



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101296795 B

(45) 授权公告日 2012.07.11

(21) 申请号 200680039461.3

*B32B 5/32* (2006.01)

(22) 申请日 2006.10.23

*H01M 2/16* (2006.01)

(30) 优先权数据

308744/2005 2005.10.24 JP

308743/2005 2005.10.24 JP

(56) 对比文件

JP 2001-162741 A, 2001.06.19, 第12-13

段, 权利要求1-3.

US 6180280 B1, 2001.01.30, 第2栏第35-67

行, 第3栏第9-55行, 第4栏第58行-第6栏第26行.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.04.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/321084 2006.10.23

审查员 穆江峰

(87) PCT申请的公布数据

W02007/049568 JA 2007.05.03

(73) 专利权人 东丽东燃机能膜合同会社

地址 日本栃木县

(72) 发明人 菊地慎太郎 泷田耕太郎

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int. Cl.

*B32B 27/32* (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

聚烯烃多层微孔膜及其制造方法以及电池用  
隔离件

(57) 摘要

本发明在(1)设置含有由聚乙烯系树脂构成的多孔层、含有聚丙烯和熔点或玻璃化转变温度为170°C以上耐热性树脂的多孔层,或者(2)设置含有由聚乙烯系树脂构成的多孔层、含有聚丙烯和长宽比为2以上的无机填充物的多孔层时,可以获得透过性、机械强度、耐热收缩性、断路特性和熔毁特性的平衡优异的聚烯烃多层微孔膜。

1. 一种聚烯烃三层微孔膜,其特征在于,

具有由聚乙烯系树脂构成的形成两表层的微孔层、以及含有聚丙烯和熔点或玻璃化转变温度为 180 ~ 260°C 的耐热性树脂的形成内层的微孔层,

所述聚乙烯系树脂是质均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯与质均分子量为  $1 \times 10^4$  以上且不到  $5 \times 10^5$  的高密度聚乙烯的混合物,

以所述聚丙烯和所述耐热性树脂的总量为 100 质量%,所述耐热性树脂的含量为 3 ~ 30 质量%,

所述聚烯烃三层微孔膜的熔毁温度为 174°C ~ 190°C,

加热压缩后的到达透气度为 700sec/100cm<sup>3</sup>/20 μ m 以下,

所述加热压缩后的到达透气度如下而得:将对被挟持在具有高平滑面的一对加压板之间并通过加压机以 5MPa 的压力、90°C 的条件对其加热压缩 5 分钟后的膜厚为  $T_1'$  的所述聚烯烃三层微孔膜,根据 JIS P8117 测定的透气度  $P_1'$  通过式:  $P_2' = (P_1' \times 20) / T_1'$  换算为膜厚为 20 μ m 时的透气度  $P_2'$ ,将该值作为加热压缩后的到达透气度。

2. 权利要求 1 所述的聚烯烃三层微孔膜的制造方法,其特征在于,

在熔融混炼由质均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯与质均分子量为  $1 \times 10^4$  以上且不到  $5 \times 10^5$  的高密度聚乙烯的混合物构成的聚乙烯系树脂和成膜用溶剂制备聚乙烯溶液的同时,将聚丙烯与熔点或玻璃化转变温度为 180 ~ 260°C 的耐热性树脂和成膜用溶剂熔融混炼制备聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液,相对于聚丙烯和耐热性树脂的合计 100 质量%,所述耐热性树脂的比例为 3 ~ 30 质量%, (1) 以将所述聚乙烯溶液形成两表层、将所述聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液形成内层的方式,将所述聚乙烯溶液和所述聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液从模同时挤出,将所得的挤出成形体冷却形成凝胶状的层叠片材,从所述凝胶状层叠片材除去所述成膜用溶剂;或者 (2) 将所述聚乙烯溶液和所述聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液分别从模挤出,将所得各挤出成形体冷却形成聚乙烯凝胶状片材和聚丙烯凝胶状片材,以将所述聚乙烯凝胶状片材形成两表层、将所述聚丙烯凝胶状片材形成内层的方式,将所述聚乙烯凝胶状片材和所述聚丙烯凝胶状片材层叠,再从所得凝胶状层叠片材除去所述成膜用溶剂;或者 (3) 将所述聚乙烯溶液和所述聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液分别从模挤出,将所得各挤出成形体冷却形成凝胶状片材,从所述凝胶状片材除去所述成膜用溶剂,形成聚乙烯微孔膜和聚丙烯微孔膜,再以将所述聚乙烯微孔膜形成两表层、将所述聚丙烯微孔膜形成内层的方式,将所述聚乙烯微孔膜和所述聚丙烯微孔膜层叠。

3. 根据权利要求 2 所述的聚烯烃三层微孔膜的制造方法,其特征在于,

如下进行所述工序 (1):将所述凝胶状层叠片材拉伸后,除去所述成膜用溶剂;或者,在除去所述成膜用溶剂后,将所得层叠微孔膜拉伸;或者,依次进行所述凝胶状层叠片材的拉伸和所述成膜用溶剂的除去后,再将所得层叠微孔膜进一步拉伸,

通过如下步骤来进行所述工序 (2):(2) (i) 将所述聚乙烯凝胶状片材和所述聚丙烯凝胶状片材拉伸后进行层叠;或者 (2) (ii) 将所述凝胶状层叠片材拉伸后,除去所述成膜用溶剂;或者 (2) (iii) 除去所述两种成膜用溶剂后,将所得层叠微孔膜拉伸;或者 (2) (iv) 选自所述步骤 (2) (i) ~ (2) (iii) 中的至少两个步骤,

通过如下步骤来进行所述工序 (3):(3) (i) 将所述各凝胶状片材拉伸后,除去所述成

膜用溶剂;或者(3)(ii)将所述聚乙烯微孔膜和所述聚丙烯微孔膜拉伸后进行层叠;或者(3)(iii)将所述聚乙烯微孔膜和所述聚丙烯微孔膜层叠后拉伸;或者(3)(iv)选自所述步骤(3)(i)~(3)(iii)中的至少两个步骤。

4. 一种电池用隔离件,其特征在于,由熔毁温度为 $174^{\circ}\text{C}\sim 190^{\circ}\text{C}$ 且加热压缩后的到达透气度为 $700\text{sec}/100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$ 以下的聚烯烃三层微孔膜形成,所述聚烯烃三层微孔膜具有由聚乙烯系树脂构成的形成两表层的微孔层以及含有聚丙烯和熔点或玻璃化转变温度为 $180\sim 260^{\circ}\text{C}$ 的耐热性树脂的形成内层的微孔层,

所述聚乙烯系树脂是质均分子量为 $5\times 10^5$ 以上的超高分子量聚乙烯与质均分子量为 $1\times 10^4$ 以上且不到 $5\times 10^5$ 的高密度聚乙烯的混合物,

以所述聚丙烯和所述耐热性树脂的总量为100质量%,所述耐热性树脂的含量为3~30质量%,

所述加热压缩后的到达透气度如下而得:将对被挟持在具有高平滑面的一对加压板之间并通过加压机以5MPa的压力、 $90^{\circ}\text{C}$ 的条件对其加热压缩5分钟后的膜厚为 $T_1'$ 的所述聚烯烃三层微孔膜,根据JIS P8117测定的透气度 $P_1'$ 通过式: $P_2' = (P_1' \times 20)/T_1'$ 换算为膜厚为 $20\mu\text{m}$ 时的透气度 $P_2'$ ,将该值作为加热压缩后的到达透气度。

## 聚烯烃多层微孔膜及其制造方法以及电池用隔离件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有聚乙烯系树脂层和含有聚丙烯的层、透过性、机械强度、耐热收缩性、断路特性和熔毁特性的平衡优异的聚烯烃多层微孔膜及其制造方法以及电池用隔离件。

### 背景技术

[0002] 聚烯烃微孔膜广泛用于以锂电池用为首的电池用隔离件、电解电容器用隔膜、各种滤器、透湿防水衣料等中。当使用聚烯烃微孔膜作为电池用隔离件时,其性能与电池的特性、生产性和安全性密切相关。因此,聚烯烃微孔膜要求优异的透过性、机械特性、耐热收缩性、断路特性、熔毁特性等。

[0003] 一般来说,仅由聚乙烯构成的微孔膜的熔毁温度低、仅由聚丙烯构成的微孔膜的断路温度高。因此,电池用隔离件优选以聚乙烯和聚丙烯为主成分的微孔膜。因此,提出了由聚乙烯和聚丙烯的混合树脂构成的微孔膜或由聚乙烯层和聚丙烯层构成的多层微孔膜。

[0004] 例如,日本特开平 05-251069 号公报和日本特开平 05-251070 号记载了以由微孔性多层片材所构成的隔离件作为防止发生热失控的隔离件的技术,其中所述微孔性多层片材具有由乙烯-丁烯共聚物或乙烯-己烯共聚物构成的在 80 ~ 150°C 下引起断路的第一层,以及由聚丙烯构成的在高于第一层 10°C 以上的温度下引起断路的第二层。

[0005] 日本特开平 05-251069 号中作为微孔性多层片材的制造方法记载了以下的方法:制造一种层叠片材,该层叠片材具有由上述共聚物和能够提取的溶剂构成的层以及由聚丙烯和能够提取的溶剂构成的层,从其中除去能够提取的溶剂从而获得微孔性片材,在 25 ~ 110°C 的温度下将该微孔性片材拉伸。日本特开平 05-251070 号中,作为微孔性多层片材的制造方法,记载了将上述共聚物的熔融物和聚丙烯熔融物同时挤出,进行冷却,从而获得层叠片材,在 -198°C ~ -70°C 的温度下拉伸所得层叠片材后,进行热处理的方法。

[0006] 但是,本发明人等进行调查的结果发现,使用上述各文献所记载的制造方法制得的具有聚丙烯层和聚乙烯层的多层微孔膜中,聚丙烯层的细孔径也小、透过性也不充分。

[0007] 日本特开昭 62-10857 号中,作为尺寸稳定性和断路特性优异的电池用隔离件,提出了具有以下两层的电池用隔离件,所述两层为:(a) 由聚乙烯或聚丙烯所形成的微细孔性片材构成的,在约 80°C ~ 150°C 的温度下实质上保持尺寸的状态下进行无孔化的第 1 层;(b) 由聚乙烯或聚丙烯和粒状填充材料所形成的微细孔性片材构成的,在常温 ~ 至少高于第 1 层无孔化温度约 10°C 的温度下保持微细孔结构和尺寸的第 2 层。但是日本特开昭 62-10857 号的电池用隔离件由于未将粒状填充材料的长宽比最佳化,因此机械强度不足。

[0008] 因而,需求具有含有聚乙烯的层和含有聚丙烯的层的,平衡性良好地具有透过性、机械强度、耐热收缩性、断路特性和熔毁特性的聚烯烃多层微孔膜。

### 发明内容

[0009] 因此,本发明的目的在于提供具有聚乙烯系树脂层和含有聚丙烯的层的,透过性、

机械强度、耐热收缩性、断路特性和熔毁特性的平衡性优异的聚烯烃多层微孔膜及其制造方法,以及电池用隔离件。

[0010] 鉴于上述课题研究的结果,本发明人等发现(1)当组合由聚乙烯系树脂构成的多孔层以及含有聚丙烯和熔点或玻璃化转变温度为 $170^{\circ}\text{C}$ 以上的耐热性树脂的多孔层时,或者(2)组合由聚乙烯系树脂构成的多孔层以及含有聚丙烯和长宽比为2以上的无机填充物的多孔层时,可以获得透过性、机械强度、耐热收缩性、断路特性和熔毁特性的平衡优异的聚烯烃多层微孔膜,进而完成了本发明。

