

發明專利說明書

PD1072863(5)

公告本

(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：96132420

C08J 9/00

※ 申請日期：96. 8. 31

※IPC 分類：C08L 23/00

H01M 2/16

一、發明名稱：(中文/英文)

多層微多孔膜、電池隔離材及電池

MULTI-LAYER, MICROPOROUS MEMBRANE, BATTERY SEPARATOR AND
BATTERY

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

東麗電池隔膜有限公司

TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.

代表人：(中文/英文)(簽章)

井上治

INOUE, OSAMU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國栃木縣那須鹽原市井口 1190-13

1190-13, Iguchi, Nasushiobara City, Tochigi Prefecture, Japan

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

- 1.尾崎裕之/OZAKI, HIROYUKI
- 2.君島康太郎/KIMISHIMA, KOTARO
- 3.河野公一/KONO, KOICHI
- 4.派崔克布藍特/BRANT, PATRICK
- 5.傑佛瑞勞倫斯布萊能/BRINEN, JEFFREY LAWRENCE
- 6.林傑容/LIN, ZERONG

國 籍：(中文/英文)

- 1~3.日本/Japan
- 4~6.美國/United States of America

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國 2006/8/31 11/513,527

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本文揭露一種多層聚烯烴微多孔膜，其包括第一聚乙
烯多孔層，及包括聚乙烯及聚丙烯之第二多孔層，聚丙烯
具有 6×10^5 或以上之重量平均分子量且分子量為 1.8×10^6 或
以上之含量分率為 10 質量 % 或以上。

六、英文發明摘要：

Disclosed herein is a multi-layer, microporous polyolefin membrane comprising a first porous layer of a polyethylene, and a second porous layer comprising a polyethylene, and polypropylene having a weight-average molecular weight of 6×10^5 or more and a fraction having a molecular weight of 1.8×10^6 or more being 10% or more by mass.

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：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種多層聚烯烴微多孔膜。具體實施例可具有一包括聚乙烯及聚丙烯及具有良好平衡性之停機特性、熔毀特性、滲透性及針刺強度之膜層。其他具體實施例包含由這種多層聚烯烴微多孔膜構成之電池隔離材，及包括這種隔離材之電池。

【先前技術】

聚烯烴微多孔膜被廣泛應用於多種用途，比如像應用於鋰離子電池、鎳氫電池、鎳鎘電池、聚合物電池之電池隔離材、電解電容器隔離材、像逆滲透過濾膜、超濾膜、微濾膜之類之多種濾膜、透氣性防水衣物、醫藥材料等。當聚烯烴微多孔膜被應用於電池隔離材，尤其是鋰離子電池隔離材時，它的表現會大大影響電池之特性、能量的產生及安全性。因此，聚烯烴微多孔膜較佳具有出色的機械特性、抗熱性、滲透性、尺寸穩定性、停機特性、熔毀特性等。

通常，僅由聚乙烯構成之微多孔膜具有低熔毀溫度，而僅由聚丙烯構成之微多孔膜具有高停機溫度。因此，生產同時包括聚乙烯及聚丙烯作為主要成分用於電池隔離材之微多孔膜是有利的。本文所用之停機溫度意指一最低溫度，在此溫度，膜隨著材料變形造成之微孔塌陷失去其滲透性，進而停止電池反應。本文所用之熔毀溫度意指一高於停機溫度之最低溫度，到此溫度以下隔離材保持其完整性及能夠抗破裂及/或破損。

例如，JP2002-321323A 提出一種其聲稱具有出色安全性及強度之聚烯烴為多孔膜，其具有包括作為不可缺少成分之聚乙烯及聚丙烯之微多孔膜 A，及聚乙烯微多孔膜 B。其整體上被層疊成具有三層薄片結構：膜 A/膜 B/膜 A 或膜 B/膜 A/膜 B。

WO2004/089627 提出一種層疊聚烯烴膜，其由兩層或更多層包括作為不可缺少成分之聚乙烯及聚丙烯之膜層構成，至少一個面之表層含有大於 50 質量%及少於或等於 95 質量%之聚丙烯，及整個膜中聚乙烯為 50 %至 95 質量%。

然而，這些資料中之聚乙烯微多孔膜不具有較好的停機特性及針刺強度。

因而，有必要發展包括聚乙烯及聚丙烯、具有良好平衡性之停機特性、熔毀特性、滲透性及針刺強度之用於電池隔離材之微多孔膜，及由這些具有增強之良好平衡性之容量、循環性、放電性能、耐熱性、耐壓性、產能之電池隔離材製作之電池。

【發明內容】

鑒於上述詳細研究之結果，已經發現具有良好平衡性之停機特性、熔毀特性、滲透性及針刺強度之多層聚烯烴微多孔膜可以藉由以包括 0.1-99.9 重量% 聚乙烯及 0.1-99.9 重量%聚丙烯之多孔層結合多孔聚乙烯層獲得，0.1-99.9 重量%聚丙烯較佳具有重量平均分子量 6×10^5 或以上及熔化熱（通過差示掃描量熱儀測量）90J/g 或以上，具有分子量 1.8×10^6 或以上之聚丙烯的含量分率為 10 質量%或以上。

因而，本文揭露之多層聚烯烴微多孔膜較佳至少包括一

包括聚乙烯之第一多孔（或微多孔）層（“A”層），及一包括 0.1-99.9 重量%聚乙烯及 0.1-99.9 重量%聚丙烯之第二多孔（微多孔）層（“B”層），0.1-99.9 重量%聚丙烯具有 (1) 重量平均分子量 6×10^5 或以上，(2) 熔化熱（通過差示掃描量熱儀測量）90J/g 或以上，及 (3) 分子量 1.8×10^6 或以上之聚丙烯的含量分率為 10 質量%或以上。

本文亦揭露由多層聚烯烴微多孔膜構成之電池隔離材，該多層聚烯烴微多孔膜至少包括一聚乙烯第一多孔層，及一包括 0.1-99.9 重量%聚乙烯及 0.1-99.9 重量%聚丙烯之第二多孔層，0.1-99.9 重量%聚丙烯具有重量平均分子量 6×10^5 或以上，熔化熱（通過差示掃描量熱儀測量）90J/g 或以上，分子量 1.8×10^6 或以上之聚丙烯的含量分率為 10 質量%或以上。

本文亦揭露包括由多層聚烯烴微多孔膜構成之電池隔離材之電池，其多層聚烯烴微多孔膜至少包括一聚乙烯第一多孔層，及一包括 0.1-99.9 重量%聚乙烯及 0.1-99.9 重量%聚丙烯之第二多孔層，0.1-99.9 重量%聚丙烯具有 (1) 重量平均分子量 6×10^5 或以上，(2) 熔化熱（通過差示掃描量熱儀測量）90J/g 或以上，及 (3) 分子量 1.8×10^6 或以上之聚丙烯的含量分率為 10 質量%或以上。

為獲得具有平衡特性之多層聚烯烴微多孔膜，第一及第二多孔層中之聚乙烯較佳滿足以下條件：

(1) 上述聚乙烯較佳係 (a) 超高分子量聚乙烯，(b) 除超高分子量聚乙烯外之聚乙烯，或 (c) 聚乙烯組成物，超高分子量聚乙烯混合物，及除超高分子量聚乙烯外之聚乙烯，或

除聚乙烯及聚丙烯外之聚烯烴。

(2) 上述超高分子量聚乙烯較佳具有重量平均分子量 5×10^5 或以上。

(3) 上述超高分子量聚乙烯之重量平均分子量更佳係 1×10^6 至 15×10^6 ，最佳係 1×10^6 至 5×10^6 。

(4) 上述超高分子量聚乙烯較佳係乙烯均聚物，或含有除乙烯外之少量 α -烯烴之乙烯/ α -烯烴共聚物。

(5) 上述任何聚乙烯較佳具有重量平均分子量 2×10^5 或以上，及 5-300 之 M_w/M_n 。

(6) 上述聚乙烯組成物較佳包括 (a) 具有重量平均分子量 5×10^5 或以上之超高分子量聚乙烯，及 (b) 至少一種由以下組成之群組中選出之聚烯烴 (i) 具有重量平均分子量為 1×10^4 或以上且低於 5×10^5 之聚乙烯，(ii) 具有 1×10^4 至 4×10^6 之重量平均分子量之聚丁烯-1，(iii) 具有 1×10^3 至 1×10^4 之重量平均分子量之聚乙烯臘，及 (iv) 具有 1×10^4 至 4×10^6 之重量平均分子量之乙烯/ α -烯烴共聚物。

(7) 上文 (6) 中描述之聚乙烯組成物較佳包括具有 5×10^5 或以上之重量平均分子量之超高分子量聚乙烯，及具有重量平均分子量為 1×10^4 以上並低於 5×10^5 之聚乙烯。

(8) 上文 (7) 中描述之聚乙烯組成物中具有介於 1×10^4 至 5×10^5 之重量平均分子量之聚乙烯較佳係至少一種選自由 (i) 高密度聚乙烯，(ii) 中密度聚乙烯，(iii) 分枝低密度聚乙烯，及 (iv) 線性低密度聚乙烯組成之群組。

(9) 上文 (8) 中描述之聚乙烯組成物較佳包括具有 5×10^5 或以上之重量平均分子量之超高分子量聚乙烯，及具

有重量平均分子量為 1×10^4 或以上且低於 5×10^5 之高密度聚乙烯。

要獲得具有良好平衡特性之多層聚烯烴微多孔膜，第二多孔層中之聚丙烯較佳滿足以下條件：

(1) 重量平均分子量 6×10^5 或以上，更佳為 8×10^5 或以上。

(2) 具有分子量 1.8×10^6 或以上之聚丙烯的含量分率為 10 質量 % 或以上。

(3) 90J/g 或以上之熔化熱，較佳為 95J/g 或以上，更佳為 100J/g 或以上。

(4) 全部聚烯烴組成物之 0.1-99.9 質量 % 形成第二多孔層，較佳為 5-95 質量 %，較佳為 20-80 質量 %，較佳為 30-70 質量 %。

本文描述之具有上述特徵之多層聚烯烴微多孔膜較佳具有 25-80% 之孔隙率，20-2,000 秒/100 cc 之空氣滲透率（換算為 20- μ m 時的值），2,000mN/20 μ m 或以上之針刺強度，140℃ 或以下之停機溫度，及 170℃ 或以上之熔融溫度，尤其為 170-190℃。

本文描述之電池隔離材系由上述多層聚烯烴微多孔膜形成。本文描述之電池包括這種電池隔離材。

【實施方式】

[1] 聚乙烯

形成本發明多層聚烯烴微多孔膜（後文有時僅用“多層微多孔膜”表示）之第一多孔層之聚乙烯係（a）超高分子量聚乙烯，（b）除超高分子量聚乙烯外之聚乙烯，或（c）聚乙烯組成物、超高分子量聚乙烯及其它聚乙烯之混合

