

發明專利說明書

(本說明書格式 順序及粗體字 請勿任意更動 ※記號部分請勿填寫)



※ 申請案號 90125183

※ 申請日期 民國 90 年 10 月 12 日 ※IPC 分類 B01D67/00

壹、發明名稱 (中文/英文)

多孔薄膜 用於電池的隔板和電池

POROUS FILM, SEPARATOR FOR CELL, AND CELL

貳、申請人 (共 1 人)

姓名或名稱 (中文/英文)

住友化學工業股份有限公司

Sumitomo Chemical Company, Limited

代表人 (中文/英文) 米倉 弘昌 Hiromasa YONEKURA

住居所或營業所地址 (中文/英文)

日本大阪府中央區北濱四丁目 5 番 33 號

5-33 KITAHAMA 4-CHOME, CHUO-KU, OSAKA, JAPAN

國 籍 (中文/英文) 日本 JP

參、發明人 (共 3 人)

姓 名 (中文/英文)

1 高田 敦弘 Atsuhiko TAKATA

2 山田 武 Takeshi YAMADA

3 黑田 龍磨 Ryuma KURODA

住居所地址 (中文/英文)

日本大阪府豐中市曾根東町 2 10-3-342

日本大阪府高槻市土室町 3 番 5 號 306

日本大阪府茨木市桑田町 2 1 242

國 籍 (中文/英文)

1 ~ 3 日本 Japan

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎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；2000 年 10 月 30 日；2000-330204

2. 日本；2001 年 4 月 9 日；2001-109657

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

技術領域

本發明涉及適合用作電池隔板的多孔熱塑性樹脂薄膜，更特別涉及適合用作電解質電容器、鋰電池、燃料電池、電池等的隔膜的多孔熱塑性樹脂薄膜。

背景技術

迄今，對於具有空氣可滲透性的多孔熱塑性樹脂薄膜，已知例如通過拉伸含填料的熱塑性樹脂薄膜獲得的多孔薄膜。這種具有空氣可滲透性的多孔薄膜具有良好的透濕性或透氣性，因此廣泛用作衛生材料如一次性尿布。

例如日本未審專利公開 No. 09-176352 披露了由一種聚丙烯組合物獲得的多孔薄膜，該聚丙烯組合物由 100 重量份聚丙烯、10 至 120 重量份具有平均顆粒直徑 0.01 至 10 微米的樹脂顆粒、和 0.01 至 3 重量份的 β -晶體型成核劑組成。如上公開的多孔薄膜具有 gurley 值（古爾勒值，顯示空氣可滲透性）10 至 30000 秒/100 毫升，孔隙率 10 至 70%，和最大孔直徑 0.1 至 9 微米。然而，根據本發明人進行的研究，上述多孔薄膜，當在電池中（特別是鋰電池中）用作隔板時，增加電池內阻並且不足以作為隔板。本發明的另一目的是提供適合用作電池隔板的多孔熱塑性樹脂薄膜。

發明概述

為了開發一種當該薄膜用作電池隔板時給出低內阻的多孔熱塑性樹脂薄膜，本發明人已進行了深入研究，並

且已發現該多孔薄膜包括熱塑性樹脂和填料，滿足其厚度、gurley 值和平均微孔直徑之間的特殊關係，當用作電池隔板時功能良好。由此，完成了本發明。

本發明提供一種多孔薄膜，包括熱塑性樹脂和填料，其中由如下公式定義的 X_R 小於 5：

$$X_R = 25 \times T_{GUR} \times d^2 / Y$$

其中 Y （微米）、 T_{GUR} （秒/100 毫升）和 d （微米）分別表示薄膜的厚度、gurley 值和平均微孔直徑。

此外，本發明提供一種用於電池的隔板，該隔板由所述多孔薄膜製成，本發明還提供一種具有所述隔板的電池。

根據本發明人進行的研究，例如日本未審專利公開 No09-176352 中披露的多孔聚丙烯薄膜具有如上定義的參數 X_R 數值約 10 至 800；當用作電池隔板時，增加電池內阻。因此由上述多孔薄膜獲得的電池不能提供足夠的性能。相反，通過本發明獲得的多孔薄膜具有 X_R 數值低於 5，當將通過本發明提供的多孔薄膜用作電池隔板時，電池的內阻降低。因此，包含本發明多孔薄膜的電池顯示高電池性能。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖表，作詳細說明如下：