[0011] 即,本发明的第一聚烯烃三层微孔膜的特征在于,具有由聚乙烯系树脂构成的形成两表层的微孔层、以及含有聚丙烯和熔点或玻璃化转变温度为 $180\sim 260^{\circ}\text{C}$ 的耐热性树脂的形成内层的微孔层,所述聚乙烯系树脂是质均分子量 $5\times 10^5$ 以上的超高分子量聚乙烯与质均分子量为 $1\times 10^4$ 以上且不到 $5\times 10^5$ 的高密度聚乙烯的混合物,以所述聚丙烯和所述耐热性树脂的总量为100质量%,所述耐热性树脂的含量为 $3\sim 30$ 质量%,所述聚烯烃三层微孔膜的熔毁温度为 $174^{\circ}\text{C}\sim 190^{\circ}\text{C}$ ,加热压缩后的到达透气度为 $700\text{sec}/100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$ 以下,所述加热压缩后的到达透气度如下而得:将对被挟持在具有高平滑面的一对加压板之间并通过压机以 $5\text{MPa}$ 的压力、 $90^{\circ}\text{C}$ 的条件对其加热压缩5分钟后的膜厚为 $T_1'$ 的所述聚烯烃三层微孔膜,根据JIS P8117测定的透气度 $P_1'$ 通过式: $P_2' = (P_1' \times 20)/T_1'$ 换算为膜厚为 $20\mu\text{m}$ 时的透气度 $P_2'$ ,将该值作为加热压缩后的到达透气度。

[0012] 本发明的第一聚烯烃多层微孔膜的制造方法的特征在于,在熔融混炼由质均分子量为 $5\times 10^5$ 以上的超高分子量聚乙烯与质均分子量为 $1\times 10^4$ 以上且不到 $5\times 10^5$ 的高密度聚乙烯的混合物构成的聚乙烯系树脂和成膜用溶剂制备聚乙烯溶液的同时,将聚丙烯与熔点或玻璃化转变温度为 $180\sim 260^{\circ}\text{C}$ 的耐热性树脂和成膜用溶剂熔融混炼制备聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液,相对于聚丙烯和耐热性树脂的合计100质量%,所述耐热性树脂的比例为 $3\sim 30$ 质量%,(1)以将所述聚乙烯溶液形成两表层、将所述聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液形成内层的方式,将所述聚乙烯溶液和所述聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液从模同时挤出,将所得的挤出成形体冷却形成凝胶状的层叠片材,从所述凝胶状层叠片材除去所述成膜用溶剂;或者(2)将所述聚乙烯溶液和所述聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液分别从模挤出,将所得各挤出成形体冷却形成聚乙烯凝胶状片材和聚丙烯凝胶状片材,以将所述聚乙烯凝胶状片材形成两表层、将所述聚丙烯凝胶状片材形成内层的方式,将所述聚乙烯凝胶状片材和所述聚丙烯凝胶状片材层叠,再从所得凝胶状层叠片材除去所述成膜用溶剂;或者(3)将所述聚乙烯溶液和所述聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液分别从模挤出,将所得各挤出成形体冷却形成凝胶状片材,从所述凝胶状片材除去所述成膜用溶剂,形成聚乙烯微孔膜和聚丙烯微孔膜,再以将所述聚乙烯微孔膜形成两表层、将所述聚丙烯微孔膜形成内层的方式,将所述聚乙烯微孔膜和所述聚丙烯微孔膜层叠。

[0013] 在上述第一方法中,优选如下进行所述工序(1):将所述凝胶状层叠片材拉伸后,除去所述成膜用溶剂;或者,在除去所述成膜用溶剂后,将所得层叠微孔膜拉伸;或者,依次进行所述凝胶状层叠片材的拉伸和所述成膜用溶剂的除去后,再将所得层叠微孔膜进一步拉伸。优选通过如下步骤来进行所述工序(2):(2)(i)将所述聚乙烯凝胶状片材和所述聚丙烯凝胶状片材拉伸后进行层叠;或者(2)(ii)将所述凝胶状层叠片材拉伸后,除去所述成膜用溶剂;或者(2)(iii)除去所述两种成膜用溶剂后,将所得层叠微孔膜拉伸;或者

(2) (iv) 选自所述步骤 (2) (i) ~ (2) (iii) 中的至少两个步骤。优选通过如下步骤来进行所述工序 (3) : (3) (i) 将所述各凝胶状片材拉伸后, 除去所述成膜用溶剂; 或者 (3) (ii) 将所述聚乙烯微孔膜和所述聚丙烯微孔膜拉伸后进行层叠; 或者 (3) (iii) 将所述聚乙烯微孔膜和所述聚丙烯微孔膜层叠后拉伸; 或者 (3) (iv) 选自所述步骤 (3) (i) ~ (3) (iii) 中的至少两个步骤。

[0014] 本发明的电池用隔离件由上述第一聚烯烃多层微孔膜形成。

[0015] 通过本发明, 可以获得具有聚乙烯系树脂层和含有聚丙烯的层的, 透过性、机械强度、耐热收缩性、断路特性和熔毁特性的平衡优异的聚烯烃多层微孔膜。该多层微孔膜由于含有聚丙烯的多孔层的细孔径足够大, 因此电解液的透过性优异。当使用本发明的聚烯烃多层微孔膜作为电池用隔离件时, 可以获得容量特性、循环特性、放电特性、耐热性、保存特性和生产性优异的电池。

## 具体实施方式

[0016] [1] 第一聚烯烃多层微孔膜

[0017] 第一聚烯烃多层微孔膜具有由聚乙烯系树脂构成的多孔层 (以下只要没有特别说明, 则称作“聚乙烯系树脂层”)、含有聚丙烯和熔点或玻璃化转变温度为 170°C 以上的耐热性树脂的多孔层 (以下只要没有特别说明, 则称作“聚丙烯·耐热性树脂混合层”)。

[0018] (A) 聚乙烯系树脂层

[0019] (1) 聚乙烯系树脂

[0020] 聚乙烯系树脂为 (a) 超高分子量聚乙烯、(b) 除超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯、(c) 超高分子量聚乙烯和其它聚乙烯的混合物 (聚乙烯混合物) 或 (d) 该 (a) ~ (c) 任一种与聚乙烯以外的聚烯烃的混合物 (聚烯烃组合物)。任何情况下, 对于聚乙烯系树脂的质均分子量 (Mw) 并无特别限定, 优选为  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ 、更优选为  $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ 、特别优选为  $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ 。

[0021] (a) 由超高分子量聚乙烯构成时

[0022] 超高分子量聚乙烯具有  $5 \times 10^5$  以上的 Mw。超高分子量聚乙烯不仅为乙烯的均聚物, 还可以是含有少量其它  $\alpha$ -烯烃的乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物。乙烯以外的  $\alpha$ -烯烃优选为丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯。超高分子量聚乙烯的 Mw 优选为  $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ 、更优选为  $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ 。超高分子量聚乙烯并非限定于纯净物, 还可以是两种以上超高分子量聚乙烯之间的混合物。混合物例如可以举出 Mw 不同的两种以上的超高分子量聚乙烯之间的混合物。

[0023] (b) 由超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯构成时

[0024] 超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯具有  $1 \times 10^4$  以上~不到  $5 \times 10^5$  的 Mw, 优选高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支链状低密度聚乙烯和链状低密度聚乙烯, 更优选为高密度聚乙烯。Mw 为  $1 \times 10^4$  以上~不到  $5 \times 10^5$  的聚乙烯不仅限于乙烯的均聚物, 还可以是少量含有丙烯、丁烯-1、己烯-1 等其它  $\alpha$ -烯烃的共聚物。作为这种共聚物优选为通过单活性中心催化剂制造的产物。超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯并非局限于纯净物, 还可以是两种以上的超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯的混合物。混合物例如可以举出 Mw 不同的两种以上的高密度聚乙烯之间的混合物、同样的中密度聚乙烯之间的混合物、同样的低密度聚乙烯

之间的混合物等。

[0025] (c) 由聚乙烯组合物构成时

[0026] 聚乙烯组合物是由  $M_w$  为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯与其它  $M_w$  为  $1 \times 10^4$  以上~不到  $5 \times 10^5$  的聚乙烯(选自高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支链状低密度聚乙烯、链状低密度聚乙烯中的至少一种)构成的混合物。超高分子量聚乙烯和其它聚乙烯可以与上述相同。该聚乙烯组合物可以根据用途容易地控制分子量分布[质均分子量/数均分子量( $M_w/M_n$ )]。聚乙烯组合物优选为上述超高分子量聚乙烯和高密度聚乙烯的组合物。以聚乙烯组合物整体为 100 质量%时,聚乙烯组合物中的超高分子量聚乙烯的含量优选为 1 质量%以上、更优选为 10 ~ 80 质量%。

[0027] (d) 由聚烯烃组合物构成时

[0028] 聚烯烃组合物为超高分子量聚乙烯、其它聚乙烯或聚乙烯组合物以及聚乙烯以外的聚烯烃的混合物。超高分子量聚乙烯、其它聚乙烯和聚乙烯组合物可以与上述相同。

[0029] 作为聚乙烯以外的聚烯烃可以使用选自各  $M_w$  为  $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$  的聚丙烯、聚丁烯-1、聚戊烯-1、聚甲基戊烯、聚己烯-1、聚辛烯-1、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物以及  $M_w$  为  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$  的聚乙烯蜡中的至少一种。聚丙烯、聚丁烯-1、聚戊烯-1、聚甲基戊烯、聚己烯-1、聚辛烯-1、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯并非局限于均聚物,还可以是含有其它  $\alpha$ -烯烃的共聚物。在以聚乙烯组合物整体为 100 质量%时,聚乙烯以外的聚烯烃的比例优选为 20 质量%以下、更优选为 10 质量%以下。

[0030] (e) 分子量分布  $M_w/M_n$

[0031]  $M_w/M_n$  为分子量分布的尺度,该值越大则分子量分布的宽度越大。聚乙烯系树脂的  $M_w/M_n$  并无限定,在聚乙烯系树脂由超高分子量聚乙烯构成时、由其它聚乙烯构成时、或由聚乙烯组合物构成时,优选为 5 ~ 300、更优选为 10 ~ 100。 $M_w/M_n$  小于 5 时,高分子量成分过多,难以熔融挤出。另外, $M_w/M_n$  超过 300 时,低分子量成分过多,导致微孔膜的强度降低。聚乙烯(均聚物或乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物)的  $M_w/M_n$  可以通过多段聚合适当调整。作为多段聚合法优选在第一段产生高分子量聚合物成分、在第二段产生低分子量聚合物成分的两段聚合。为聚乙烯组合物时, $M_w/M_n$  越大,则超高分子量聚乙烯与其它聚乙烯的  $M_w$  之差越大,相反也成立。聚乙烯组合物的  $M_w/M_n$  可以通过各成分的分子量和混合比例适当调整。

[0032] (2) 聚乙烯系树脂层的作用

[0033] 聚乙烯系树脂层赋予聚烯烃多层微孔膜优异的断路特性(低断路温度和高断路速度)和优异的机械强度。

[0034] (B) 聚丙烯·耐热性树脂混合层

[0035] (1) 聚丙烯

[0036] 聚丙烯的种类并无特别限定,可以是丙烯的均聚物、丙烯与其它烯烃和/或二烯烃的共聚物、或者这些混合物的任一种,优选均聚物。共聚物可以使用无规共聚物或嵌段共聚物的任一种。丙烯以外的烯烃优选为乙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯。二烯烃的碳原子数优选为 4 ~ 14。碳原子数为 4 ~ 14 的二烯烃例如可以举出丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等。

[0037] 共聚物中的丙烯以外的烯烃和二烯烃的含量优选为不损害聚丙烯的耐热性、耐压缩性、耐热收缩性等物性的范围内。具体地说,以整个共聚物为 100 摩尔%时,其它烯烃和二烯烃的含量优选为不到 10 摩尔%。

[0038] 聚丙烯的质均分子量 (Mw) 优选为  $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ 、更优选为  $1 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5$ 。聚丙烯的分子量分布 (Mw/Mn) 优选为 1.01 ~ 100、更优选为 1.1 ~ 50。

[0039] (2) 耐热性树脂

[0040] 耐热性树脂的熔点或玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>) 为 170℃ 以上。耐热性树脂优选熔点为 170℃ 以上的结晶性树脂 (包括部分结晶性的树脂) 和 T<sub>g</sub> 为 170℃ 以上的非晶性树脂。这里, T<sub>g</sub> 可以通过 JIS K7121 测定 (以下相同)。

