

# 發明專利說明書

200417564

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92123647

608J<sup>a</sup>/26

※申請日期：92年08月27日

※IPC分類：

## 壹、發明名稱：

(中) 聚烯烴製微多孔膜及其評估之方法

(外) ポリオレフィン製微多孔膜及びその評価方法

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 旭化成股份有限公司

(英) 旭化成株式会社

代表人：(中) 1. 蛭田史郎

(英)

地址：(中) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 安達理行

(英) 安達理行

地址：(中) 日本國静岡縣富士市上横割一八三一一一〇一

(英)

2. 姓名：(中) 池本貴志

(英) 池本貴志

地址：(中) 日本國滋賀縣守山市勝部一一一八-六二-四〇二

(英)

3. 姓名：(中) 十河博

(英) 十河博

地址：(中) 日本國滋賀縣守山市横江町二〇〇-九

(英)

## 肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

# 發明專利說明書

200417564

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92123647

608J<sup>a</sup>/26

※申請日期：92年08月27日

※IPC分類：

## 壹、發明名稱：

(中) 聚烯烴製微多孔膜及其評估之方法

(外) ポリオレフィン製微多孔膜及びその評価方法

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 旭化成股份有限公司

(英) 旭化成株式会社

代表人：(中) 1. 蛭田史郎

(英)

地址：(中) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 安達理行

(英) 安達理行

地址：(中) 日本國静岡縣富士市上横割一八三一一一〇一

(英)

2. 姓名：(中) 池本貴志

(英) 池本貴志

地址：(中) 日本國滋賀縣守山市勝部一一一八-六二-四〇二

(英)

3. 姓名：(中) 十河博

(英) 十河博

地址：(中) 日本國滋賀縣守山市横江町二〇〇-九

(英)

## 肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/08/28 ; 2002-248913 有主張優先權
2. 日本 ; 2002/12/24 ; 2002-372353 有主張優先權

(1)

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明有關透氣度低、穿透性能優異、且強度及安全性特性優異的聚烯烴製微多孔膜。特別是有關適用於作為高容量之鋰離子二次電池用隔板(separator)的聚烯烴製微多孔膜。

### 【先前技術】

作為如鋰離子二次電池等，使用非水溶劑系之電解液的電池之隔板，一般習用如聚乙烯或聚丙烯等的聚烯烴製之微多孔膜。一般周知，聚烯烴製之隔板除耐藥品性高之外，尚具有在素材之熔點附近之溫度下會熔融以使孔閉塞的閉塞(shut down)功能。因而，隔板兼備有在電池中發生異常反應而電池成為高溫時藉由閉塞功能而使電池反應停止以防止電池溫度異常上升的安全性元件之功能。從此種閉塞功能之觀點來看，熔點低的聚乙烯製之隔板較為有利，如日本專利特開平5-25305號公報、特開平8-64194號公報以及特開平8-29174號公報中揭示有為降低關閉溫度，而於高密度聚乙烯中合低熔點之低密度聚乙烯的技術。

另一方面，有時電池內部成為高溫時存在於電極間的隔板會發生破膜或收縮以致電極互相接觸而引起內部短路。為防止此種事故而以能在更高溫下仍不會破膜並維持形狀為目的，在日本專利特開平4-126352號公報及特開平50234578號公報揭示有摻合聚乙烯與聚丙烯的技術，或在

(2)

特開平 7-304110 號公報揭示有層積聚乙烯製之隔板與聚丙烯製之隔板的技術。

但，如電極與隔板之層積物之繞捲方向及垂直方向，亦即隔板之橫方向之熱收縮力或熱收縮率大時，則當電池內部成爲高溫時會發生隔板收縮並鑽進電極內部的現象。其結果，於正負電極兩端露出電極並發生內部短路而不能確保電池之安全之故，希望要有所改善。

又，爲抑制電池內部成爲高溫時之內部短路而言，除隔板之熱收縮特性之外，隔板之撞破溫度亦甚重要。當隔板被曝露在高溫時，因電極等之突起物而更易被撞破，有時會發生內部短路。相對於此，即使在高溫下仍難衝破的隔板，則能抑制電池內部成爲高溫時之內部短路而確保電池之安全性。特別是，電池愈高容量化，且隔板愈薄時，隔板之衝破溫度將成爲電池之安全性上重要的特性。

因而，僅靠隔板之孔閉塞溫度低，或僅靠破膜溫度高，係難於抑制電池內部成爲高溫時之內部短路，而不能確保安全性。對隔板而言，衝破溫度需要高，以及高溫時之橫方向之收縮力或收縮率需要小，可謂係重要的條件。

又，除上述之安全性之外，電池用隔板所必備的特性，係高穿透性能及高強度。例如，日本專利特開平 2-21559 號公報中揭示有在良好溶劑中將粘度平均分子量 30 萬以下之聚乙烯與粘度平均分子量 100 萬以上之聚乙烯加熱混合以製成凝膠薄膜，並從其凝膠薄膜去除溶劑後，實施單獨或雙軸拉伸以製作電池用隔板的技術。但，說明書

(3)

中，實際上僅揭示有單軸拉伸所製成的隔板，而其氣孔率(本發明中所稱空穴率)為80%而其強度非常弱。又，特開平2-94356號公報及特開平5-21050號公報所揭示的技術亦為立式單軸拉伸。

於此等文獻所示之單軸拉伸膜，因膜係僅往一方向經高度定向之故，膜將容易裂開，而常溫下的衝刺強度弱，僅能獲得衝破溫度亦低的膜。

特開平5-318585號公報中揭示有使用特性粘度(intrinsic viscosity)[ $\eta$ ]為5以上之高分子量聚乙烯，且實施縱方向之強度能較橫方向者為強之方式的雙軸拉伸以製作的技術。此種技術，係在橫拉伸後實施縱拉伸的拉伸順序，且由於縱拉伸倍率較橫拉伸率為大之故，即使在萃取可塑劑之後且保持橫方向為定長的狀態下進行縱拉伸，仍不能防止縱拉伸時之孔之崩潰，以致不能獲得充分的高穿透性能。再者，由於往縱方向高度取向之故，穿刺強度弱、撞破溫度亦低。

日本專利特開平11-322989號公報中所揭示的技術，係揭示有橫收縮較小的微多孔膜以及其製法，惟說明書中欲僅揭示氣孔率高、穿刺強度低的膜。又，由於所揭示的膜，係由單軸拉伸所製成者之故撞破溫度亦低。

特開2003-119306號公報中揭示有在高溫下之橫收縮較小的微多孔膜以及其製法。惟說明書中欲僅言及收縮較小的程度，而對含有高溫狀態的微多孔膜之強度則並未提及。又，所揭示的例僅係透氣度高的微多孔膜，故此等微

(4)

多孔膜係難於兼具本發明所示的低透氣度與高強度、高撞破溫度者。

如上所述，至今尚未開發具有高穿透性能與高強度，當作爲電池用隔板使用時，在高溫狀態下仍能具備高安全性的微多孔膜。

本發明，係以提供具有高穿透性能與高強度，當作爲電池用隔板使用時，在高溫狀態下仍能具備高安全性的微多孔膜爲目的。

#### 【發明內容】

鑑於此種課題而專心研究的結果，本發明人等發現具有下述(1)之特性的聚烯烴製之微多孔膜，係作爲隔板之穿透性能、強度且安全性優異的微多孔膜之事實。亦即，本發明係如下所述。

