

公告本

申請日期	90.6.27
案 號	90115545
類 別	C08J 9/26, C08L 10/10, B29C 67/20

(以上各欄由本局填註)

539705

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	熱可塑性樹脂微多孔膜之製法
	英 文	PROCESS FOR PREPARING HEAT CURABLE RESIN MICRO-POROUS FILM
二、發明 創作人	姓 名	1.西田光宏 2.君島康太郎 3.鈴木貞勝
	國 籍	1-3 皆屬日本
	住、居所	1.日本國神奈川縣横浜市港北區下田町 5-8-335 2.日本國神奈川縣横浜市磯子區汐見台 1-5-1502-224 3.日本國埼玉縣川口市川口 5-6-23-201
三、申請人	姓 名 (名稱)	東燃化學股份有限公司 (東燃化學株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都港區海岸 1-16-1
	代 表 人 姓 名	工藤保男

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日本

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒有 ☐無主張優先權
1.2000 年 06 月 30 日特願 2000-199860 號
2.2000 年 06 月 30 日特願 2000-199861 號

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明領域

本發明係關於熱可塑性樹脂微多孔膜之製法，尤指在減少環境污染和乾燥步驟中引火爆炸危機中，製造熱可塑性樹脂微多孔膜之方法。

背景技術

熱可塑性樹脂微多孔膜可用於電池隔體、電解冷卻器用隔膜、各種濾材、透濕防水衣料、逆滲透過濾膜、限外過濾膜、精密過濾膜等各種用途。

熱可塑性樹脂微多孔膜之製法，有溶劑法、乾法、開孔延伸法等，惟其中一般使用溶劑法。溶劑法包含於熱可塑性樹脂添加溶劑，並於熔混後除去溶劑之步驟，惟此溶劑除去驟之效率性，會影響熱可塑性樹脂微多孔膜之生產性，或微多孔膜之機械物性。溶劑除去步驟向來從二氯甲烷起，使用低沸點氯化烷、己烷等低沸點脂族烴系化合物。低沸點氯化烷有洗淨力高，且乾燥步驟容易等優點，但就環境污染上之觀點言，對其使用管制有強化趨向。而低沸點脂族烴系化合物，除乾燥步驟中有提高引爆之虞外，容易排出大氣中，部份地方政府施行排放管制的條例。

相對於此，不具有引火性之代替溶劑，有例如日本專利特開平 6-256559 號提案的界面活性劑水溶液，和特開平 6-298985 號的有機溶劑和水之混合溶劑。然而此種水系和準水系溶劑，相對於熱可塑性樹脂所含溶劑並無必要的充分洗淨力。

發明目的

五、發明說明(2)

因此，本發明之目的，在於提供利用可降低環境負荷，又可以良好效率除去溶劑，且在乾燥步驟中引爆危機很低的代替溶劑，以製造熱可塑性樹脂微多孔膜之方法。

發明概述

基於上述目的潛心研究結果，本發明人等發現將熱可塑性樹脂和溶劑(A)熔混所得溶液擠壓，從冷卻所得凝膠狀成型物除去殘存溶劑(A)之際，使用沸點在 100℃ 以上且引火點在 0℃ 以上之非水系溶劑(B)，即可達成上述目的，而達成本發明。

即，本發明熱可塑性樹脂微多孔膜之製法，係將熱可塑性樹脂和溶劑(A)熔混所得溶液擠壓，經冷卻形成凝膠狀成型物，從該凝膠狀成型物洗除殘存之前述溶劑(A)，其特徵為，在除去溶劑(A)之際，使用沸點在 100℃ 以上且引火點在 0℃ 以上的非水系溶劑(B)。由此提供之方法，可降低環境污染和乾燥步驟中引爆的危機，又可以良好效率除去溶劑。

聚烯烴微多孔膜具有更進一步優良的特性，熱可塑性樹脂以符合下列條件(1)~(5)為佳。

(1)選自聚烯烴、聚酯、聚醯胺、聚丙炔化硫等群之至少一種，此等熱可塑性樹脂可單獨使用，亦可二種以上混合使用。其中以聚烯烴為佳。

(2)上述(1)所載聚烯烴，係選自聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1等群之至少一種，以聚乙烯和/或聚丙烯為佳。

(3)上述(1)和(2)所載聚烯烴，係重量平均分子量在

五、發明說明(3)

5×10^5 以上之聚烯烴，而以重量平均分子量在 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ 之聚烯烴為佳。而熱可塑性樹脂係含有此重量平均分子量的聚烯烴之組成物，以重量平均分子量 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯和重量平均分子量 1×10^4 以上至 5×10^5 以下的高密度聚乙烯構成之組成物為佳。

(4) 上述(1)~(3)任一所載聚烯烴或上述(3)所載聚烯烴組成物之重量平均分子量/數平均分子量(Mw/Mn)為 $5 \sim 300$ 。

(5) 上述(3)或(4)所載聚烯烴組成物，係由重量平均分子量 5×10^5 以上超高分子量聚乙烯，重量平均分子量 1×10^4 以上到 5×10^5 以下的高密度聚乙烯，和賦與停機功能(電池內部溫度上升時，為防止火燒等事故，使微多孔膜熔化，堵塞微多孔，以遮斷電流之功能)的聚烯烴所組成，該賦與停機功能的聚烯烴係選自低密度聚乙烯、線狀低密度聚乙烯、分子量 $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ 低分子量聚乙烯，以及選自單點(single site)觸媒製成乙烯/ α -烯烴共聚物之至少一種。

聚烯烴微多孔膜欲具有更進一步優良特性，非水系溶劑(B)以符合下列條件(6)~(17)更好。

(6) 選自 C_8 以上正烷烴，氫原子至少一部份以鹵素原子取代之 C_5 以上正烷烴， C_8 以上異烷烴， C_7 以上環烷烴，氫原子至少一部分以鹵素原子取代之 C_5 以上環烷烴， C_7 以上芳族烴，氫原子至少一部分以鹵素原子取代之 C_6 以上芳族烴，氫原子一部分以鹵素原子取代之 $C_5 \sim C_{10}$ 醇，氫原子一部分以鹵素原子取代之 $C_7 \sim C_{14}$ 酯和醚， $C_5 \sim C_{10}$ 酮等群之至少一種。

五、發明說明(4)