[0041] 当向聚丙烯添加耐热性树脂时,由多层微孔膜形成的隔离件的熔毁特性提高,因此电池的高温保存特性提高。另外,耐热性树脂通过熔融混炼而作为球状或旋转椭圆体状的微粒在聚丙烯中分散。而且,在拉伸时,以耐热性树脂构成的微粒作为核芯,由聚丙烯构成的原纤维开裂,在中心部形成保持有微粒的微裂状细孔。因此,使用由多层微孔膜形成的电池用隔离件的透过性和耐压缩性进一步提高。由耐热性树脂构成的微粒的粒径 (球状是为直径,椭圆体状时为长径) 优选为 0.1 ~ 15 μm、更优选为 0.5 ~ 10 μm、特别优选为 1 ~ 10 μm。

[0042] 当使用熔点不满 170℃ 的结晶性树脂或 T<sub>g</sub> 不满 170℃ 的非晶性树脂时,通过熔融混炼这些树脂在聚丙烯中高度分散,冷却时聚丙烯和耐热性树脂的凝固速度变得接近,无法形成适当直径的微粒。因此,以树脂微粒作为核芯开裂的空隙变小,无法获得透过性和耐压缩性的提高。对耐热性树脂的熔点或 T<sub>g</sub> 的上限并无特别限定,从与聚丙烯的混炼容易性的观点出发,优选为 350℃。耐热性树脂的熔点或 T<sub>g</sub> 更优选为 180 ~ 260℃。

[0043] 耐热性树脂的优选 Mw 随树脂的种类而不同,一般来说为  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ 、更优选为  $1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ 。使用 Mw 不满  $1 \times 10^3$  的耐热性树脂时,在聚丙烯中高度分散,无法形成微粒。相反,使用超过  $1 \times 10^6$  的耐热性树脂时,与聚丙烯的混炼变难。

[0044] 耐热性树脂的具体例子可以举出聚酯、聚酰胺 (熔点:215 ~ 265℃)、氟树脂、聚碳酸酯 (熔点:220 ~ 240℃)、聚芳硫、聚甲基戊烯、聚苯乙烯 (熔点:230℃)、聚乙烯醇 (熔点:220 ~ 240℃)、聚酰亚胺 (T<sub>g</sub>:280℃ 以上)、聚酰胺酰亚胺 (T<sub>g</sub>:280℃)、聚醚砜 (T<sub>g</sub>:223℃)、聚醚醚酮 (熔点:334℃)、醋酸纤维素 (熔点:220℃)、三醋酸纤维素 (熔点:300℃)、聚砜 (T<sub>g</sub>:190℃)、聚醚酰亚胺 (熔点:216℃) 等。其中,优选聚酯、聚酰胺、聚甲基戊烯、氟树脂、聚碳酸酯和聚芳硫。耐热性树脂并非局限于由单一树脂成分构成,还可以由多个树脂成分构成。

[0045] (a) 聚酯

[0046] 聚酯可以举出聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT、熔点:约 160 ~ 230℃)、聚对苯二甲酸乙二酯 (PET、熔点:约 230 ~ 270℃)、聚萘二甲酸乙二酯 (熔点:272℃)、聚萘二甲酸丁二醇酯 (熔点:245℃) 等,优选 PBT。

[0047] PBT 基本为由 1,4-丁二醇与对苯二甲酸构成的饱和聚酯。在不损害耐热性、耐压缩性、耐热收缩性等物性的范围内,还可以含有 1,4-丁二醇以外的二醇成分或对苯二甲酸以外的羧酸成分作为共聚成分。这种二醇成分例如可以举出乙二醇、二甘醇、新戊二醇、1,4-环己烷甲醇等。二羧酸成分例如可以举出间苯二酸、癸二酸、己二酸、壬二酸、琥珀酸等。



PBT 并不限于由单一组合物构成,还可以由多个 PBT 树脂成分构成。PBT 的  $M_w$  特别优选为  $2 \times 10^4$  以上  $\sim 3 \times 10^5$  以下。

[0048] (b) 聚酰胺

[0049] 聚酰胺优选聚酰胺 6(6-尼龙)、聚酰胺 66(6,6-尼龙)、聚酰胺 12(12-尼龙) 和非晶聚酰胺。

[0050] (c) 聚甲基戊烯

[0051] 聚甲基戊烯 (PMP) 基本为由 4-甲基-1-戊烯、2-甲基-1-戊烯、2-甲基-2-戊烯、3-甲基-1-戊烯和 3-甲基-2-戊烯的任一种所构成的聚烯烃,优选为 4-甲基-1-戊烯的均聚物。PMP 还可以是在不损害耐热性、耐压缩性、耐热收缩性等物性的范围内少量含有甲基戊烯以外的其它  $\alpha$ -烯烃的共聚物。甲基戊烯以外的其它  $\alpha$ -烯烃优选乙烯、丙烯、丁烯-1、己烯-1、戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等。PMP 的熔点通常为  $230 \sim 245^\circ\text{C}$ 。PMP 的  $M_w$  特别优选为  $3 \times 10^5$  以上  $\sim 7 \times 10^5$  以下。

[0052] (d) 氟树脂

[0053] 氟树脂可以举出聚偏氟乙烯 (PVDF:熔点  $171^\circ\text{C}$ )、聚四氟乙烯(熔点: $327^\circ\text{C}$ )、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(熔点: $310^\circ\text{C}$ )、四氟乙烯-六氟丙烯-全氟(丙基乙烯基醚)共聚物(熔点: $295^\circ\text{C}$ )、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(熔点: $275^\circ\text{C}$ )、乙烯-四氟乙烯共聚物(熔点: $270^\circ\text{C}$ )等。

[0054] 氟树脂优选为 PVDF。PVDF 也可以是与其它烯烃的共聚物(偏氟乙烯共聚物)。偏氟乙烯共聚物的偏氟乙烯单元含有率优选为 75 质量%以上、更优选为 90 质量%以上。作为与偏氟乙烯共聚的单体的例子有六氟丙烯、四氟乙烯、三氟丙烯、乙烯、丙烯、异丁烯、苯乙烯、氯乙烯、偏氯乙烯、二氟氯乙烯、甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、丙烯酸及其盐、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、N-丁氧基甲基丙烯酰胺、醋酸烯丙酯、醋酸异丙烯酯等。偏氟乙烯共聚物优选为聚(六氟丙烯-偏氟乙烯)共聚物。

[0055] (e) 聚碳酸酯

[0056] 聚碳酸酯 (PC) 优选为双酚 A 系 PC。双酚 A 系 PC 可通过以下任意方法制造:(i) 在无溶剂下使双酚 A 和碳酸二苯酯发生酯交换反应的方法(酯交换法);(ii) 在酸结合剂和溶剂的存在下使双酚 A 和光气发生脱氯缩聚反应的方法(光气法);或(iii) 在溶解有双酚 A 和碱的水溶液与有机溶剂的悬浮液中添加光气,在水相与有机溶剂相的界面处使其反应的方法(界面缩聚法)。PC 的  $M_w$  优选为  $2 \times 10^4$  以上  $\sim 4 \times 10^4$  以下。

[0057] (f) 聚芳硫

[0058] 聚芳硫优选使用聚苯硫 (PPS、熔点: $285^\circ\text{C}$ )。PPS 可以使用线状或支链状的任一种。

[0059] (3) 无机填充物

[0060] 聚丙烯·耐热性树脂混合层可以含有无机填充物。无机填充物可以举出二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、沸石、云母、粘土、高岭土、滑石、碳酸钙、氧化钙、硫酸钙、碳酸钡、硫酸钡、碳酸镁、硫酸镁、氧化镁、硅藻土、玻璃粉末、氢氧化铝、二氧化钛、氧化锌、缎光白、酸性白土等。无机填充物并非限于一种,可以并用多种。

[0061] 无机填充物的粒子形状没有特别限定。例如可以适当选择球状、粉碎状的无机填

充物。无机填充物还可以经过表面处理。无机填充物的表面处理剂例如可以举出各种硅烷偶联剂、脂肪酸（例如硬脂酸等）或其衍生物等。

[0062] 通过同时含有耐热性树脂和无机填充物，透过性进一步提高。推测其原因在于，当含有无机填充物时，即便由聚丙烯构成的原纤维以无机填充物粒子为中心开裂，也形成微裂状的空隙（细孔）、空隙（细孔）容积进一步增加。

[0063] (4) 配合比例

[0064] 耐热性树脂的比例以聚丙烯和耐热性树脂的总量为 100 质量%时，优选为 3 ~ 30 质量%、更优选为 5 ~ 25 质量%。当该比例不满 3 质量%时，空孔率和透气度的平衡变差。该比例超过 30 质量%时，膜的刺入强度、抗拉伸断裂强度和膜的平滑性降低。无机填充物的比例相对于聚丙烯和耐热性树脂的总量 100 质量%，优选为 0.1 ~ 15 质量%、更优选为 0.5 ~ 10 质量%。

[0065] (5) 聚丙烯·耐热性树脂混合层的作用

[0066] 聚丙烯·耐热性树脂混合层赋予聚烯烃多层微孔膜优异的透过性、机械强度、耐热收缩性、断路特性和耐压缩性。

[0067] (C) 层构成例

[0068] 第一聚烯烃多层微孔膜具有聚乙烯系树脂层 A 和聚丙烯·耐热性树脂混合层 B 各至少一层即可。当设置多个聚乙烯系树脂层 A 或聚丙烯·耐热性树脂混合层 B 时，同种层之间的组成可以相同，也可以不同。例如作为多孔层的组合可以举出层 A/层 B、层 A/层 B/层 A、层 B/层 A/层 B 等。作为电池用隔离件使用时，使两层为聚乙烯系树脂层 A、使内层为聚丙烯·耐热性树脂混合层 B 时（例如层 A/层 B/层 A 等），断路特性、透过性和机械强度的平衡尤其提高。

[0069] (D) 聚乙烯系树脂层与聚丙烯·耐热性树脂混合层的膜厚比

[0070] 聚乙烯系树脂层 A 与聚丙烯·耐热性树脂混合层 B 的膜厚比 (A/B) 并无特别限定，优选膜厚比（层 A/层 B）为 70/30 ~ 10/90、更优选为 60/40 ~ 20/80。

[0071] [2] 第二聚烯烃多层微孔膜

[0072] 第二聚烯烃多层微孔膜具有聚乙烯系树脂层、含有聚丙烯和长宽比为 2 以上的无机填充物的多孔层（以下只要没有特别限定，则称为“聚丙烯·无机填充物混合层”）。

[0073] (A) 聚乙烯系树脂层

[0074] 由于聚乙烯系树脂可以与第一聚烯烃多层微孔膜相同，因此省略说明。聚乙烯系树脂层的作用与第一聚烯烃多孔微膜相同。

[0075] (B) 聚丙烯·无机填充物混合层

[0076] (1) 聚丙烯

[0077] 聚丙烯由于可以与第一聚烯烃多层微孔膜相同，因此省略说明。

[0078] (2) 无机填充物

[0079] 第二聚烯烃多层微孔膜必需长宽比为 2 以上的无机填充物。通过在聚丙烯中添加长宽比为 2 以上的无机填充物，含有聚丙烯的多孔层的空孔率、透过性、机械强度和熔毁特性提高。无机填充物的长宽比优选为 4 以上、更优选为 8 以上。长宽比如下求得：测定将第二聚烯烃多层微孔膜烧成后残留的无机填充物的显微镜照片中 100 个以上无机填充物粒子的长径和短径，计算该比（长径 / 短径）的平均值，从而求得。

[0080] 作为长宽比为 2 以上的无机纤维可以举出玻璃纤维、碳纤维、片钠铝石、云母、滑石、氢氧化铝等。这些无机填充物并非限定于一种,还可以并用多种。这些无机填充物还可以经上述表面处理剂处理。长宽比为 2 以上的无机填充物的圆相当径(具有与利用显微镜法的粒子投影面积相同面积的圆的直径)为  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更优选为  $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 。