物、或超高分子量聚乙烯及除聚乙烯及聚丙烯外之聚烯烴之混合物。無論如何，聚乙烯較佳具有重量平均分子量（“Mw”） 2×10^5 或以上。當重量平均分子量小於 2×10^5 時，拉伸凝膠狀薄片時可能發生斷裂（如後文描述），使得難以獲得具有較好平衡特性之多層烯烴微多孔膜。通常樹脂的動力學熔融黏彈性係通過儲存彈性模量 G' 曲線交匯口之角頻率 ω_0 及角頻率 ω 及耗損彈性模量 G'' 曲線及通過熔融流變測定法獲得之 ω 表示。在一具體實施例中，聚乙烯樹脂具有至少約 0.01 rad/sec 之 ω_0 ，或至少約 0.03 rad/sec ，通過範圍從 160 至 220°C 之恆溫熔融流變測定法測定。在另一具體實施例中， ω_0 在從約 0.01 rad/sec 至約 10 rad/sec 之範圍，或約 0.03 rad/sec 至約 1 rad/sec 。在一具體實施例中，第一多孔層主要包括聚乙烯。例如，第一多孔層可以包括以第一多孔層質量為基準，至少 50% 聚乙烯，或至少 75% 聚乙烯，或至少 90% 聚乙烯，或至少 95% 聚乙烯，或以上。在一具體實施例中，第一多孔層實質上由聚乙烯組成（或由聚乙烯組成）。

(a) 當為超高分子量聚乙烯

超高分子量聚乙烯具有重量平均分子量 5×10^5 或以上。超高分子量聚乙烯可係乙烯均聚物，或含有少量其他 α -烯烴之乙烯/ α -烯烴共聚物。除乙烯外之 α -烯烴較佳係丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯。超高分子量聚乙烯之重量平均分子量較佳係 1×10^6 至 15×10^6 ，更佳係 1×10^6 至 5×10^6 。

(b) 當為除超高分子量聚乙烯外之聚乙烯

除超高分子量聚乙烯外之聚乙烯較佳具有重量平均分子量介於 1×10^4 至 5×10^5 ，至少係一種選由高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、分枝低密度聚乙烯、及線性低密度聚乙烯組成之群組之聚乙烯。具有重量平均分子量介於 1×10^4 至 5×10^5 之聚乙烯可係乙烯均聚物，或包含少量其他 α -烯烴之共聚物，比如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、或苯乙烯。這種共聚物較佳係用單活性中心催化劑製得。

(c) 當為聚乙烯組成物

聚乙烯組成物係 (i) 包括具有重量平均分子量 5×10^5 或以上之超高分子量聚乙烯及其它聚乙烯之聚乙烯組成物，或 (ii) 包括具有重量平均分子量 5×10^5 或以上之超高分子量聚乙烯及除聚乙烯及聚丙烯外之聚烯烴之聚乙烯組成物。超高分子量聚乙烯及其它聚乙烯可與上述相同。其他聚乙烯較佳具有重量平均分子量為 1×10^4 或以上且低於 5×10^5 。除聚乙烯及聚丙烯外之聚烯烴可係至少一種選自由：具有重量平均分子量 1×10^4 至 4×10^6 之聚丁烯-1、具有重量平均分子量 1×10^3 至 1×10^4 之聚乙烯蠟、及具有重量平均分子量 1×10^4 至 4×10^6 之乙烯- α -烯烴共聚物組成之群組。聚乙烯組成物中之超高分子量聚乙烯量較佳係 1 質量% 或以上，更佳係 1-80 質量%，以全部聚乙烯組成物 100 質量% 為基準。

聚乙烯組成物較佳係包括以上超高分子量聚乙烯及具有重量平均分子量為 1×10^4 或以上且低於 5×10^5 之聚乙烯之

組成物，具有重量平均分子量介於 1×10^4 至 5×10^5 之聚乙烯係至少為一種選自由高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、分枝低密度聚乙烯、及線性低密度聚乙烯組成之群組之聚乙烯。這種聚乙烯組成物之分子量分布 (M_w/M_n) 可依用途而調整。超高分子量聚乙烯及高密度聚乙烯之組成物尤佳。

(d) 分子量分布 M_w/M_n

M_w/M_n 係分子量分布之度量。該值越大，分子量分布越寬。當聚乙烯由超高分子量聚乙烯或聚乙烯組成物構成時，雖然沒有特別限制，不過聚乙烯之 M_w/M_n 較佳係 5-300，更佳 10-100。當 M_w/M_n 小於 5 時，高分子量成分之百分比過高，相關的大高分子量部份導致熔融擠出時發生困難。另一方面，當 M_w/M_n 大於 300 時，低分子量成分之百分比過高，導致微多孔膜強度減小。聚乙烯(均聚物或乙烯 α -烯烴共聚物)之 M_w/M_n 可以通過多段聚合法適當控制。多段聚合法較佳係二段聚合法，包括：在第一階段形成高分子量聚合物成分，及在第二階段形成低分子量聚合物成分。就聚乙烯組成物而言， M_w/M_n 越大，存在於超高分子量聚乙烯及其它聚乙烯或聚丙烯之間的重重量平均分子量差異越大，反之亦然。聚乙烯組成物之 M_w/M_n 可以通過成分之分子量及混合比率適當控制。

[2] 聚烯烴組成物

形成本發明多層聚烯烴微多孔膜之第二多孔層之聚烯烴組成物較佳包括 0.1-99.9 重量%聚乙烯，及 0.1-99.9 重量%聚丙烯。0.1-99.9 重量%聚丙烯具有重量平均分子量 6×10^5 或以上、熔化熱（通過差示掃描量熱儀測量）90J/g 或以

上，且分子量為 1.8×10^6 或以上之聚丙烯的含量分率為 10 質量%或以上。

(a) 聚乙烯

第二多孔層之聚乙烯係選自上文描述之用於第一多孔層之聚乙烯。被選擇之第二多孔層之聚乙烯係獨立於被選用於第一多孔層之聚乙烯。換句話說，上文描述之用於第一多孔層之聚乙烯可被用於第二多孔層，其組成物可與第一多孔層中之聚乙烯相同或不同，但這並沒有特別要求。

(b) 聚丙烯

聚丙烯較佳具有重量平均分子量 6×10^5 或以上，及熔化熱 ΔH_m （根據 JIS K7122 通過差示掃描量熱儀（DSC）測量） 90 J/g 或以上，10 質量%或以上的聚丙烯具有分子量 1.8×10^6 或以上（從分子量分布測得）。用於測量熔化熱之溫度上升速率較佳係 $3\text{-}20^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ ，通常為 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 。因為具有重量平均分子量小於 6×10^5 之聚丙烯在聚乙烯中具有低分散性，它的使用使得拉伸困難，使第二多孔層表面產生大的微觀粗糙度，及使多層微多孔膜產生大的厚度差異。當具有分子量 1.8×10^6 或以上之聚丙烯部份少於聚丙烯之 10 質量%時，多層微多孔膜可能有不期望的低熔毀特性。當聚丙烯具有小於 90 J/g 之熔化熱 ΔH_m 時，相應之多層微多孔膜可具有低熔毀特性及滲透性。

聚丙烯之重量平均分子量較佳係 6.5×10^5 或以上，更佳為 8×10^5 或以上。儘管沒有特別限制，聚丙烯之 M_w/M_n 較佳係 1-100。聚丙烯之熔化熱 ΔH_m 較佳可為 90 J/g ，較佳 95 J/g 或以上，更佳 100 J/g 或以上。分子量分布 M_w/M_n 較

佳係 5 或以下，更佳係 4 或以下，最佳係 2.5 或以下。

聚丙烯含量可係全部聚烯烴組成物之 0.01-99.9 質量%，較佳係 5-95 質量%，更佳係 20-80 質量%，最佳整個聚烯烴組成物係 30-70 質量%。當聚丙烯含量少於 0.01 質量%，停機溫度可能不能提升至所需水準。當聚丙烯含量超過 99.9 質量%，多層微多孔膜可能有不良厚度均一性及滲透性。

只要滿足上述之重量平均分子量、具有分子量為 1.8×10^6 或以上（從分子量分布測得）之部份及熔化熱之條件，聚丙烯類型不需要特別限制，但可為丙烯均聚物、丙烯及其它 α -烯烴共聚物、或其混合物、均聚物為較佳。共聚物可係無規共聚物或嵌段聚合物。在丙烯共聚物中，共聚單體可包含，例如， α -烯烴，比如乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、及苯乙烯。視需要，聚丙烯具有以下一種或多種特性：

- (i) 聚丙烯具有範圍從約 1×10^4 至約 4×10^6 ，或約 6×10^5 至約 3×10^6 之 M_w ；
- (ii) 聚丙烯具有範圍從約 1.01 至約 100，或約 1.1 至約 50 之 M_w/M_n ；
- (iii) 聚丙烯之立體規正性為同排；
- (iv) 聚丙烯具有至少約 90 焦耳/克之熔化熱；
- (v) 聚丙烯具有至少約 160°C 之熔融峰（第二熔點），
- (vi) 在約 230°C 及應變速率 25 sec^{-1} 下測量，聚丙烯具有至少約 15 之特如吞比 (Trouton's ratio)；及/或
- (vii) 230°C 及應變速率 25 sec^{-1} 下聚丙烯具有至少約 50,000 Pa sec 之拉伸黏度，

[3]多層聚烯烴微多孔膜之製造方法

(a)第一製造方法

用於製造依照本發明之具體實施例之多層聚烯烴微多

孔膜之第一種方法包括以下步驟 (1) 混合聚乙炔及稀釋劑製備第一熔融摻合物 (第一聚烯烴溶液)，(2) 混合聚烯烴組成物及稀釋劑製備第二熔融摻合物 (第二聚烯烴溶液)，(3) 通過單獨之模具擠壓第一及第二聚烯烴溶液，(4) 冷卻各一相應擠出物形成凝膠狀薄片，(5) 拉伸各一凝膠狀薄片形成薄膜，(6) 從各一薄膜中除去稀釋劑，(7) 乾燥各一薄膜形成多孔膜，(8) 熱處理各一個膜，及(9) 層疊相應的第一及第二聚烯烴微多孔膜。在步驟 (9) 之後，如果有需要，也可進行以下步驟：(10) 以電離輻射交聯，及/或 (11) 親水處理。或者，聚烯烴溶液也可以通過先結合所需之聚烯烴 (通常為一種或多種樹脂形式)，例如通過乾燥混合，然後以稀釋劑結合脂製備聚烯烴溶液。第一聚烯烴溶液中所用之稀釋劑可以與第二聚烯烴溶液中的一樣，但這並沒有特別要求。

(1) 第一聚烯烴溶液之製備

聚乙炔與稀釋劑結合 (例如，通過熔融摻合) 以製備第一聚烯烴溶液。在某些具體實施例中，如果需要，第一聚烯烴溶液可包含多種添加劑，比如抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗結塊劑、色素、染料、無機填料。例如，可加入細矽酸鹽粉末作為孔洞形成劑。

視需要，稀釋劑在室溫下係液體，即，它可以係液態溶劑。液態溶劑之使用使相對高放大倍數拉伸可以進行。液態溶劑可係脂肪族或脂環族碳氫化合物，比如壬烷、癸烷、十氫萘、對二甲苯、十一烷、十二烷、液態石蠟、具有與上述碳氫化合物相當沸點之礦油蒸餾液、室溫下的鄰苯二