(7)上述 C_8 以上之正烷烴，在 $C_8 \sim C_{12}$ 間，以選自正辛烷、正壬烷、正癸烷、正十一烷、正十二烷等群之至少一種為佳。

(8)上述氫原子至少一部分以鹵素原子取代之 C_5 以上正烷烴，係選自 1-氯戊烷、1-氯己烷、1-氯庚烷、1-氯辛烷、1-溴戊烷、1-溴己烷、1-溴庚烷、1-溴辛烷、1,5-二氯戊烷、1,6-二氯己烷、1,7-二氯庚烷等群之至少一種。

(9)上述 C_8 以上之異烷烴係由 2,3,4-三甲基戊烷、2,2,3-三甲基戊烷、2,2,5-三甲基己烷、2,3,5-三甲基己烷、2,3,5-三甲基庚烷、2,5,6-三甲基辛烷等群選出之至少一種。

(10)上述 C_7 以上之環烷烴係由環庚烷、環辛烷、甲基環己烷、順型和反型 1,2-二甲基環己烷、順型和反型 1,3-二甲基環己烷、順型和反型 1,4-二甲基環己烷等群選出之至少一種。

(11)上述氫原子至少一部分以鹵素原子取代之 C_5 以上環烷烴，係由氯環戊烷、氯環己烷等群選出之至少一種。

(12)上述 C_7 以上芳族烴係由甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯等群選出之至少一種。

(13)上述氫原子一部分以鹵素原子取代之 C_6 以上芳族烴，係由氯苯、2-氯甲苯、3-氯甲苯、4-氯甲苯、3-氯鄰二甲苯、4-氯鄰二甲苯、2-氯間二甲苯、4-氯間二甲苯、5-氯間二甲苯、2-氯對二甲苯等群選出之至少一種。

(14)上述氫原子一部分以鹵素原子取代之 $C_5 \sim C_{10}$ 醇，係由異戊醇、三級戊醇、環戊醇、環己醇、3-甲氧基-1-丁

五、發明說明(5)

醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、丙二醇正丁醚、5-氯-1-戊醇等群選出之至少一種。

(15)上述氫原子一部分以鹵素原子取代之 $C_7 \sim C_{14}$ 酯，係由碳酸二乙酯、順丁烯二酸二乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲氧基-3-甲基丁酯、正丁酸乙酯、正戊酸乙酯、乙酸 2-氯乙酯等群選出之至少一種。

(16)上述氫原子一部分以鹵素原子取代之 $C_7 \sim C_{14}$ 醚，係由正丁醚、二異丁醚、雙氯乙醚等群選出之至少一種。

(17)上述 $C_5 \sim C_{10}$ 酮係由 2-戊酮、3-戊酮、2-己酮、3-己酮、環戊酮、環己酮等群選出之至少一種。

又，於上述非水系溶劑(B)以混合任意成份(B')，由例如 $C_5H_2F_{10}$ 組成式所示鏈狀含氟烴，例如 $C_4F_9OCH_3$ 和 $C_4F_9OC_2H_5$ 組成式所示含氟醚，以及例如 $C_5H_3F_7$ 組成式環狀含氟烴等群選出之至少一種溶劑為佳。

溶劑(A)利用二階段以上的洗淨步驟除去，其中至少有一階段以使用非水系溶劑(B)為佳。藉此可充分除去溶劑(A)。一階段以上之洗淨步驟通常為 2~5 階段，以 2~3 階段為佳。此時當然全部階段均可用非水系溶劑(B)，但非水系溶劑(B)處理後的至少最後階段，使用無臭氧破壞性，且沸點在 100°C 以下之溶劑(C)為佳。在最後階段由於使用無臭氧破壞性，且沸點在 100°C 以下之溶劑(C)，可更為有效除去溶劑(A)，提高乾燥步驟之效率，且更為降低製造步驟中對環境的負荷。

五、發明說明(7)

熱可塑性樹脂可用含有重量平均分子量 5×10^5 以上的聚烯烴之聚烯烴組成物。聚烯烴組成物以重量平均分子量在 5×10^5 以上的聚烯烴和重量平均分子量 1×10^4 以上至 5×10^5 以下的聚烯烴之組成物為佳。不含有重量平均分子量 5×10^5 以下之組成物，由於延伸時容易引起斷裂，難以獲得合適之微多孔膜。而聚烯烴和聚烯烴組成物之重量平均分子量上限在 15×10^6 以下，更容易熔化擠壓。

聚烯烴組成物中，重量平均分子量 5×10^5 以上之聚烯烴，以超高分子量聚乙烯為佳，該超高分子量聚乙烯亦可為含少量其他 α -烯烴之共聚物。

聚烯烴組成物中，重量平均分子量 1×10^4 以上至 5×10^5 以下的聚烯烴，以聚乙烯為佳。聚乙烯以高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯為佳，而以高密度聚乙烯更好。不但此等乙烯之均聚物，含有少量其他 α -烯烴的共聚物亦可。乙烯以外之 α -烯烴，以丙烯、丁烯-1、己烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯，以及苯乙烯為佳。

用於電池隔體時，為提高熔化溫度(熱可塑性微多孔膜之破膜溫度)，宜添加聚丙烯。聚丙烯在均聚物之外，可用嵌段共聚物和/或無規共聚物。嵌段共聚物和無規共聚物，可含有與丙烯以外的其他 α -烯烴之共聚物成份，其他 α -烯烴以乙烯為佳。

為提高電池隔體用途之特性，賦與停機功能之聚烯烴，可使用前述低密度聚乙烯。低密度聚乙烯以從支鏈狀低密度聚乙烯(LDPE)、直鏈狀低密度聚乙烯(LLDPE)，由單點

五、發明說明(8)

觸媒製成的乙烯/ α -烯烴共聚物等群選出之至少一種為佳。另外，賦予停機功能的聚烯烴，亦可添加重量平均分子量 $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ 低分子量聚乙烯。但其添加量一多，延伸時容易引起斷裂，就熱可塑性樹脂全體 100 重量份而言，其添加量以在 20 重量份以下為佳。

上述聚烯烴或聚烯烴組成物的 M_w/M_n ，以 5~300 為佳，而以 10~100 更好。 M_w/M_n 在 5 以下時，高分子量成份太多，熔化壓出困難， M_w/M_n 超出 300 時，低分子量成份太多，會導致強度降低。

[2]熱可塑性樹脂微多孔膜之製法

本發明熱可塑性樹脂微多孔膜之製法，包含下列步驟：
(a)於上述熱可塑性樹脂添加溶劑熔混，調製熱可塑性樹脂溶液，(b)熱可塑性樹脂溶液經由模緣擠壓，冷卻形成凝膠狀成型物，(c)從凝膠狀成型物除去溶劑，(d)將所得膜加以乾燥。又於(a)~(d)步驟之後，必要時可再進行(e)利用電離放射之交聯處理，(f)熱處理，(g)親水化處理等。