(1)一種聚烯烴製微多孔膜，係膜厚5至50 $\mu\text{m}$ 、空穴率30至60%、透氣度40至300 秒/100cc/20 $\mu\text{m}$ 、穿刺強度2.5 N/20 $\mu\text{m}$ 以上、撞破溫度爲110 $^{\circ}\text{C}$ 以上者。

(2)如(1)記載之聚烯烴製微多孔膜，其中橫方向之最大收縮應力爲363kPa以下及/或130 $^{\circ}\text{C}$ 下之橫方向之收縮率爲25%以下。

(3)如(1)或(2)所記載之聚烯烴製微多孔膜，其中由特性粘度 $[\eta]$ 爲3.5至9 dl/g的聚乙炔而成，而起泡點(bubble point, B.P.)爲196至490kPa，閉塞溫度爲138至150 $^{\circ}\text{C}$ 。

(4)如(1)至(3)中之任一項所記載之聚烯烴製微多孔膜

(5)

，其中膜厚為5至22 $\mu\text{m}$ 、空穴率35至60%、透氣度40至260秒/100cc/20 $\mu\text{m}$ 、穿刺強度2.8 N/20 $\mu\text{m}$ 以上。

(5)如(1)至(4)中之任一項所記載之聚烯烴製微多孔膜，其中膜厚為5至20 $\mu\text{m}$ 、空穴率40至60%、透氣度40至200秒/100cc/20 $\mu\text{m}$ 、穿刺強度3.0 N/20 $\mu\text{m}$ 以上、撞破溫度為120 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

(6)如(1)至(5)中之任一項所記載之聚烯烴製微多孔膜，其中使用由至少聚烯烴與有機液狀物與氧化矽而成的組成物所製造。

(7)一種非水電解液系電池用隔板，係由(1)至(6)中之任一項所記載之聚烯烴製微多孔膜而成者。

(8)一種微多孔膜之耐熱特性評估方法，係包含：

將微多孔膜片被覆於具有針狀之尖端而在尖端之相反側之端部被支持體所固定的尖端件上，並在微多孔膜片之至少一方向固定於支持體上以製作元件、

加熱該元件、

並測定尖端部將撞破微多孔膜的溫度、  
之步驟。

為實施發明之最佳形態

以下，就本發明，特別是以其最佳狀態為中心，加以詳細說明。

本發明之聚烯烴製微多孔膜之膜厚為5至50 $\mu\text{m}$ ，惟如考慮膜強度及因應電池之小型輕量化趨勢時，則較佳為5

(6)

至  $24\mu\text{m}$ 、更佳為  $5$  至  $22\mu\text{m}$ 、特佳為  $5$  至  $20\mu\text{m}$ 。如膜厚較  $5\mu\text{m}$  為薄時，則不能獲得充分的強度，而如膜厚較  $50\mu\text{m}$  為厚時，則穿透性將惡化。

空穴率為  $30$  至  $60\%$ ，惟如考慮膜強度及電氣特性時，則較佳為  $35$  至  $60\%$ ，更佳為  $40$  至  $60\%$ 。如空穴率較  $30\%$  為低時，則穿透性惡化，而如空穴率超過  $60\%$ ，則不能獲得充分的強度。

透過度為  $40$  至  $300$  秒/ $100\text{cc}/20\mu\text{m}$ ，惟如考慮安全性及電氣特性時，較佳為  $40$  至  $280$  秒/ $100\text{cc}/20\mu\text{m}$ 、更佳為  $40$  至  $260$  秒/ $100\text{cc}/20\mu\text{m}$ ，再更佳為  $40$  至  $200$  秒/ $100\text{cc}/20\mu\text{m}$ 、再更佳為  $50$  至  $150$  秒/ $100\text{cc}/20\mu\text{m}$ 、最佳為  $50$  至  $100$  秒/ $100\text{cc}/20\mu\text{m}$ 。如透氣度較  $40$  秒/ $100\text{cc}/20\mu\text{m}$  為低時，則穿透性過高而降低安全性，如透氣度超過  $300$  秒/ $100\text{cc}/20\mu\text{m}$  時，則電氣特性將劣差。

穿刺強度為  $2.5$   $\text{N}/20\mu\text{m}$ ，較佳為  $2.8$   $\text{N}/20\mu\text{m}$  以上，更佳為  $3.0$   $\text{N}/20\mu\text{m}$  以上。如穿刺強度較  $2.5$   $\text{N}/20\mu\text{m}$  為低時，則安全性及操作處理時之處理上會有問題。

撞破溫度為  $100^\circ\text{C}$  以上，惟較佳為  $115^\circ\text{C}$  以上，更佳為  $120^\circ\text{C}$  以上。如撞破溫度較  $110^\circ\text{C}$  為低時，則當電池內部成為高溫時，則容易引起內部短路而安全性方面劣差。

關於橫方向的收縮而言，最大收縮應力為  $363\text{kPa}$ 、或在  $130^\circ\text{C}$  下的收縮率為  $25\%$  以下為宜。為確保高安全性，更佳為能滿足此等兩種特性。關於最大收縮應力而言，較佳為  $294\text{kPa}$  以下，更佳為  $245\text{kPa}$  以下。在  $130^\circ\text{C}$  下的橫方

(7)

向之收縮率，則較佳為20%以下。

為能成為最大收縮應力或在130℃下的收縮率低的膜起見，膜熔點較佳為133℃以上，更佳為135℃以上。但，如超過145℃時，則由於閉塞溫度過高之故，膜熔點較佳為作成145℃以下，更佳為作成140℃以下。

從高強度化之觀點來看，聚烯烴製微多孔膜之特性粘度 $[\eta]$ 較佳為3.5以上，更佳為4.5以上，特佳為5.5以上。惟如特性粘度超過9時，則由於製膜性會惡化之故，特性粘度較佳為作成9以下，更佳為8以下。

起泡點較佳為在196至490kPa，惟如考慮膜強度及電氣特性時，則較佳為在245至441kPa，更佳為在294至441kPa。

另外，電阻較佳為 $2.5 \Omega \cdot \text{cm}^2/20\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $2 \Omega \cdot \text{cm}^2/20\mu\text{m}$ 以下，特佳為 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}^2/20\mu\text{m}$ 以下。

閉塞溫度較佳為在138至150℃，更佳為138至145℃。破膜溫度較佳為153℃以上，更佳為155℃以上。如閉塞溫度及破膜溫度在上述範圍，則從安全性及穿透性能改善之觀點來看，能成為更佳的隔板。

本發明所使用的聚烯烴，可為由一種聚烯烴而成者，亦可為聚烯烴組成物。聚烯烴而言，可例舉：聚乙烯、聚丙烯、聚-4-甲基-1-戊烯等，亦可摻合此等2種以上使用。為實現高溫下的安全性起見，較佳為使用聚乙烯與聚丙烯之混合物。另一方面，為實現更高穿透性起見，較佳為以單獨使用聚乙烯。

(8)

本發明所使用的聚乙烯之種類而言，可例舉：密度超過  $0.94 \text{ g/cm}^3$  的高密度聚乙烯、密度在  $0.93$  至  $0.94 \text{ g/cm}^3$  範圍之中密度聚乙烯、密度較  $0.93 \text{ g/cm}^3$  為低的低密度聚乙烯、直鏈狀低密度聚乙烯等。為使膜熔點成為  $133^\circ\text{C}$  以上起見，較佳為使用高密度聚乙烯及中密度聚乙烯，此等可以單獨使用，亦可作成混合物使用。