甲酸酯液(例如鄰苯甲二酸二丁酯、鄰苯二甲酸二辛酯)、其混合物、及液態石蠟混合物。要得到具有穩定液態溶劑含量之凝膠狀薄片，較佳使用不易揮發性液體溶劑比如液態石蠟。在熔融摻合狀態可與聚乙烯混合但在室溫為固態之溶劑可與液體溶劑混合。這樣的固態溶劑包含十八烷醇、蠟醇、及石蠟。然而，當只有使用固態之溶劑時，可能發生不均勻之拉伸。

在溫度為 25°C 時，液態溶劑之黏性較佳係 30-500 cSt，更佳係 30-200 cSt。當 25°C 時黏性小於 30 cSt，聚烯烴溶液從模具中之擠出可導致薄片不均勻。另一方面，當黏性大於 500 cSt，液態溶劑之去除將會有困難。

雖然沒有特別限制，但第一聚烯烴溶液之均勻混合較佳係在雙螺桿擠出機中進行。在雙螺桿擠出機中混合係適於製備高濃度聚烯烴溶液。不管聚乙烯樹脂是超高分子量聚乙烯、其他聚乙烯或是聚乙烯混合物，混合溫度較佳係在從聚乙烯熔點 (T_m) + 10°C 至 $T_m + 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍。特別地，混合溫度較佳係 $160-250^{\circ}\text{C}$ ，更佳係 $180-230^{\circ}\text{C}$ 。熔點係依照 JIS K7121 通過差示掃描量熱儀 (DSC) 測量。稀釋劑可於摻合前加入，或在摻合過程中中間部分裝入雙螺桿擠出機。儘管其較佳在摻合前加入。在混合時，較佳加入抗氧化劑以防止聚乙烯氧化。

雙螺桿擠出機中之螺桿長度 L 與螺桿直徑 D 之比 L/D 較佳係在 20-100 之範圍，更佳在 35-70 之範圍。當 L/D 比小於 20，混合可能會不充分。當 L/D 比大於 100，聚烯烴溶液在雙螺桿擠出機中停留的時間可能過長。雙螺桿擠出機

之缸體較佳具有 40-100mm 之內徑。

聚乙烯樹脂之量較佳係佔第一聚烯烴溶液每 100 質量 % 之 1-50 質量 %，更佳係佔 20-40 質量 %。當聚乙烯少於 1 質量 %，在使第一聚丙烯溶液形成凝膠狀製模之擠出期間模具存在時，可能發生較大的溶脹或縮頸，導致凝膠狀製模成形性及自支撐性下降。另一方面，當聚乙烯樹脂多於 50 質量 %，凝膠狀製模之成形性可能惡化。

(2) 第二聚烯烴溶液之製備

第二聚烯烴溶液可以通過以聚乙烯及聚丙烯結合第二稀釋劑(單獨選自上文用於製造第一聚烯烴溶液之稀釋劑)製備，例如，就像製備第一聚烯烴溶液時，通過混合或熔融摻合。在一具體實施例中，用於製備第二聚烯烴溶液之方法不同於用於製備第一聚烯烴溶液之方法，除了混合溫度較佳在從聚丙烯之熔點(T_{m2})至 $T_{m2}+90^{\circ}\text{C}$ ，及聚烯烴組成物含量較佳係 1-50 質量 %，更佳係 20-40 質量 % 之外。

(3) 擠出

各一第一及第二聚烯烴溶液係通過模具擠出，例如，直接通過擠出機或其他擠出機，或在冷卻及顆粒化之後通過其他擠出機。使用之模具係較佳具有矩型截面正比管口之片狀成形模具，儘管也可使用雙圓柱空心模具或膨脹模唇。就片狀成形模具而言，模具間隙較佳係 0.1-5mm，在擠出期間在 140-250 $^{\circ}\text{C}$ 加熱。加熱溶液之擠出速率較佳係 0.2 至 15 米/分鐘。

第二聚烯烴溶液之擠出速率 Q (kg/h) 與雙螺桿擠出機中螺桿之旋轉速率 ($N_s(\text{rpm})$) 之比 Q/N_s 較佳係

0.55 kg/h/rpm 或以下。這可增強第二多孔層中聚丙烯之分散能力，進一步導致厚度均勻性及耐熱性之提高。螺桿轉速 N_s 較佳係 50rpm 或以上。儘管沒有特別限制，螺桿之旋轉數量 N_s 上限較佳係 500rpm。Q/ N_s 更佳係 0.3 kg/h/rpm 或以下。儘管沒有特別限制，Q/ N_s 下限較佳係 0.01 kg/h/rpm。Q/ N_s 可以通過選擇螺桿形狀（例如直徑、出口處之溝槽厚度等）來控制。

(4) 凝膠狀薄片之形成

從模具擠出之聚烯烴溶液通過冷卻形成第一及第二薄片狀凝膠狀製模(凝膠狀薄片)。冷卻較佳係以 50°C /分鐘或更快之速度至少進行至凝膠溫度或以下。冷卻較佳進行至 25°C 或以下。這樣的冷卻使聚合物（例如第一凝膠狀薄片中之聚乙烯，及第二凝膠狀薄片中之聚烯烴組成物）之微相通過稀釋劑分離。通常，較慢的冷卻速率提供凝膠狀薄片以較大的假晶格單元，導致較粗糙的較高維結構。另一方面，較高的冷卻速率可導較密的晶格單元。小於 50°C /分鐘之冷卻速率可導致結晶性能增強，使其不太可能提供凝膠狀薄片以適當之拉伸性。冷卻方法之非限制性實施例包含讓凝膠狀薄片直接與以冷卻媒介比如冷空氣、冷卻水接觸，及讓凝膠狀薄片與以通過冷卻媒介冷卻之輥接觸，等。

(5) 拉伸

得到的第一及第二凝膠狀薄片較佳係至少以一個方向拉伸。各一凝膠狀薄片加熱後被拉伸至預定放大倍數，通過，例如拉幅方法、軋製方法、膨脹法、滾壓法或其組合

方法。拉伸可以單軸或雙軸進行，儘管較佳為雙軸拉伸。就雙軸方向而言，任一同時發生之雙軸拉伸、連續拉伸或多階段拉伸（例如，同時發生之雙軸拉伸及連續拉伸之結合）均可使用，儘管較佳為同時發生之雙軸拉伸。雖然不希望被限制，據信拉伸改善膜的機械強度。

拉伸放大倍數較佳係兩倍（2x）或以上，在單軸拉伸時更佳係 3x-30x。在雙軸拉伸時，拉伸放大倍數在任何方向上較佳係 3x 或以上，例如，面積放大倍數較佳係 9x 或以上，面積放大倍數更佳係 16x 或以上。有了 9x 或以上之面積放大倍數，膜的針刺強度可被增強。當面積放大倍數大於 400x，拉伸設備及拉伸操作會被限制。

當聚乙烯係超高分子量聚乙烯或其他聚乙烯（不是組成物）時，不管其在第一及第二凝膠狀薄片中之均聚物還是共聚物，拉伸溫度較佳係聚乙烯的熔點 $T_m+10^{\circ}\text{C}$ 或以下，更佳係在聚乙烯之結晶分散溫度或以上至聚乙烯之晶體熔點以下之範圍。當拉伸溫度高於熔點 $T_m+10^{\circ}\text{C}$ ，聚乙烯被熔融，不能藉由拉伸定位分子鏈。當拉伸溫度低於結晶分散溫度，聚乙烯軟化相當不充分，膜很容易被拉破，不能完成高放大倍數拉伸。當進行連續拉伸或多階段拉伸時，主要拉伸可在低於結晶分散溫度下進行。“結晶分散溫度”係通過依據 ASTM D4065，測量動力學黏彈性之溫度特徵確定。超高分子量聚乙烯及其它聚乙烯通常可具有約 90-100 $^{\circ}\text{C}$ 之結晶分散溫度。

在一個例子中，各一第一及第二凝膠狀薄片中之聚乙烯係聚乙烯組成物，拉伸溫度較佳係在聚乙烯組成物之結晶

分散溫度或以上至聚乙烯組成物之晶體熔點 $+10^{\circ}\text{C}$ 或以下之範圍。拉伸溫度通常係 $100-140^{\circ}\text{C}$ ，較佳係：第一凝膠狀薄片 $110-120^{\circ}\text{C}$ ，第二凝膠狀薄片 $110-140^{\circ}\text{C}$ 。

依所期望的特性，拉伸可在厚度方向以一溫度分布進行，或連續或多階段拉伸可以相對低溫下之主要拉伸及高溫下之次要拉伸進行。厚度方向上的溫度分布拉伸通常可提供聚烯烴微多孔膜以出色的機械強度。這種方法之詳細描述紀錄於日本專利 3347854，以參考資料的方式併入本文中。

(6) 稀釋劑之除去

爲了除去（洗去）液態溶劑，使用到洗滌劑。當聚合物相（例如，第一凝膠狀薄片或被拉伸膜中之聚乙烯相，及第二凝膠狀薄片或被拉伸膜中之聚烯烴組成物相）從稀釋劑相被分離出，液態溶劑之除去產生多孔膜。液態溶劑之去除（洗去）可通過使用洗滌劑進行，包含，例如揮發性溶劑：飽和烴，比如戊烷、己烷、庚烷；氯化烴，比如二氯甲烷、四氯化碳，醚比如乙醚、二噁烷、酮比如甲乙酮、線形氟碳比如三氟乙烷、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 等、環狀氫氟碳比如 $\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_7$ 、氫氟醚比如 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ 、及全氟醚比如 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_5$ 。這些洗滌劑較佳具有低表面張力（例如， 25°C 時， 24mN/m 或以下）。低表面張力之洗滌劑之使用防止在洗滌之後的乾燥期間，孔洞的形成網狀結構由於氣液介面之表面張力而收縮，從而提供聚烯烴微多孔膜以高多孔性及滲透性。

拉伸之後薄層之洗滌可通過但不僅限於以洗滌劑浸泡

及 / 或沖淋進行。使用之洗滌劑較佳係各 100 份 (質量) 被拉伸膜質量用 300-30,000 份 (質量)。洗滌較佳一直進行至殘留之液態溶劑開始少於被加入質量之 1%。

(7) 乾燥

通過拉伸及除去稀釋劑後得到之第一及第二聚烯烴微多孔膜可通過加熱乾燥法或空氣乾燥法乾燥。乾燥溫度較佳係等於或低於聚乙烯之結晶分散溫度，低於結晶分散溫度 5°C 或以上尤佳。乾燥係較佳一直進行至各 100 質量% (以乾燥質量計) 微多孔膜含殘留洗滌 5% 或以下，更佳為含 3% 或以下。不充分的乾燥會由於之後的熱處理導致不期望的微多孔膜多孔性降低，造成低滲透性。

