為 0.80 μm ，95vol% 分散累積粒徑 2.38 μm ，5vol% 分散累積粒徑 0.49 μm ，分散累積粒徑比 4.9，吸油量 200ml/100g，1 次粒徑 15nm 之氧化矽微粉體 E（參照表 1）之外，與實施例 5 同樣作成微多孔膜。所得膜之物性記載於表 2。又，使用該膜進行電池評估。電池之評估結果亦記載於表 2。

[實施例 12]

(26)

將與實施例 11 同樣作成之微粉氧化矽萃出膜 2 片重疊並於 115°C 加熱下往縱方向延伸 5.5 倍後，於 122°C 加熱下往橫方向延伸 2.0 倍。所得膜之物性記載於表 2。

[實施例 13]

使用實施例 11 之氧化矽微粉體 E，與實施例 7 同樣作成微多孔膜。所得膜之物性記載於表 2。

[實施例 14]

除使用以濕式法作成，經粉碎、分級之分散平均粒徑為 1.70 μm ，95vol%分散累積粒徑 4.32 μm ，5vol%分散累積粒徑 0.64 μm ，分散累積粒徑比 6.8，吸油量 200ml/100g，1 次粒徑 15nm 之氧化矽微粉體 F（參照表 1）之外，與實施例 5 同樣作成微多孔膜。所得膜之物性記載於表 2。

[比較例 1]

除使用以濕式法作成，分散平均粒徑為 7.10 μm ，95vol%分散累積粒徑 10.10 μm ，5vol%分散累積粒徑 2.5 μm ，分散累積粒徑比 4.0，吸油量 190ml/100g，1 次粒徑 20nm 之氧化矽微粉體 G（參照表 1）之外，與實施例 1 同樣作成微多孔膜。所得膜之物性記載於表 2。第 3、5 圖係示測定該膜之關閉間溫度之圖表。又，使用該膜進行電池評估。電池之評估結果亦記載於表 2。[比較例 2]

(27)

除使用以濕式法作成，分散平均粒徑為 $2.08 \mu\text{m}$ ， $95\text{vol}\%$ 分散累積粒徑 $6.40 \mu\text{m}$ ， $5\text{vol}\%$ 分散累積粒徑 $0.48 \mu\text{m}$ ，分散累積粒徑比 13.3，吸油量 $220\text{ml}/100\text{g}$ ，1 次粒徑 15nm 之氧化矽微粉體 H（東曹・矽卡（Silica）製：Nipsil N-41）（參照表 1）之外，與實施例 1 同樣作成微多孔膜。所得膜之物性記載於表 2。

[比較例 3]

除使用以濕式法作成，分散平均粒徑為 $0.71 \mu\text{m}$ ， $95\text{vol}\%$ 分散累積粒徑 $14.14 \mu\text{m}$ ， $5\text{vol}\%$ 分散累積粒徑 $0.49 \mu\text{m}$ ，分散累積粒徑比 28.9，吸油量 $240\text{ml}/100\text{g}$ ，1 次粒徑 20nm 之氧化矽微粉體 I（東曹・矽卡製：Nipsil LP）（參照表 1）之外，與實施例 5 同樣作成微多孔膜。所得膜之物性記載於表 2。又，使用該膜進行電池評估。電池之評估結果亦記載於表 2。

[比較例 4]

除使用以濕式法作成，分散平均粒徑為 $5.32 \mu\text{m}$ ， $95\text{vol}\%$ 分散累積粒徑 $16.26 \mu\text{m}$ ， $5\text{vol}\%$ 分散累積粒徑 $0.49 \mu\text{m}$ ，分散累積粒徑比 33.2，吸油量 $240\text{ml}/100\text{g}$ ，1 次粒徑 16nm 之氧化矽微粉體 J（東曹・矽卡製：Nipsil VN）（參照表 1）之外，與實施例 5 同樣作成微多孔膜。所得膜之物性記載於表 2。

(28)

[比較例 5]