本發明所使用的聚丙烯之種類而言，可例舉：丙烯同元聚合物、乙烯-丙烯無規共聚物、乙烯-丙烯嵌段共聚物。所使用的全聚丙烯中的乙烯含量較佳為作成 1 莫耳% 以下，更佳為全部係丙烯同元聚合物。所使用的聚丙烯之特性粘度  $[\eta]$  較佳為在 1 至  $25 \text{ dl/g}$ ，更佳為在 2 至  $7 \text{ dl/g}$ 。

為實現高溫下的安全性及高穿透性、高粘度上最適合的聚烯烴組成物而適，係將特性粘度  $[\eta]$  在 5 至  $20 \text{ dl/g}$  程度之超高分子量聚乙烯，與特性粘度  $[\eta]$  在 1.5 至  $4 \text{ dl/g}$  程度之高密度聚乙烯，按膜之聚乙烯之特性粘度  $[\eta]$  能成較佳為 3.5 至  $9 \text{ dl/g}$ ，更佳為 4 至  $8 \text{ dl/g}$  之方式加以摻合者。

為獲得高強度起見，較佳為添加超高分子量聚乙烯 10 至 90 wt%，如考慮成型性時，更佳為添加 10 至 80 wt%。又，為獲得高穿透性能起見，較佳為添加高密度聚乙烯 10 至 90 wt%。

最適合於本發明之微多孔膜的製作方法，包含下述 (a) 至 (f) 之過程：

(a) 將聚烯烴、有機液狀物及 / 或氧化矽、以及添加劑，使用享謝爾混合機等加以混合製粒的過程；

(9)

(b)將(a)過程所作成的混合物，使用前端裝配有T型模頭的擠壓機中加以溶熔混練的過程；

(c)將(b)過程所得混練物，從T型模頭擠出，從兩側使用加熱輥加以輥軋後，成型為冷卻片材狀的過程；

(d)從(c)過程所得片材狀之成型物萃取去除有機液狀物及/或氧化矽，以製作未拉伸微多孔膜的過程；

(e)將(d)過程所製作的未拉伸微多孔膜往縱方向拉伸3倍以上的過程；以及

(f)接著(e)過程，往橫方向拉伸後，以較拉伸溫度為高的高溫，加以熱處理的過程。

茲將(a)至(f)過程，再加以詳細說明。

(a)過程中對聚烯烴和有機液狀物及/或氧化矽之合計重量的聚烯烴之混合比例較佳為10至50重量%，更佳為20至40重量%。如聚烯烴之比例在10重量%以下時，則容易引起微多孔膜之強度不足，而如超過50重量%時，則有擠壓成型時之粘度會過高的傾向，而容易引起製膜性之惡化，微多孔膜成型時空穴率之降低。

有機液狀物而言，可例舉：酞酸二辛酯、酞酸二庚酯、酞酸二丁酯等之酞酸酯或己二酸酯、或甘油酸酯等之有機酸酯類、磷酸三辛酯等之磷酸酯類或流動石臘、固態臘、礦物油等。如考慮與聚乙烯的相溶性。低透氣度化及低起泡點化時，則較佳為酞酸酯。在此，此等可以單獨使用或作為混合物使用。

氧化矽而言，可例舉親水性及疏水性之氧化矽，而可

(10)

以單獨使用或作為混合物使用。另外，聚乙烯、有機液狀物、氧化矽之外，在不妨礙本發明之範圍內，可添加氧化防止劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、防粘連劑等之各種添加劑。

(e)、(f)之拉伸過程中，較佳為採用從經擠壓成型的片材萃取去除有機液狀物及/或氧化矽、並經多孔質化後實施拉伸的萃取後拉伸法。且更佳為採用縱拉伸後進行橫拉伸的逐次雙軸拉伸法。萃取後拉伸法之優點而言，可例舉：孔容易擴大，即使不實施高倍率拉伸，仍能低透氣度化。其結果，由於在橫拉伸過程中以低倍率拉伸即可低透氣度化之故，能製作低透氣度且低收縮應力及低收縮率之微多孔膜。逐次雙軸拉伸法之優點而言，可例舉低透氣度化。一般在輥子上往縱方向進行高倍率拉伸時，則有因寬幅方向之收縮等而穿透性能會惡化的特徵，惟如本發明之方式縱拉伸後進行橫拉伸的逐次雙軸拉伸，即可防止穿透性能之低落。其結果，能作到縱方向之高倍率拉伸而能作到高強度化及因取向結晶化所獲得的高熔點化之故，更佳為採用在縱拉伸後進行橫拉伸的逐次雙軸拉伸法。再者，由於可使用通常之拉伸機之故，更佳為採用縱拉伸後進行橫拉伸的逐次雙軸拉伸法。

再者，由於採用縱拉伸後進行橫拉伸的逐次雙軸拉伸，即使空穴率在30至60%，仍能獲得良好的穿過性能之故，從高強度化之觀點來看，也是有利。

因而，如往縱方向進行高倍率拉伸、往橫方向則以必

(11)

畏最小限度之倍率加以拉伸，即能製作高強度、低透氣度、橫方向之收縮應力以及收縮率小的微多孔膜。如考慮為能更高溫下實施薄膜化、高強度化以及橫拉伸和熱處理為目的之高熔點化時，較佳為作成往縱方向3倍以上，較佳為3.5倍以上，更佳為加以4倍以上拉伸，並在縱拉伸時將膜之熔點作成 $133^{\circ}\text{C}$ 以上，能夠的話作成 $135^{\circ}\text{C}$ 以上。但，如拉伸倍率過高時，由於往縱拉伸過度取向以致橫拉伸時容易縱裂開之故，縱拉伸倍率較佳為7倍以下、更佳為6倍以下、最佳為5倍以下，縱方向之最大收縮應力較佳為作成 $3923\text{kPa}$ 以上，能夠的話，作成 $2940\text{kPa}$ 以上。另外，縱拉伸時可將同種或異種膜層積複數片，惟較佳為經層積2片者。由於層積可改善膜之品位之故，很合適。從接著縱拉伸所進行的橫拉伸能達成大孔徑化及降低收縮應力或收縮率來看，較佳倍率為1.5至3倍，更佳為1.5至2.5倍。

如上述方式藉由包含逐次雙軸拉伸法在內的同時雙軸拉伸法等之拉伸法，以製作本發明之微多孔膜時，對微多孔膜之穿刺溫度、以及橫方向之收縮率與收縮應力，縱向及橫向之聚合物之取向度大有關係。如聚合物之取向強時，則該方向之收縮率，收縮應力即增大。因此，使聚合物取向的縱向與橫向之拉伸倍率比(縱拉伸倍率/橫拉伸倍率)，較佳為0.75至3.5，更佳為1.0至3.0，最佳為1.5至3.0。

如縱向與橫向之拉伸倍率比過高時，則由於聚合物僅往縱方向被高度取向之故，因與突起物等的接觸而膜即容

(12)

易裂開、撞破溫度亦會降低。又，如縱向與橫向之拉伸倍率比高低時，則由於聚合物係被往橫方向取向之故，橫方向之收縮率或橫方向之收縮應力增大，以致在高溫時，膜即變成容易被撞破。

再者，拉伸後之熱處理，如考慮膜之熱收縮特性與撞破溫度時，較佳為在 133 至 180℃ 之溫度下實施，更佳為在 135 至 180℃ 之溫度下實施。將拉伸後之熱處理溫度作成 133℃ 以上，即可使熱處理溫度以下之聚合物之取向緩和，收縮應力降低，膜在高溫下不易被撞破。又，如熱處理溫度超過 180℃ 時，則聚合物之熔融轉劇，而透氣度即增高。