(a)熱可塑性樹脂溶液之調製步驟

首先於熱可塑性樹脂添加適當溶劑(A)加以熔混，調製熱可塑性樹脂溶液。該熱可塑性樹脂溶液可視需要，在無損本發明目的之範圍，添加抗氧化劑、紫外線吸收劑、防阻塞劑、顏料、染料、無機填料等各種添加劑。例如，可添加微粉矽酸，作為孔形成劑。

溶劑(A)為有機溶劑，可用壬烷、癸烷、萘烷、對二甲苯、十一烷、十二烷、流動烷烴等脂族或環型烴，或沸點

五、發明說明(9)

與此等相當之礦油餾份。溶劑含量欲得安定之凝膠狀成型物，以使用流動烷烴般不揮發性有機溶劑為佳。

溶劑(A)在 25℃ 的黏度以 30~50cSt 為佳，50~200cSt 更好。在 25℃ 的黏度在 30cSt 以下時，從模緣壓出會發生不均勻，難以混練，而超過 500cSt 時，要除去溶劑有困難。

熔混方法無特別限制，通常是在擠壓機中進行均勻混練。熔化溫度以熱可塑性樹脂的熔點+30℃~+100℃為佳，160~230℃更好，而以 170~200℃尤佳。此熔點係指根據 JIS K 7121，利用差示掃描熱量測定(DSC)求得值。溶劑(A)可在混練開始前添加，亦可在混練中添加於擠壓機中途，但最好在混練開始前添加，預先加以溶液化。熔混時，為防止熱可塑性樹脂的氧化，宜添加抗氧化劑。

在熱可塑性樹脂溶液中，熱可塑性樹脂與溶劑(A)之混配比例，以二者合計 100 重量%而言，熱可塑性樹脂佔 1~50 重量%，以 20~40 重量份%為佳。熱可塑性樹脂在 1 重量%以下時，形成凝膠狀成型物之際，在模具出口，膨潤或頸縮變大，降低凝膠狀成型物之成型性及自身支持性。另方面，超過 50 重量%時，凝膠狀成型物之成型性會降低。

(b)凝膠狀成型物之形成步驟

熔混過的熱可塑性樹脂溶液可直接或經由另外擠壓機，或在一度冷卻成粒後，再經擠壓機，從模緣擠壓。模緣通常採用長方形金屬模具形狀之片材用模緣，惟雙重圓筒形

五、發明說明(¹⁰)

中空狀模緣，吹氣成型模緣等均可用。以片材用模緣而言，模緣間隙通常為 0.1~5mm，擠壓時加熱到 140~250℃。加熱溶液擠壓速度以每分鐘 0.2~15 公尺為佳。

由如此模緣擠壓之加熱溶液，經冷卻而形成凝膠狀成型物。冷卻至少要以 50℃ /分鐘速度降到凝膠化溫度以下為佳。一般而言，冷卻速度慢，所得凝膠狀成型物之高次構造粗糙，形成之擬似細胞單位變大，但冷卻速度快，會形成細密的細胞單位。冷卻速度在 50℃ /分鐘以下時，結晶度會上升，難以形成適合延伸之凝膠狀成型物。冷卻方法可用與冷風，冷卻水，其他冷卻媒質直接接觸之方法，以及與使用冷媒冷卻之滾輪接觸之方法。

(c)凝膠狀成型物之延伸和溶劑除去步驟

視微多孔使用目的，必要時可將凝膠狀成型物延伸。進行延伸時，將凝膠狀成型物加熱後，利用拉幅法、滾輪法、吹脹法、壓延法，或此等方法之組合，按規定倍數進行。延伸可為單軸延伸或雙軸延伸，惟以雙軸延伸為佳。雙軸延伸時，可縱橫同時延伸，亦可逐次延伸，尤以同時雙軸延伸為佳。利用延伸可提高機械性強度。

延伸倍數視凝膠狀成型物厚度而異，單軸延伸宜在 2 倍以上，以 3~30 倍更好。雙軸延伸可在任一方向至少二倍以上，面倍率以 10 倍以上為佳，而以 15~400 倍更好。面倍率在 10 倍以下時，延伸不充分，得不到高彈性和高強度的熱可塑性樹脂微多孔膜。另方面，倍率超過 400 倍數，會受到延伸裝置、延伸操作等的限制。

五、發明說明(11)

延伸溫度以熱可塑性樹脂熔點+10℃以下為佳，以結晶分散溫度至結晶熔點以下範圍為佳。延伸溫度為熔點+10℃以上時，樹脂會熔化，無法藉延伸使分子鍵定向。而延伸溫度在結晶分散溫度以下時，樹脂軟化不充分，延伸時容易破膜，無法高倍數延伸。本發明延伸溫度通常為100~140℃，以110~120℃為佳。此處所稱結晶分散溫度，指根據ASTM D 4065利用動態黏彈性的溫度特性測量求得之值。進行延伸時，除去溶劑(A)可在延伸前和/或延伸後進行，惟以延伸後進行為佳。

溶劑(A)除去，必須使用沸點在100℃以上且引火點在0℃以上之非水系溶劑(B)。非水系溶劑(B)的引火點在5℃以上為佳，40℃以上更好。非水系溶劑(B)具有難揮發性，對環境負荷低，在乾燥步驟中引爆危機低，使用上安全。又因高沸點，易凝結，回收容易，容易循環使用。在本案說明書中，「沸點」指在 1.01×10^5 Pa時的沸點，「引火點」指根據JIS k 2265所測定值。

非水系溶劑(B)以使用具有與溶劑(A)之相容性，並與熱可塑性樹脂具有相溶性者為佳。可是非水系溶劑(B)若經水溶液化，即無法充分除去溶劑(A)，故不宜。

非水系溶劑(B)有例如沸點在100℃以上且引火點在0℃以上的烷烴系烴、芳族烴、醇、酯、醚、酮等，惟與溶劑(A)相容性愈佳者，愈有益於改進溶劑(A)之除去效率。例如由C₈以上的正烷烴、氫原子至少一部分以鹵素原子取代的C₅以上正烷烴，C₈以上的異烷烴，C₇以上的環烷烴，

五、發明說明(12)