將 60 重量% $[\eta]$ 13.1 dl/g 之超高分子量聚乙烯、40 重量% $[\eta]$ 2.8 dl/g 之高密度聚乙烯以旋轉式攪拌機進行乾式混合。將所得之聚乙烯混合物 45 重量%與流動石蠟 55 重量%，以裝有 T 型模之二軸擠出機混練。擠出成形為厚度 1850 μ m 之膠片。

繼之，導至二軸延伸之延伸機，於 115°C 加熱下以倍率 7×7 倍同時進行二軸延伸。然後於二氯甲烷中充分浸漬萃出流動石蠟，而作成微多孔膜。所得微多孔膜之物性記載於表 2。又，使用該膜進行電池評估。電池之評估結果亦記載於表 2。

[比較例 6]

將 2 重量% $[\eta]$ 7.0 dl/g 之超高分子量聚乙烯、13 重量% $[\eta]$ 3.6 dl/g 之高密度聚乙烯與流動石蠟 85 重量%加以混合，裝填於高壓加熱釜中於 200°C 攪拌 90 分鐘，獲得聚合物溶液。將其與比較例 3 同樣，以倍率 5×5 同時進行二軸延伸，而獲得萃出流動石蠟之膜。再將該膜於 95°C 加熱下往橫方向延伸 1.5 倍。所得微多孔膜之物性記載於表 2。又，使用該膜進行電池評估。電池之評估結果亦記載於表 2。

[表 2]

	使用 氧化矽	微多孔膜特性											電池特性		
		膜厚 (μm)	氣孔率 (%)	透氣度(秒 /100cc)	穿刺強度 20 μ 換算 (N)	最大孔徑 (μm)	平均孔徑 (μm)	孔徑比 (最大/ 平均) (-)	電阻 ($\Omega\cdot\text{m}^2$)	SD(關閉) 間溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	特性黏度 (dl/g)	耐電壓 20 μ 換算(KV)	循環特性 (%)	耐電壓 (V)	
實施例 1	A	18	46	100	4.8	0.134	0.098	1.37	0.9	2.5	4.9	1.35	90	1.25	
實施例 2	A	15	45	95	5.3	0.137	0.101	1.36	0.8	3.0	4.9	1.40	-	-	
實施例 3	A	10	44	80	6.0	0.122	0.095	1.28	0.8	4.0	4.9	1.50	-	-	
實施例 4	A	20	46	110	4.5	0.134	0.097	1.38	0.9	3.0	4.5	1.35	-	-	
實施例 5	A	18	45	110	4.7	0.128	0.099	1.29	0.9	2.0	4.5	1.40	90	1.30	
實施例 6	A	15	43	100	5.2	0.125	0.098	1.28	0.8	3.0	4.5	1.50	-	-	
實施例 7	A	18	45	80	4.1	0.130	0.105	1.24	0.8	2.0	3.6	1.45	-	-	
實施例 8	B	18	45	110	4.6	0.132	0.100	1.32	0.9	2.0	4.5	1.35	90	1.20	
實施例 9	C	18	46	120	4.8	0.126	0.093	1.36	0.9	2.5	4.9	1.35	-	-	
實施例 10	D	18	47	95	4.6	0.146	0.104	1.40	0.9	3.0	4.9	1.30	90	1.20	
實施例 11	E	18	45	105	4.6	0.138	0.100	1.38	0.9	2.5	4.5	1.30	90	1.20	
實施例 12	E	15	44	95	5.1	0.135	0.103	1.31	0.8	3.0	4.5	1.35	-	-	
實施例 13	E	18	45	100	4.3	0.138	0.102	1.35	0.9	2.0	3.6	1.30	-	-	
實施例 14	F	18	46	80	4.0	0.150	0.108	1.39	0.8	4.0	4.5	1.20	-	-	
比較例 1	G	18	52	50	3.2	0.223	0.150	1.49	0.7	10.5	4.9	0.70	90	0.60	
比較例 2	H	18	49	95	3.5	0.176	0.100	1.76	1.1	9.0	4.9	1.00	-	-	
比較例 3	I	18	48	90	3.4	0.163	0.105	1.55	0.9	7.5	4.5	1.00	90	0.80	
實施例 4	J	18	51	80	3.3	0.186	0.112	1.66	1.0	8.0	4.5	0.70	-	-	
實施例 5	-	20	43	350	4.5	0.06 以下	0.05 以下	-	1.2	3.0	4.9	1.30	60	1.20	
實施例 6	-	15	55	180	3.0	0.06 以下	0.05 以下	-	1.1	3.0	5.1	1.20	70	1.05	