[0081] (3) 耐热性树脂

[0082] 聚丙烯·无机填充物混合物层可以含有上述耐热性树脂。

[0083] (4) 配合比例

[0084] 无机填充物的含量在以聚丙烯·无机填充物混合层的树脂成分(有仅由聚丙烯构成的情况,以及由聚丙烯和耐热性树脂的混合物构成的情况)为 100 质量%时,优选为  $0.1 \sim 15$  质量%、更优选为  $0.5 \sim 10$  质量%。当该比例不满 0.1 质量%时,机械强度变得不足。相反,超过 15 质量%时,不仅刺入强度降低,而且切开层叠微孔膜时的无机填充物的脱落会增加。当无机填充物的脱落所导致的微粉发生多时,有在多层微孔膜制品中产生针孔或黑点等缺陷的危险。

[0085] 当聚丙烯·无机填充物混合层含有耐热性树脂时,耐热性树脂的比例在以聚丙烯和耐热性树脂的总量为 100 质量%时,优选为  $3 \sim 30$  质量%、更优选为  $5 \sim 25$  质量%。

[0086] (5) 聚丙烯·无机填充物混合层的作用

[0087] 聚丙烯·无机填充物混合层赋予聚烯烃多层微孔膜优异的透过性、机械强度、耐热收缩性和断路特性。

[0088] (C) 层构成例

[0089] 第二聚烯烃多层微孔可以具有聚乙烯系树脂层 A' 和聚丙烯·无机填充物混合层 B' 各至少一层。当设置多个聚乙烯系树脂层 A' 或聚丙烯·无机填充物混合层 B' 时,同种层之间的组成可以相同,也可以不同。例如作为多孔层的组合可以举出层 A'/层 B'、层 A'/层 B'/层 A'、层 B'/层 A'/层 B' 等。作为电池用隔离件使用时,使两表层为聚乙烯系树脂层 A'、使内层为聚丙烯·无机填充物混合层 B' 时(例如层 A'/层 B'/层 A' 等),断路特性、透过性和机械强度的平衡尤其提高。

[0090] (D) 聚乙烯系树脂层与聚丙烯·无机填充物混合层的膜厚比

[0091] 聚乙烯系树脂层 A' 与聚丙烯·无机填充物混合层 B' 的膜厚比(A'/B')并无特别限定,优选膜厚比(层 A'/层 B')为  $70/30 \sim 10/90$ 、更优选为  $60/40 \sim 20/80$ 。

[0092] [3] 第一聚烯烃多层微孔膜的制造方法

[0093] (A) 第一制造方法

[0094] 制造第一聚烯烃多层微孔膜的第一方法包括以下工序:(1) (a) 将上述聚乙烯系树脂和成膜用溶剂熔融混炼,制备聚乙烯溶液的工序;(b) 将上述聚丙烯、耐热性树脂和成膜用溶剂溶液熔融混炼,制备聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液的工序;(2) 将聚乙烯溶液和聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液从模同时挤出的工序;(3) 将所得的挤出成形体冷却,形成凝胶状层叠片材的工序;(4) 成膜用溶剂除去工序;以及(5) 干燥工序。根据需要,还可以在工序(3)和(4)之间设置(6) 拉伸工序、(7) 热溶剂处理工序等。还可以在工序(5)之后设置(8) 将层叠微孔膜拉伸的工序、(9) 热处理工序、(10) 热溶剂处理工序、(11) 利用电离放射的交联处理工序、(12) 亲水化处理工序、(13) 表面覆盖处理工序等。

[0095] (1) 聚乙烯溶液和聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液的制备

**[0096] (a) 聚乙烯溶液的制备工序**

**[0097]** 在聚乙烯系树脂中熔融混炼适当的成膜用溶剂,制备聚乙烯溶液。根据需要可以在不损害本发明效果的范围内向聚乙烯溶液中添加抗氧化剂等各种添加剂。例如,可以添加微粉硅酸作为成孔剂。

**[0098]** 成膜用溶剂优选在室温下为液体。通过使用液体溶剂,可以进行较高倍率的拉伸。液体溶剂可以举出壬烷、癸烷、萘烷、对二甲苯、十一烷、十二烷、液体石蜡等链状或环状的脂肪烃,沸点与它们对应的矿物油馏分,以及苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二辛酯等室温下为液状的苯二甲酸酯。为了获得稳定的凝胶状片材,液体溶剂的含量优选使用液体石蜡之类非挥发性液体溶剂。另外,在熔融混炼状态下与聚乙烯混合,但也可以在室温下向液体溶剂中混合固体溶剂。这种固体溶剂可以举出硬脂醇、蜡醇、石蜡等。当仅使用固体溶剂时,有发生拉伸不均等的危险。

**[0099]** 液体溶剂的粘度在 25℃ 下优选为 30 ~ 500cSt、更优选为 30 ~ 200cSt。25℃ 下的粘度不满 30cSt 时,易于发泡、难以混炼。相反,超过 500cSt 时,难以除去液体溶剂。

**[0100]** 聚乙烯溶液的均匀熔融混炼并无特别限定,优选在双轴挤出机中进行。在双轴挤出机中的熔融混炼适于制备高浓度的聚乙烯溶液。熔融混炼温度无论在聚乙烯系树脂为上述任何情况时,均优选聚乙烯系树脂的熔点  $T_m+10^{\circ}\text{C} \sim T_m+100^{\circ}\text{C}$ 。聚乙烯系树脂的熔点  $T_m$  在聚乙烯系树脂为 (a) 超高分子量聚乙烯、(b) 超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯或 (c) 聚乙烯组合物时,为它们的熔点;在聚乙烯系树脂为 (d) 聚烯烃组合物时,为上述 (a) ~ (c) 中聚烯烃组合物含有者的熔点(以下相同)。上述超高分子量聚乙烯、超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯以及聚乙烯组合物具有约 130 ~ 140℃ 的熔点。因此,优选熔融混炼温度为 140 ~ 250℃ 的范围内、更优选为 170 ~ 240℃ 的范围内。成膜用溶剂可以在开始混炼前添加,还可以从混炼中的双轴挤出机添加,优选后者。进行熔融混炼时,为了防止聚乙烯系树脂的氧化,优选添加抗氧化剂。

**[0101]** 双轴挤出机的螺旋桨长度 (L) 与直径 (D) 之比 (L/D) 优选为 20 ~ 100 的范围、更优选为 35 ~ 70 的范围。当 L/D 不满 20 时,熔融混炼变得不足。L/D 超过 100 时,聚乙烯溶液的滞留时间过于增大。双轴挤出机的缸内径优选为 40 ~ 80mm。

**[0102]** 以聚乙烯溶液作为 100 质量%,聚乙烯系树脂的含量优选为 10 ~ 50 质量%、更优选为 20 ~ 45 质量%。聚乙烯系树脂不满 10 质量%时,则形成挤出成形体时在模出口处的膨胀、卷内缘 (neck in) 现象增大,挤出成形体的成形性和自身支撑性降低。相反,当聚乙烯系树脂超过 50 质量%时,挤出成形体的成形性降低。

**[0103] (b) 聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液的制备工序**

**[0104]** 聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液如下制备:在聚丙烯和耐热性树脂中添加上述成膜用溶剂后,进行熔融混炼,从而获得。聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液的制备方法除了对应耐热性树脂种类优选使熔融混炼温度为结晶性耐热性树脂的熔点或非晶性耐热性树脂的  $T_g$  以上,以及优选使溶液中的树脂成分(聚丙烯+耐热性树脂)的含量为 10 ~ 60 质量%之外,与聚乙烯溶液的制备方法相同。

**[0105]** 聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液中的树脂成分的比例不满 10 质量%时,在形成凝胶状层叠片材时在模出口处的膨胀、卷内缘现象增大,挤出成形体的成形性和自身支撑性降低。溶液中的树脂成分的比例超过 60 质量%时,拉伸后的空孔率显著降低。聚丙烯·耐

热性树脂混合物溶液中的树脂成分含量更优选为 20 ~ 50 质量%。

[0106] 通过使熔融混炼温度为结晶性耐热性树脂的熔点以上或非晶性耐热性树脂的  $T_g$  以上,在利用后段冷却形成凝胶状层叠片材时,耐热性树脂在聚丙烯中分散为微粒状。更优选熔融混炼温度为结晶性耐热树脂的熔点或非晶性耐热性树脂的  $T_g$  以上~聚丙烯熔点+100℃以下。聚丙烯的熔点通常为 155 ~ 175℃。例如,含有聚酰胺(熔点:215 ~ 265℃)作为耐热性树脂时,熔融混炼温度优选为 215 ~ 270℃。含有 PBT(熔点:约 160 ~ 230℃)作为耐热性树脂时,熔融混炼温度优选为 160 ~ 270℃、更优选为 180 ~ 270℃。含有 PET(熔点:约 230 ~ 270℃)作为耐热性树脂时,优选为 230 ~ 270℃。

[0107] (2) 挤出工序

[0108] 在 1 个模内,将聚乙烯溶液和聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液组合成层状后,同时挤出成片状(膜内粘接)时,在 1 个模上连接多个挤出机;或者将两溶液分别从模挤出成片状后进行层叠(模外粘接)时,在多个挤出机上分别连接各模。优选模内粘接。

[0109] 同时挤出可以使用搓丝模法和充气法任一种。任何方法中,在模内粘接时,可以使用将溶液供给至多层用模的不同支管,在模唇入口处层叠成层状的方法(多个支管法),或将溶液预先制成层状的液流再供至模的方法(分片式(block)法)的任一种。多个支管法和分片法由于其本身已知,因此省略其详细说明。多层用的搓丝模法和充气法可以使用公知的产品。多层用的搓丝模法的间隙优选为 0.1 ~ 5mm 的范围内。通过搓丝模法进行模外粘接时,将从各模挤出的片状溶液通入一对轧辊之间,从而压接。在上述任何方法中,模在挤压时均加热至 140 ~ 250℃ 的温度。加热溶液的挤出速度优选为 0.2 ~ 15m/分钟的范围。通过调节聚乙烯溶液和聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液的各挤出量,可以调节聚乙烯系树脂层和聚丙烯·耐热性树脂混合层的比例。

[0110] (3) 凝胶状层叠片材的形成工序

[0111] 将通过挤出获得的层状挤出成形体冷却,从而形成凝胶状层叠片材。冷却优选以 50℃/分钟以上的速度至少冷却到凝胶化温度以下。通过进行这种冷却,可以将聚乙烯系树脂和聚丙烯·耐热性树脂混合物相通过成膜用溶剂而发生微相分离的结构固定。冷却优选进行至 25℃ 以下。一般来说,降低冷却速度时,类似细胞单元会增大,所得凝胶状层叠片材的高次结构变粗,但加快冷却速度时,成为致密的细胞单元。当使冷却速度不到 50℃/分钟时,结晶化度上升,难以成为适于拉伸的凝胶状层叠片材。冷却方法可以使用使之接触于冷风、冷却水等冷介质的方法,使之接触于冷却辊的方法等。

[0112] (4) 成膜用溶剂除去工序

[0113] 成膜用溶剂的除去(洗涤)使用洗涤溶剂。由于聚乙烯系树脂相和聚丙烯·耐热性树脂混合物相与成膜用溶液相发生分离,因此当除去成膜用溶剂时,可以获得由形成微细三维网孔结构的原纤维构成的,具有三维不规则相连的孔(空隙)的多孔膜。洗涤溶剂例如可以举出戊烷、己烷、庚烷等饱和烃,二氯甲烷、四氯化碳等氯化烃,二乙醚、二噁烷等醚类,甲乙酮等酮类,三氟乙烷、 $C_6F_{14}$ 、 $C_7F_{15}$  等链状氟碳, $C_5H_3F_7$  等环状氢氟碳, $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$  等氢氟醚等, $C_4F_9OCF_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_5$  等全氟醚等易挥发性溶剂。这些洗涤溶剂具有低表面张力(例如 25℃ 下为 24mN/m 以下)。通过使用低表面张力的洗涤溶剂,可以抑制形成微孔的网状组织在洗涤后的干燥时由于气-液表面张力所导致的收缩,且可以获得具有高孔率和透过性的层叠微孔膜。