氫原子至少一部分以鹵素原子取代的 C_5 以上環烷烴， C_7 以上的芳族烴，氫原子一部分以鹵素原子取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 醇，氫原子一部分以鹵素原子取代的 $C_7 \sim C_{14}$ 酯和醚， $C_5 \sim C_{10}$ 酮等群選出之至少一種。

C_8 以上的正烷烴以正辛烷、正壬烷、正癸烷、正十一烷、正十二烷為佳，而以正辛烷、正壬烷、正癸烷更好。

氫原子至少一部分以鹵素原子取代的 C_5 以上正烷烴，以 1-氯戊烷、1-氯己烷、1-氯庚烷、1-氯辛烷、1-溴戊烷、1-溴己烷、1-溴庚烷、1-溴辛烷、1,5-二氯戊烷、1,6-二氯己烷、1,7-二氯庚烷為佳，而以 1-氯戊烷、1-氯己烷、1-溴戊烷、1-溴己烷為佳。

C_8 以上的異烷烴以 2,3,4-三甲基戊烷、2,2,3-三甲基戊烷、2,2,5-三甲基己烷、2,3,5-三甲基己烷、2,3,5-三甲基庚烷、2,5,6-三甲基辛烷為佳，而以 2,3,4-三甲基戊烷、2,2,3-三甲基戊烷、2,2,5-三甲基己烷，2,3,5-三甲基己烷更好。

C_7 以上的環烷烴以環庚烷、環辛烷、甲基環己烷、順型和反型 1,2-二甲基環己烷、順型和反型 1,3-二甲基環己烷、順型和反型 1,4-二甲基環己烷為佳，而以環己烷更好。

氫原子至少一部分以鹵素原子取代的 C_5 以上環烷烴，以氯環戊烷、氯環己烷為佳，而以氯環戊烷更好。

C_7 以上的芳族烴以甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯為佳，而以甲苯更好。

氫原子一部分以鹵素原子取代的 C_6 以上芳族烴，以氯苯、2-氯甲苯、3-氯甲苯、4-氯甲苯、3-氯鄰二甲苯、4-

五、發明說明(13)

氯鄰二甲苯、2-氯間二甲苯、4-氯間二甲苯、5-氯間二甲苯、2-氯對二甲苯為佳，而以氯苯、2-氯甲苯、3-氯甲苯、4-氯甲苯更好。

氯原子一部分以鹵素原子取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 醇，以異戊醇、三級戊醇、環戊醇、環己醇、3-甲氧基-1-丁醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、丙二醇正丁醚、5-氯-1-戊醇為佳，而以3-甲氧基-1-丁醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、丙二醇正丁醚、5-氯-1-戊醇更好。

氯原子一部分以鹵素原子取代的 $C_7 \sim C_{14}$ 酯，以碳酸二乙酯、順丁烯二酸二乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異戊酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲氧基-3-甲基丁酯、正丁酸乙酯、正戊酸乙酯、乙酸2-氯乙酯為佳，而以乙酸異戊酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲氧基-3-甲基丁酯、正丁酸乙酯、乙酸2-氯乙酯更好。

氯原子一部分以鹵素原子取代的 $C_7 \sim C_{14}$ 醚，以二丙醇二甲醚、正丁醚、二異丁醚、雙氯乙醚為佳，而以二丙醇二甲醚、雙氯乙醚更好。

$C_5 \sim C_{10}$ 酮以2-戊酮、3-戊酮、2-己酮、3-己酮、環戊酮、環己酮為佳，而以2-戊酮、3-戊酮更好。

上述非水系溶劑(B)可以混合物使用，即在非水系溶劑(B)混合任意成份(B')，係由例如 $C_5H_2F_{10}$ 組成式所示鏈狀含氟烴，例如 $C_4F_9OCH_3$ 和 $C_4F_9OC_2H_5$ 組成式所示含氟醚，以及例如 $C_5H_3F_7$ 組成式所示環狀含氟烴等群選出之至少一種溶劑。此時，在非水系溶劑(B)和任意成份(B')之混合溶

五、發明說明(¹⁴)

劑 100 重量份中，任意成份(B')的比例佔 2~98 重量份，以 5~50 重量份為佳。

洗淨方法可利用浸泡於非水系溶劑(B)萃取之方法，非水系溶劑(B)沖淋之方法，或其組合方法進行。就凝膠狀成型物 100 重量份而言，非水系溶劑(B)以使用 300~3000 重量份為佳。

洗淨溫度依非水系溶劑(B)的沸點而言。非水系溶劑(B)的沸點為 100~150℃ 時，在室溫洗淨即可，必要時可加熱洗淨，一般以在 20~80℃ 洗淨為佳。非水系溶劑(B)沸點在 150℃ 以上時，由在室溫往膜內的滲透性不佳，故以加熱洗淨為佳。洗淨以進行到殘留溶劑(A)為其添加量的 1 重量%以下為佳。

在本發明中，溶劑(A)以二階段以上之洗淨步驟除去，其中至少一階段最好使用非水系溶劑(B)。此時，當然亦可全部階段均用非水系溶劑(B)，惟在用非水系溶劑(B)處理後之階段，以和溶劑(A)及非水系溶劑(B)不同的溶劑(C)處理為佳。與溶劑(A)和非水系溶劑(B)不同的溶劑，意指在微多孔膜製造步驟中所用溶劑(A)和非水系溶劑(B)以外。溶劑(C)以具有與非水系溶劑(B)之相容性，與熱可塑性樹脂不相容，無臭氧破壞性，且沸點在 100℃ 以下者為佳。尤其是在最後階段，由於使用無臭氧破壞性，且沸點在 100℃ 以下之溶劑(C)，可以更好效果除去溶劑(A)，提高乾燥步驟之效率，且製造步驟中對環境的負荷更低。因此，在除去溶劑(A)的二階段以上步驟中，至少第一階段是

五、發明說明(15)

使用非水系溶劑(B)，至少最後階段步驟以上述溶劑(C)處理為佳。

除去溶劑(A)的二階段以上洗洗步驟，只要二階段以上即無特別限制，通常為2~5階段，以2~3階段為佳。各階段即使用同樣溶劑處理，單純製造步驟即會加長，而熱可塑性樹脂微多孔膜製造的設備空間要擴大，溶劑除去之效率性會降低，故各階段以使用彼此不同的溶劑為佳。但使用彼此不同的溶劑，並無限制。因此，例如在三階段洗淨處理時，可於第一和第二階段使用同一非水系溶劑(B)，在第三階段使用不同的非水系溶劑(B)或溶劑(C)。