(31)

本發明之薄膜為透過性能優越，強度高及安全性優越之聚烯烴系製微多孔膜，作為電子零件用，尤其適用於作為非水電解液系電池隔片。特別適用於要求薄膜化之高容量非水電解液系電池隔片。又，藉由使用該微多孔膜作為隔片，可獲得高容量、長壽命且安全性優越之非水電解液系電池。

【圖式簡單說明】

第 1 圖示測定熔絲 (fuse) 溫度、短路溫度時所使用之附有鎳之載玻片之平面圖。

第 2 圖示熔絲溫度、短路溫度測定裝置之概略圖。

第 3 圖示實施例 1 及比較例 1 之阻抗 (impedance) 變遷曲線圖。

第 4 圖示實施例 1 之阻抗放大圖。

第 5 圖示比較例 1 之阻抗放大圖。

五、中文發明摘要

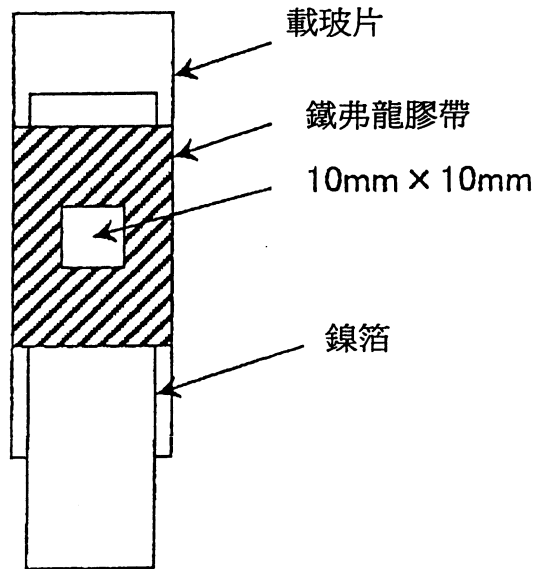
發明之名稱：聚烯烴系製微多孔膜

本發明係提供膜厚 1 至 30 μm 、氣孔率 30 至 60%、透氣度 50 至 250sec/100cc、穿刺強度 3.5 至 20.0N/20 μm ，以泡點法 (bubble-point method) 求得之最大孔徑 0.08 至 0.20 μm ，最大孔徑與平均孔徑之比(最大孔徑/平均孔徑)為 1.00 至 1.40 之聚烯烴系製微多孔膜。本發明之聚烯烴系製微多孔膜由於具有高透過性能，且安全性高，因而特別適用於作為近年之小型高容量型之非水電解液系電池用隔片。