圖表之簡單說明：

表 1 顯示各實施例和比較例之 T_{GUR} （古爾勒值）、 d （平均微孔直徑）、 Y （薄膜厚度）及定義出的 X_R ；

表 2 顯示各實施例和比較例進行充電/放電所獲得之負載特性評估。

較佳實施例

在本發明的多孔薄膜中，由如下公式定義的 X_R 值小於 5，較佳的是不大於 3，更佳的是不大於 2：

$$X_R = 25 \times T_{GUR} \times d^2 / Y$$

其中 Y （微米）、 T_{GUR} （秒/100 毫升）和 d （微米）分別表示薄膜的厚度、gurley 值和平均微孔直徑。當用作隔板時，具有 X_R 值 5 或大於 5 的多孔薄膜，當用作隔板時，增加電池內阻，並且不能提供良好的電池功能。

gurley 值由使預定量的空氣（通常為 100 毫升）經薄膜的預定區域（通常為 645.16 平方毫米）滲透所需的時間段表示，按照 JIS（日本工業標準）P8117（將在下面描述）測量。

平均微孔直徑 d 通常通過始沸點泡點法測定。始沸點泡點法為包括如下步驟的一種方法：用液體填充微孔，用力（主要為液體填充微孔的表面張力）將液體從微孔中擠壓出來。平均微孔直徑 d 可按照將在下面描述的 ASTM F316-86 獲得。

這裏，對本發明微孔薄膜的 gurley T_{GUR} 值和平均微孔直徑無特殊限制，只要它們相接合給出參數 X_R 小於 5 即可；然而，gurley T_{GUR} 值較佳的是為 40 至 3000 秒/毫升，更佳的是 60 至 1000 秒/毫升，平均微孔直徑較佳的是為 0.04 至 0.4 微米，更佳的是 0.04 至 0.2 微米。

本發明的多孔薄膜的薄膜厚度 Y 通常為 1 至 200 微米，較佳的是 5 至 50 微米。

給出 X_R 值低於 5 的一種組合可根據如下方式獲得。通常，首先設定預定的薄膜厚度 Y 微米，然後根據 Y 值確定 $T_{GUR} \times d^2$ 值，這樣使 X_R 值低於 5。由於 T_{GUR} 通常與微孔直徑 d 和微孔數相關，因此足以在實驗上確定 d 與 T_{GUR} 之間的關係。由於微孔直徑和微孔數分別與平均顆粒尺寸和填料的填充量（將在下面描述）相關，因此足以確定顆粒尺寸和填料的填充量，這樣 X_R 值將低於 5。

用本發明的多孔薄膜的熱塑性樹脂，可為例如聚烯烴樹脂，如烯烴例如乙烯、丙烯、丁烯或己烯的均聚物，或這些烯烴的一種或多種和可與烯烴聚合的一種或多種單體的共聚物；丙烯酸樹脂如聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯，或乙烯-丙烯酸乙酯共聚物；苯乙烯樹脂如丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯共聚物、或苯乙烯-丙烯酸共聚物；氯乙烯樹脂；氟乙烯樹脂如聚氟乙烯或聚偏二氟乙烯；酰胺樹脂如 6-尼龍、6,6-尼龍或 12-尼龍；飽和酯樹脂如聚對苯二甲酸乙二醇酯或聚對苯二甲酸丁二醇酯；聚碳酸酯；聚苯醚；聚縮醛；聚苯硫；矽氧烷樹脂；熱塑性聚氨酯樹脂；聚醚醚酮；聚醚酰胺；各種熱塑性彈性體；它們的交聯產品等。