[0114] 凝胶状层叠片材的洗涤可以通过浸渍于洗涤溶剂的方法、冲淋洗涤溶剂的方法或者它们的组合而进行。洗涤溶剂相对于 100 质量份的膜优选使用 300 ~ 30000 质量份。洗涤温度通常可以为 15 ~ 30℃, 可以根据需要进行加热洗涤。加热洗涤的温度优选为 80℃ 以下。利用洗涤溶剂的洗涤优选进行至液体溶剂的残留量达到不满最初添加量的 1 质量%。

[0115] (5) 膜的干燥工序

[0116] 利用加热干燥法或风干法干燥通过除去成膜用溶剂而获得的层叠微孔膜。干燥温度优选为聚乙烯系树脂的结晶分散温度  $T_{cd1}$  以下、特别优选低于  $T_{cd1}$  5℃ 以上。聚乙烯系树脂的结晶分散温度  $T_{cd1}$  在聚乙烯系树脂为上述的 (a) 超高分子量聚乙烯、(b) 超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯、或 (c) 聚乙烯组合物时, 为它们的结晶分散温度; 在聚乙烯系树脂为 (d) 聚烯烃组合物时, 为上述 (a) ~ (c) 中聚烯烃组合物含有者的结晶分散温度 (以下相同)。其中, 结晶分散温度是指根据 ASTM D 4065 通过动态粘弹性的温度特性测定而求得的值。上述的超高分子量聚乙烯、超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯和聚乙烯组合物具有约 90 ~ 100℃ 的结晶分散温度。

[0117] 干燥在以层叠微孔膜作为 100 质量% (干燥重量) 时, 优选进行至残留洗涤溶剂达到 5 质量% 以下、更优选进行至 3 质量% 以下。干燥不充分时, 在后段进行再拉伸工序或热处理工序时, 由于层叠微孔膜的空孔率降低、透过性恶化, 因此不优选。

[0118] (6) 拉伸工序

[0119] 优选将洗涤前的凝胶状层叠片材拉伸。凝胶状层叠片材优选在加热后通过拉幅法、辊压法、充气法、压延法或这些方法的组合, 以规定倍率进行拉伸。由于凝胶状层叠片材含有成膜用溶剂, 因此可以均匀地拉伸。由于通过拉伸机械强度提高、同时细孔扩大, 因此特别优选作为电池用隔离件使用。拉伸可以单向拉伸也可以双向拉伸, 优选双向拉伸。双向拉伸时, 可以是同时双向拉伸、依次拉伸或多段拉伸 (例如同时双向拉伸和依次拉伸的组合) 的任一种, 特别优选同时双向拉伸。

[0120] 拉伸倍率在单向拉伸时, 优选为 2 倍以上、更优选为 3 ~ 30 倍。在双向拉伸中的任何方向上优选为 3 倍以上、面积倍率为 9 倍以上, 更优选面积倍率为 25 倍以上。面积倍率不到 9 倍时, 拉伸不足, 无法获得高弹性和高强度的多层微孔膜。相反, 面积倍率超过 400 倍时, 在拉伸装置、拉伸操作等方面有所限制。

[0121] 拉伸温度优选为聚乙烯系树脂的熔点  $T_{m1}$ +10℃ 以下, 更优选为上述结晶分散温度  $T_{cd1}$  以上 ~ 不到上述熔点  $T_{m1}$  的范围内。该拉伸温度超过熔点  $T_{m1}$ +10℃ 时, 聚乙烯系树脂熔融, 无法进行利用拉伸的分子链取向。相反, 不到结晶分散温度  $T_{cd1}$  时, 聚乙烯系树脂的软化不足, 拉伸易于破膜、无法进行高倍率的拉伸。如上所述, 聚乙烯系树脂具有约 90 ~ 100℃ 的结晶分散温度。因此, 通常使拉伸温度为 90 ~ 140℃ 的范围内、优选为 100 ~ 130℃ 的范围内。

[0122] 由于上述拉伸, 发生聚乙烯结晶薄片层间的开裂, 聚乙烯相 (超高分子量聚乙烯、其它的聚乙烯或聚乙烯组合物) 发生微细化、形成多个原纤维。所得的原纤维形成三维网孔结构 (三维不规则地连接的网结构)。另外, 在含有聚丙烯·耐热性树脂混合物的层中, 以耐热性树脂构成的微粒为核芯、由聚丙烯构成的原纤维开裂, 形成在中心部保持有微粒的微劣细孔。

[0123] 根据所需的物性, 可以在膜厚方向上设置温度分布进行拉伸, 由此可以获得机械

强度优异的多层微孔膜。该方法具体地记载于日本专利第 3347854 号。

#### [0124] (7) 热溶剂处理工序

[0125] 还可以实施使凝胶状层叠片材接触于热溶剂的处理。通过热溶剂处理,由拉伸形成的原纤维成为叶脉状、且成为其主干的纤维比较粗。因此,可以获得细孔径大、强度和透过性优异的层叠微孔膜。这里的“叶脉状原纤维”是指由原纤维粗的主干纤维与连向外侧的细纤维构成的,细纤维形成复杂网状结构的状态。热溶剂处理方法具体地记载于 W02000/20493。

#### [0126] (8) 将层叠微孔膜拉伸的工序

[0127] 还可以在至少一轴方向上拉伸干燥后的层叠微孔膜。层叠微孔膜的拉伸可以在加热膜的同时,与上述同样通过拉幅法等进行。该拉伸可以为单向拉伸还可以为双向拉伸。双向拉伸时,可以是同时双向拉伸或依次拉伸的任一种,优选同时双向拉伸。

[0128] 拉伸温度优选为上述熔点  $T_m$  以下、更优选为上述结晶分散温度  $T_{cd1}$  ~ 熔点  $T_m$  的范围内。拉伸温度超过熔点  $T_m$  时,耐压缩性降低、在横方向 (TD) 上拉伸时在片材宽度方向上物性 (特别是透气度) 的不均增大。相反,拉伸温度不满结晶分散温度  $T_{cd1}$  时,聚乙烯系树脂的软化不足,在拉伸时易于破膜,无法均匀地拉伸。具体地说,通常使拉伸温度为 90 ~ 135°C 的范围内、优选为 95 ~ 130°C 的范围内。

[0129] 拉伸在单向方向上的倍率优选为 1.1 ~ 2.5 倍,由此层叠微孔膜的细孔径进一步增大,同时耐压缩性进一步提高。例如,为单向拉伸时,在长度方向 (MD) 或 TD 方向为 1.1 ~ 2.5 倍。为双向拉伸时,在 MD 方向和 TD 方向上分别为 1.1 ~ 2.5 倍。为双向拉伸时,MD 方向和 TD 方向各拉伸倍率只要为 1.1 ~ 2.5 倍,则 MD 方向和 TD 方向上可以相互不同,但优选相同。该倍率不满 1.1 倍时,耐压缩性不会充分地提高。相反,该倍率超过 2.5 倍时,破膜的可能性增高,同时耐热收缩性降低,因此不优选。该拉伸倍率更优选为 1.1 ~ 2.0 倍。

#### [0130] (9) 热处理工序

[0131] 优选对干燥后的层叠微孔膜实施热处理。通过热处理,结晶稳定化,薄片层被均一化。热处理方法可以使用热固定处理和 / 或热松弛处理。热固定处理更优选通过拉幅方式、辊压方式或压延方式进行。热固定处理在上述熔点  $T_m+10^\circ\text{C}$  以下、优选上述结晶分散温度  $T_{cd1}$  以上 ~ 熔点  $T_m$  以下的温度范围内。

[0132] 热松弛处理除了上述方式之外,还可以使用传送带或空气浮动式加热炉进行。热松弛处理在上述熔点  $T_m$  以下的温度、优选 60°C 以上 ~ 上述熔点  $T_m-10^\circ\text{C}$  以下的温度范围内进行。通过以上的热松弛处理,可以获得透过性良好的高强度层叠微孔膜。另外,还可以组合多个热固定处理和热松弛处理进行。

#### [0133] (10) 膜的交联处理工序

[0134] 还可以用  $\alpha$  射线、 $\beta$  射线、 $\gamma$  射线、电子射线等电离放射线的照射对干燥后的层叠微孔膜实施交联处理。照射电子线时,优选 0.1 ~ 100Mrad 的电子射线量、优选 100 ~ 300kV 的加速电压。由于交联处理,层叠微孔膜的熔毁温度上升。

#### [0135] (11) 亲水化处理工序

[0136] 还可以对干燥后的层叠微孔膜实施亲水化处理。亲水化处理可以通过单体接枝、表面活性剂处理、电晕放电等进行。单体接枝优选在交联处理后进行。

[0137] 表面活性剂处理时,可以使用非离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、阴离子

系表面活性剂或两离子系表面活性剂的任一种,优选非离子系表面活性剂。在水或甲醇、乙醇、异丙醇等低级醇中溶解表面活性剂而成的溶液中浸渍层叠微孔膜,或者通过刮刀法在层叠微孔膜上涂覆溶液。

[0138] (12) 表面覆盖处理工序

[0139] 干燥后的层叠微孔膜为聚丙烯多孔体;聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯等氟系树脂多孔体;用聚酰亚胺、聚苯硫等多孔体等覆盖表面,从而作为电池用隔离件使用时的熔毁特性进一步提高。覆盖层用的聚丙烯的  $M_w$  优选为 5000 ~ 500000 的范围内、优选相对于 100g 甲苯的 25℃ 温度下的溶解量为 0.5 以上。该聚丙烯更优选消旋二联体 (racemic diad) (相连的 2 个单体单元处于相互镜像异性关系的构成单元) 的分率为 0.12 ~ 0.88。表面覆盖层例如如下形成:将含有上述覆盖层用的树脂及其良溶剂的混合液涂覆在层叠微孔膜上,除去良溶剂提高树脂浓度,从而制成树脂相与良溶剂相发生分离的结构后,除去良溶剂的残留部分,从而形成。

[0140] (B) 第二制造方法

[0141] 制造第一聚烯烃多层微孔膜的第二方法包括以下工序:(1) 与第一制造方法同样,制备聚乙烯溶液和聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液的工序;(2) 将聚乙烯溶液和聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液分别从模挤出的工序;(3) 将所得的挤出成型体冷却,形成凝胶状层叠片材的工序;(4) 层叠各凝胶状片材的工序;(5) 成膜用溶剂除去工序;(6) 干燥工序。根据需要,还可以在工序 (3) 和 (4) 之间设置 (7) 拉伸工序、(8) 热溶剂处理工序等。还可以在工序 (4) 和 (5) 之间设置 (9) 拉伸工序、(10) 热溶剂处理工序等。还可以在工序 (6) 之后设置 (11) 拉伸层叠微孔膜的工序、(12) 热处理工序、(13) 热溶剂处理工序、(14) 利用电离放射的交联处理工序、(15) 亲水化处理工序、(16) 表面覆盖处理工序等。

[0142] 上述各工序中,工序 (1) 可以与第一方法相同;工序 (2) 除了将聚乙烯溶液和聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液分别从模挤出之外,可以与第一方法相同;工序 (3) 除了形成不同凝胶状片材之外,可以与第一方法相同;工序 (5) 和 (6) 可以与第一方法相同。

[0143] 以下说明将由聚乙烯系树脂及成膜用溶剂构成的凝胶状片材 A 和由聚丙烯·耐热性树脂混合物及成膜用溶剂构成的凝胶状片材 B 层叠的工序 (4)。层叠方法并无特别限定,优选热层叠法。热层叠法可以举出热封法、脉冲封合法、超声波层叠法等,优选热封法。热封法优选使用热辊。热辊法中,在一对加热辊之间或加热辊与接受台之间通入重叠的凝胶状片材 A 和 B,进行热封。热封时的温度和压力只要凝胶状片材充分地粘接、且所得多层微孔膜的特性不降低,就无特别限定。热封温度例如为 90 ~ 135℃、优选为 90 ~ 115℃。热封压力优选为 0.01 ~ 50MPa。通过调节凝胶状片材 A 和 B 的厚度,可以调节聚乙烯系树脂层 A 和聚丙烯·耐热性树脂混合物层 B 的比例。