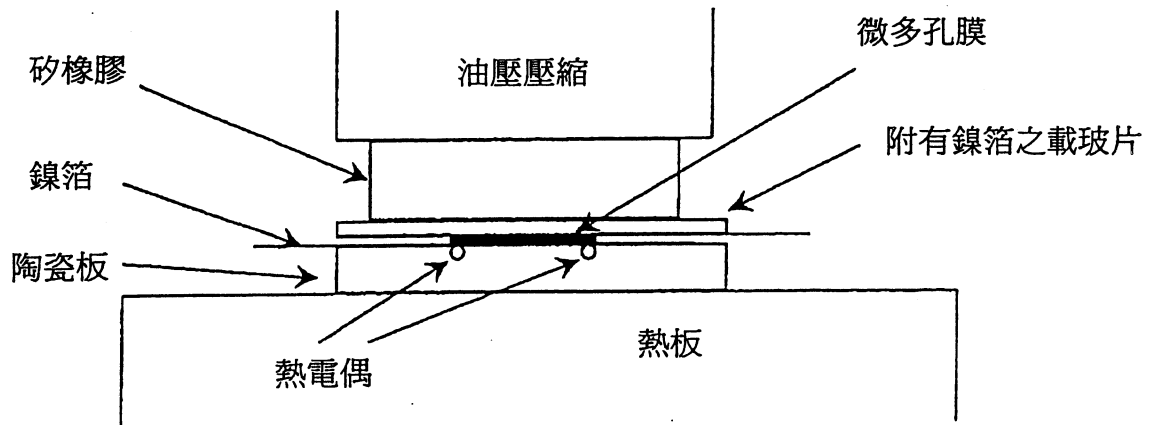
六、英文發明摘要

發明之名稱：

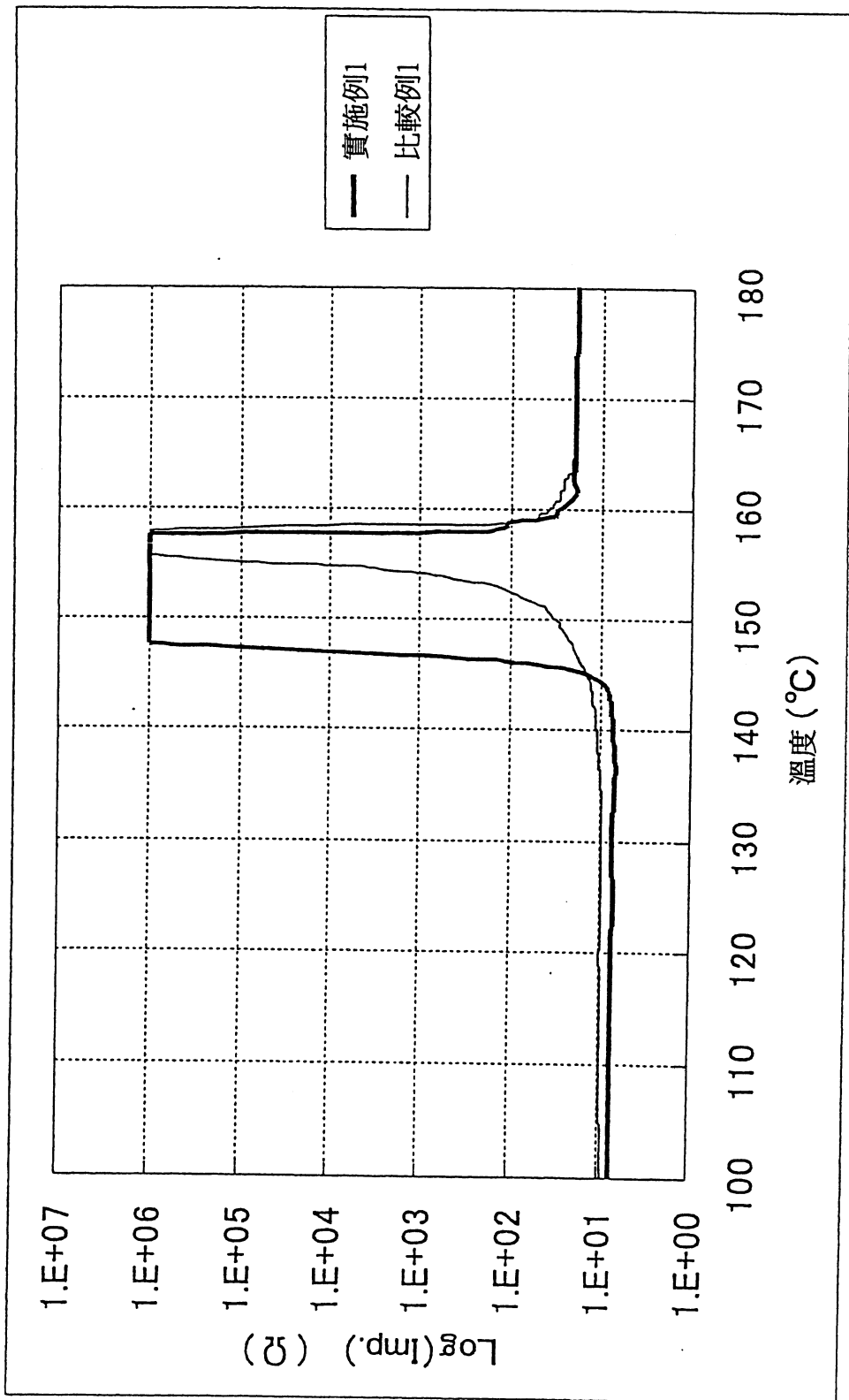
第1圖