在此，熱處理過程，係包含有隨伴膜之尺寸變化的熱處理。

又，拉伸及熱處理過程較佳為以連續過程之方式實施。

在此，就本發明的微多孔膜之耐熱特性之評估方法，加以如下說明。

如採用本發明之耐熱特性評估方法，則可測定在來之熱收縮率、熱收縮應力或穿刺強度等中所未能測定的高溫時的微多孔膜之難被撞破之程度。又，此耐熱特性評估方法，較佳為適合於非水電解液系電池用隔板之耐熱特性之評估。

測定所用的尖端件，祇要是能被支持體安定地固定者即可，惟較佳為使用與尖端相反側的端部成為平板狀的圖

(13)

釘。

尖端件之尖端之曲率(R)，較佳為0.01至1mm，如考慮尖端之強度與裝配在電池內部之情況時，則更佳為作成0.05至0.5mm。

固定尖端件的支持體，祇要是能安定地固定尖端件者即可，惟可使用玻璃板、金屬板等之平板，而大小亦可任意決定。

所測定的微多孔膜之大小，並不特別限定，惟可按照所使用的支持體之大小，或尖端件而可任意決定。

被覆於尖端件的微多孔膜，需要將至少一方向固定於支持體上。所固定的方向，如考慮裝配在電池內部的隔板之狀況時，較佳為固定微多孔膜之縱方向。

耐熱性測定之加熱方法，較佳為使用能均勻加熱測定元件全體的方式的烘箱中進行。

耐熱特性測定之加熱時間，如考慮能均勻加熱測定元件時，較佳為作成30秒鐘以上，惟如考慮均勻性與時間性效率時，較佳為進行5至60分鐘。本發明之方法中，可藉由尖端撞破微多孔膜的溫度之測定而評估微多孔膜之耐熱特性。對複數個試樣進行評估時，較佳為將加熱時間作為一定以資比較。本實施例中，係將加熱時間作成15分鐘。

以下，將上述之發明內容作成例子加以更詳細，具體說明，惟本發明之實施狀態，並不因下述實施例而所限定。

本發明之聚烯烴製微多孔膜之諸特性，係依下列試驗

(14)

方法所評估者。

### 1. 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )

使用東洋精機製之顯微測厚器(型式：KBN、端子直徑：5mm  $\varnothing$ 、測定壓：62.47kPa)，在氣氛溫度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 測定。

### 2. 空穴率 (%)

剪切  $X\text{cm} \times Y\text{cm}$  之矩形試樣，依下述(1)式算出。

$$\text{空穴率} = \{1 - (10000 \times M / \rho) / X \times Y \times T\} \times 100$$

(1)式中，T：試樣厚度( $\mu\text{m}$ )、M：試樣重量(g)

$\rho$ ：樹脂之密度

### 3. 透氣度 (秒/100cc)

使用旭精工(股)製之數位型王研式透氣度試驗器(EG01型)以測定。將此，以膜厚之測定值為依據，換算為 $20\mu$ 厚度，作為透氣度。

$$\text{透氣度 (秒/100cc)} = \text{測定透氣度 (秒/100cc)} \times 20 / \text{膜厚}$$

### 4. 穿刺強度 (N)

於加藤科技(股)社製之手提式壓縮試驗器KES-G5型上

(15)

裝配直徑 1mm、前端之曲率半徑 0.5mm 之針，按溫度  $23 \pm 2$  °C、針之移動速度 0.2cm/秒之方式實施穿刺試驗。將此，以膜厚之測定值為依據，換算為 20 $\mu$  厚度，作為穿刺強度。

穿刺強度 (N) = 測定穿刺強度  $\times$  20 / 膜厚

#### 5. 撞破溫度 (°C)

將微多孔膜剪切為縱方向 60mm、橫方向 40mm 之大小，作為測定試料。

於長 80mm、寬 50mm、厚度 3mm 之玻璃板 1 之中央部，將優克悠社製品號碼佳喜 -3 (針腳約 7mm、圓筒部直徑約 10mm、針直徑約 1mm、尖端部  $R=0.2$ mm) 之圖釘 2，以針朝向之方式使用耐熱膠帶加以固定 (參考第 1C 圖)。於貼合有圖釘 2 的玻璃板 1 上，將試樣按能以垂直方向與圖釘接觸之方式被覆，並將縱方向之膜兩端與玻璃板，使用鐵氟隆 (登錄商標) 膠帶加以固定，以準備測定元件 (第 1D 圖)。

將測定元件，放置 15 分鐘於經設定為測定溫度的烘箱內之後，取出試樣、並觀察圖釘前端有否撞破膜而開洞之情形。將未開洞而能耐特的最高溫度，作為撞破溫度。

在此，本測定中所使用的烘箱，係塔配埃斯別克社製之 ESPEC OVEN PH-101。

#### 6. 最大收縮應力 (Pa)

(16)

使用熱機械性分析裝置(精工電子工業製 TMA120)，並按試樣長×試樣寬=10mm×3mm

初期荷重 1.2g

升溫速度 10°C /分鐘

之條件測定。於收縮應力曲線求出最大收縮荷重(g)，由下述(2)式，算出最大收縮應力。

$$\text{最大收縮應力} = \{ \text{最大收縮荷重} / (3 \times T) \} \times 100 \times 9.807 \times 10000 \quad (2)$$

T：試樣厚度(μm)

在此，試樣長(10mm)之方向，係指欲測定的方向(縱或橫)之意。

#### 7.130°C 下的橫方向的收縮率

將微多孔膜試樣剪切成 120mm×120mm 大小，於四角落按縱橫均能成爲 100mm 間隔之方式附記四個記號。使用紙夾持附記有記號的試樣，並在 130°C 之烘箱內放置 60 分鐘。在此，如重疊數片時，則在試樣與試樣中夾介紙，再按使用紙將全體夾持的狀態，放置於烘箱內。從烘箱取出並冷卻後測定橫方向之記號間之長度，依下列(3)式算出收縮率。

$$\text{收縮率}(\%) = \{ (\text{加熱前之橫方向之長度}(100\text{mm}) - \text{加熱後之橫方向之長度}) / \text{加熱前之橫方向之長度}(100\text{mm}) \} \times 100 \quad (3)$$

(17)

在此，橫方向係指如使用擠壓機以製作微多孔膜時與膜之流動方向成垂直的方向之意，惟如不明試樣製造時何方向為縱(MD，機器方向)方向、或橫(TD，橫向)方向時，則測定兩方向，如任一方向之收縮率在上述之較佳收縮率之範圍即可。

在此，本測定所使用的烘箱係塔配埃斯別克社製之 ESPEC OVEN PH-01。

#### 8、特性粘度 (dl/g)

原料之聚烯烴及膜之特性粘度 $[\eta]$ 之測定，係依據 ASTM D4020，求出十氫萘溶劑中在 $135^{\circ}\text{C}$ 下的特性粘度 $[\eta]$ 以獲得。

#### 9. 起泡點 (Pa)

將直徑 $75\text{mm}\ \varnothing$ 之微多孔膜試樣浸漬於乙醇中，將細孔內以乙醇取代後，開始加壓，並讀出從試樣表面開始冒出氣泡時之壓力。將此壓力值稱為起泡點。測定溫度為 $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

#### 10. 膜熔點

使用精工電子工業(股)製 DSC-220C 以測定。將微多孔膜沖切為直徑 $5\text{mm}$ 之圓形，並重疊數片以作成 $3\text{mm}$ 者作為測定試樣使用。將此鋪滿在直徑 $5\text{mm}$ 之鋁製開口平鍋，裝上夾蓋並使用試樣密封器固定在鋁平鍋內。在氮氣氣下以