[8] 熱處理

被乾燥之第一及第二微多孔膜較佳進行熱處理。熱處理使晶體穩定，導致薄片層均勻。熱處理方法可係，例如，熱拉伸處理、熱固定處理及 / 或熱收縮處理，可依所需要之特性適當選擇。熱處理較佳溫度係在等於或低於聚乙烯之熔點下進行，較佳在 60°C 及 (熔點 - 2°C)。

熱拉伸處理及熱固定處理更佳係通過拉幅法、軋製法或滾壓法進行。就熱拉伸處理而言，在至少一個方向上，拉伸放大倍數較佳係 1.01x-2.0x，更佳為 1.01x-1.5x。熱固定涉及在薄片被施加一力時 (不是張力，就是壓力) 加熱薄片。據信，熱處理使薄片中之聚烯烴晶體穩定，導致薄片均勻。雖然沒有要求，聚烯烴微多孔膜可被退火。退火不同於熱固定是在於退火係一在沒有力施加於薄片時之熱處理。退火方法之選擇不是關鍵，可以使用傳統退火方法。

除以上方法外，熱收縮處理還可通過使用帶式傳送機或氣浮加熱爐進行。在熱收縮處理中，一個方向之收縮比較佳係 50% 或以下，更佳係 30% 或以下。

熱拉伸處理改善聚烯烴微多孔膜之滲透性及增加孔徑。在熱拉伸處理後較佳進一步進行熱固定處理。當在熱拉伸處理後進行熱收縮處理，得到的聚烯烴微多孔膜會具有低收縮率及高強度。

(9) 層疊

乾燥或熱處理過的第一及第二聚烯烴微多孔膜被黏合成所需之夾層結構。儘管沒有特別限制，黏合較佳通過熱黏合方法進行。熱黏合方法包含熱熔封口方法、脈衝封口方法、超音波黏合方法等。較佳係熱熔封口方法。作為熱熔封口方法，較佳為熱輥法，其通過一對熱輥或一個熱輥及一平板使第一及第二聚烯烴微多孔膜重疊。熱熔封口溫度及壓力沒有特別限制，只要聚烯烴微多孔膜充分黏合至形成多層微多孔膜，而特性沒有下降至不能接受之水準即可。熱熔封口溫度係，例如，90-135℃，較佳為 90-115℃。熱熔封口壓力較佳係 0.1-50MPa。

(10) 交聯

多層聚烯烴微多孔膜可經由例如電離輻射線比如 α 射線、 β 射線、 γ 射線、電子束交聯。就照射電子束而言，電子束量較佳係 0.1-100Mrad，加速電壓較佳係 100-300kV。交聯處理提高多層聚烯烴微多孔膜之熔融溫度。

(11) 親水處理

多層聚烯烴微多孔膜可接受親水處理（提高親水性之處理）。親水處理可為，例如單體接枝處理、界面活性劑處理或電暈放電處理。如果要使用，單體接枝處理較佳係在交聯處理之後進行。

就界面活性劑處理而言，任何非離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑及兩性界面活性劑均可使用。較佳係非離子界面活性劑。在某些界面活性劑處理中，多層聚烯烴微多孔膜被浸於將界面活性劑加入水中或低碳醇（例如甲醇、乙醇、異丙醇）中之溶液中，或通過刮塗法塗佈溶液。如果需要，可使用其他塗層。

(b) 第二製造方法

第二製造方法包括以下步驟：(1) 如第一製造方法製備第一及第二聚烯烴溶液，(2) 通過模具共同擠出（例如，同時）第一及第二聚烯烴溶液形成共同擠出之層疊擠出物，(3) 冷卻層疊擠出物形成多層凝膠狀薄片，(4) 拉伸多層凝膠狀薄片，(5) 從被拉伸之多層凝膠狀薄片去除稀釋劑，(6) 乾燥薄片，及 (7) 熱處理薄片。步驟 (7) 之後，如果需要，可進行步驟 (8) 以電離輻射交聯，或 (9) 親水處理。拉伸方法、除去稀釋劑之方法、乾燥方法、熱處理方法、交聯方法及親水方法可相同於上文描述之方法。因此，只對同時共同擠出步驟 (2) 及形成多層凝膠狀薄片之步驟 (3) 詳細描述。

在第一及第二聚烯烴溶液之同時共同擠出之具體實施例中，當兩種溶液在模具中以例如層流方式結合時，模具連接至複數個擠出機，溶液從那裡擠出（在模具中結合），

或當兩種溶液以薄片方式從單獨之模具中擠出時，模具連接至各一擠出機（溶液在模具外結合）。較佳為溶液在模具中結合。

模具式樣之選擇不是關鍵，平板模具、膨脹模具等可以用於同時擠出。在任何方法中，模具中之結合可通過多岐管方法進行，在這個方法中，溶液在多層擠出機中被提供給單獨流層及在膜唇進口被分成薄片；或者通過嵌段方法，在這個方法中，溶液先被結合於層流，然後提供給模具。可能使用到多層薄片形成平板模具或多層薄片形成膨脹模具。多層薄片形成平板模具較佳具有 0.1-5mm 之間隙。就通過平板模具方法在模具外結合而言，從模具中擠出之薄片化溶液通過一對軋輥按壓結合。在上述任一方法中，模具較佳在擠出期間加熱至 140-250°C。熱溶液之擠出速率較佳係在 0.2-15 米/分鐘範圍內。這樣得到之多層擠出物被冷卻形成多層凝膠狀薄片。擠出物之冷卻速率、溫度及方法可與第一製造方法中描述的相同。

[4] 多層聚烯烴微多孔膜

I. 膜特性

通過以上方法獲得之多層聚烯烴微多孔膜較佳具有以下特性：

(a) 25-80%之孔隙度

當孔隙度小於 25%，多層聚烯烴微多孔膜可能不具有良好的空氣滲透性。當孔隙度超過 80%，製造具有良好安全性及阻抗之電池可能會有困難。

(b) 20-2,000 秒/100 cc (換算為 20- μ m 厚度時的值) 之

空氣滲透性

當空氣滲透性係 20-2,000 秒/100 cc，具有通過多層聚烯烴微多孔膜形成之隔離材之電池具有高電能及良好循環性能。空氣滲透性超過 2,000 秒/100 cc，電池電能減少。當空氣滲透性小於 20 秒/100 cc，當電池內溫度升高時，停機先於熔毀不大可能發生。

(c) 2,000 mN/20 μ m 或以上之針刺強度

當針刺強度小於 2,000 mN/20 μ m，可能在具有藉由多層聚烯烴微多孔膜形成之隔離材之電池中發生短路。

(d) 120-140°C 之停機溫度

在樣品加熱期間之 TMA 曲線之拐點接近於熔點附近之溫度，定義為停機溫度。

(e) 170°C 或以上之熔毀溫度

熔毀溫度較佳係 170-190°C。

(f) 數均分子量 (Mn)

Mn 係以適當標準品及管柱體通過 GPC-DRI 測定。

II. 膜結構及組成物

多層為多孔膜一般包括用於形成聚烯烴溶液之聚烯烴。換句話說，多層微多孔膜之各一多孔層可以包括例如第一微多孔層材料或第二微多孔層材料，第一微多孔層材料包含用於製作第一聚烯烴溶液之聚烯烴，及第二微多孔層材料包含用於製作第二聚烯烴溶液之聚烯烴。也可出現少量洗滌溶劑及/或稀釋劑，一般少於以聚烯烴微多孔膜重量為基準之 1 重量%。在加工期間，可能發生聚烯烴分子量之少量降解，不過這是可以接受的。在一具體實施例中，

加工期間分子量降解，如果存在的話，導致膜中聚烯烴之 M_w/M_n 值與聚烯烴溶液中聚烯烴之 M_w/M_n 值相差不超過約 50%，或不超過約 10%，或不超過約 1%，或不超過約 0.1%。

在一具體實施例中，多層聚烯烴微多孔膜包括兩層。第一層（例如上層）包括第一微多孔層材料，及第二層（例如下層）包括第二微多孔層材料。例如，從近似垂直於膜的橫向及縱向上看，膜具有平面表層，下層隱藏於表層後面觀察不到。在另一具體實施例中，多層聚烯烴微多孔膜包括三層或更多層，其中，外層（也稱為表面層或表層）包括第一微多孔層材料及至少一層中間層包括第二微多孔層材料。中間層可與至少一層表層以平面方式接觸，不過這並沒有要求。在一相關具體實施例中，多層聚烯烴微多孔膜包括兩層，第一層實質上由第一微多孔層材料組成（或由第一微多孔層材料組成），及第二層實質上由第二微多孔層材料組成（或由第二微多孔層材料組成）。在一相關具體實施例中，多層聚烯烴微多孔膜包括三層或更多層，外層實質上由第一微多孔層材料組成（或由第一微多孔層材料組成）及至少一層中間層實質上由第二微多孔層材料組成（或由第二微多孔層材料組成）。

在另一具體實施例中，多層聚烯烴微多孔膜包括三層或更多層，表層包括第二微多孔層材料（或實質上由第二微多孔層材料組成，或由第二微多孔層材料組成）及至少一層中間層包括第一微多孔層材料（或基本上由第一微多孔層材料組成，或由第一微多孔層材料組成）。

當多層聚烯烴微多孔膜具有三層或更多層時，多層聚烯

烴微多孔膜至少一層包括第一微多孔層材料及至少一層包括第二微多孔層材料。

[5] 電池隔離材

當被用作電池隔離材時，通過上述多層聚烴微多孔膜形成之膜較佳具有 3-200 μm 之厚度，5-50 μm 更佳。所需厚度依使用隔離材之電池類型決定。

雖然沒有特別限制，電池隔離材較佳具有包括第一多孔層及第二多孔層之兩層結構，或具有包括第一多孔層、第二多孔層及第一多孔層之三層結構。儘管第一多孔層與第二多孔層之厚度比沒有特別限制，第二多孔層與多層微多孔膜之厚度百分比較佳係 3-90%，更佳係 5-70%。

[6] 電池

本發明之多層聚烴微多孔膜可被用於一次電池或二次電池之隔離材，比如（僅舉例）鎳氫電池、鎳鎘電池、鎳鋅電池、銀鋅電池、鋰電池、鋰離子二次電池、鋰聚合物二次電池，尤其適用於鋰離子二次電池。

鋰離子二次電池包括通過隔離材層疊而成之一正極及一負極，隔離材含有電解溶液（電解質）。電極結構可為，例如：鈕扣型，在這種類型中，盤型正極及負極相對；層疊型，在這種類型中，平面正極及負極交替地層疊在一起；或環型，比如圓柱型及棱柱形，在這種類型中，帶型正極及負極被纏繞在一起。

正極通常包括集電器，及能夠吸收及發射鋰離子之正電極活性材料層，其被做在集電器上。正電極活性材料可係無機成分，比如（僅舉例）過渡金屬氧化物、鋰及過渡金

屬複合氧化物（鋰複合氧化物），或過渡金屬硫化物。過渡金屬可係，例如，V、Mn、Fe、Co、或Ni。鋰複合氧化物之較佳實施例為鎳酸鋰、鈷酸鋰、錳酸鋰及基於 α -NaFeO₂之層狀鋰複合氧化物。負極通常包括集電器，及被做在集電器上之負電極活性材料層。電極活性材料可係含碳物質，例如，天然石墨、人造石墨、焦炭、碳黑等。