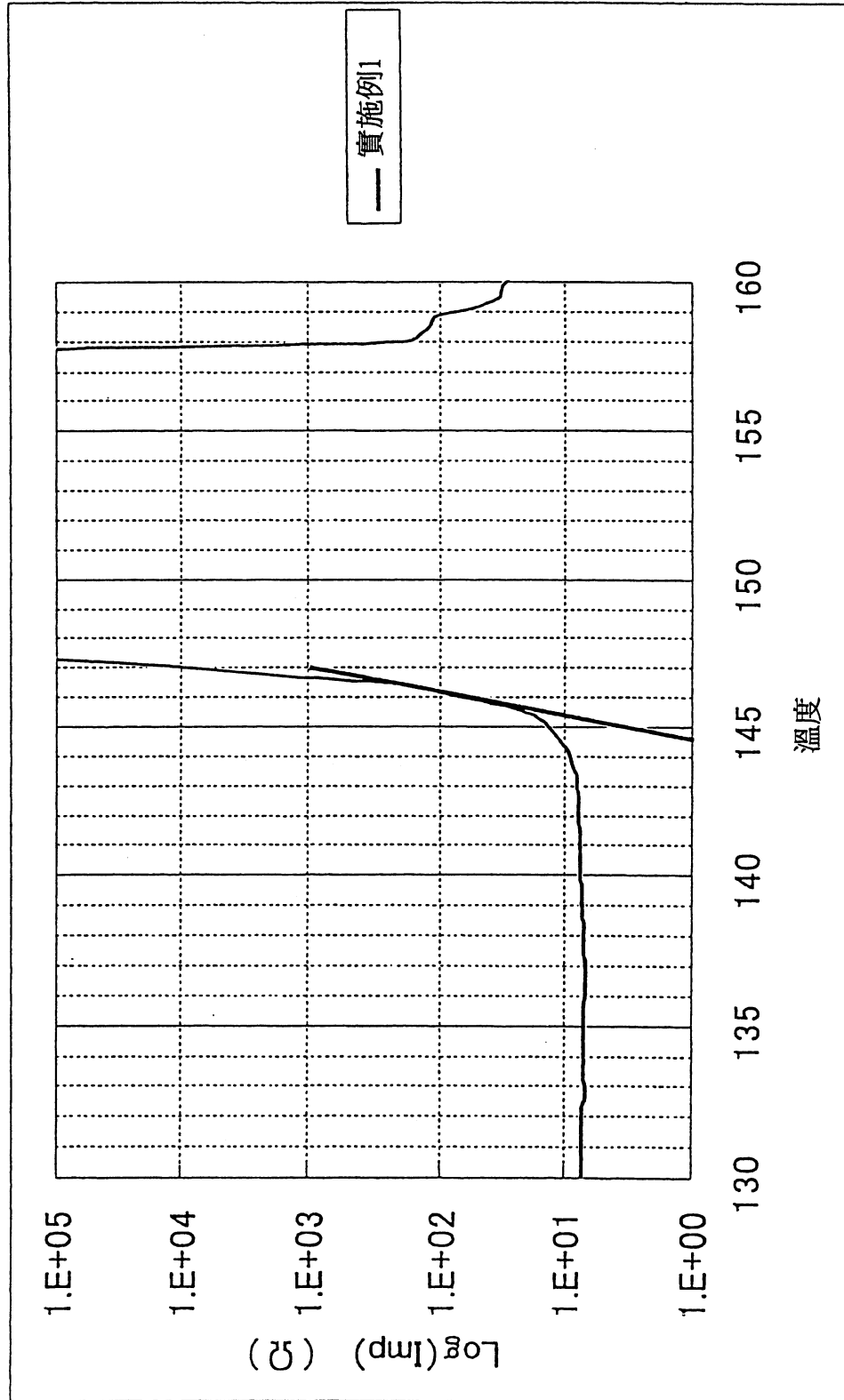
第2圖



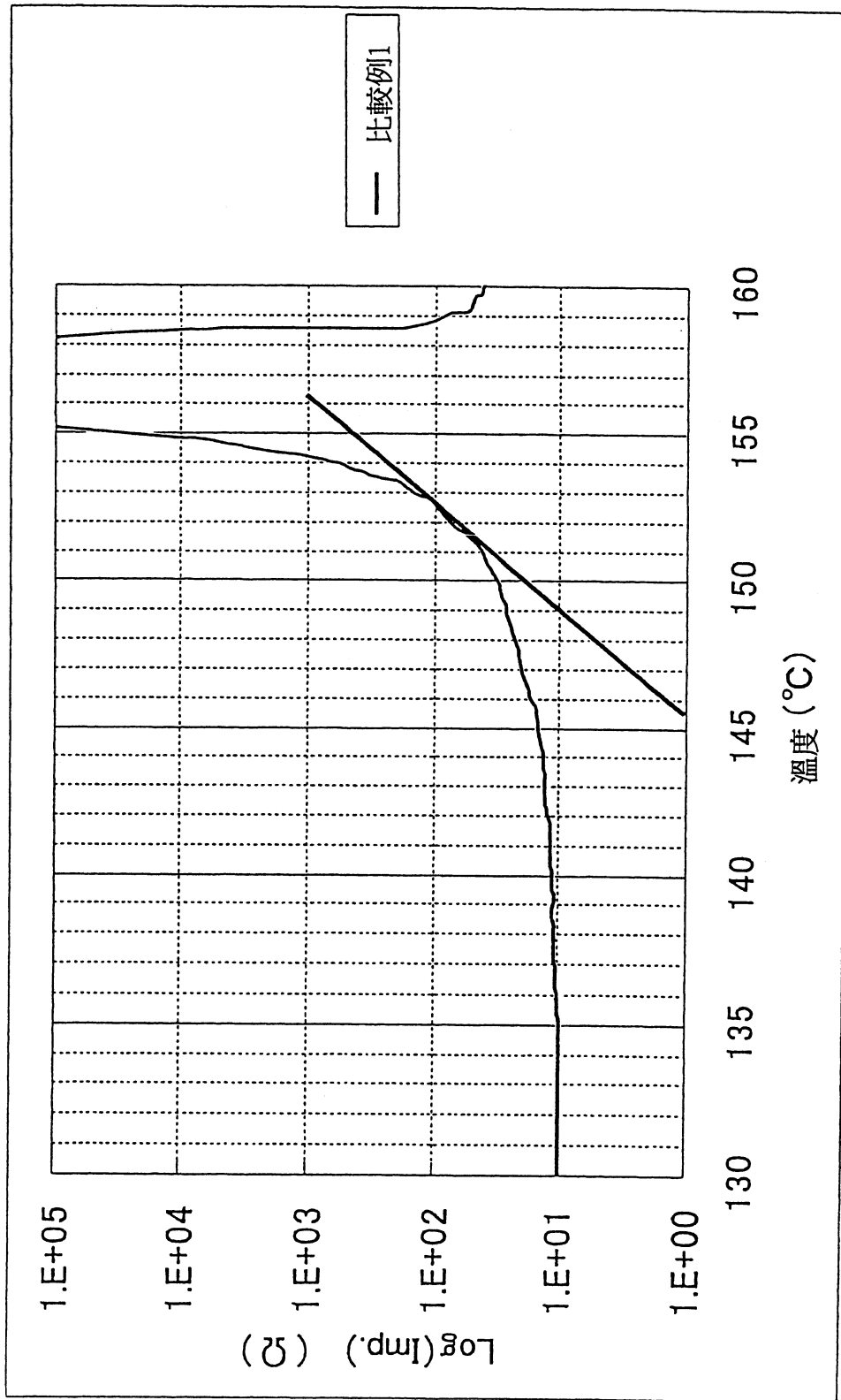
第3圖



第4圖



第5圖



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (3) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(29)