(18)

升溫速度  $10^{\circ}\text{C}$  /分鐘，從  $30^{\circ}\text{C}$  測定至  $180^{\circ}\text{C}$ ，將熔解吸熱曲線之極大值的溫度，作為膜熔點。

### 11. 電阻 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

使用安藤電氣製 LCR 計 (ag-4311) 與第 2 圖中所示的元件 (11: 電極、12: 鐵氟隆 (登錄商標) 襯墊 (外徑 2cm、內徑 1cm、厚度 1mm)、13: 微多孔膜) 以 1kHz 之交流測定，並依下列 (4) 式算出電阻。

$$\text{電阻} = (\text{存在有膜時之電阻值} - \text{不存在膜時之電阻}) \times 0.785 \quad (4)$$

在此，測定係按

電解液：含有 1 莫耳 / 公升之過氯酸鋰 ( $\text{LiClO}_4$ ) 的碳酸丙烯酯與二甲氧基乙烷之混合溶液 (50/50 容積%)。

電極：鉑黑電極

測定面積： $0.785\text{cm}^2$

電極間距離： $3\text{mm}$

之條件下所實施者。

### 12. 閉塞 (shut down) 溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )、破膜溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )

第 3A 圖至第 3C 圖中表示閉塞溫度之測定裝置之概略圖。第 3A 圖係測定裝置之構成圖。22a 及 22b 係厚度  $10\mu\text{m}$  之 Ni (鎳箔)、23a 及 23b 係玻璃板。24 係電阻測定裝置 (安藤電氣 LCR 計 AG4311)，而與 Ni 箔 (22a、22b) 相連接。25 係

(19)

熱電偶而與溫度計 26 相連接。27 係資料收集器，而與電阻測定裝置 24 及溫度計 26 相連接。28 係烘箱，用以加熱微多孔膜者。

再詳細說明如下。

微多孔膜 21 中含浸有所規定之電解液，如第 3B 圖所示方式於鎳箔 22a 上僅往縱方向以鐵氟隆 (登錄商標) 膠帶所粘住的狀態所固定。鎳箔 22b 係如第 3C 圖所示，留下 15 mm × 10 mm 之部分而被鐵氟隆 (登錄商標) 膠帶所遮罩 (masking)。將鎳箔 22a 與鎳箔 22b 按夾住微多孔膜 21 的狀態重疊，再從其兩側，使用玻璃板 23a、23b 將 2 片鎳箔夾住。2 片玻璃板係使用市售夾子加以夾住而固定。用第 3A 圖中所示的裝置，連續測定溫度及電阻。在此，溫度係以 2°C / 分鐘之速度其升溫，電阻值係以 1 kHz 之交流測定。閉塞溫度之定義為微多孔膜 1 之電阻值達到 1000 Ω 時之溫度。溫度再上升，所閉塞的膜發生破膜，將再度電阻值達到 1000 Ω 時之溫度定義為破膜溫度。

在此，所規定之電解液，係如下所述者。

電解液：含有莫耳 / 公升之硼氟化鋰 ( $\text{LiBF}_4$ ) 及 0.5 重量 % 之磷酸三辛酯的碳酸丙烯酯 / 碳酸乙烯酯 /  $\gamma$ -丁丙酯 = 25/25/50 容積 % 之混合有機溶劑。

### 13. 密度 ( $\text{g/cm}^3$ )

聚乙烯之密度，係準照 ASTM D1238 所測定者。

(20)

## 【實施方式】

## &lt;實施例 1&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為 11.5 dl/g 之超高分子量聚乙烯 3 重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為 2.8 dl/g 之高密度聚乙烯 27 重量%，酞酸二辛酯 (DOP) 50.6 重量%，以及微粉氧化矽 19.4 重量% 混合製粒後，使用前端裝配有 T 型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度 110 $\mu$ m 之片材狀。從該成型物萃取去除 DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合 2 片在 110 $^{\circ}$ C 下往縱方向拉伸 4.5 倍後，在 133 $^{\circ}$ C 下往橫方向拉伸 1.7 倍，最後在 135 $^{\circ}$ C 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表 1 及表 2 所示。

## &lt;實施例 2&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為 11.5 dl/g 之超高分子量聚乙烯 4.5 重量%，特性粘度 $[\eta]$ 為 2.8 dl/g 之高密度聚乙烯 25.5 重量%，酞酸二辛酯 (DOP) 50.6 重量%，以及微粉氧化矽 19.4 重量% 混合製粒後，使用前端裝配有 T 型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度 110 $\mu$ m 之片材狀。從該成型物萃取去除 DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合 2 片在 110 $^{\circ}$ C 下往縱方向拉伸 4.5 倍後，在 133 $^{\circ}$ C 下往橫方向拉伸 1.7 倍，最後在 135 $^{\circ}$ C 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表 1 及表 2 所示。

(21)

## &lt;實施例 3&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為11.5dl/g之超高分子量聚乙烯6重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g之高密度聚乙烯24重量%，酞酸二辛酯(DOP)50.6重量%，以及微粉氧化矽19.4重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu$ m之片材狀。從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合2片在110 $^{\circ}$ C下往縱方向拉伸4.3倍後，在133 $^{\circ}$ C下往橫方向拉伸1.7倍，最後在137 $^{\circ}$ C下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。

## &lt;實施例 4&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為11.5dl/g之超高分子量聚乙烯11.2重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g之高密度聚乙烯16.8重量%，酞酸二辛酯(DOP)52重量%，以及微粉氧化矽20重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu$ m之片材狀。從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合2片在110 $^{\circ}$ C下往縱方向拉伸4.3倍後，在133 $^{\circ}$ C下往橫方向拉伸1.7倍，最後在139 $^{\circ}$ C下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。

(22)

## &lt;實施例 5&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為16dl/g之超高分子量聚乙烯9重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g之高密度聚乙烯21重量%，酞酸二辛酯(DOP)50.6重量%，以及微粉氧化矽19.4重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu\text{m}$ 之片材狀。從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合2片在110 $^{\circ}\text{C}$ 下往縱方向拉伸4.8倍後，在135 $^{\circ}\text{C}$ 下往橫方向拉伸1.7倍，最後在135 $^{\circ}\text{C}$ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。

## &lt;實施例 6&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為16dl/g之超高分子量聚乙烯9.2重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g之高密度聚乙烯13.8重量%，酞酸二辛酯(DOP)56.7重量%，以及微粉氧化矽20.3重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu\text{m}$ 之片材狀。從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合2片在110 $^{\circ}\text{C}$ 下往縱方向拉伸4.0倍後，在133 $^{\circ}\text{C}$ 下往橫方向拉伸1.7倍，最後在139 $^{\circ}\text{C}$ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。

(23)

## &lt;實施例 7&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為16dl/g之超高分子量聚乙烯8.4重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g之高密度聚乙烯19.6重量%，酞酸二辛酯(DOP)52重量%，以及微粉氧化矽20重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu\text{m}$ 之片材狀。從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合2片在115 $^{\circ}\text{C}$ 下往縱方向拉伸4.6倍後，在130 $^{\circ}\text{C}$ 下往橫方向拉伸2倍，最後在137 $^{\circ}\text{C}$ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。

## &lt;實施例 8&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為16dl/g之超高分子量聚乙烯8.4重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g之高密度聚乙烯19.6重量%，酞酸二辛酯(DOP)52重量%，以及微粉氧化矽20重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu\text{m}$ 之片材狀。從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合2片在115 $^{\circ}\text{C}$ 下往縱方向拉伸4.8倍後，在134 $^{\circ}\text{C}$ 下往橫方向拉伸2.2倍，最後在139 $^{\circ}\text{C}$ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。