電解溶液可通過溶解有機溶劑中之鋰鹽獲得。鋰鹽可為，例如，LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、Li₂B₁₀Cl₁₀、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₃(C₂F₅)₃、鋰之低脂肪族羧酸鹽、或LiAlCl₄。鋰鹽可單獨或聯合使用。有機溶劑可為具有高沸點及高介電係數之有機溶劑，比如碳酸伸乙酯、碳酸-1,2-丙二酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯等；具有低沸點及低黏性之有機溶劑，比如四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、二甲氧基乙烷、二氧戊環、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等。這些有機溶劑可單獨或組合使用。因為具有高介電係數之有機溶劑具有高黏度，而那些具有低黏度之有機溶劑具有低介電係數，較佳使兩者混合使用。

當電池組裝好之後，隔離材之微孔被電解溶液填滿，所以隔離材（多層微多孔膜）提供離子滲透性。圓柱電池被組裝時，例如，正極薄片、由多層微多孔膜形成之隔離材、負極薄片及同樣之隔離材以這樣的順序層疊，得到的層疊物被纏繞成環型電極組件。得到的電極組件被填裝進電池殼，然後以上述電解溶液浸漬，作為正極端之具有安全閥之電池蓋通過墊片嵌在電池殼上，堵住縫隙，做成電池。

在一具體實施例中，本發明係關於這種電池作為電荷源或槽之應用。

以下實施例意在幫助理解本發明，而非限制申請專利範圍。

在測定實施例中聚丙烯分子量時，使用到以下樣品前處理：

樣品前處理方法 A—在 175°C 微波下溶解樣品 1 小時，然後以 2 μ m 濾條過濾溶解物。

樣品前處理方法 B—在 160°C 搖動爐中溶解樣品 2 小時，在 175°C 微波下溶解樣品 1 小時，然後以 2 μ m 濾條過濾溶解物。

樣品前處理方法 C—在 160°C 搖動爐中溶解樣品 2 小時以上，然後以 2 μ m 濾條過濾溶解物。

實施例 1 及 2 之 PP 樣品依照樣品前處理方法 A 處理。

實施例 3-11 及比較實施例 4 之 PP 樣品依照樣品前處理方法 B 處理。

比較實施例 1 之 PP 樣品依照樣品前處理方法 C 處理。

比較實施例 3 之 PP 樣品依照 “Effect of Short Chain Branching on the Coil Dimensions of Polyolefins in Dilute Solution,” Sun et al., MACROMOLECULES, vol. 34, no. 19, pp. 6812-6820 提出之方法處理。

實施例 1

(1) 第一聚烯烴微多孔膜之製造

乾混物係 100 份(質量)聚乙烯(PE)組成物包括：18 質量%之具有重量平均分子量(Mw) 2.5×10^6 之超高分子量聚乙

烯 (UHMWPE)，及 82 質量 % 之具有重量平均分子量 (M_w) 3.0×10^5 之高密度聚乙烯 (HDPE)，及 0.05 份 (質量) 之肆 [亞甲基 -3-(3,5-二-三級丁基 -4-羥苯基) - 丙酸] 甲烷作為抗氧化劑。經測定揭示，UHMWPE 及 HDPE 之聚乙烯組成物具有 135°C 之熔點， 90°C 之結晶分散溫度。

UHMWPE 及 HDPE 之 M_w 及 M_n 通過凝膠滲透層析 (GPC) 法在以下條件下測定。

測量裝置：GPC-150C (Waters 公司提供)，

管柱：Shodex UT806M (Showa Denko K.K. 提供)，

管柱溫度： 135°C ，

溶劑 (流動相)：鄰二氯苯，

溶劑流動速率： 1.0 ml/分鐘 ，

樣品濃度： 0.1 質量 % (135°C 溶解 1 小時)，

注射量： $500\ \mu\text{l}$ ，

監測儀：差示折射儀 (Waters 公司提供)，及

校準曲線：從一組單分散之校準曲線製成，標準聚苯乙烯樣品使用預定換算常數。

三十份 (質量) 得到的混合物填裝進具有 58mm 內徑及 42 L/D 之強結合雙螺桿擠出機中，70 份 (質量) 液體石蠟 [40 cSt (40°C)] 通過側面給料機填裝進雙螺桿擠出機中。在 210°C 及 200 rpm 下熔融摻合製備第一聚烯烴溶液。第一聚烯烴溶液從安放於雙螺桿擠出機尖端之 T 型模具中擠出，通過控制在 5°C 之冷卻軋輥冷卻，形成第一凝膠狀薄片。

第一凝膠狀薄片使用拉幅拉伸器在 118°C 連續雙軸拉

伸，這樣，縱向（MD）及橫向（TD）之拉伸放大倍數均為 5 倍。被拉伸薄膜被固定於 20cm × 20cm 之鋁框，浸於 25℃ 之二氯甲烷 [表面張力：27.3mN/m (25℃)，沸點：40.0℃]，以 100rpm 震動洗滌 3 分鐘。得到的膜在室溫下空氣冷卻，固定於鋁框後 125℃ 下熱固定 10 分鐘，以製造第一聚烯烴微多孔膜 A。

(2) 第二聚烯烴微多孔膜之製造

乾混物係 100 份（質量）聚烯烴（PO）組成物包括：1 質量 % 之 UHMWPE，49 質量 % 之 HDPE，及 50 質量 % 之具有 $10.1 \times 10^5 \text{ Mw}$ （具有分子量 1.8×10^6 或以上部分為 18.9 質量 %）、 $\text{Mw/Mn} 4.3$ 、 108.2 J/g 溶化熱之超高分子量丙烯均聚物（PP），及 0.5 份（質量）之二丁基羥基甲苯作為抗氧化劑。

PP 之 Mw 及 Mn 係在以下條件下通過 GPC 測定。

測量裝置：Alliance 2000 GPC (Waters 公司提供)，

管柱：三 PL Gel 混合-B 柱 (Polymer Laboratories 提供)，

管柱溫度：145℃，

溶劑（流動相）：1,2,4-三氯苯，以 6g/4L 0.1 重量 % BHT 穩定。

溶劑流動速率：1.0ml/minute，

樣品濃度：0.25 mg/ml (175℃ 溶解 1 小時)，

注射量：300 μl ，

監測儀：差示折射儀 (Waters 公司提供)

校準曲線：從一組單分散之校準曲線製成，標準聚苯乙烯樣品使用預定換算常數。

PP 之熔化熱 ΔH_m 係依據 JIS K7122 如以下方法測定：

PP 樣品置於差示掃描量熱儀測量（由 Perkin Elmer, Inc. 提供之 DSC-系統 7）之樣品架上， 190°C 、氮氣氛下熱處理 10 分鐘，以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 速率冷卻至 40°C ，在 40°C 保持 2 分鐘，再以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 速率加熱至 190°C 。如第 1 圖所示，通過在 85°C 及 175°C 之升溫處理獲得 DSC 曲線，通過 DSC 曲線（熔化曲線）上的點畫一直線作為底線，熱量通過由底線及 DSC 曲線包圍之陰影部分之面積 S_1 計算而來。熱量（單位：J）除以樣品重量（單位：g）得到熔化熱 ΔH_m （單位：J/g）。

具有分子量 1.8×10^6 或以上之部分占全部 PP 之百分比（以質量為基礎）依以下方法測定：通過度量第 2 圖中由 GPC 曲線及底線包圍之陰影部分之面積 S_2 得到全部 PP 量。通過度量第 3 圖中面積 S_3 得到具有分子量 1.8×10^6 或以上部分之量。通過 $(S_3/S_2) \times 100$ （質量%）計算得到具有分子量 1.8×10^6 或以上之部分之百分比。

三十五份（質量）得到的混合物填裝進具有 58mm 內徑及 42 L/D 之強結合雙螺桿擠出機中，65 份（質量）液體石蠟 [40 cSt (40°C)] 通過側面給料機填裝進雙螺桿擠出機中。在 210°C 及 200 rpm 下熔融摻合製備第二聚烯烴溶液。第二聚烯烴溶液以與上述同樣之方法形成第二凝膠狀薄片。以與上述同樣之方法，使第二凝膠狀薄片形成第二聚烯烴微多孔膜。

(3) 層疊

第二聚烯烴微多孔膜被兩層第一聚烯烴微多孔膜夾在

中間，通過一對加熱至 100°C 之輥，在 0.5MPa 壓力下黏合形成三層聚烯烴微多孔膜。

實施例 2

如實施例 1 之同樣方式，在雙螺杆擠出機中製備第一聚烯烴溶液，除了以下不同：將聚烯烴組成物濃度替換成 25 質量%。如實施例 1 之同樣方式，在另一雙螺杆擠出機中製備第二聚烯烴溶液。第一及第二聚烯烴溶液從雙螺杆擠出機中出來進入 T 型三層薄片形成模具，擠出包括第一 PO 溶液層、第二 PO 溶液層及第一 PO 溶液層這種順序之層疊物，這樣，第二 PO 溶液層厚度係全部厚度之 20%。當通過控制在 5°C 之冷卻輥時，擠出物被冷卻形成三層凝膠狀薄片。三層凝膠狀薄片用拉幅拉伸器在 118°C 同時雙軸拉伸，這樣，縱向 (MD) 及橫向 (TD) 之拉伸放大倍數均為 5 倍。如實施例 1 中之同樣方式，被拉伸之三層凝膠狀薄片被洗滌、空氣乾燥，然後固定於拉幅，在 125°C 下進行熱固定處理 10 分鐘，以製造三層聚烯烴微多孔膜。

實施例 3

如實施例 2 中之同樣方式製造三層聚烯烴微多孔膜，除了以下不同：使用具有 9.0×10^5 Mw、2.4 之 Mw/Mn 及 109.7J/g 之熔化熱、具有分子量 1.8×10^6 或以上之部分為 10.8 質量%的丙烯均聚物；將聚烯烴組成物替換成 1.4 質量%之 UHMWPE、68.6 質量%之 HDPE 及 30 質量%之 PP；將第二 PO 溶液層厚度替換成多層薄膜全部厚度之 50%；將三層聚烯烴微多孔膜變為 $25\mu\text{m}$ 。

實施例 4

如實施例 2 中之同樣方式製造三層聚烯烴微多孔膜，除了以下不同：使用具有 9.1×10^5 之 M_w 、2.4 之 M_w/M_n 及 108.5 J/g 之熔化熱、具有分子量 1.8×10^6 或以上之部分為 11.1 質量%的丙烯均聚物；將第二 PO 溶液層厚度替換成多層薄膜全部厚度之 50%；將三層聚烯烴微多孔膜變為 $25 \mu\text{m}$ 。

實施例 5

如實施例 2 中之同樣方式製造三層聚烯烴微多孔膜，除了以下不同：使用如實施例 3 中使用之丙烯均聚物；將聚烯烴組成物替換成 0.6 質量%之 UHMWPE、29.4 質量%之 HDPE 及 70 質量%之 PP；將第二 PO 溶液層厚度替換成多層薄膜全部厚度之 50%；將三層聚烯烴微多孔膜變為 $25 \mu\text{m}$ 。