尤其是非水系溶劑(B)使用沸點150℃以上溶劑時，單純以熱風乾燥時，乾燥費時，影響到因熱處理而有降低空隙率、透氣度之虞，宜追加利用溶劑(C)處理。

溶劑(C)以由C₃或C₄醇、C₁~C₄醇和水之混合物，例如C₅H₂F₁₀組成式所示鏈狀含氟烴，例如C₄F₉OCH₃和C₄F₉OC₂H₅組成式所示含氟醚，以及例如C₅H₃F₇組成式所示環狀含氟烴等群選出之至少一種化合物為佳。

C₃或C₄醇以正丙醇、異丙醇、二級丁醇、三級丁醇為佳，而以正丙醇、異丙醇更好。

C₁~C₄醇和水之混合物，以甲醇和水、乙醇和水、正丙醇和水、異丙醇和水、二級丁醇和水、三級丁醇和水為佳，而以正丙醇和水、或異丙醇和水更好。

用作溶劑(C)之上述各化合物，可以混合物使用，由例如C₅H₂F₁₀組成式所示鏈狀含氟烴，例如C₄F₉OCH₃和

五、發明說明(16)

$C_4F_9OC_2H_5$ 組成式所示含氟醚，以及例如 $C_5H_3F_7$ 組成式所示環狀含氟烴等群選出之至少一種化合物，與 C_3 或 C_4 醇之混合使用。又， C_3 或 C_4 醇當中可以選用二種。

以下舉二階段處理的情形為例，顯示分別在第一階段使用非水系溶劑(B)和第二階段使用溶劑(C)的組合。惟第二階段不限於此。例如非水系溶劑(B)/溶劑(C)有醚/含氟醚、醚/環狀含氟烴、醚/醇、醚/醇和水之混合物，正烷烴/含氟烴/含氟醚、正烷烴/環狀含氟烴、正烷烴/醇、正烷烴/醇和水之混合物，異烷烴/含氟醚、異烷烴/環狀含氟烴、異烷烴/醇、異烷烴/醇和水之混合物，環烷烴/含氟醚、環烷烴/環狀含氟烴、環烷烴/醇、環烷烴/醇和水之混合物，酮/含氟醚、酮/環狀含氟烴、酮/醇、酮/醇和水之混合物。此等組合可有效除去溶劑(A)。

溶劑(C)使用量，相對於非水系溶劑(B)的使用量 100 重量份，以 50~200 重量份為佳。洗淨方法可利用浸泡於溶劑(C)萃取之方法、沖淋溶劑(C)之方法，或其組合方法進行。而且洗淨以在 20~80℃ 進行為佳。

(d)膜之乾燥步驟

經延伸和除去溶劑所得膜，可利用加熱乾燥法或風乾法等加以乾燥。乾燥溫度以在熱可塑性樹脂的結晶分散溫度以下進行為佳，尤其是比結晶分散溫度低 5℃ 以上之溫度更好。

利用乾燥處理，把熱可塑性樹脂微多孔膜中殘存的非水系溶劑(B)含量降到 5 重量%以下為佳(以乾燥後之膜重量

五、發明說明(17)

爲 100 重量 %)，而以 3 重量 % 以下更好。乾燥不充分時，若膜中有非水系溶劑(B)大量殘存，則在後熱處理時，空隙率會降低，透氣性會惡化，故不宜。

(e)膜之交聯處理步驟

經延伸、除去溶劑所得膜，利用加熱乾燥法、風乾法等乾燥後，宜利用電離放射實施交聯處理。電離放射線可用 α 線、 β 線、 γ 線、電子射線等，可以電子射線量 0.1~100Mrad，加速電壓 100~300kV 進行。由此可改進熔化溫度。

(f)熱處理步驟

乾燥後可進行熱處理。利用熱處理，可使結晶安定化，薄片層可均勻化。熱處理可用熱延伸處理、熱固定處理和熱收縮處理。此等處理可在熱可塑性樹脂微多孔膜的熔點以下，更好是 60℃ 以上至(熔點-10℃)以下溫度進行。

熱延伸處理，通常使用拉幅機方式、滾輪方式或壓延方式進行，至少在一方向以延伸倍數 1.0~2.0 倍進行爲佳，而以 1.01~1.5 倍進行更好。

熱固定處理，以拉幅機方式，滾輪方式或壓延方式進行。而熱收縮處理以拉幅機方式、滾輪方式或壓延方式進行，亦可用輸送帶方式或浮動方式進行。熱收縮處理，至少在一方向以 50% 以下之範圍爲佳，而以 30% 以下之範圍更好。

上述熱延伸處理、熱固定處理和熱收縮處理，可多數組合進行。尤其在熱延伸處理後進行熱收縮處理時，以低收

五、發明說明(18)

縮率爲佳，因可得高強度的微多孔膜。

(g)親水化處理步驟

所得微多孔膜可用親水化處理。親水化處理可用單體接枝、界面活性劑處理、電暈放電處理等。而親水化處理以電離放射後進行爲佳。

使用界面活性劑時，可用非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、兩性離子系界面活性劑，而以非離子系界面活性劑爲佳。在此情況下，界面活性劑要形成水溶液，或甲醇、乙醇、異丙醇等低級醇之溶液時，可利用浸泡和刮板等方法親水化。

將所得親水化微多孔膜乾燥。此時，爲改進透過性，宜防止熱可塑性樹脂微多孔膜在熔點以下溫度收縮，或在延伸中加以熱處理。

[3]熱可塑性樹脂微多孔膜

由上述製成的微多孔膜之物性，通常情況爲空隙率 25-70%，透過率 10~2000 秒/100cc。熱可塑性樹脂微多孔膜之膜厚，可視用途適當選擇，例如用作電池隔體時，以 5~200 μ m 爲佳。如此一來，本發明聚乙烯微多孔膜顯示優良透過性，適用作電池隔體、濾材等。

本發明可藉以下實施例詳細說明，惟本發明不限於此。

實施例 1

由重量平均分子量 2.0×10^6 的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)20 重量%，和重量平均分子量 3.5×10^5 的高密度聚乙烯(HDPE)80 重量%所組成， $M_w/M_n=16.8$ 之聚乙烯

五、發明說明(19)