(24)

## &lt;實施例 9&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為16dl/g之超高分子量聚乙烯8.4重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g之高密度聚乙烯19.6重量%，酞酸二辛酯(DOP)52重量%，以及微粉氧化矽20重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度100 $\mu\text{m}$ 之片材狀。從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合2片在115 $^{\circ}\text{C}$ 下往縱方向拉伸4.8倍後，在134 $^{\circ}\text{C}$ 下往橫方向拉伸2.5倍，最後在139 $^{\circ}\text{C}$ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。

## &lt;實施例 10&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為7.0dl/g之超高分子量聚乙烯19.2重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g之高密度聚乙烯12.8重量%，酞酸二辛酯(DOP)50.6重量%，以及微粉氧化矽20重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu\text{m}$ 之片材狀。從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合2片在115 $^{\circ}\text{C}$ 下往縱方向拉伸4.5倍後，在120 $^{\circ}\text{C}$ 下往橫方向拉伸2.1倍，最後在137 $^{\circ}\text{C}$ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。

(25)

## &lt;實施例 11&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為5.5 dl/g之超高分子量聚乙烯22.4重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g之高密度聚乙烯9.6重量%、酞酸二辛酯(DOP)48重量%，以及微粉氧化矽20重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu\text{m}$ 之片材狀。

從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合2片在115 $^{\circ}\text{C}$ 下往縱方向拉伸4.3倍後，在120 $^{\circ}\text{C}$ 下往橫方向拉伸1.9倍，最後在136 $^{\circ}\text{C}$ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。

## &lt;實施例 12&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為5.5 dl/g之超高分子量聚乙烯22.4重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g之高密度聚乙烯9.6重量%、酞酸二辛酯(DOP)48重量%，以及微粉氧化矽20重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu\text{m}$ 之片材狀。

從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合2片在115 $^{\circ}\text{C}$ 下往縱方向拉伸4.3倍後，在120 $^{\circ}\text{C}$ 下往橫方向拉伸2倍，最後在137 $^{\circ}\text{C}$ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。

(26)

## &lt;實施例 13&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為5.5dl/g之超高分子量聚乙烯22.4重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g之高密度聚乙烯9.6重量%、酞酸二辛酯(DOP)48重量%，以及微粉氧化矽20重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu\text{m}$ 之片材狀。

從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合2片在115 $^{\circ}\text{C}$ 下往縱方向拉伸4.3倍後，在120 $^{\circ}\text{C}$ 下往橫方向拉伸2.2倍，最後在138 $^{\circ}\text{C}$ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。

## &lt;實施例 14&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為5.5dl/g之超高分子量聚乙烯22.4重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g之高密度聚乙烯9.6重量%、酞酸二辛酯(DOP)48重量%，以及微粉氧化矽20重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu\text{m}$ 之片材狀。

從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合2片在115 $^{\circ}\text{C}$ 下往縱方向拉伸4.3倍後，在120 $^{\circ}\text{C}$ 下往橫方向拉伸2.2倍，最後在139 $^{\circ}\text{C}$ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。

(27)

## &lt;實施例 15&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為5.5dl/g之超高分子量聚乙烯25.6重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g之高密度聚乙烯6.4重量%、酞酸二辛酯(DOP)48重量%，以及微粉氧化矽20重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu\text{m}$ 之片材狀。

從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合2片在115 $^{\circ}\text{C}$ 下往縱方向拉伸4.3倍後，在120 $^{\circ}\text{C}$ 下往橫方向拉伸2倍，最後在138 $^{\circ}\text{C}$ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。

## &lt;實施例 16&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為5.5dl/g之超高分子量聚乙烯17.9重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為2.8 dl/g之高密度聚乙烯7.7重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為1.8之高密度聚乙烯6.4重量%、酞酸二辛酯(DOP)48重量%，以及微粉氧化矽20重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu\text{m}$ 之片材狀。從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多孔膜疊合2片在115 $^{\circ}\text{C}$ 下往縱方向拉伸4.8倍後，在120 $^{\circ}\text{C}$ 下往橫方向拉伸2倍，最後在135 $^{\circ}\text{C}$ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。

(28)

## &lt;實施例 17&gt;

將特性粘度  $[\eta]$  為 7.0 dl/g 之超高分子量聚乙烯 50 重量 %、特性粘度  $[\eta]$  為 2.8 dl/g 之高密度聚乙烯 50 重量 %，使用滾筒摻合機 (tumbler blender) 進行乾式摻合以製得聚合物混合物。將所得聚合物混合物從飼料機供給於雙軸擠壓機之下，從泵將流動石臘注入擠壓機汽缸中。熔融混練中，調整飼料機及泵為按被擠出的全混合物中所佔流動石臘量比能成為 62 wt% 之方式。被擠出後，經由 T 型模頭而在經控制表面溫度 30°C 的冷卻輥子加以輥軋，並成型為片材狀。

接著，將片材引導至共雙軸拉幅拉伸機，在 120°C 下實施 MD 倍率 7.0 倍、TD 倍率 6.1 倍之共雙軸拉伸後，將流動石臘萃取去除。

再者，引導至 TD 拉幅熱固定機，在 125°C 下拉伸 1.05 倍，最後在 135°C 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表 1 及表 2 所示。

## &lt;實施例 18&gt;

將特性粘度  $[\eta]$  為 7.0 dl/g 之超高分子量聚乙烯 50 重量 %、特性粘度  $[\eta]$  為 2.8 dl/g 之高密度聚乙烯 47 重量 %、特性粘度  $[\eta]$  為 3.3 dl/g 之同元聚丙烯 3 重量 %，使用滾筒摻合機進行乾式摻合以製得聚合物混合物。將所得聚合物混合物從飼料機供給於雙軸擠壓機之下，從泵將流動石臘注入擠壓機汽缸中。熔融混練中，調整飼料機及泵為按被

(29)

擠出的全混合物中所佔流動石蠟量能成爲 62wt% 之方式。被擠出後，經由 T 型模頭而在經控制表面溫度 30℃ 的冷卻輥子加以輥軋，並成型爲片材狀。

接著，將片材引導至共雙軸拉幅拉伸機，在 120℃ 下實施 MD 倍率 7.0 倍、TD 倍率 6.1 倍之共雙軸拉伸後，將流動石蠟萃取去除。

再者，引導至 TD 拉幅熱固定機，在 125℃ 下拉伸 1.1 倍、最後在 133℃ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性爲如表 1 及表 2 所示。

#### <比較例 1>

將特性粘度  $[\eta]$  爲 11.5 dl/g 之超高分子量聚乙烯 1.5 重量%，特性粘度  $[\eta]$  爲 2.8 dl/g 之高密度聚乙烯 28.5 重量%，酞酸二辛酯 (DOP) 50.6 重量%，以及微粉氧化矽 19.4 重量% 混合製粒後，使用前端裝配有 T 型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型爲厚度 110  $\mu\text{m}$  之片材狀。從該成型物萃取去除 DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜，將該微多孔膜疊合 2 片在 110℃ 下往縱方向拉伸 4.4 倍後，在 133℃ 下往橫方向拉伸 1.7 倍，最後在 135℃ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性爲如表 1 及表 2 所示。

由於特性粘度  $[\eta]$  爲 3.2 dl/g 之低之故，成爲穿刺強度爲 2.3 N/20  $\mu\text{m}$  之低的微多孔膜。

(30)