實施例 6

如實施例 2 中之同樣方式製造三層聚烯烴微多孔膜，除了以下不同：使用具有 14.0×10^5 之 M_w 、2.6 之 M_w/M_n 、及 111.6 J/g 之熔化熱、具有分子量 1.8×10^6 或以上之部分為 25.3 質量%的丙烯均聚物；將第二 PO 溶液層厚度替換成多層薄膜全部厚度之 20%；將三層聚烯烴微多孔膜變為 $25 \mu\text{m}$ 。

實施例 7

如實施例 6 中之同樣方式製造雙層聚烯烴微多孔膜，除了以下不同：第一及第二聚烯烴溶液注入 T 型雙層薄片形成模具，形成具有第一 PO 溶液層及第二 PO 溶液層之擠出物；第二 PO 溶液層厚度被替換成為多層薄膜全部厚度之 30%；將三層聚烯烴微多孔膜變為 $25 \mu\text{m}$ 。

實施例 8

如實施例 1 中之同樣方式製造第一聚烯烴溶液，除了以下不同：僅使用具有 M_w 為 1.2×10^6 之 UHMWPE 作為聚乙烯。如實施例 1 中之同樣方式製造第二聚烯烴溶液，除了以下不同：使用如實施例 3 使用之丙烯均聚物作為聚丙烯。如實施例 2 中之同樣方式製造三層聚烯烴微多孔膜，除了以下不同：使用得到的聚烯烴溶液；第二 PO 溶液層厚度被替換成為多層薄膜全部厚度之 30%；將三層聚烯烴微多孔膜變為 $25 \mu m$ 。

實施例 9

如實施例 1 中之同樣方式製造第一聚烯烴溶液，除了以下不同：僅使用 HDPE 作為聚乙烯。如實施例 1 中之同樣方式製造第二聚烯烴溶液，除了以下不同：使用如實施例 3 使用之丙烯均聚物作為聚丙烯。如實施例 2 中之同樣方式製造三層聚烯烴微多孔膜，除了以下不同：使用得到的聚烯烴溶液；第二 PO 溶液層厚度被替換成為多層薄膜全部厚度之 30%；將三層聚烯烴微多孔膜變為 $25 \mu m$ 。

實施例 10

如實施例 2 中之同樣方式製造三層聚烯烴微多孔膜，除了以下不同：使用如實施例 3 使用之丙烯均聚物作為聚丙烯；聚烯烴組成物包括 50 質量%之 HDPE 及 50 質量%之 PP，不包括 UHMWPE；第二 PO 溶液層厚度被替換成為多層薄膜全部厚度之 10%；將三層聚烯烴微多孔膜變為 $25 \mu m$ 。

實施例 11

如實施例 2 中之同樣方式製造三層聚烯烴微多孔膜，除

了以下不同：使用到包括 20 質量%具有 1.2×10^6 Mw 之 UHMWPE 及 80 質量%如實施例 3 中不用 HDPE 之丙烯均聚物之聚烯烴組成物；第二 PO 溶液層厚度被替換成為多層薄膜全部厚度之 10%；將三層聚烯烴微多孔膜變為 $25 \mu\text{m}$ 。

實施例 12

如實施例 2 中之同樣方式製造三層聚烯烴微多孔膜，除了以下不同：使用到具有 26.9×10^5 Mw 及 99.9J/g 熔化熱、具有分子量 1.8×10^6 或以上之部分為 57.2 質量%之丙烯均聚物作為聚丙烯；將第二 PO 溶液層厚度替換成多層薄膜全部厚度之 10%；將三層聚烯烴微多孔膜變為 $25 \mu\text{m}$ 。

比較實施例 1

實施以下嘗試：如實施例 2 中之同樣方式製造三層聚烯烴微多孔膜，除了以下不同：使用到具有 3.0×10^5 之 Mw、4.9 之 Mw/Mn 及 90.4J/g 之熔化熱、具有分子量 1.8×10^6 或以上之部分為 0 質量%之丙烯均聚物作為聚丙烯；將第二 PO 溶液層厚度替換成 40%。然而，由於聚丙烯較差之分散性，三層聚烯烴微多孔膜在拉伸時破裂。

比較實施例 2

如實施例 2 中之同樣方式製造三層聚烯烴微多孔膜，除了以下不同：使用到具有 Mw 為 6.8×10^5 及熔化熱為 94.6J/g、具有分子量 1.8×10^6 或以上之部分為 9.7 質量%之丙烯均聚物作為聚丙烯；第二 PO 溶液層厚度被替換成為多層薄膜全部厚度之 50%；將三層聚烯烴微多孔膜變為 $25 \mu\text{m}$ 。

比較實施例 3

如實施例 2 中之同樣方式製造三層聚烯烴微多孔膜，除了以下不同：使用到具有 15.6×10^5 Mw、 3.2 Mw/Mn 、及 78.4 J/g 熔化熱、具有分子量 1.8×10^6 或以上之部分為 27.1 質量%之丙烯均聚物作為聚丙烯；第二 PO 溶液層厚度被替換成為多層薄膜全部厚度之 50%；將三層聚烯烴微多孔膜變為 $25 \mu\text{m}$ 。

比較實施例 4

製備聚烯烴溶液，該聚烯烴溶液之組成物及濃度與實施例 8 中之第二聚烯烴溶液之組成物及濃度相同。如實施例 1 中之同樣方式製造聚烯烴微多孔膜，只是除了這種聚烯烴溶液從 T 型模具中被擠出。

實施例 1-12 及比較實施例 1-4 中（多層）聚烯烴微多孔膜之百分比通過以下方法度量。

(1) 平均厚度 (μm)

（多層）聚烯烴微多孔膜之厚度通過觸點厚度計（來自 Mitsutoyo Corporation 之 Litematic）在 $95\text{mm} \times 95\text{mm}$ 區域度量 5 個點，然後求其平均。

(2) 空氣滲透性 ($\text{sec}/100 \text{ cc}/20 \mu\text{m}$)

通過空氣滲透性測定儀（來自 Asahi Seiko Ltd. 之 EGO-1T）度量具有厚度 T_1 之（多層）聚烯烴微多孔膜之空氣滲透性 P_1 ，通過公式 $P_2 = (P_1 \times 20)/T_1$ ，轉化成 $20 \mu\text{m}$ 厚度時之空氣滲透性 P_2 。

(3) 孔隙度 (%)

通過重量法度量

(4) 針刺強度 ($\text{mN}/20 \mu\text{m}$)

具有厚度 T_1 之 (多層) 聚烯烴微多孔膜以 2mm/分鐘之速率，以一具有球面末端 (曲率半徑 $R: 0.5 \text{ mm}$)、直徑 1mm 之針戳刺，度量最大負荷。最大負荷 L_1 通過公式 $L_2 = (L_1 \times 20) / T_1$ 轉化成 $20 \mu\text{m}$ 厚度時之最大負荷 L_2 ，以其作為針刺強度。

(5) 停機溫度

10mm (TD) $\times$ 3mm (MD) 之測試件使用熱機械分析儀 (由 Seiko Instruments Inc. 提供之 TMA/SS6000) 以 5°C /分鐘之速率從室溫加熱，當從長度方向以恒壓 2gf 拉動測試件時，測試件熔點附近得到之樣品長度之拐點 (inflection point) 溫度定義為“停機溫度”。(見第 4 圖之實施例)

(6) 熔融溫度 ($^\circ\text{C}$)

5cm $\times$ 5cm (多層) 聚烯烴微多孔膜通過嵌段夾疊起來，各一片具有 12mm 直徑之圓孔。10mm 直徑之碳化鎢球被置於 (多層) 聚烯烴微多孔膜之圓孔內。當以 5°C /分鐘之溫度提升速度加熱時，測量 (多層) 聚烯烴微多孔膜熔融破裂時之溫度。

表 1

編號	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4
樹脂組成物				
聚乙烯樹脂				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶
質量%	18	18	18	18
HDPE Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵
質量%	82	82	82	82
聚烯烴組成物				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶
質量%	1	1	1.4	1
HDPE Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵
質量%	49	49	68.6	49
PP Mw ⁽¹⁾	10.1×10 ⁵	10.1×10 ⁵	9.0×10 ⁵	9.1×10 ⁵
Mw/Mn ⁽¹⁾	4.3	4.3	2.4	2.4
HMWF ⁽²⁾	18.9	18.9	10.8	11.1
熔化熱(J/g)	108.2	108.2	109.7	108.5
質量%	50	50	30	50
製造條件				
PE 樹脂濃度(質量%)	30	25	25	25
PO 組成物濃度(質量%)	35	35	35	35
擠出物層結構 ⁽³⁾	-	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)
第二層厚度/全部擠出物(%)	20 ⁽⁶⁾	20	50	50
拉伸				
第一凝膠狀薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /溫度(°C)	5×5/118	-/-	-/-	-/-
第二凝膠狀薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /溫度(°C)	5×5/118	-/-	-/-	-/-

多層凝膠狀薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /溫度(°C)	-/-	5×5/118	5×5/118	5×5/118
熱固定溫度				
第一微多孔膜 溫度(°C)/時間(min)	125/10	-/-	-/-	-/-
第二微多孔膜 溫度(°C)/時間(min)	125/10	-/-	-/-	-/-
多層微多孔膜 溫度(°C)/時間(min)	-/-	125/10	125/10	125/10
層疊				
溫度(°C)	100	-	-	-
壓力(MPa)	0.5	-	-	-
層結構 ⁽⁵⁾	(I)/(II)/(I)	-	-	-
特性				
平均厚度(μm)	20	20	25	25
空氣滲透性 (sec/100 cm ³ /20 μm)	732	914	759	879
孔隙度(%)	31.6	26.1	29.7	26.9
針刺強度 (gf/20 μm)	542	577	516	549
(mN/20 μm)	5,313	5,655	5,057	5,380
停機溫度(°C)	132.0	132.1	132.1	132.0
熔毀溫度(°C)	175.4	172.1	170.0	171.9

表 1(續)

編號	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
樹脂組成物				
聚乙烯樹脂				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	1.2×10 ⁶
質量%	18	18	18	100
HDPE Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	-
質量%	82	82	82	-
聚烯烴組成物				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶
質量%	0.6	1	1	1
HDPE Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵
質量%	29.4	49	49	49
PP Mw ⁽¹⁾	9.0×10 ⁵	14.0×10 ⁵	14.0×10 ⁵	9.0×10 ⁵
Mw/Mn ⁽¹⁾	2.4	2.6	2.6	2.4
HMWF ⁽²⁾	10.8	25.3	25.3	10.8
熔化熱(J/g)	109.7	111.6	111.6	109.7
質量%	70	50	50	50
製造條件				
PE 樹脂濃度(質量%)	25	25	25	25
PO 組成物濃度(質量%)	35	35	35	35
擠出物層結構 ⁽³⁾	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)	(I)/(II)/(I)
第二層厚度/全部擠出物(%)	50	20	30	30
拉伸				
第一凝膠狀薄片				
(MD×TD) ⁽⁴⁾ /溫度(°C)	-/-	-/-	-/-	-/-
第二凝膠狀薄片				
(MD×TD) ⁽⁴⁾ /溫度(°C)	-/-	-/-	-/-	-/-