組成物(熔點 135℃，結晶分散溫度 90℃)，每 100 重量份添加肆[亞甲-3-(3,5-二(三級丁基)-4-羥苯基)-丙酸酯]甲烷抗氧化劑 0.375 重量份，得聚乙烯組成物。將所得聚乙烯組成物 30 重量份，投入雙軸擠壓機(內徑 58 mm，L/D=42，強混練型)。由此雙軸擠壓機的側面加料口供應流動烷烴 70 重量份，在 200℃ 和 200rpm 條件熔混，在擠壓機中調製聚乙烯溶液。接著，此聚乙烯溶液從設在擠壓機前端之 T 型模擠出，使雙軸延伸膜在 50 μ m 左右，以調溫於 50℃ 的冷卻滾輪捲取，形成凝膠狀片材。所得凝膠狀片材使用分批式延伸機，於 118℃ 進行 5×5 倍的雙軸延伸，得延伸膜。所得膜固定於 20cm×20cm 鋁製框，浸泡在調溫於 50℃ 含有乙二醇醚之乙酸酯[乙酸 3-甲氧基-3-甲基丁酯，沸點 188℃，引火點 75℃(以下稱酯(1))]之第一洗淨槽中，以 100rpm 搖動洗淨 3 分鐘。再於調溫在 50℃ 含有含氟烴[C₄F₉OCH₃，住友 3M 公司製 HFE-7100，沸點 61℃，引火點無]之第二洗淨槽(淋洗槽)中浸泡 1 分鐘，淋洗處理。淋洗處理後，膜經自然乾燥，又於 120℃，熱固定 10 分鐘，製成聚乙烯微多孔膜。

實施例 2

除在調溫於 40℃ 的異丙醇(沸點 82℃)淋洗槽內，把固定於鋁框的膜浸泡 1 分鐘，加以淋洗處理外，和實施例 1 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

實施例 3

在調溫於 60℃ 的 87 重量%異丙醇水溶液(沸點 80℃)淋

五、發明說明(20)

洗槽，把固定於鋁框的膜浸泡 1 分鐘，加以淋洗處理外，和實施例 1 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

實施例 4

除在調溫至 50℃ 含有異烷烴系烴洗淨劑[C₉成份/C₁₀成份/C₁₁成份=1/36/50(重量份)，剩餘為其他碳數成份所組成，沸點 154~174℃，引火點 41℃(以下稱異烷烴(1))]之第一洗淨槽中，把固定於鋁框的膜浸泡 1 分鐘，加以淋洗處理外，和實施例 1 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

實施例 5

除在室溫含有異烷烴系烴洗淨劑[C₈成份/C₉成份/C₁₀成份=51/27/18(重量份)，剩餘為其他碳數成份所組成，沸點 118~140℃，引火點 7℃(以下稱異烷烴(2))]之第一洗淨槽中，把固定於鋁框的膜浸泡 1 分鐘，不經淋洗處理，即以 70~80℃ 熱風乾燥外，和實施例 1 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

實施例 6

除在調溫至 50℃ 的 3-甲氧基丁醇(沸點 160℃，引火點 65℃)之第一洗淨槽中，把固定於鋁框的膜洗淨二次，再於調溫至 50℃ 的水淋洗槽中浸泡 1 分鐘，淋洗處理二次，於 70~80℃ 熱風乾燥外，和實施例 1 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

實施例 7

除了不用 HFE-7100 進行淋洗處理，而固定於鋁框的膜吹空氣乾燥外，和實施例 1 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

五、發明說明(²¹)

實施例 8

除了不用 HFE-7100 進行淋洗處理，和實施例 4 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

實施例 9

除了不用 70~80℃ 熱風乾燥，令固定於鋁框的膜自然乾燥外，和實施例 5 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

實施例 10

重量平均分子量為 3.0×10^6 的超高分子量聚乙烯(UHMWPE，熔點 135℃，結晶分散溫度 90℃)每 100 重量份，添加 0.375 重量份的肆[亞甲-3-(3,5-二(三級丁基)-4-羥苯基)丙酸酯]甲烷抗氧化劑。所得聚乙烯組成物 17 重量份，投入雙軸擠壓機(內徑 58mm，L/D=42，強混練型)。從雙軸擠壓機側面進料口供應微粉矽酸 18 重量份，酞酸二辛酯 50 重量份，和流動烷烴 15 重量份，在 200℃ 和 200rpm 條件熔混，於擠壓機中調製聚乙烯溶液。此聚乙烯溶液從設在擠壓機前端之 T 型模，以膜厚 200 μ m 左右擠出，以調溫至 50℃ 的冷卻滾輪捲取，形成凝膠狀片材。

所得凝膠狀片材固定於 20cm×20cm 的鋁框，浸泡於調溫至 50℃ 的酯(1)第一洗淨槽中，以 100rpm 振動 3 分鐘，萃取酞酸二辛酯和流動烷烴。再於調溫至 50℃ 的 HFE-7100 淋洗槽中浸泡 1 分鐘，加以淋洗處理，把所得膜乾燥。乾燥膜於調溫至 60℃ 的 25%苛性鈉洗淨槽浸泡 10 分鐘，萃取微粉矽酸後，容其自然乾燥。膜再利用加熱到 125℃ 的分批式延伸機、單軸延伸成膜厚 30 μ m 左右，在 115℃ 進

五、發明說明(²²)

行熱固定 10 分鐘。

實施例 11

於重量平均分子量 2.0×10^6 的超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 20 重量%，和重量平均分子量 3.5×10^5 的高密度聚乙烯 (HDPE) 80 重量% 所組成， $M_w/M_n=16.8$ 之聚乙烯組成物 (熔點 135°C ，結晶分散溫度 90°C) 100 重量份，添加抗氧化劑肆 [亞甲-3-(3,5-二(三級丁基)-4-羥苯基)-丙酸酯] 甲烷 0.375 重量份。取得此聚乙烯組成物 20 重量份投入雙軸擠壓機 (內徑 58 mm， $L/D=42$ ，強混練型)，由雙軸擠壓機的側向進料口供應流動烷烴 80 重量份，於 200°C 和 200rpm 條件熔混，在擠壓機中調製聚乙烯溶液。此聚乙烯溶液經由設置在擠壓機前端的 T 型模，以每分鐘 3 公尺的速度擠出，使膜厚約 $60 \mu\text{m}$ ，以調溫至 80°C 的冷卻滾輪捲取，形成凝膠狀片材。此凝膠狀片材固定於 $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ 鋁框，於調溫至 50°C 的酯 (1) 第一洗淨槽浸泡動 3 分鐘，再於調溫至 50°C 的 HFE-7100 淋洗槽中浸泡 1 分鐘，加以淋洗處理。淋洗處理後，容膜自然乾燥，再於 115°C 熱固定 10 分鐘，製成聚乙烯微多孔膜。