## &lt;比較例 2&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為11.5dl/g之超高分子量聚乙烯3重量%，特性粘度 $[\eta]$ 為2.8dl/g之高密度聚乙烯27重量%，酞酸二辛酯(DOP)50.6重量%，以及微粉氧化矽19.4重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu\text{m}$ 之片材狀。從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜，將該微多孔膜疊合2片在110 $^{\circ}\text{C}$ 下往縱方向拉伸4.0倍。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。即使往縱方向拉伸4.0倍，由於此後未實施橫拉伸之故，成為透氣度為800 秒/100cc/20 $\mu\text{m}$ 之高的微多孔膜。

## &lt;比較例 3&gt;

將特性粘度 $[\eta]$ 為16dl/g之超高分子量聚乙烯9.2重量%，特性粘度 $[\eta]$ 為2.8dl/g之高密度聚乙烯13.8重量%，酞酸二辛酯(DOP)55.9重量%，以及微粉氧化矽21.1重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥軋，成型為厚度110 $\mu\text{m}$ 之片材狀。從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜，將該微多孔膜疊合2片在110 $^{\circ}\text{C}$ 下往縱方向拉伸2.7倍。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。由於縱拉伸倍率為2.7倍之低之故，雖成為低透氣度，惟成為穿刺強度為1.7 N/20 $\mu\text{m}$ 之低的微多孔膜。

## &lt;比較例 4&gt;

(31)

將縱方向之拉伸倍率作成3.7倍以外，其餘則按與比較例3同樣方法，製作微多孔膜。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。雖然因將縱拉伸倍率提高為3.7倍而穿刺強度成為 $2.5 \text{ N}/20\mu\text{m}$ ，惟由於僅往縱方向拉伸之故，聚合物僅往縱方向高度取向，以致成為撞破溫度低的膜。

<比較例5>

將特性粘度 $[\eta]$ 11.5dl/g之超高分子量聚乙烯10.2重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為1.8dl/g之高密度聚乙烯10.2重量%、特性粘度 $[\eta]$ 為1.8dl/g之直鏈狀低密度聚乙烯13.6重量%、酞酸二辛酯(DOP)45.4重量%、以及微粉氧化矽20.6重量%混合製粒後，使用前端裝配有T型模頭的雙軸擠壓機熔融混練後擠出，使用從兩側加熱的輥子加以輥，成型為厚度 $110\mu\text{m}$ 之片材狀。從該成型物萃取去除DOP，微粉氧化矽以製作微多孔膜。將該微多膜疊合2片在 $117^\circ\text{C}$ 下往縱方向拉伸4.3倍後，在 $120^\circ\text{C}$ 下往橫方向拉伸1.9倍，最後在 $130^\circ\text{C}$ 下實施熱處理。所得微多孔膜之物性為如表1及表2所示。由於縱拉伸膜之膜熔點為 $130^\circ\text{C}$ 之低之故，不能將橫拉伸溫度及熱處理溫度作成 $130^\circ\text{C}$ 以上。其結果，成為橫方向之最大收縮應力及收縮率高的微多孔膜。

(32)

表1

	膜厚 μm	透氣度 秒/100cc/20μm	空穴率 %	穿刺強度 N/20μm	高溫撞 破溫度	橫方向收 縮率%	橫方向收 縮應力kPa
實施例1	22	82	52	2.7	120	13	196
實施例2	22	82	53	2.8	125	15	196
實施例3	22	73	52	2.8	125	15	196
實施例4	22	80	51	3.5	130	18	196
實施例5	22	80	51	3.5	130	19	196
實施例6	23	75	53	2.6	125	15	196
實施例7	18	90	52	3.9	120	18	220
實施例8	15	100	52	3.9	120	18	240
實施例9	12	100	54	4.0	120	20	240
實施例10	18	90	51	4.1	125	16	220
實施例11	22	90	52	3.4	130	17	193
實施例12	18	100	52	3.8	125	16	236
實施例13	15	130	46	4.2	120	12	283
實施例14	13	140	46	4.4	120	12	327
實施例15	18	100	50	3.8	125	13	220
實施例16	18	100	50	3.2	120	15	220
實施例17	18	220	43	5.0	115	22	408
實施例18	18	260	54	4.4	115	12	357
比較例1	22	82	52	2.3	115	13	196
比較例2	25	800	40	3.5	105	5	160
比較例3	34	80	65	1.7	100	5	120
比較例4	25	250	61	2.5	105	5	160
比較例5	22	82	47	3.7	100	30	373

(33)

表2

	[ $\eta$ ] dl/g	B.P. Kpa	閉塞溫度 °C	破膜溫度 °C	膜熔點 °C	縱拉伸膜 熔點°C	電阻 $\Omega \cdot \text{cm}^2/20\mu\text{m}$
實施例1	3.6	284	142	155	137	135	0.9
實施例2	4.0	294	142	155	138	136	0.9
實施例3	4.7	324	143	155	138	136	0.8
實施例4	6.0	373	143	155	139	137	0.9
實施例5	6.2	373	144	153	139	137	0.9
實施例6	7.5	275	144	155	139	137	0.9
實施例7	6.2	392	144	153	139	138	1.1
實施例8	6.2	392	145	153	139	138	1.2
實施例9	6.2	392	145	153	139	138	1.1
實施例10	4.9	4.2	145	156	139	138	1.1
實施例11	4.8	392	143	155	139	138	1.1
實施例12	4.8	363	144	156	139	137	1.3
實施例13	4.8	382	145	156	138	137	1.8
實施例14	4.8	382	146	156	138	137	1.8
實施例15	5.0	363	145	156	140	136	1.3
實施例16	4.2	324	142	156	138	135	1.3
實施例17	4.4	>686	140	156	139	137	0.9
實施例18	4.1	>686	141	170	139	137	1.1
比較例1	3.2	275	142	155	137	135	0.9
比較例2	3.6	>686	142	155	137	135	1.6
比較例3	7.5	490	138	158	135	135	0.9
比較例4	7.5	490	144	155	139	139	1.8
比較例5	4.5	412	135	153	131	130	0.9

(34)

產業上之利用可能性

本發明之聚烯烴製微多孔膜，係透氣度低，穿透性能優異，且膜強度以及高溫下的安全性優異，尤其是作非水電解液系電池用隔板有用者。

【圖式簡單說明】

第1A圖至第1D圖，係為測定本說明書的撞破溫度用的元件之例示性概略圖。第1A圖表示圖釘之各尺寸。第1B圖係圖釘尖端之放大圖。第1C圖表示於玻璃板上裝配圖釘的狀態，第1D圖表示測定元件之狀態(箭頭表示微多孔膜之縱方向)。

第2圖，係在為測定本發明之微多孔膜之電阻用的圓筒形元件之中心的概略剖面圖。

第3A圖至第3C圖表示測定孔閉塞溫度的裝置之構成。第3A圖係全體概略圖、第3B圖係表示第3A圖之鎳(Ni)箔22a及在其上所固定的微孔膜21的圖，而第3C圖係表示第3A圖之Ni箔22b的圖。

[圖號說明]

1：玻璃板

2：圖釘

11：電極

12：鐵氟隆

13：微多孔膜

(35)