本發明的多孔飽滿可含有一種或多種熱塑性樹脂。

在上述熱塑性樹脂中，由聚烯烴樹脂製備的多孔薄膜耐溶劑性優良，並由此在足以保持電池異常反應的溫

度下熔化使微孔封閉。因此，由烯烴樹脂制得的多孔薄膜可較佳的是用作鋰電池的隔板。

用於本發明的烯烴可為例如乙烯、丙烯、丁烯、己烯等。聚烯烴的具體例子包括聚乙烯樹脂如低密度聚乙烯、線性聚乙烯(乙烯- α -烯烴共聚物)和高密度聚乙烯，丙烯樹脂如聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物，聚(4-甲基戊烯-1)，聚(丁烯-1)和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

特別是，由包含分子鏈長度 2850 納米或更長的聚烯烴的聚烯烴樹脂製備的多孔薄膜具有優良的強度，並且當用作隔板時可得到具有較低內阻的電池。該聚烯烴樹脂較佳的是含至少 10%(重量)，更佳的是至少 20%(重量)，進一步更佳的是至少 30%(重量)的具有分子鏈長度 2850 納米或更長的聚烯烴。

用於本發明多孔樹脂薄膜的填料可為無機填料或有機填料。無機填料的例子包括碳酸鈣、碳酸鎂、碳酸鋇、滑石、粘土、雲母、高嶺土、二氧化矽、水滑石、矽藻土、硫酸鈣、硫酸鎂、硫酸鋇、氫氧化鋁、氫氧化鎂、氧化鈣、氧化鎂、二氧化鈦、氧化鋁、氧化鋅、沸石和玻璃粉。碳酸鈣、水滑石、硫酸鋇、氫氧化鎂和氧化鋁是特別較佳的。

用於本發明的有機填料可從各種樹脂顆粒中選取。在這些有機填料中，可提及苯乙烯、乙烯酮、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸縮水甘油酯或丙烯酸甲酯的均聚物，兩種

或多種選自如上單體組的單體的共聚物，和縮聚物如三聚氰胺和脲樹脂。

包含于本發明多孔薄膜中的上述填料的平均顆粒尺寸較佳的是不超過約 1 微米，更佳的是為約 0.05 至約 1 微米，進一步更佳的是約 0.1 至約 0.6 微米。通常，包含於該多孔薄膜中的填料的平均顆粒尺寸約等於共混前的填料的平均顆粒尺寸。

此外，正如將在下面描述的，將由填充填料的熱塑性樹脂獲得的未拉伸薄膜拉伸，由此在填料與樹脂之間的介面處生成空隙，然後形成通孔。通常，形成的微孔的平均微孔的直徑約等於填充熱塑性樹脂的填料的平均顆粒尺寸。

此外，含具有平均顆粒尺寸不超過約 1 微米的填料的多孔薄膜具有很小的微孔直徑 d 和很小 X_R 值，

結果，本發明的多孔薄膜當用作電池隔板時可給出相當低的內阻。在本發明多孔薄膜中的填料的平均顆粒尺寸為當將該多孔薄膜表面通過掃描電子顯微鏡（SEM）觀察時，對在具有尺寸 10 微米 $\times$ 10 微米的視野區域發現的所有顆粒測量的平均直徑。

考慮到可拉伸性，本發明中填料的含量較佳的是為至多 85 份（體積），更佳的是至多 70 份（體積），按 100 體積份熱塑性樹脂計。通常，由於多孔薄膜中的微孔數量與填料的填充量成比例，因此 gurley 值與微孔的數量相關，填充量較佳的是為至少 15（體積），更佳的是至少 25（體積），以將 X_R 值降至小於 5。