[0144] 工序 (3) 和 (4) 之间的拉伸工序 (7) 和热溶剂处理工序 (8),除了对凝胶状片材 A 和 B 任一者实施之外,可以与第一方法相同。拉伸工序 (7) 中,拉伸温度在拉伸凝胶状片材 A 时,优选为上述熔点  $T_{m1}+10^{\circ}\text{C}$  以下、更优选为结晶分散温度  $T_{cd1}$  以上~不到熔点  $T_{m1}$  的范围内。拉伸凝胶状片材 B 时,优选为聚丙烯的熔点  $T_{m2}+10^{\circ}\text{C}$  以下、更优选为聚丙烯的结晶分散温度  $T_{cd2}$  以上~不满熔点  $T_{m2}$  的范围内。聚丙烯的结晶分散温度通常为约 100 ~ 110℃。

[0145] 工序 (4) 和 (5) 之间的拉伸工序 (9) 和热溶剂处理工序 (10) 可以与第一方法相同。工序 (6) 后的层叠微孔膜的拉伸工序 (11)、热处理工序 (12)、热溶剂处理工序 (13)、利



用电离放射的交联处理工序(14)、亲水化处理工序(15)和表面覆盖处理工序(16)均可以与第一方法相同。

#### [0146] (C) 第三制造方法

[0147] 制造第一聚烯烃多层微孔膜的第三方法包括以下工序:(1)与第一制造方法同样,制备聚乙烯溶液和聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液的工序;(2)将聚乙烯溶液和聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液分别从模挤出的工序;(3)将所得的挤出成形体冷却,形成凝胶状层叠片材的工序;(4)从各凝胶状片材除去成膜用溶剂的工序;(5)干燥工序;以及(6)将所得聚乙烯微孔膜和聚丙烯微孔膜层叠的工序。根据需要,还可以在工序(3)和(4)之间设置(7)拉伸工序、(8)热溶剂处理工序等。还可以在工序(5)和(6)之间设置(9)拉伸微孔膜的工序、(10)热处理工序、(11)热溶剂处理工序等。还可以在工序(6)之后设置(12)拉伸层叠微孔膜的工序、(13)热处理工序、(14)热溶剂处理工序、(15)利用电离放射的交联处理工序、(16)亲水化处理工序、(17)表面覆盖处理工序等。

[0148] 上述各工序中,工序(1)可以与第一方法相同;工序(2)除了将聚乙烯溶液和聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液分别从模挤出之外,可以与第一方法相同;工序(3)除了形成不同凝胶状片材之外,可以与第一方法相同;工序(4)除了从不同凝胶状片材除去成膜用溶剂之外,可以与第一方法相同;工序(5)除了干燥不同微孔膜之外可以与第一方法相同。

[0149] 说明层叠聚乙烯微孔膜和聚丙烯微孔膜的工序(6)。层叠方法并无特别限定,与第二方法中层叠凝胶状片材时相同优选热层叠法,优选热封法。热封温度例如为 $90 \sim 135^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $90 \sim 115^{\circ}\text{C}$ 。热封压力优选为 $0.01 \sim 50\text{MPa}$ 。

[0150] 工序(3)和(4)之间的拉伸工序(7)和热溶剂处理工序(8)可以与第二方法相同。工序(5)和(6)之间的拉伸微孔膜的工序(9)、热处理工序(10)和热溶剂处理工序(11)除了对聚乙烯微孔膜和聚丙烯微孔膜任一者实施之外,可以与第一方法相同。但是,工序(5)和(6)之间的拉伸微孔膜的工序(9)中,拉伸温度在拉伸聚乙烯微孔膜时,优选为上述熔点 $T_{m1}$ 以下、更优选为上述结晶分散温度 $T_{cd1} \sim$ 熔点 $T_{m1}$ 的范围内。在拉伸聚丙烯微孔膜时,优选为上述熔点 $T_{m2}$ 以下、更优选为上述结晶分散温度 $T_{cd2} \sim$ 熔点 $T_{m2}$ 的范围内。

[0151] 工序(5)和(6)之间的热处理工序(10)中,在热固定处理聚乙烯微孔膜时,在上述熔点 $T_{m1}+10^{\circ}\text{C}$ 以下、更优选在上述结晶分散温度 $T_{cd1}$ 以上~不满熔点 $T_{m1}$ 的温度范围内进行。在热松弛处理聚乙烯微孔膜时,在上述熔点 $T_{m1}$ 以下、更优选在 $60^{\circ}\text{C}$ 以上~上述熔点 $T_{m1}-10^{\circ}\text{C}$ 以下的温度范围内进行。在热固定处理聚丙烯微孔膜时,在上述熔点 $T_{m2}+10^{\circ}\text{C}$ 以下、更优选在上述结晶分散温度 $T_{cd2}$ 以上~熔点 $T_{m2}$ 以下的温度范围内进行。在热松弛处理聚丙烯微孔膜时,在上述熔点 $T_{m2}$ 以下、更优选在 $60^{\circ}\text{C}$ 以上~上述熔点 $T_{m2}-10^{\circ}\text{C}$ 以下的温度范围内进行。

[0152] 工序(6)后的拉伸层叠多孔膜的工序(12)、热处理工序(13)、热溶剂处理工序(14)、利用电离放射的交联处理工序(15)、亲水化处理工序(16)、表面覆盖处理工序(17)等均与第一方法相同。

#### [0153] [4] 第二聚烯烃多层微孔膜的制造方法

##### [0154] (A) 第一制造方法

[0155] 制造第二聚烯烃多层微孔膜的第一方法包括以下工序:(1)(i)将上述聚乙烯系树脂和成膜用溶剂熔融混炼,制备聚乙烯溶液的工序、(ii)在上述聚丙烯和成膜用溶剂溶

液的熔融混炼物中分散长宽比为 2 以上的无机填充物,制备含有无机填充物的聚丙烯溶液的工序;(2)将聚乙烯溶液和含有无机填充物的聚丙烯溶液从模同时挤出的工序;(3)将所得的挤出成形体冷却,形成凝胶状层叠片材的工序;(4)成膜用溶剂除去工序;(5)干燥工序。根据需要,还可以在工序(3)和(4)之间设置(6)拉伸工序、(7)热溶剂处理工序等。还可以在工序(5)之后设置(8)拉伸层叠微孔膜的工序、(9)热处理工序、(10)热溶剂处理工序、(11)利用电离放射的交联处理工序、(12)亲水化处理工序、(13)表面覆盖处理工序等。

[0156] 上述各种序中,除了制备含有无机填充物的聚丙烯溶液的工序(1)(ii)之外,与制造第一聚烯烃多层微孔膜的第一方法相同,因此以下仅说明工序(1)(ii)。含有无机填充物的聚丙烯溶液通过在上述聚丙烯和成膜用溶剂溶液的熔融混炼物中分散长宽比为 2 以上的无机填充物而制备。含有无机填充物的聚丙烯溶液的制备方法除了使熔融混炼温度优选为聚丙烯的熔点  $T_m \sim T_m + 90^\circ\text{C}$ 、使溶液中的聚丙烯含量优选为 10 ~ 50 质量%之外,与聚乙烯溶液的制备方法相同。溶液中的聚丙烯含量更优选为 20 ~ 45 质量%。无机填充物优选预先干式混合于聚丙烯中。

[0157] (B) 第二制造方法

[0158] 制造第二聚烯烃多层微孔膜的第二方法包括以下工序:(1)与第一制造方法同样,制备聚乙烯溶液和含有无机填充物的聚丙烯溶液的工序;(2)分别将聚乙烯溶液和含有无机填充物的聚丙烯溶液从模分别挤出的工序;(3)将所得的各挤出成形体冷却,形成凝胶状片材的工序;(4)层叠各凝胶状片材的工序;(5)成膜用溶剂除去工序;(6)干燥工序。根据需要,还可以在工序(3)和(4)之间设置(7)拉伸工序、(8)热溶剂处理工序等。还可以在工序(4)和(5)之间设置(9)拉伸工序、(10)热溶剂处理工序等。在工序(6)之后还可以设置(11)拉伸层叠微孔膜的工序、(12)热处理工序、(13)热溶剂处理工序、(14)利用电离放射的交联处理工序、(15)亲水化处理工序、(16)表面覆盖处理工序等。

[0159] 工序(2)除了使用含有无机填充物的聚丙烯溶液代替聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液之外,与制造第一聚烯烃多层微孔膜的第二方法相同。工序(3)~(16)由于与制造第一聚烯烃多层微孔膜的第二方法相同,因此省略说明。

[0160] (C) 第三制造方法

[0161] 制造第二聚烯烃多层微孔膜的第三方法包括以下工序:(1)与第一制造方法同样,制备聚乙烯溶液和含有无机填充物的聚丙烯溶液的工序;(2)将聚乙烯溶液和含有无机填充物的聚丙烯溶液分别从模挤出的工序;(3)将所得的各挤出成形体冷却,形成凝胶状片材的工序;(4)从各凝胶状片材除去成膜用溶剂的工序;(5)干燥工序;(6)将所得聚乙烯微孔膜和聚丙烯微孔膜层叠的工序。根据需要,还可以在工序(3)和(4)之间设置(7)拉伸工序、(8)热溶剂处理工序等。还可以在工序(5)和(6)之间设置(9)拉伸微孔膜的工序、(10)热处理工序、(11)热溶剂处理工序等。还可以在工序(6)之后设置(12)拉伸层叠微孔膜的工序、(13)热处理工序、(14)热溶剂处理工序、(15)利用电离放射的交联处理工序、(16)亲水化处理工序、(17)表面覆盖处理工序等。

[0162] 工序(2)除了使用含有无机填充物的聚丙烯溶液代替聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液之外,与制造第一聚烯烃多层微孔膜的第三方法相同。工序(3)~(17)由于与制造第一聚烯烃多层微孔膜的第三方法相同,因此省略说明。

[0163] [5] 聚烯烃多层微孔膜的物性

[0164] 本发明优选实施方式的第一和第二聚烯烃多层微孔膜具有以下物性。

[0165] (a) 25 ~ 80%的空孔率

[0166] 当空孔率不满 25%时,聚烯烃多层微孔膜不具有良好的透气度。相反,超过 80%时,使用多层微孔膜作为电池隔离件时的强度不足,电极短路的危险大。

[0167] (b) 20 ~ 400 秒 /100cm<sup>3</sup> 的透气度 (膜厚 20 μ m 换算)

[0168] 当透气度为 20 ~ 400 秒 /100cm<sup>3</sup> 时,使用聚烯烃多层微孔膜作为电池用隔离件时,电池的容量大、电池的循环特性也良好。当透气度超过 400 秒 /100cm<sup>3</sup> 时,电池的容量变小。相反,透气度小于 20 秒 /100cm<sup>3</sup> 时,在电池内部的温度上升时无法充分地进行断路。

[0169] (c) 3000mN/20 μ m 以上的刺入强度

[0170] 刺入强度小于 3000mN/20 μ m 时,使用聚烯烃多层微孔膜作为电池用隔离件组装到电池中时,有发生短路的危险。优选刺入强度为 3500mN/20 μ m 以上。

[0171] (d) 80000kPa 以上的抗拉伸断裂强度

[0172] 抗拉伸断裂强度在长度方向 (MD) 和宽度方向 (TD) 的任一方向上均为 80000kPa 以上时,作为电池用隔离件使用时没有破膜的担心。优选抗拉伸断裂强度在 MD 方向和 TD 方向的任一方向上均为 100000kPa 以上。