實施例 12

除在調溫至 40°C 的酯 (1) (沸點 188°C ，引火點 75°C) / HFE-7100 (沸點 61°C ，無引火點) 之混合溶液 (重量比 50/50) 第一洗淨槽浸泡 3 分鐘，再於室溫的 HFE-7100 淋洗槽浸泡 1 分鐘，加以淋洗處理外，和實施例 1 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

五、發明說明(23)

實施例 13

除在調溫至 60℃ 的異烷烴(1)(沸點 154~174℃，引火點 41℃)/環狀含氟烴($C_5H_3F_7$ ，日本 傑恩 公司製 傑歐羅拉 H，沸點 80℃，無引火點)之混合溶液(重量比 50/50)第一洗淨槽內，把固定於鋁框的膜浸泡 3 分鐘，加以洗淨，再於 80℃ 傑歐羅拉 H 的淋洗槽浸泡 1 分鐘，加以淋洗處理外，和實施例 1 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

實施例 14

除在調溫至 50℃ 的丙二醇正丁醚(沸點 170℃，引火點 62℃)/HFE-7100(沸點 61℃，無引火點)之混合溶液(重量比 95/5)第一洗淨槽內，把固定於鋁框的膜浸泡 3 分鐘，加以洗淨，再於室溫的 HFE-7100 淋洗槽浸泡 1 分鐘，加以淋洗處理外，和實施例 1 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

實施例 15

除在調溫至 50℃ 的丙二醇二甲醚(沸點 175℃，引火點 60℃)/HFE-7100(沸點 61℃，無引火點)之混合溶液(重量比 95/5)第一洗淨槽內，把固定於鋁框的膜浸泡 3 分鐘，加以洗淨，再於室溫的 HFE-7100 淋洗槽浸泡 1 分鐘，加以淋洗處理外，和實施例 1 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

比較例 1

除在調溫至 50℃ 的 4%烷基苯磺酸鈉水溶液第一洗淨槽中，把固定於鋁框的膜洗淨，再於調溫至 50℃ 的水淋洗槽浸泡 1 分鐘，加以淋洗處理外，並以 70~80℃ 熱風乾燥外，和實施例 1 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

五、發明說明(²⁴)

比較例 2

除在調溫至 50℃ 的 87 重量 %N-甲基-2-四氫吡咯酮水溶液之第一洗淨槽內，把固定於鋁框的膜洗淨，再於調溫至 50℃ 的水淋洗槽浸泡 1 分鐘，加以淋洗處理外，並以 70~80℃ 熱風乾燥外，和實施例 1 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

比較例 3

除在調溫至 50℃ 的 4%烷基苯磺酸鈉水溶液之第一洗淨槽內，把固定於鋁框的膜洗淨，再於調溫至 50℃ 的水淋洗槽浸泡 1 分鐘，加以淋洗處理外，並以 70~80℃ 熱風乾燥外，和實施例 1 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

比較例 4

除在調溫至 50℃ 的 4%烷基苯磺酸鈉水溶液之第一洗淨槽內，把固定於鋁框的膜洗淨，再於調溫至 50℃ 的水淋洗槽浸泡 1 分鐘，加以淋洗處理外，並以 70~80℃ 熱風乾燥外，和實施例 11 同樣，製成聚乙烯微多孔膜。

特性評估

實施例 1~15 和比較例 1~4 所得熱可塑性微多孔膜之物性，按下述方法測定，結果如表 1 所示。

(1)膜厚：利用掃描型電子顯微鏡測定。

(2)透氣度：根據 JIS P 8117 測定。

(3)空隙率：按照重量法測定。

(4)殘餘物：由微多孔膜衝打出 95mm×95mm 大小的試樣，測定重量。此時重量為 W_A 。然後，將前述試樣以二氯甲烷 300 毫升，藉超音波萃取 10 分鐘，萃取後的試樣在

五、發明說明(²⁵)

105℃ 乾燥 5 分鐘後，再度測定重量。此時重量為 W_B 。殘餘物比例 X (重量%)由 $X=(W_A-W_B)/W_A \times 100$ 算出。殘餘物成份包含流動烷烴為主，其他有少量抗氧化劑，酞酸二辛酯，微粉矽酸，非水系溶劑(B)和/或(C)等。

五、發明說明(26)

表 1

	膜厚 (μ m)	透氣度 (sec/100cc)	空隙率 (容積%)	殘餘物 (重量%)
實施例 1	37	420	48	1.8
實施例 2	33	510	43	0.8
實施例 3	34	520	44	0.8
實施例 4	38	400	50	1.9
實施例 5	33	550	43	2.7
實施例 6	34	500	45	1.3
實施例 7	30	930	35	2.8
實施例 8	35	1070	37	3.3
實施例 9	41	630	50	3.4
實施例 10	29	190	70	2.4
實施例 11	48	20	68	0.5
實施例 12	35	488	44	2.3
實施例 13	41	343	54	1.3
實施例 14	36	390	48	2.5
實施例 15	36	380	49	1.7
比較例 1	39	69450	5	50
比較例 2	56	82720	1	66
比較例 3	34	67250	3	77
比較例 4	40	8920	23	74

五、發明說明(27)

由表 1 可知，利用本發明製造的實施例 1~15 熱可塑性樹脂微多孔膜，充分除去流動烷烴，具有優良的透過性。另方面，比較例 1~4 之微多孔膜，由於使用水系洗淨劑或準水系洗淨劑製成，無法充分除去流動烷烴，得不到充分物性。

利用本發明溶劑法製造熱可塑性樹脂微多孔膜，在熱可塑性樹脂和溶劑(A)熔混後之除去溶劑步驟中，使用沸點 100℃ 以上且引火點 0℃ 以上的非水系溶劑(B)，可降低環境污染的可能性，以良好效率製成熱可塑性樹脂微多孔膜。再者，由於非水系溶劑(B)具有高沸點，容易凝結，方便回收，容易再循環利用。所得熱可塑性樹脂微多孔膜具有優良物性，可用於電池隔體、濾材等。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

熱可塑性樹脂微多孔膜之製法

)