[表 1]

	氧化矽微粉體特性					
	分散平均粒徑 (μm)	95vol% 分散累積 粒徑 (μm)	5vol%分 散累積粒 徑 (μm)	分散累積粒 徑比 (-)	吸油量 (ml/100g)	1 次粒徑 (nm)
氧化矽 A	0.25	0.45	0.15	3.0	240	12
氧化矽 B	0.30	0.50	0.13	3.8	220	20
氧化矽 C	0.27	0.55	0.16	3.4	280	12
氧化矽 D	0.60	0.85	0.42	2.0	200	15
氧化矽 E	0.80	2.38	0.49	4.9	200	15
氧化矽 F	1.70	4.32	0.64	6.8	200	15
氧化矽 G	7.10	10.10	2.50	4.0	190	20
氧化矽 H	2.08	6.40	0.48	13.3	220	15
氧化矽 I	0.71	14.14	0.49	28.9	240	20
氧化矽 J	5.32	16.26	0.49	33.2	240	16

十、申請專利範圍

第 93140314 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 97 年 1 月 11 日修正

1. 一種聚烯烴系製微多孔膜，其係膜厚 1 至 30 μm 、氣孔率 30 至 60%、透氣度 50 至 250sec/100cc、穿刺強度 3.5 至 20.0N/20 μm ，以泡點法 (bubble-point method) 求得之最大孔徑為 0.08 至 0.20 μm ，最大孔徑與平均孔徑之比 (最大孔徑 / 平均孔徑) 為 1.00 至 1.40 者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚烯烴系製微多孔膜，其中氣孔率為 35~55% 者。
3. 如申請專利範圍第 1 項之聚烯烴系製微多孔膜，其中透氣度為 50 至 150sec/100cc 者。
4. 如申請專利範圍第 1 項之聚烯烴系製微多孔膜，其中膜厚為 1~22 μm 者。
5. 如申請專利範圍第 1 項之聚烯烴系製微多孔膜，其係電子零件者。
6. 一種聚烯烴系製非水電解液系電池用隔片，其係包含申請專利範圍第 1 項之聚烯烴系製微多孔膜者。
7. 一種非水電解液系電池，其特徵為使用申請專利範圍第 6 項之聚烯烴系製微多孔膜作為隔片者。
8. 一種聚烯烴系製微多孔膜之製造方法，係將聚烯烴系樹脂、可塑劑及無機微粉體於混練・加熱熔融下同時成形為片狀後，分別萃取並去除可塑劑及無機微粉體，且至

(2)

少往一軸方向延伸者，該方法所使用之無機微粉體之分散平均粒徑為 0.01 至 5 μ m，95 vol% 分散累積粒徑與 5 vol% 分散累積粒徑之比為 1.0 至 10.0。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中無機微粉體為氧化矽微粉體者。

10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中無機微粉體係以乾式法作成之氧化矽微粉體者。

11. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其係將聚烯烴系樹脂、可塑劑及無機微粉體於混練・加熱熔融下同時成形為片狀後，分別萃取並去除可塑劑及無機微粉體，並往二軸方向延伸者。

12. 一種非水電解液系電池用隔片之製造方法，係包含將聚烯烴系樹脂、可塑劑及無機微粉體於混練・加熱熔融下同時成形為片狀後，分別萃取並去除可塑劑及無機微粉體，且至少往一軸方向延伸而獲得聚烯烴系製微多孔膜的非水電解液系電池用隔片之製造方法，該方法中該非水電解液系電池用隔片，係包含所使用之無機微粉體之分散平均粒徑為 0.01 至 5 μ m，95 vol% 分散累積粒徑與 5 vol% 分散累積粒徑之比為 1.0 至 10.0 之聚烯烴系製微多孔膜者。