由於本發明的多孔薄膜包含填料，因此該多孔薄膜具有良好的滑爽性能，由此可平穩地進行組裝電池的一系列步驟。

本發明的多孔薄膜包含添加劑如由脂族酯、低分子量聚烯烴樹脂或其類似物、穩定劑、抗氧劑、紫外線吸收劑、阻燃劑和非離子表面活性劑製備的拉伸助劑。

本發明的多孔薄膜，例如，可按如下方式生產。首先，將熱塑性樹脂和填料以及非必要的合適添加劑如非離子表面活性劑用混合裝置如滾輾機、班伯里混煉機、單軸擠出機或雙軸擠出機混合，以製備樹脂組合物，由該樹脂組合物通過薄膜模塑方法如吹脹加工法、壓延加工法或 T-模頭擠出法生產薄膜。

例如，由熱塑性樹脂所製成的樹脂混合物，其包含至少重量百分比為 10% 的聚烯烴及一填料，此聚烯烴具有 2850 奈米或更長之分子鏈長度。上述的樹脂混合物可通過將具有重均分子鏈長度 2850 納米或更長的聚烯烴[A]和具有重均分子量 700 至 6000 的聚烯烴蠟[B]按重量比 $[A]/[B] = 90/10$ 至 $50/50$ 混合，然後加入預定量的填料，以一搓揉裝置(kneading apparatus)搓揉此混合物。此搓揉裝置在料筒(barrel)內具有一螺桿，其至少由兩部份所構成（即螺桿螺紋和搓揉塊）螺桿。特別較佳的是使用具有 L/D 比例至少 30、 L_f/D 比例至少 3，和 L_n/D 比例至少 5 的搓揉裝置，其中 L （毫米）、 D （毫米）、 L_f （毫米）和 L_n （毫米）分別表示螺桿的總長度、料筒內徑、螺桿螺紋的合併長度和捏合塊的合併長度。

此外，較佳的是使用具有 α 值 35 至 60、比例 M/D 0.15 至 0.25 的裝置，其中 $\alpha(^{\circ})$ 和 M（毫米）分別表示螺桿螺紋的螺紋角和螺桿螺紋的螺紋凹槽深度。

這裏，在本發明中，聚烯烴的分子鏈長度、重均分子鏈長度、分子量和重均分子量通過 GPC（凝膠滲透色譜）測定，在特定分子鏈長度範圍內的或在特定分子量範圍內的混合比（%）可通過對由 GPC 測量法獲得的分子量分佈曲線積分測定。

聚烯烴的分子鏈長度為通過 GPC（凝膠滲透色譜）測量的按聚苯乙烯轉化的分子鏈長度，更具體地，是按照如下程式測定的參數。

這就是，作為在 GPC 測量中的移動相，使用可同時溶解要測量其分子量的樣品和具有已知分子量的標準聚苯乙烯的溶劑。首先對多種具有不同分子量的標準聚苯乙烯進行 GPC 測量，以測定多種標準聚苯乙烯的各停留時間。通過使用聚苯乙烯的 Q 因數，測定標準聚苯乙烯的各分子鏈長度，並由此測得標準聚苯乙烯的分子鏈長度和其對應的停留時間。這裏，標準聚苯乙烯的分子量、分子鏈長度和 Q 因數具有如下關係：

$$\text{分子量} = \text{分子鏈長度} \times Q \text{ 因數}$$

然後，對樣品進行 GPC 測量以獲得停留時間－洗脫組分量曲線。假定在標準聚苯乙烯的 GPC 測量中具有停留時間 T 的標準聚苯乙烯的分子鏈長度為 L，則將在樣品的 GPC 測量中具有停留時間 T 的“按聚苯乙烯轉化的分子鏈長度”定義為 L。通過使用此關係，樣品的按照聚苯乙烯