一種熱可塑性樹脂微多孔膜之製法，係將熱可塑性樹脂和溶劑(A)熔混所得溶液加以擠壓，從冷卻所得凝膠狀成型物除去殘餘溶劑(A)，其中在除去溶劑(A)之際，使用與溶劑(A)具有相容性，與熱可塑性樹脂不具有相容性，且沸點在 100°C 以上，引火點在 0°C 以上之非水系溶劑(B)。使用非水系溶劑(B)可降低環境污染和乾燥步驟中引火爆炸的危險，提供以優良效率除去溶劑之製法。另外，溶劑(A)係以二階段以上的洗淨步驟除去，其中以至少一階段使用非水系溶劑(B)為佳。又，於非水系溶劑(B)處理後，至少在最後階段，以使用無臭氧破壞性，且沸點在 100°C 以下之溶劑(C)為佳。由此可以更好效果除去溶劑(A)，提供改善乾燥步驟的效率，且降低製造步驟中對環境負荷之製法。將凝膠狀成型物延伸時，溶劑(A)之除去可在延伸前和/或延伸後進行。

四、~~英~~文發明摘要 (發明之名稱: Process For Preparing Heat Curable Resin
Micro-Porous Film

The invention provides a process for preparing heat curable resin micro-porous film comprising extruding a solution resulted by blending from heat curable resin with a solvent (A) in molten state, and then removing the remained solvent (A) from gel-like shaped article obtained after cooling, which is characterized in that said process uses a non-water-based solvent (B) having compatibility with solvent (A) but no compatibility with heat curable resins, and having boiling point of more than 100 °C as well as flaming point of more than 0 °C, during the period of removing solvent (A). The invention provides a preparation process having capability of either reducing the fired explosion of environmental pollution and drying engineering, or removing solvent in excellent efficiency by means of using non-water-based solvent (B). More, the solvent (A) is removed by washing engineering with more than two stages, in which it is preferably that a non-water-based solvent (B) is used at least one stage. Further, it is preferably to use a solvent (C) without destruction to ozone but with boiling point of less than 100 °C at least after treatment of non-water-based solvent (B) and at the latest stage. So, the invention provides a preparation process having the capability of increasing the efficiency of drying engineering and reducing the environmental loading in preparing engineering by means of application of usefully removing solvent (A). Furthermore, under the condition of extruding a gel-like shaped article, the removing of solvent (A) can be carried out before and / or after extrusion.

五、發明說明(6)

聚烯烴微多孔膜欲得更進一步的優良特性，溶劑(C)以符合下列條件(18)~(20)為佳。

(18)由 C_3 或 C_4 醇， $C_1 \sim C_4$ 醇和水之混合物，例如 $C_5H_2F_{10}$ 組成式所示鏈狀含氟烴，例如 $C_4F_9OCH_3$ 和 $C_4F_9OC_2H_5$ 組成式所示含氟醚，以及例如 $C_5H_3F_7$ 組成式所示環狀含氟烴等群選出之至少一種。

(19)上述(18)所載 C_3 或 C_4 醇，係由正丙醇、異丙醇、次級丁醇、三級丁醇等群選出之至少一種。

(20)上述(18)所載 $C_1 \sim C_4$ 醇與水之混合物，所用醇係由甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、二級丁醇、三級丁醇等群選出之至少一種。

較佳具體例之詳細說明[1]熱可塑性樹脂

本發明熱可塑性樹脂微多孔膜製造時所用熱可塑性樹脂，以聚烯烴、聚酯、聚醯胺、和聚丙炔化硫為佳，而以聚烯烴更好。

聚烯烴以重量平均分子量 5×10^5 以上者為佳，而以 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ 者更好。若重量平均分子量在 5×10^5 以下，延伸時容易發生斷裂，難以獲得較佳的微多孔膜。

聚烯烴以重量平均分子量在 5×10^5 以上之超高分子量聚乙烯為佳。該超高分子量聚乙烯不僅是乙烯均聚物，亦可含有少量其他 α -烯烴之共聚物。乙烯以外之其他 α -烯烴，以丙烯、丁烯-1、己烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、以及苯乙烯為佳。

公告本

六、申請專利範圍

第 90115545 號「熱可塑性樹脂微多孔膜之製法」專利案

(92年1月3日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種熱可塑性樹脂微多孔膜之製法，係由熱可塑性樹脂和溶劑(A)熔混所得溶液，經擠壓、冷卻，形成凝膠狀成型物，從該凝膠狀成型物洗除殘留之該溶劑(A)，以製造熱可塑性樹脂微多孔膜，其特徵為，在除去該溶劑(A)之際，係使用沸點在 100℃ 以上且引火點在 0℃ 以上之非水系溶劑(B)；其中熱可塑性樹脂係選自聚烯烴、聚酯、聚醯胺及聚丙炔化硫所組成群類中選出之至少一種；前述溶劑(A)為不揮發性有機溶劑；非水系溶劑(B)係由烷烴系烴、芳族烴、醇、酯、醚和酮等群中選出之至少一種。
2. 如申請專利範圍第 1 項熱可塑性樹脂微多孔膜之製法，其中該溶劑(A)係利用二階段以上的洗淨步驟除去，其中至少有一階段係使用該非水系溶劑(B)。
3. 如申請專利範圍第 2 項熱可塑性樹脂微多孔膜之製法，其中除去該溶劑(A)的二階段以上洗淨步驟中之最後階段，係使用無臭氧破壞性且沸點在 100℃ 以下之溶劑(C)；其中該溶劑(C)係由 C₃ 或 C₄ 醇，C₁~C₄ 醇和水之混合物，鏈狀含氟烴、含氟醚，和環狀含氟烴等群中選出之至少一種。
4. 如申請專利範圍第 1 項熱可塑性樹脂微多孔膜之製

六、申請專利範圍

法，其中該非水系溶劑(B)作為任意成份(B')，係含有由鏈狀含氟烴、含氟醚和環狀含氟烴等群中選出之至少一種溶劑。

- 5.如申請專利範圍第 4 項熱可塑性樹脂微多孔膜之製法，其中該鏈狀含氟烴如 $C_5H_2F_{10}$ 組成式所示，該含氟醚如 $C_4F_9OCH_3$ ，或 $C_4F_9OC_2H_5$ 組成式所示，而該環狀含氟烴如 $C_5H_3F_7$ 組成式所示。
- 6.如申請專利範圍第 3 項熱可塑性樹脂微多孔膜之製法，其中該鏈狀含氟烴如 $C_5H_2F_{10}$ 組成式所示，該含氟醚如 $C_4F_9OCH_3$ ，或 $C_4F_9OC_2H_5$ 組成式所示，而該環狀含氟烴如 $C_5H_3F_7$ 組成式所示。
- 7.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項熱可塑性樹脂微多孔膜之製法，其中在凝膠狀成型物延伸之前和 / 或之後，除去該溶劑(A)。