[0173] (e) 100%以上的抗拉伸断裂强度

[0174] 当抗拉伸断裂强度在长度方向 (MD) 和宽度方向 (TD) 的任一方向上均为 100%以上,作为电池用隔离件使用时没有破膜的担心。

[0175] (f) 10%的热收缩率

[0176] 在 105℃ 下暴露 8 小时后的热收缩率在长度方向 (MD) 和宽度方向 (TD) 上均为 10%以下。当热收缩率超过 10%时,使用聚烯烃多层微孔膜作为电池用隔离件时,由于电池的发热而隔离件收缩,在其端部发生短路的可能性增高。优选热收缩率在 MD 方向和 TD 方向均为 8%以下。

[0177] (g) 140℃ 以下的断路温度

[0178] 当断路温度超过 140℃ 时,使用多层微孔膜作为锂电池用隔离件时,过热时的阻断应答性降低。

[0179] (h) 160℃ 以上的熔毁温度

[0180] 熔毁温度优选为 160 ~ 190℃。

[0181] 特别是第一聚烯烃多层微孔膜具有以下物性。

[0182] (i) 20%以上的加热压缩后膜厚变化率

[0183] 在 5MPa (51kgf/cm<sup>2</sup>) 的压力、90℃ 下加热压缩 5 分钟后的膜厚变化率以压缩前膜厚为 100%时为 20%以上。膜厚变化率超过 20%以上时,在使用微孔膜作为电池隔离件时,可以吸收充电时的电极膨胀,即便被电极压迫,透过性的变化也很小。该膜厚变化率优选为 25%以上。

[0184] (j) 700sec/100cm<sup>3</sup> 以下的到达透气度

[0185] 在上述条件下加热压缩后的到达透气度 (格利值) 为 700sec/100cm<sup>3</sup>/20 μ m 以下。当到达透气度为 700sec/100cm<sup>3</sup>/20 μ m 以下时,作为电池隔离件使用时,电池容量大、电池的循环特性也良好。优选到达透气度为 600sec/100cm<sup>3</sup>/20 μ m 以下。

[0186] [6] 电池用隔离件

[0187] 由上述聚烯烃多层微孔膜构成的电池用隔离件可以根据电池的种类而适当选择,优选具有 5 ~ 50  $\mu\text{m}$  的膜厚,更优选为 10 ~ 35  $\mu\text{m}$  的膜厚。

[0188] 实施例

[0189] 通过以下的实施例更详细地说明本发明,本发明并不局限于这些例子。

[0190] 实施例 1

[0191] (1) 聚乙烯溶液 A 的制备

[0192] 在 100 质量份由 25 质量%质均分子量 ( $M_w$ ) 为  $2.0 \times 10^6$  的超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 和 75 质量%  $M_w$  为  $3.5 \times 10^5$  的高密度聚乙烯 (HDPE) 构成的聚乙烯 (PE) 组合物中干式混合 0.2 质量份的四 [ 亚甲基 -3-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) - 丙酸酯 ] 甲烷。测得由 UHMWPE 和 HDPE 构成的 PE 组合物的熔点为 135 $^{\circ}\text{C}$ , 结晶分散温度为 90 $^{\circ}\text{C}$ 。将所得混合物 30 质量份装入到双轴挤出机 ( 内径 58mm、L/D = 42、强混炼型 ) 中,从双轴挤出机的侧供料口供给液体石蜡 [35cSt (40 $^{\circ}\text{C}$ )] 70 质量份,在 230 $^{\circ}\text{C}$  和 250rpm 的条件下熔融混炼,制备聚乙烯溶液 (A)。

[0193] (2) 聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液 (B) 的制备

[0194] 在 100 质量份由 90 质量%  $M_w$  为  $5.3 \times 10^5$  的聚丙烯 (PP) 和 10 质量%  $M_w$  为  $1.1 \times 10^4$  的聚酰胺 6 (PA6) 构成的混合物中干式混合上述抗氧化剂 0.2 质量份。将所得混合物 30 质量份装入到双轴挤出机中,从双轴挤出机的侧供料口供给液体石蜡 70 质量份,在 230 $^{\circ}\text{C}$  和 250rpm 的条件下熔融混炼,制备聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液 (B)。

[0195] UHMWPE、HDPE 和 PP 的  $M_w$  在以下条件下用凝胶渗透色谱法 (GPC) 而求得 ( 以下相同 )。

[0196] • 测定装置 :Waters Corporation 制 GPC-150C

[0197] • 色谱柱 :昭和电工株式会社制 Shodex UT806M

[0198] • 柱温 :135 $^{\circ}\text{C}$

[0199] • 溶剂 ( 流动相 ) :邻二氯苯

[0200] • 溶剂流速 :1.0ml/ 分钟

[0201] • 试样浓度 :0.1 质量% ( 溶解条件 :135 $^{\circ}\text{C}$  /1h)

[0202] • 上样量 :500  $\mu\text{l}$

[0203] • 检测器 :Waters Corporation 制示差折射率检测器

[0204] • 标准曲线 :由使用单分散聚苯乙烯标准试样获得的标准曲线,使用规定的换算常数制得。

[0205] (3) 成膜

[0206] 从各双轴挤出机将所得聚乙烯溶液 A 和聚丙烯·耐热性树脂混合物溶液 B 供给至三层用 T 型模头,进行挤出,获得以溶液 A/ 溶液 B/ 溶液 A 的顺序层叠的成形体。用调温至 18 $^{\circ}\text{C}$  的冷却辊一边拉取所挤出的成形体,一边将其冷却,形成凝胶状三层片材。通过拉幅拉伸机在 115 $^{\circ}\text{C}$  下同时对所得凝胶状三层片材双向拉伸,使得长度方向 (MD) 和宽度方向 (TD) 上均达到 5 倍。将拉伸凝胶状三层片材固定在框板 [ 尺寸 :20cm $\times$ 20cm、铝制 ], 浸渍于调温至 25 $^{\circ}\text{C}$  的二氯甲烷的洗涤槽中,在 100rpm 下振动 3 分钟,同时进行洗涤,除去液体石蜡。在室温下风干所洗涤的膜,固定在拉幅机上,在 125 $^{\circ}\text{C}$  下热固定处理 10 分钟,从而制作聚烯烃

三层微孔膜（层厚比：PE 组合物层 / PP·耐热性树脂混合物层 / PE 组合物层 = 20/60/20）。

[0207] 实施例 2

[0208] 除了使用  $M_w$  为  $3.8 \times 10^4$  的聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 代替聚酰胺 6 之外, 与实施例 1 同样地制作聚烯烃三层微孔膜。

[0209] 实施例 3

[0210] 除了使用  $M_w$  为  $3.5 \times 10^4$  的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 代替聚酰胺 6 之外, 与实施例 1 同样地制作聚烯烃三层微孔膜。

[0211] 实施例 4

[0212] (1) 聚乙烯溶液的制备

[0213] 除了使熔融混炼温度为  $210^\circ\text{C}$  之外, 与实施例 1 同样地制备聚乙烯溶液。

[0214] (2) 含有无机填充物的聚丙烯溶液的制备

[0215] 在由 90 质量份  $M_w$  为  $5.3 \times 10^5$  的聚丙烯 (PP) 和 10 质量份玻璃纤维 (GF) 的碎线 (chop strand) (单纤维径  $5\ \mu\text{m}$ 、剪切长 1mm、旭ファイバーグラス株式会社制) 形成的混合物中干式混合上述抗氧化剂 0.2 质量份。将所得混合物 30 质量份装入到双轴挤出机中, 从双轴挤出机的侧供料口供给液体石蜡 70 质量份, 在  $210^\circ\text{C}$  和 250rpm 的条件下熔融混炼, 制备含有无机填充物的聚丙烯溶液。

[0216] (3) 成膜

[0217] 从各双轴挤出机将所得聚乙烯溶液 A' 和含有无机填充物的聚丙烯溶液 B' 供给至三层用 T 型模头, 进行挤出, 以获得按照溶液 A' / 溶液 B' / 溶液 A' 的顺序层叠的成形体。由所得挤出成形体, 与各个实施例 1 同样地形成凝胶状三层片材, 同时进行双向拉伸、洗涤、风干、热固定处理, 从而制作聚烯烃三层微孔膜（层厚比：PE 组合物层 / 含有无机填充物的 PP 层 / PP 组合物层 = 25/50/25）。

[0218] (4) 无机填充物的长宽比

[0219] 将所得聚烯烃三层微孔膜烧结, 拍摄残留玻璃纤维的显微镜照片, 测定所得照片中 100 个粒子的长径和短径, 计算其比值（长径 / 短径）的平均值, 由此获得的长宽比为 40。

[0220] 实施例 5

[0221] 除了使用云母（产品名：A-11、株式会社山口云母工业所制）代替 GF 碎线, 以及使含有无机填充物的聚丙烯溶液中的混合物 (PP+ 云母) 的浓度为 27 质量% 之外, 与实施例 4 同样地制作聚烯烃三层微孔膜。与上述同样求得的长宽比为 30。

[0222] 实施例 6

[0223] 除了使用滑石（产品名：ハイミクロン HE5、竹原化学工学株式会社制）代替 GF 碎线, 以及使含有无机填充物的聚丙烯溶液中的混合物 (PP+ 滑石) 的浓度为 27 质量% 之外, 与实施例 4 同样地制作聚烯烃三层微孔膜。与上述同样求得的长宽比为 20。

[0224] 比较例 1

[0225] 与实施例 1 同样地制备聚乙烯溶液。除了仅使用聚丙烯之外与实施例 1 同样地制备不含耐热性树脂的聚丙烯溶液。除了使用所得聚乙烯溶液和聚丙烯溶液之外, 与实施例 1 同样地制作聚烯烃三层微孔膜。

[0226] 比较例 2

[0227] 除了仅使用聚乙烯溶液进行成膜之外,与实施例 1 同样地制作聚乙烯微孔膜。

[0228] 比较例 3

[0229] 除了使用碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ ) (产品名:サンライト、竹原化学工学株式会社制) 代替 GF 碎线,以及使含有无机填充物的聚丙烯溶液中的混合物 ( $\text{PP}+\text{CaCO}_3$ ) 的浓度为 27 质量% 之外,与实施例 4 同样地制作聚烯烃三层微孔膜。与上述同样求得的碳酸钙的长宽比为 1.1。

[0230] 通过以下的方法测定实施例 1~6 和比较例 1~3 所得的聚烯烃(三层)微孔膜的物性。结果示于表 1~3。

[0231] (1) 平均膜厚 ( $\mu\text{m}$ )

[0232] 在多层微孔膜的 30cm 整个宽度上以 5mm 的长度方向间隔用接触厚度计测定膜厚,取膜厚的测定值的平均值。

[0233] (2) 透气度 ( $\text{sec}/100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$ )

[0234] 对于膜厚  $T_1$  的多层微孔膜,通过式:  $P_2 = (P_1 \times 20)/T_1$ ,将根据 JIS P8117 测定的透气度  $P_1$  换算为膜厚为  $20\mu\text{m}$  时的透气度  $P_2$ 。

[0235] (3) 空孔率 (%)

[0236] 通过质量法测定。

[0237] (4) 刺入强度 ( $\text{mN}/20\mu\text{m}$ )

[0238] 用前端为球面(曲率半径  $R:0.5\text{mm}$ ) 的直径 1mm 的针以 2mm/秒钟的速度刺入膜厚  $T_1$  的多层微孔膜,测定此时的最大荷重。通过式:  $L_2 = (L_1 \times 20)/T_1$  将最大荷重的测定值  $L_1$  换算为膜厚为  $20\mu\text{m}$  时的最大荷重  $L_2$ ,作为刺入强度。

[0239] (5) 抗拉伸断裂强度和拉伸断裂伸长率

[0240] 使用宽度 10mm 的长条状试验片,根据 ASTM D882 测定。

[0241] (6) 热收缩率 (%)

[0242] 对将多层微孔膜暴露在  $105^\circ\text{C}$  下 8 小时时的长度方向 (MD) 和宽度方向 (TD) 的收缩率分别进行 3 次测定,计算平均值,从而求得。