轉化的分子鏈長度分佈由如上所述的樣品的停留時間－洗脫組分量曲線測得。

接著，將該薄膜拉伸以在填料與樹脂之間的介面處形成微孔。拉伸通過使用滾輾拉伸機、拉幅拉伸機等在單軸方向或雙軸方向進行。

拉伸溫度較佳的是低於或等於熱塑性樹脂的熔點或軟化點。

例如，若熱塑性樹脂為聚烯烴樹脂，則拉伸溫度較佳的是低於或等於聚烯烴樹脂的熔點，特別較佳的是為 50 至 150 度 C。拉伸比較佳的是為約 2（2 倍）至約 10（10 倍），更佳的是約 3（3 倍）至約 8（8 倍）。若拉伸比低於約 2，則薄膜的微孔不能被合適地增大，並且如此獲得的多孔薄膜可具有參數 X_R 高於 5。另一方面，若拉伸比超過約 10，則如此獲得的薄膜厚度不均勻，因此在拉伸時容易斷裂。

構成本發明多孔薄膜的熱塑性樹脂可通過放射線照射交聯。由交聯熱塑性樹脂製備的多孔薄膜與由非交聯熱塑性樹脂製備的多孔薄膜相比，耐熱性和強度更好。

為在將多孔薄膜用作離子透過膜時獲得優良的離子電導性，本發明的多孔薄膜可較佳的是具有厚度約 3 至約 50 微米。在從情況下，構成多孔薄膜的熱塑性樹脂更佳的是通過放射性照射交聯。通常，當降低多孔薄膜的厚度時，存在薄膜強度降低的問題。相反，本發明具有厚度約 3 至 50 微米並由通過放射性照射交聯的熱塑性樹

脂製備的多孔薄膜，可為離子導電性優良並具有高強度的離子透過薄膜。

由交聯熱塑性樹脂製備的本發明多孔薄膜可通過對用未交聯的熱塑性樹脂生產的本發明多孔薄膜進行放射性照射獲得。

對本發明多孔薄膜進行照射交聯的放射性的類型無特別限制。然而，考慮到生產速度和安全性，較佳的是使用 γ 射線、 α 射線、電子束等，更佳的是使用電子束。

使用的放射源較佳的是為具有加速電壓 100 至 3000kV 的電子束加速器。若加速電壓低於 100kV，則電子束的透過深度會不足，若加速電壓高於 3000kV，則裝置太龐大，因此從成本上考慮並不佳。放射性照射裝置的例子包括電子束掃描型裝置如 Van de Graaff 型和電子束固定傳送帶運動型裝置如電子遮蔽型。

要吸收的放射性的量較佳的是為 0.1 至 100 Mrad，更佳的是 0.5 至 50 Mrad。若吸收的射線量低於 0.1 Mrad，則交聯樹脂的效率不足，若吸收射線的量大於 100 Mrad，則顯著降低強度，因此是不佳的。

對本發明的多孔薄膜照射放射性可在空氣或惰性氣體氣氛如氮氣下，較佳的是在惰性氣體下進行。

此外，在照射放射性下中，本發明的多孔薄膜可用另一單體組分或聚合物浸漬，並且可照射放射性以進行交聯或接枝聚合。與本發明的多孔薄膜混合或用於浸漬本發明的多孔薄膜的化合物的例子包括苯乙烯、二乙烯基苯、丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、

氟化合物、這些單體的均聚物和共聚物，以及上述單體或聚合物的磺酸衍生物和磷酸酯衍生物。

本發明的上述多孔薄膜可合適地用作電池中的隔板。因此，用於本發明電池的隔板的特徵在於由本發明的上述多孔薄膜製備，並且本發明電池的特徵在於具有由本發明上述多孔薄膜製備的隔板。用於本發明的電池的例子包括鋰一次電池、鋰二次電池、鎳-氫電池和鹼金屬-錳電池。