多層凝膠狀薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /溫度(°C)	5×5/118	5×5/118	5×5/118	5×5/118
熱固定溫度				
第一微多孔膜				
溫度(°C)/時間(min)	-/-	-/-	-/-	-/-
第二微多孔膜				
溫度(°C)/時間(min)	-/-	-/-	-/-	-/-
多層微多孔膜				
溫度(°C)/時間(min)	125/10	125/10	125/10	125/10
層疊				
溫度(°C)	-	-	-	-
壓力(MPa)	-	-	-	-
層結構 ⁽⁵⁾	-	-	-	-
特性				
平均厚度(μm)	25	25	25	25
空氣滲透性(sec/100 $\text{cm}^3/20\mu\text{m}$)	938	878	906	646
孔隙度(%)	27.1	27.6	28.8	37.3
針刺強度				
(gf/20 μm)	548	550	542	555
(mN/20 μm)	5,370	5,390	5,312	5,439
停機溫度(°C)	132.1	132.0	132.2	131.9
熔毀溫度(°C)	174.6	177.4	177.8	171.0

表 1 (續)

編號	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12
樹脂組成物				
聚乙烯樹脂				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	-	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶
質量%	-	18	18	18
HDPE Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵
質量%	100	82	82	82
聚烯烴組成物				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2.5×10 ⁶	-	1.2×10 ⁶	2.5×10 ⁶
質量%	1	-	20	1
HDPE Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	-	3.0×10 ⁵
質量%	49	50	-	49
PP Mw ⁽¹⁾	9.0×10 ⁵	9.0×10 ⁵	9.0×10 ⁵	26.9×10 ⁵
Mw/Mn ⁽¹⁾	2.4	2.4	2.4	3.5
HMWF ⁽²⁾	10.8	10.8	10.8	57.2
熔化熱(J/g)	109.7	109.7	109.7	99.9
質量%	50	50	80	50
製造條件				
PE 樹脂濃度(質量%)	25	25	25	25
PO 組成物濃度(質量%)	35	35	35	35
擠出物層結構 ⁽³⁾	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)
第二層厚度/全部擠出物(%)	30	10	10	10
拉伸				
第一凝膠狀薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /溫度(°C)	-/-	-/-	-/-	-/-
第二凝膠狀薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /溫度(°C)	-/-	-/-	-/-	-/-

多層凝膠狀薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /溫度(°C)	5×5/118	5×5/118	5×5/118	5×5/118
熱固定溫度				
第一微多孔膜 溫度(°C)/時間(min)	-/-	-/-	-/-	-/-
第二微多孔膜 溫度(°C)/時間(min)	-/-	-/-	-/-	-/-
多層微多孔膜 溫度(°C)/時間(min)	125/10	125/10	125/10	125/10
層疊				
溫度(°C)	-	-	-	-
壓力(MPa)	-	-	-	-
層結構 ⁽⁵⁾	-	-	-	-
特性				
平均厚度(μm)	25	25	25	25
空氣滲透性(sec/100 cm ³ /20 μm)	617	845	835	979
孔隙度(%)	37.9	26.5	27.4	26.1
針刺強度 (gf/20 μm)	538	563	542	569
(mN/20 μm)	5,272	5,517	5,312	5,576
停機溫度(°C)	132.2	131.8	131.9	132.3
熔毀溫度(°C)	171.0	170.8	176.4	176.0

表 1(續)

編號	比較實施例 1	比較實施例 2	比較實施例 3	比較實施例 4
樹脂組成物				
聚乙烯樹脂				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	-
質量%	18	18	18	-
HDPE Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	-
質量%	82	82	82	-
聚烯烴組成物				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶
質量%	1	1	1	1
HDPE Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵
質量%	49	49	49	49
PP Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	6.8×10 ⁵	15.6×10 ⁵	9.0×10 ⁵
Mw/Mn ⁽¹⁾	4.9	5.9	3.2	2.4
HMWF ⁽²⁾	0	9.7	35.4	10.8
熔化熱(J/g)	90.9	94.6	78.4	109.7
質量%	50	50	50	50
製造條件				
PE 樹脂濃度(質量%)	25	25	25	-
PO 組成物濃度(質量%)	35	35	35	35
擠出物層結構 ⁽³⁾	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	-
第二層厚度/全部擠出物(%)	40	50	50	100
拉伸				
第一凝膠狀薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /溫度(°C)	-/-	-/-	-/-	-/-
第二凝膠狀薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /溫度(°C)	-/-	-/-	-/-	5×5/118

多層凝膠狀薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /溫度(°C)	5×5/118	5×5/118	5×5/118	-/-
熱固定溫度				
第一微多孔膜 溫度(°C)/時間(min)	-/-	-/-	-/-	-/-
第二微多孔膜 溫度(°C)/時間(min)	-/-	-/-	-/-	125/10
多層微多孔膜 溫度(°C)/時間(min)	-/-	125/10	125/10	-/-
層疊				
溫度(°C)	-	-	-	-
壓力(MPa)	-	-	-	-
層結構 ⁽⁵⁾	-	-	-	-
特性				
平均厚度(μm)	-	25	25	25
空氣滲透性(sec/100 cm ³ /20 μm)	-	613	2731	653
孔隙度(%)	-	42.0	25.9	36.7
針刺強度 (gf/20 μm)	-	337	569	321
(mN/20 μm)	-	3,303	5,576	3,146
停機溫度(°C)	-	132.0	132.1	133.0
熔毀溫度(°C)	-	165.6	161.7	177.9

注 釋：

(1) Mw 代表重量平均分子量。

(2) HMWF 代表具有分子量 1.8×10^6 或以上(質量%)之高分子量部分。

(3) (I) 代表第一聚烯烴溶液，及 (II) 代表第二聚烯烴溶

液。

(4)(MD×TD) 代表縱向 (MD) 及橫向 (TD) 之放大倍數。

(5)層疊物之層結構，其中(I)代表第一聚烯烴微多孔膜，及(II)代表第二聚烯烴微多孔膜。

(6)各一層疊之多層多孔膜第二層之厚度比率。

如表 1 所示，實施例 1-12 之多層聚烯烴微多孔膜具有良好平衡性之空氣滲透性、多孔性、針刺強度、停機特性、及熔毀特性。另一方面，比較實施例 2 之多層聚烯烴微多孔膜之停機特性比起實施例 1-12 之停機特性要較差，因為具有分子量 1.8×10^6 或以上之部分少於聚丙烯之 10 質量%。比較實施例 3 之多層聚烯烴微多孔膜，其中聚丙烯具有小於 90 J/g 之熔化熱，在空氣滲透性及熔毀特性方面差於實施例 1-12。比較實施例 4 之不具有聚乙烯第一多孔層之聚烯烴微多孔膜在針刺強度方面也差於實施例 1-12。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係典型 DSC 曲線之一實施例之示意圖。

第 2 圖係典型 GPC 曲線之另一實施例之示意圖。

第 3 圖係第 2 圖中典型 GPC 曲線之示意圖，其中用陰影表示高分子量部分。

第 4 圖係典型 TMA 測量法之一實施例之示意圖，熔融溫度通過箭頭表示。

【主要元件符號說明】

十、申請專利範圍：

1. 一種多層微多孔膜，其包括：

含有第一微多孔層材料之第一微多孔層、含有第一微多孔層材料之第三微多孔層、及含有第二微多孔層材料之第二微多孔層；該第二微多孔層係位於該第一及第三微多孔層之間；

其中該第一微多孔層材料主要包括聚乙烯；該第二微多孔層材料包括聚乙烯及聚丙烯，該聚丙烯具有：

- (i) 約 6×10^5 以上之重量平均分子量；
- (ii) 分子量為 1.8×10^6 以上之部分，該部分按聚丙烯的質量計為 10 質量%以上；及
- (iii) 90J/g 以上之熔化熱。

2. 如申請專利範圍第 1 項之多層微多孔膜，其中，該第一微多孔層材料含有以第一微多孔層材料的質量計為至少 50 質量%的聚乙烯；及其中該第二微多孔層材料中之聚丙烯之量以第二微多孔層材料的質量計為範圍從約 5% 至約 95 質量%之間。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之多層微多孔膜，其中該第一微多孔層材料中之聚乙烯至少具有以下一種特徵：

- (1) 該第一微多孔層材料之聚乙烯具有 2×10^5 以上的重量平均分子量；
- (2) 該第一微多孔層材料之聚乙烯包括第一聚乙烯，其具有範圍在約 1×10^4 至約 5×10^5 之間之重量平均分子量；
- (3) 該第一微多孔層材料之聚乙烯包括第一聚乙烯，其

中該第一聚乙烯係一或多種的高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、分枝低密度聚乙烯、或線性低密度聚乙烯；

(4) 該第一微多孔層材料之聚乙烯包括第一聚乙烯，其中該第一聚乙烯係至少為以下一種：(i) 乙烯均聚物或(ii) 乙烯及第三 α -烯烴共聚物，該第三 α -烯烴係選自丙烯、丁烯-1、己烯-1 之群組；

(5) 該第一微多孔層材料之聚乙烯包括第一聚乙烯，其具有範圍在約 1×10^4 至約 5×10^5 之間之重量平均分子量，及第二聚乙烯，其中該第二聚乙烯係至少為以下一種：(i) 乙烯均聚物或 (ii) 乙烯及第四 α -烯烴共聚物，該第四 α -烯烴共聚物該選自丙烯、丁烯-1、己烯-1 之群組；

(6) 該第一微多孔層材料之聚乙烯包括第一聚乙烯，其具有範圍在約 1×10^4 至約 5×10^5 之間之重量平均分子量，及第二聚乙烯，其中該第二聚乙烯具有至少約 1×10^6 之重量平均分子量，且其中第二聚乙烯之量以第一微多孔層材料的質量計為至少約 1 質量%；

(7) 該第一微多孔層材料中之該聚乙烯具有約 5 至約 300 的範圍內之分子量分布(“ M_w/M_n ”)。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之多層微多孔膜，其中該第二微多孔層材料中之聚丙烯至少具有以下一種特徵：

(1) 該聚丙烯係一或多種：(i) 丙烯均聚物或(ii) 丙烯及烯烴的共聚物，該烯烴係一或多種的選自乙烯、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、苯 乙 烯、丁 二 烯、1,5-己 二 烯、1,7-辛 二 烯 及 1,9-癸 二 烯；