[0243] (7) 断路温度

[0244] 在荷重 2g 下将热机械分析装置(精工电子工业株式会社制、TMA/SS6000)在试验片的长度方向上拉伸 10mm(TD)  $\times$  3mm(MD) 的试验片,同时在  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度下从室温升温,将熔点附近所观测的拐点的温度作为断路温度。

[0245] (8) 熔毁温度 ( $^\circ\text{C}$ )

[0246] 使用上述热机械分析装置,在荷重 2g 下在试验片的长度方向上拉伸 10mm(TD)  $\times$  3mm(MD) 的试验片,同时以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度从室温升温,测定由于熔融而破膜的温度。

[0247] (9) 断路速度

[0248] 以面接触的方式固定到调温至  $135^\circ\text{C}$  的板上,改变接触时间进行热处理,对所得多个多层微孔膜测定透气度,将透气度达到  $100000\text{秒}/100\text{cm}^3$  (膜厚  $20\mu\text{m}$  换算) 所需要的时间(秒)作为断路速度。

[0249] (10) 利用加热压缩的膜厚变化率

[0250] 在具有高平滑面的一对加压板之间挟持微孔膜样品,通过加压板以 5MPa (51kgf/

cm<sup>3</sup>) 的压力、90℃的条件对其加热压缩 5 分钟,通过上述方法测定平均膜厚。将压缩前的平均膜厚作为 100%,计算膜厚变化率。

[0251] (11) 到达透气度 (sec/100cm<sup>3</sup>/20 μ m)

[0252] 将对于在上述条件下加热压缩后的微孔膜样品(膜厚 T1') 根据 JISP8117 测定的透气度 P1' 通过式 : $P_2' = (P_1' \times 20) / T_1'$  换算为膜厚为 20 μ m 时的透气度 P2', 将该值作为到达透气度。

[0253] 表 1

例子 No.	实施例 1	实施例 2	实施例 3
<b>树脂组成</b>			
聚乙烯组合物 A			
UHMWPE Mw <sup>(1)</sup>	2.0×10 <sup>6</sup>	2.0×10 <sup>6</sup>	2.0×10 <sup>6</sup>
质量%	25	25	25
HDPE Mw <sup>(1)</sup>	3.5×10 <sup>5</sup>	3.5×10 <sup>5</sup>	3.5×10 <sup>5</sup>
质量%	75	75	75
PP·耐热性树脂混合物 B			
PP Mw <sup>(1)</sup>	5.3×10 <sup>5</sup>	5.3×10 <sup>5</sup>	5.3×10 <sup>5</sup>
质量%	90	90	90
耐热性树脂 化合物	PA6 <sup>(4)</sup>	PBT	PET
Mw <sup>(1)</sup>	1.1×10 <sup>4</sup>	3.8×10 <sup>4</sup>	3.5×10 <sup>4</sup>
质量%	10	10	10
<b>制造条件</b>			
PE 组合物浓度 (质量%)	30	30	30
PP·耐热性树脂混合物浓度 (质量%)	30	30	30
同时挤出 层构成 (表层/内层/表层) <sup>(2)</sup>	A/B/A	A/B/A	A/B/A
拉伸 温度 (°C)	115	115	115
倍率 (MD×TD) <sup>(3)</sup>	5×5	5×5	5×5
热固定处理 温度 (°C)	125	125	125
时间 (分钟)	10	10	10
<b>物性</b>			
平均膜厚 (μm)	24.8	24.9	24.8
层厚比 (表层/内层/表层)	20/60/20	20/60/20	20/60/20
透气度 (sec/100cm <sup>3</sup> /20μm)	260	250	270
空孔率 (%)	45	44	45
刺入强度 (g/20μm)	420	400	410
(mN/20μm)	4116	3920	4018
抗拉伸断裂强度 (kg/cm <sup>2</sup> ) MD	1320	1290	1300
(kPa) MD	129360	126420	127400
(kg/cm <sup>2</sup> ) TD	1120	1090	1100
(kPa) TD	109760	106820	107800
拉伸断裂伸长率 (%) MD	140	140	140
(%) TD	130	130	130
热收缩率 (%) MD	3	3	4
(%) TD	4	3	3
断路温度 (°C)	135	135	135
熔毁温度 (°C)	175	174	176
耐压缩性 膜厚变化率 (%)	-30	-32	-35
到达透气度 (sec/100cm <sup>3</sup> /20μm)	320	310	330

[0254]

[0255] 注：(1)Mw 表示质均分子量。

[0256] (2)A 表示聚乙烯组合物的溶液，B 表示 PP·耐热性树脂混合物的溶液。



[0257] (3)MD 表示长度方向、TD 表示宽度方向。

[0258] (4)PA6 表示聚酰胺 6。

[0259] 表 2

[0260]

例子 No.	实施例 4	实施例 5	实施例 6
树脂组成			
聚乙烯组合物 A'			
UHMWPE Mw <sup>(1)</sup>	2.0×10 <sup>6</sup>	2.0×10 <sup>6</sup>	2.0×10 <sup>6</sup>
质量%	25	25	25
HDPE Mw <sup>(1)</sup>	3.5×10 <sup>5</sup>	3.5×10 <sup>5</sup>	3.5×10 <sup>5</sup>
质量%	75	75	75
PP·无机填充物混合物 B'			
PP Mw <sup>(1)</sup>	5.3×10 <sup>5</sup>	5.3×10 <sup>5</sup>	5.3×10 <sup>5</sup>
质量%	90	90	90
无机填充物	GF <sup>(5)</sup>	云母 <sup>(6)</sup>	滑石 <sup>(7)</sup>
长宽比 <sup>(2)</sup>	40	30	20
质量%	10	10	10
制造条件			
PE 组合物浓度 (质量%)	30	30	30
PP·无机填充物混合物浓度 (质量%)	30	27	27
同时挤出			
层构成 (表层/内层/表层) <sup>(3)</sup>	A'/B'/A'	A'/B'/A'	A'/B'/A'
拉伸			
温度 (°C)	115	115	115
倍率 (MD×TD) <sup>(4)</sup>	5×5	5×5	5×5
热固定处理			
温度 (°C)	125	125	125
时间 (分钟)	10	10	10
物性			
平均膜厚 (μm)	24.8	24.7	24.9
层厚比 (表层/内层/表层)	25/50/25	25/50/25	25/50/25
透气度 (sec/100cm <sup>3</sup> /20μm)	270	280	290
空孔率 (%)	45	44	43
刺入强度 (g/20μm)	430	420	415
(mN/20μm)	4214	4116	4067
抗拉伸断裂强度 (kg/cm <sup>2</sup> ) MD	1350	1340	1330
(kPa) MD	132300	131320	130340
(kg/cm <sup>2</sup> ) TD	1150	1140	1130
(kPa) TD	112700	111720	110740
拉伸断裂伸长率 (%) MD	120	120	120
(%) TD	110	110	110
热收缩率 (%) MD	3	3	3
(%) TD	4	4	4
断路温度 (°C)	135	135	135
熔毁温度 (°C)	180	178	177

[0261] 注:(1)Mw 表示质均分子量。

[0262] (2) 如下求得:将聚烯烃三层微孔膜烧结,拍摄残留无机填充物的显微镜照片,测定所得照片中 100 个无机填充物粒子的长径和短径,计算其比值(长径/短径)的平均值,

从而求得。

[0263] (3) A' 表示聚乙烯组合物的溶液, B' 表示含有无机填充物的 PP 溶液。

[0264] (4) MD 表示长度方向、TD 表示宽度方向。

[0265] (5) 玻璃纤维 (GF) 的碎线 (单纤维径  $5\ \mu\text{m}$ 、剪切长  $1\text{mm}$ 、旭ファイバーグラス株式会社制)。

[0266] (6) 产品名 : A-11、株式会社山口云母工业所制。

[0267] (7) 产品名 : ハイミクロン HE5、竹原化学工业株式会社制。

[0268] 表 3

例子 No.	比较例 1	比较例 2	比较例 3
<b>树脂组成</b>			
聚乙烯组合物 A''			
UHMWPE Mw <sup>(1)</sup>	2.0×10 <sup>6</sup>	2.0×10 <sup>6</sup>	2.0×10 <sup>6</sup>
质量%	25	25	25
HDPE Mw <sup>(1)</sup>	3.5×10 <sup>5</sup>	3.5×10 <sup>5</sup>	3.5×10 <sup>5</sup>
质量%	75	75	75
PP 含有层 B''			
PP Mw <sup>(1)</sup>	5.3×10 <sup>5</sup>	-	5.3×10 <sup>5</sup>
质量%	100	-	90
耐热性树脂 化合物	-	-	-
Mw <sup>(1)</sup>	-	-	-
质量%	-	-	-
无机填充物	-	-	CaCO <sub>3</sub> <sup>(5)</sup>
长宽比 <sup>(2)</sup>	-	-	1.1
质量%	-	-	10
<b>制造条件</b>			
PE 组合物浓度 (质量%)	30	30	30
PP·无机填充物混合物浓度 (质量%)	30	-	27
同时挤出		-	
层构成 (表层/内层/表层) <sup>(3)</sup>	A''/B''/A''	-	A''/B''/A''
拉伸			
温度 (°C)	115	115	115
倍率 (MD×TD) <sup>(4)</sup>	5×5	5×5	5×5
热固定处理			
温度 (°C)	125	125	125
时间 (分钟)	10	10	10
<b>物性</b>			
平均膜厚 (μm)	24.8	24.9	24.9
层厚比 (表层/内层/表层)	20/60/20	-	25/50/25
透气度 (sec/100cm <sup>3</sup> /20μm)	650	440	330
空孔率 (%)	38	41	41
刺入强度 (g/20μm)	350	370	360
(mN/20μm)	3430	3626	3528
抗拉伸断裂强度 (kg/cm <sup>2</sup> ) MD	1230	1280	1250
(kPa) MD	120540	125440	122500
(kg/cm <sup>2</sup> ) TD	950	1010	1010
(kPa) TD	93100	98980	98980
拉伸断裂伸长率 (%) MD	145	130	130
(%) TD	150	195	195
热收缩率 (%) MD	6	6	6
(%) TD	4	4	4
断路温度 (°C)	135	135	135
熔毁温度 (°C)	170	165	168
耐压缩性			
膜厚变化率 (%)	-10	-15	-
到达透气度 (sec/100cm <sup>3</sup> /20μm)	700	1500	-

[0269]

[0270] 注：(1)Mw 表示质均分子量。

[0271] (2) 如下求得：将聚烯烃三层微孔膜烧成，拍摄残留无机填充物的显微镜照片，测

定所得照片中 100 个无机填充物粒子的长径和短径,计算其比值(长径/短径)的平均值,从而求得。

[0272] (3)A”表示聚乙烯组合物的溶液,B”表示含有 PP 的溶液。

[0273] (4)MD 表示长度方向、TD 表示宽度方向。

[0274] (5) 产品名:サンライト、竹原化学工业株式会社制。

[0275] 由表 1 和表 2 可知,实施例 1~6 的聚烯烃三层微孔膜的透过性、机械特性、耐热收缩性、断路特性和熔毁特性的平衡优异。特别是,实施例 1~3 的聚烯烃三层微孔膜的耐压缩性(压缩时的变形性和压缩后的透过性)优异。

[0276] 与此相对,比较例 1 的聚烯烃三层微孔膜的由于在聚丙烯层中未添加耐热性树脂或长宽比为 2 以上的无机填充物,因此与实施例 1~6 相比,透过性、刺入强度和熔毁特性差。而且,比较例 1 的三层微孔膜与实施例 1~3 相比,加热压缩所导致的变形性差,加热压缩所导致的透气度恶化也大。比较例 2 的微孔膜由于仅由聚乙烯组合物构成,因此与实施例 1~6 相比,刺入强度和熔毁特性差。比较例 2 的三层微孔膜与实施例 1~3 相比,加热压缩导致的变形性差,加热压缩导致的透气度恶化也大。比较例 3 的聚烯烃三层微孔膜由于在含有聚丙烯的层中添加长宽比小于 2 的无机填充物,因此与实施例 4~6 相比,机械强度和熔毁特性差。