例如，若本發明的電池為鋰二次電池，則負極可由金屬鋰、鋰與鋁的合金或其類似物製備，或為形成的能夠吸附和解吸鋰離子的碳電極，正極可由已知的電極如二氧化錳製備。可按如下方式構成電池。例如，將本發明的多孔薄膜（即隔板）捲繞於正極與負極之間，或各電極可用本發明的多孔薄膜製備的袋子包裹。然後將所得產品與電解質溶液一起插入盒子中並密封，由此獲得電池。用於本發明的電解質溶液可為，例如通過將電解質如 LiPF_6 溶於非質子極性溶劑如碳酸乙二酯(EC)、碳酸甲基乙基酯或碳酸二甲酯(DMC)中獲得的非水溶液。

實施例

下面，本發明將參考其實施例更具體地描述；然而，本發明不只限於這些實施例。

這裏，實施例和比較例中的多孔薄膜的物理性能通過如下方法測量。

Gurley 值：多孔薄膜的 gurley 值 T_{GUR} （秒/100 毫升）借助 B-型 Densometer（由 Toyo Seiki Seisakusho Co., Ltd 製造）按照 JIS P8117 測定。

平均孔徑：多孔薄膜的平均孔徑 d （微米）借助 Perm-Poromete（由 PMI Co., Ltd.製造）按照始沸點泡點法（ASTM F316-86 測定）。

平均顆粒尺寸：多孔薄膜中的填料的平均顆粒尺寸 Y （微米）通過對當將該多孔薄膜表面用掃描電子顯微鏡（S2360N 型，Hitachi 掃描電子顯微鏡）觀察時，對在具有尺寸 10 微米 $\times$ 10 微米的視野區域發現的所有顆粒測量的直徑平均的方式獲得。

內阻評估（負載特性評估）：為評估內阻，通過如下方法製備用於測試充電/放電的電極和平板型測試電池。

將含聚偏二氟乙烯（相當於 5 %（重量））的 N-甲基吡咯烷酮溶液加入 89%（重量）含高鈷鋰鹽（Lithium Cobaltate）、1%（重量）乙炔黑和 5%（重量）類似鱗片的人造石墨的混合物中，並將所得混合物充分搓揉製備糊料。將該糊料塗於具有厚度 20 微米的鋁箔上作為集電極，接著乾燥並輥壓，由此製備正極片材。

將如此製備的正極片材和作為負極的金屬鋰借助由多孔薄膜製備的隔板一起層壓。向其中加入電解質溶液由此製備平板型測試電池，該電解質溶液通過將 LiPF_6 溶於含體積比 30:35:35 的碳酸乙二醇酯、碳酸甲基乙基酯

和碳酸二甲酯的混合溶劑中制得，這樣將含 1 莫耳/升的 LiPF_6 。

對如此獲得的平板型測試電池，在如下條件下進行通過在恒定電流和恒定電壓下充電的充/放電試驗以測量放電容量，並基於獲得的結果評估負載特性。

充/放電試驗 A 在如下條件下進行：最大充電電壓 4.3 伏特，充電時間 8 小時，充電電流 0.5 毫安培/平方釐米，最小放電電壓 3.0 伏特，放電電流 0.5 毫安培/平方釐米。

充/放電試驗 B 在如下條件下進行：最大充電電壓 4.3 伏特，充電時間 8 小時，充電電流 0.5 毫安培/平方釐米，最小放電電壓 3.0 伏特，放電電流 6.7 毫安培/平方釐米。

充/放電試驗 C 在如下條件下進行：最大充電電壓 4.3 伏特，充電時間 8 小時，充電電流 0.5 毫安培/平方釐米，最小放電電壓 3.0 伏特，放電電流 10 毫安培/平方釐米。

充/放電試驗 D 在如下條件下進行：最大充電電壓 4.3 伏特，充電時間 8 小時，充電電流 0.5 毫安培/平方釐米，最小放電電壓 3.0 伏特，放電電流 16.7 毫安培/平方釐米。