- (2) 該 聚 丙 烯 具 有 約 6.5×10^5 以 上 之 重 量 平 均 分 子 量；
- (3) 該 聚 丙 烯 具 有 範 圍 在 約 1 至 約 100 之 間 之 M_w/M_n 值；
- (4) 該 聚 丙 烯 係 同 排；
- (5) 該 聚 丙 烯 具 有 至 少 約 160°C 之 熔 融 峰 (第 二 熔 融 (second melt))；
- (6) 該 聚 丙 烯 具 有 至 少 約 15 之 特 如 吞 比 (Trouton's ratio), 當 在 約 230°C 的 溫 度 及 應 變 速 率 為 25 sec^{-1} 下 測 量；及 / 或
- (7) 在 230°C 的 溫 度 及 應 變 速 率 為 25 sec^{-1} 下，該 聚 丙 烯 具 有 至 少 約 $50,000 \text{ Pa sec}$ 之 拉 伸 黏 度。

5. 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 或 2 項 之 多 層 微 多 孔 膜，其 中 該 第 二 微 多 孔 層 材 料 中 之 聚 乙 烯 至 少 具 有 以 下 一 種 特 徵：

- (1) 該 第 二 微 多 孔 層 材 料 中 之 聚 乙 烯 具 有 範 圍 在 約 1×10^4 至 約 1×10^7 之 間 之 重 量 平 均 分 子 量；
- (2) 該 第 二 微 多 孔 層 材 料 中 之 聚 乙 烯 包 括 第 一 聚 乙 烯，其 具 有 範 圍 在 約 1×10^4 至 約 5×10^5 之 間 之 重 量 平 均 分 子 量；
- (3) 該 第 二 微 多 孔 層 材 料 中 之 聚 乙 烯 包 括 第 一 聚 乙 烯，其 中 該 第 一 聚 乙 烯 係 一 或 多 種 的 高 密 度 聚 乙 烯、中 密 度 聚 乙 烯、分 枝 低 密 度 聚 乙 烯、或 線 性 低 密 度 聚 乙 烯；
- (4) 該 第 二 微 多 孔 層 材 料 中 之 聚 乙 烯 包 括 第 一 聚 乙 烯，其 該 第 一 聚 乙 烯 係 至 少 為 以 下 一 種：(i) 乙 烯 均 聚 物

或(ii)乙烯及第三 α -烯烴共聚物，該第三 α -烯烴係選自丙烯、丁烯-1、己烯-1之群組；

(5) 該第二微多孔層材料中之聚乙烯包括第一聚乙烯，其具有範圍在約 1×10^4 至約 5×10^5 之間之重量平均分子量，及第二聚乙烯，其中該第二聚乙烯具有至少約 1×10^6 之重量平均分子量；

(6) 該第二微多孔層材料中之聚乙烯包括第一聚乙烯，其具有範圍在約 1×10^4 至約 5×10^5 之間之重量平均分子量，及第二聚乙烯，其中該第二聚乙烯具有至少約 1×10^6 之重量平均分子量，且其至少為以下一種：
(i) 乙烯均聚物或(ii) 乙烯及 α -烯烴共聚物，該 α -烯烴係選自丙烯、丁烯-1、己烯-1之群組；

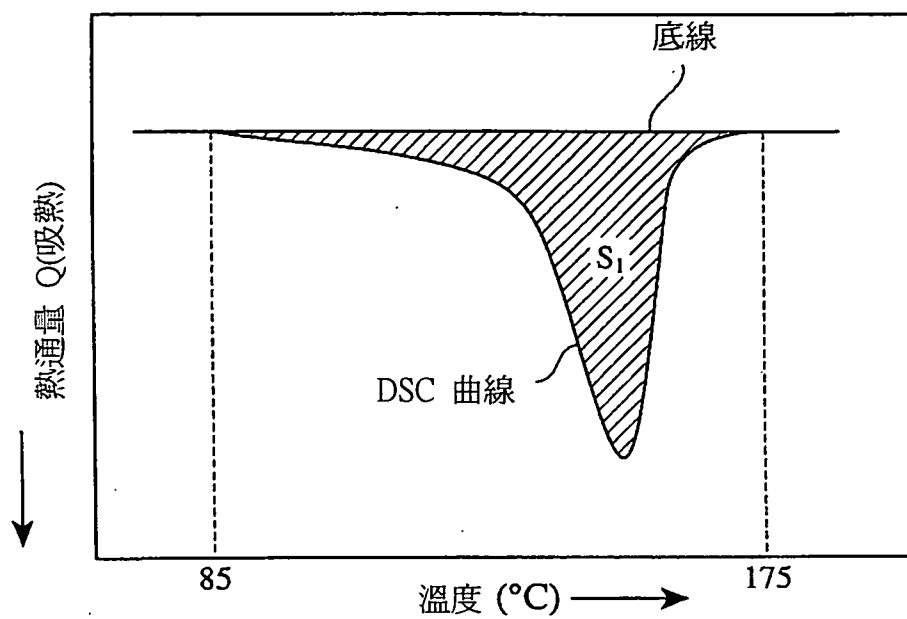
(7) 該第二微多孔層材料中之聚乙烯包括第一聚乙烯，其具有範圍在約 1×10^4 至約 5×10^5 之間之重量平均分子量，及第二聚乙烯，其中該第二聚乙烯具有至少約 1×10^6 之重量平均分子量，且該第二聚乙烯之量以第二微多孔層材料的質量計為不大於約 15 質量%；

(8) 該第二微多孔層材料中之聚乙烯具有約 5 至約 300 之分子量分布(“ M_w/M_n ”)。

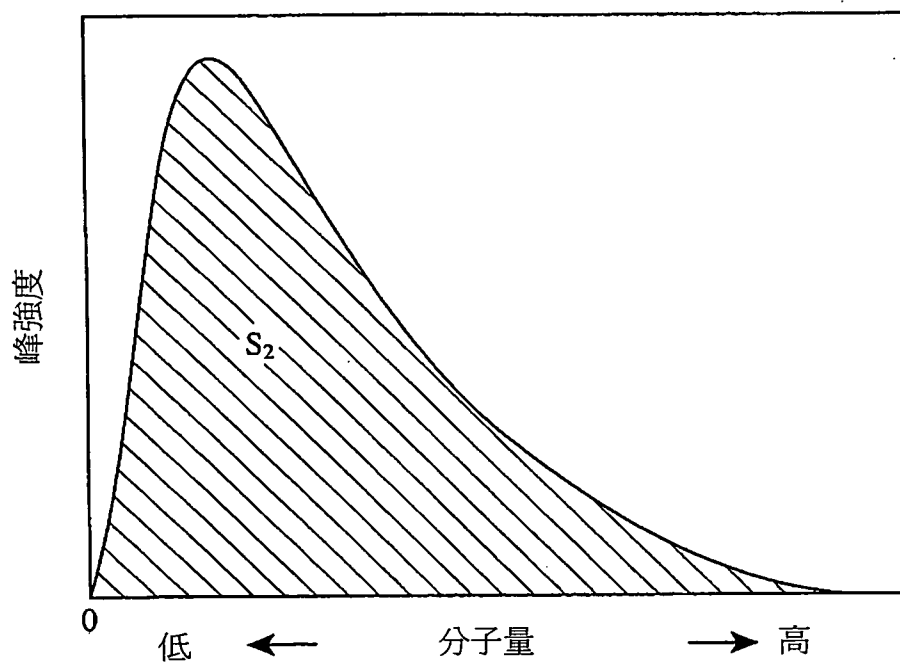
6.一種電池隔離材，其包括如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之多層微多孔膜。

7.一種電池，其包括如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之多層微多孔膜作為電池隔離材。

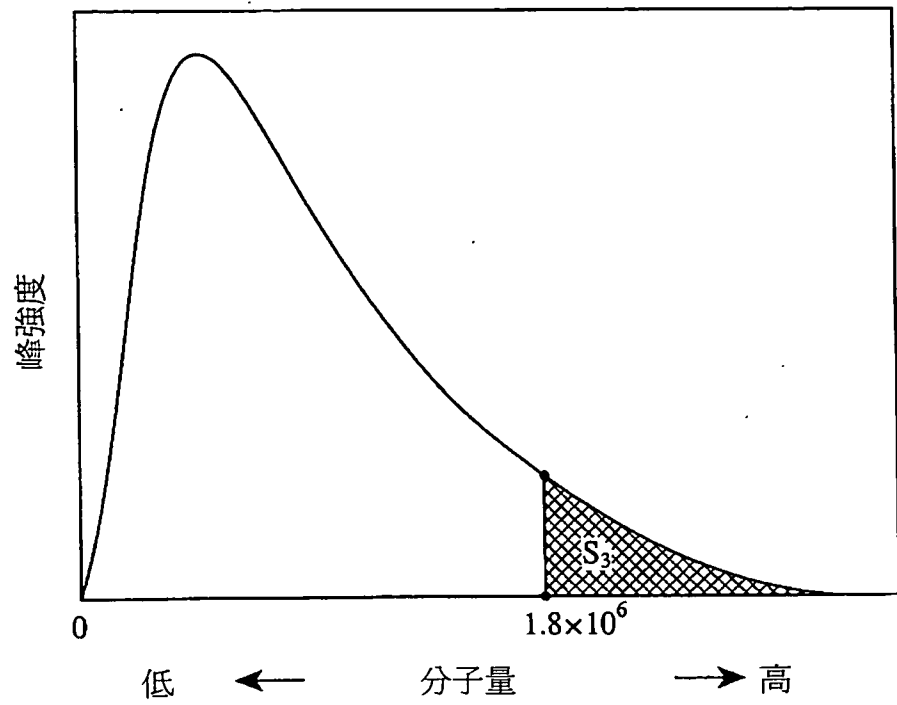
十一、圖式：



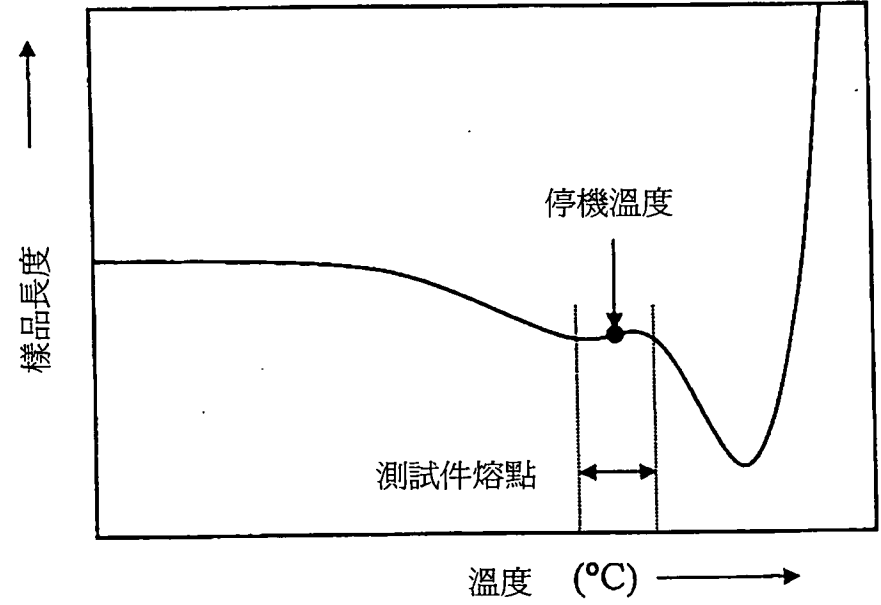
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