負載特性 I 定義為（充電的放電容量/放電 B）/（充電的放電容量/放電 A）。

負載特性 II 定義為（充電的放電容量/放電 C）/（充電的放電容量/放電 A）。

負載特性 III 定義為（充電的放電容量/放電 D）/（充電的放電容量/放電 A）。

這裏，負載特性是通過大電流（相當於上述充電/放電 B 至 D）時得出的電容量與通過小電流（相當於上述充電/放電 A）時得出的電容量的比例。隨著電池內阻降低，負載特性顯示較大值。當內阻為零時，負載特性為 100%。該負載特性對於二次電池如鋰離子電池是一個重要的性能。

實施例 1

將 35 體積份水滑石(DHT.4A, 由 Kyowa Chemical Co., Ltd 製造)和 65 體積份聚丙烯樹脂(FS2011D, 由 Sumitomo Chemical Industry Co., Ltd. 製造)借助雙軸搓揉機(由 Plastic Engineering Institute 製造)($L/D = 60$)搓揉後，將所得搓揉產品由 T-模頭擠出，由此製備具有厚度約 60 微米的未拉伸薄膜。

將如此獲得的未拉伸薄膜在拉伸溫度 130 度 C 下借助拉幅拉伸機拉伸至約 4 倍，由此獲得具有厚度約 34 微米的多孔薄膜。在所得多孔薄膜中的水滑石具有平均顆粒尺寸 0.5 微米。測量該多孔薄膜的空氣滲透性和平均微孔直徑。此外，加工具有由該多孔薄膜製備的隔板的電池，以進行內阻評估（負載特性評估）。結果如表 1 和表 2 所示。

實施例 2

製備與實施例 1 相同的未拉伸薄膜，並將如此獲得的未拉伸薄膜在拉伸溫度 100 度 C 下借助拉幅拉伸機拉伸至約 5 倍，由此獲得具有厚度約 30 微米的多孔薄膜。在所得多孔薄膜中的水滑石具有平均顆粒尺寸 0.5 微米。

測量該多孔薄膜的空氣滲透性和平均微孔直徑。此外，加工具有由該多孔薄膜製備的隔板的電池，以進行內阻評估（負載特性評估）。結果如表 1 和表 2 所示。

實施例 3

將 30 體積份水滑石(DHT.4A, 由 Kyowa Chemical Co., Ltd 製造)和 70 體積份含 70 % (重量) 超高分子量聚乙烯和 30% (重量) 的聚乙烯蠟的混合聚丙烯樹脂借助雙軸搓揉機(由 Plastic Engineering Institute 製造)(L/D = 60) 搓揉後，將所得搓揉產品借助臺式壓機模塑，由此製備具有厚度約 60 微米的未拉伸薄膜。

將如此獲得的未拉伸薄膜在拉伸溫度 100 度 C 下借助拉幅拉伸機拉伸至約 6 倍，由此獲得具有厚度約 25 微米的多孔薄膜。在所得多孔薄膜中的水滑石具有平均顆粒尺寸 0.5 微米。測量該多孔薄膜的空氣滲透性和平均微孔直徑。此外，加工具有由該多孔薄膜製備的隔板的電池，以進行內阻評估（負載特性評估）。結果如表 1 和表 2 所示。

比較例 1

將 30 體積份聚甲基丙烯酸甲酯珠粒 (Epostar MA1001, 由 Nippon Catalyst Co., Ltd.製造) 和 70 體積份聚丙烯樹脂(FS2011D, 由 Sumitomo Chemical Industry Co., Ltd.製造) 借助雙軸搓揉機(由 Plastic Engineering Institute 製造)(L/D = 60) 搓揉後，將所得搓揉產品由 T-模頭擠出，由此製備具有厚度約 100 微米的未拉伸薄膜。

將如此獲得的未拉伸薄膜在拉伸溫度 120 度 C 下借助滾輾拉伸機拉伸至約 6 倍，由此獲得具有厚度約 254 微米的多孔薄膜。在所得多孔薄膜中的聚甲基丙烯酸甲酯珠粒具有平均顆粒尺寸 1.5 微米。測量該多孔薄膜的空氣滲透性和平均微孔直徑。此外，加工具有由該多孔薄膜製備的隔板的電池，以進行內阻評估（負載特性評估）。結果如表 1 和表 2 所示。

表 1

	T_{GUR} (秒/100 毫升)	d (微米)	Y (微米)	X_R
實施例 1	260	0.08	34	1.2
實施例 2	320	0.07	30	1.3
實施例 3	90	0.1	25	0.9
比較例 1	100	0.5	25	25

表 2

	放電容量				負載特性 (%)		
	充電 / 放電 A	充電 / 放電 B	充電 / 放電 C	充電 / 放電 D	I	II	III
實施例 1	156	145	128	57	93	82	36
實施例 2	156	140	104	31	80	67	20
實施例 3	156	136	120	22	87	77	14
比較例 1	156	8	-	-	5	-	-

出現在充/放電容量和負載特性表中的符號“-”說明由於內阻太高，因此不能評估。

從上述實施例中顯而易見，本發明的多孔熱塑性樹脂薄膜當用作電池隔板時可降低電池內阻。

伍、中文發明摘要：

一種應用於電池隔板的多孔熱塑性樹脂薄膜。該多孔薄膜由熱塑性樹脂和填料構成，其中由如下公式定義的 X_R 小於 5：

$$X_R = 25 \times T_{GUR} \times d^2 / Y$$

其中 Y (微米)、 T_{GUR} (秒/100 毫升) 和 d (微米) 分別表示薄膜的厚度、古爾勒(gurley)值和平均微孔直徑。如上所述構造的多孔薄膜當用作電池隔板時可降低內阻。

陸、英文發明摘要：

A porous thermoplastic resin film capable of functioning well as a separator of a cell is provided. The porous film is constituted with a thermoplastic resin and a filler, wherein X_R defined by the following formula:

$$X_R = 25 \times T_{GUR} \times d^2 / Y$$

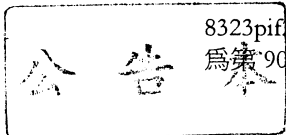
is smaller than 5, where Y (μm), T_{GUR} (sec/100cc), and d (μm) represent the thickness, the gurley value, and the average pore diameter of said film, respectively. The porous film constructed as shown above can reduce the internal resistance of a cell when used as a separator of the cell.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



8323pif2/013

為第 90125183 號說明書無劃線修正本

修正日期：92 年 8 月 1 日

拾、申請專利範圍：

1.一種多孔薄膜，其特徵在於：包括一熱塑性樹脂和一填料，其中該填料所具有之平均顆粒尺寸不超過 1 微米，其係由如下公式定義的 X_R 小於 5：

$$X_R = 25 \times T_{GUR} \times d^2 / Y,$$

其中 Y （微米）、 T_{GUR} （秒/100 毫升）和 d （微米）分別表示該薄膜的厚度、古爾勒(gurley)值和平均微孔直徑。

2.如申請專利範圍第 1 項所述的多孔薄膜，其特徵在於：其中該熱塑性樹脂為聚烯烴樹脂。

3.如申請專利範圍第 2 項所述的多孔薄膜，其特徵在於：其中該聚烯烴樹脂含至少 10% 重量百分比的聚烯烴，且該聚烯烴之分子鏈長度至少為 2850 納米。

4.如申請專利範圍第 1 項所述的多孔薄膜，其特徵在於：其中該 X_R 不大於 3。

5.如申請專利範圍第 1 項所述的多孔薄膜，其特徵在於：其中該 X_R 不大於 2。

6.一種電池隔板，其特徵在於：其中該隔板包括如申請專利範圍第 1 項所述的多孔薄膜。

7.一種電池，其特徵在於：其具有的隔板包括如申請專利範圍第 1 項所述的多孔薄膜。