21 : 微多孔膜

22 a : 鎳箔

22 b : 鎳箔

23 a : 玻璃板

23 b : 玻璃板

24 : 電阻測定裝置

25 : 熱電偶

26 : 溫度計

27 : 資料收集器

28 : 烘箱

#### 伍、中文發明摘要

發明之名稱：聚烯烴製微多孔膜及其評估之方法

本發明係以提供在電池內即使高溫狀態下仍具備有高安全性，且兼具有高穿透性能與高機械性強度的微多孔膜為目的。

本發明揭示一種聚烯烴製微多孔膜，其特徵為：

膜厚 5 至 50  $\mu\text{m}$ 、空穴率 30 至 60%、透氣度 40 至 300 秒 / 100 cc / 10  $\mu\text{m}$ 、穿刺強度 2.5 N / 20  $\mu\text{m}$  以上、撞破溫度為 110  $^{\circ}\text{C}$  以上。

如使用本發明之隔板，則由於具有高穿透性能之下尚可得在高溫時的安全性之故，特別是適用於近年來之小型高容量型之非水電解液系電池用隔板。

#### 陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

### 拾、申請專利範圍

1.一種聚烯烴製微多孔膜，係膜厚5至50 $\mu\text{m}$ ，空穴率30至60%、透氣度40至300 秒/100cc/20 $\mu\text{m}$ 、穿刺強度2.5 N/20 $\mu\text{m}$ 以上，撞破溫度為110 $^{\circ}\text{C}$ 以上者。

2.如申請專利範圍第1項所記載之聚烯烴製微多孔膜，其中橫方向之最大收縮應力為363kPa以下及/或130 $^{\circ}\text{C}$ 下之橫方向之收縮率為25%以下。

3.如申請專利範圍第1項或第2項所記載之聚烯烴製微多孔膜，其中由特性粘度 $[\eta]$ 為3.5至9dl/g的聚烯烴而成，而起泡點(B.P.)為196至490kPa，閉塞溫度為138至150 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.如申請專利範圍第1項至第3項之任一項所記載之聚烯烴製微多孔膜，其中膜厚為5至22 $\mu\text{m}$ 、空穴率35至60%，透氣度40至260 秒/100cc/20 $\mu\text{m}$ 、穿刺強度2.8 N/20 $\mu\text{m}$ 以上。

5.如申請專利範圍第1項至第4項中之任一項所記載之聚烯烴製微多孔膜，其中膜厚為5至20 $\mu\text{m}$ 、空穴率40至60%，透氣度40至200 秒/100cc/20 $\mu\text{m}$ 、穿刺強度3.0 N/20 $\mu\text{m}$ 以上，撞破溫度為120 $^{\circ}\text{C}$ 。

6.如申請專利範圍第1項至第5項中之任一項所記載之聚烯烴製微多孔膜，其中使用由至少聚烯烴與有機液狀物與氧化矽而成的組成物所製造。

7.一種非水電解液系電池用隔板，係由申請專利範圍第1項至第6項中之任一項所記載之聚烯烴製微多孔膜而成

(2)

者。

8. 一種微多孔膜之耐熱特性評估方法，係包括：

將微多孔膜片被覆於具有針狀之尖端而在尖端之相反側之端部被支持體所固定的尖端件上，並在微多孔膜之至少一方向固定於支持上以製作元件，

加熱該元，並

測定尖端部將撞破微多孔膜的溫度，之步驟。

圖1B

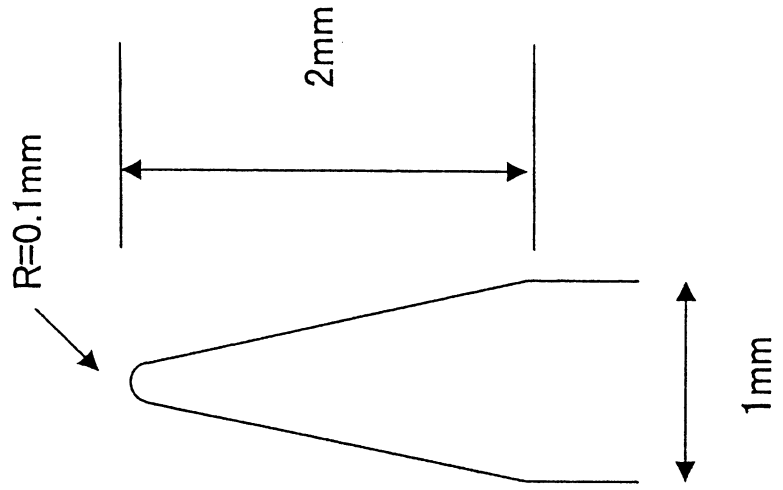


圖1A

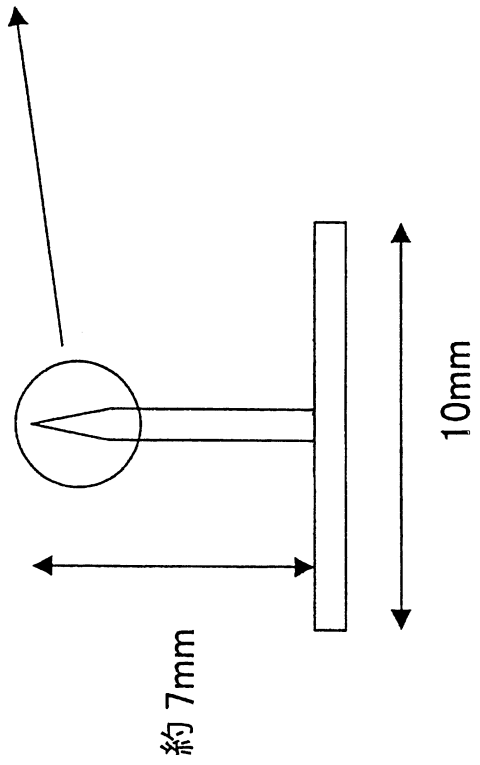


圖1C

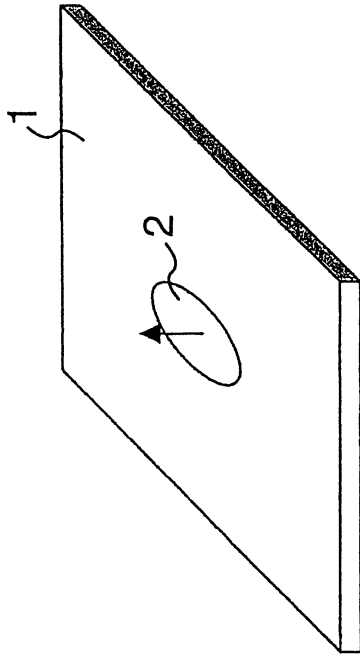


圖1D

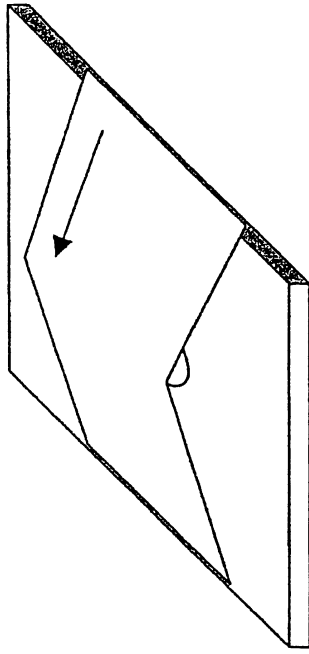


圖 2

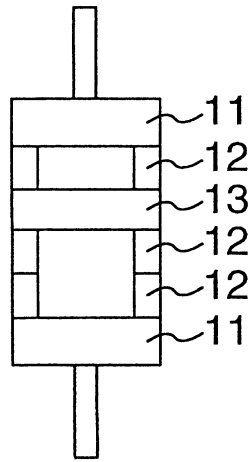


圖 3A

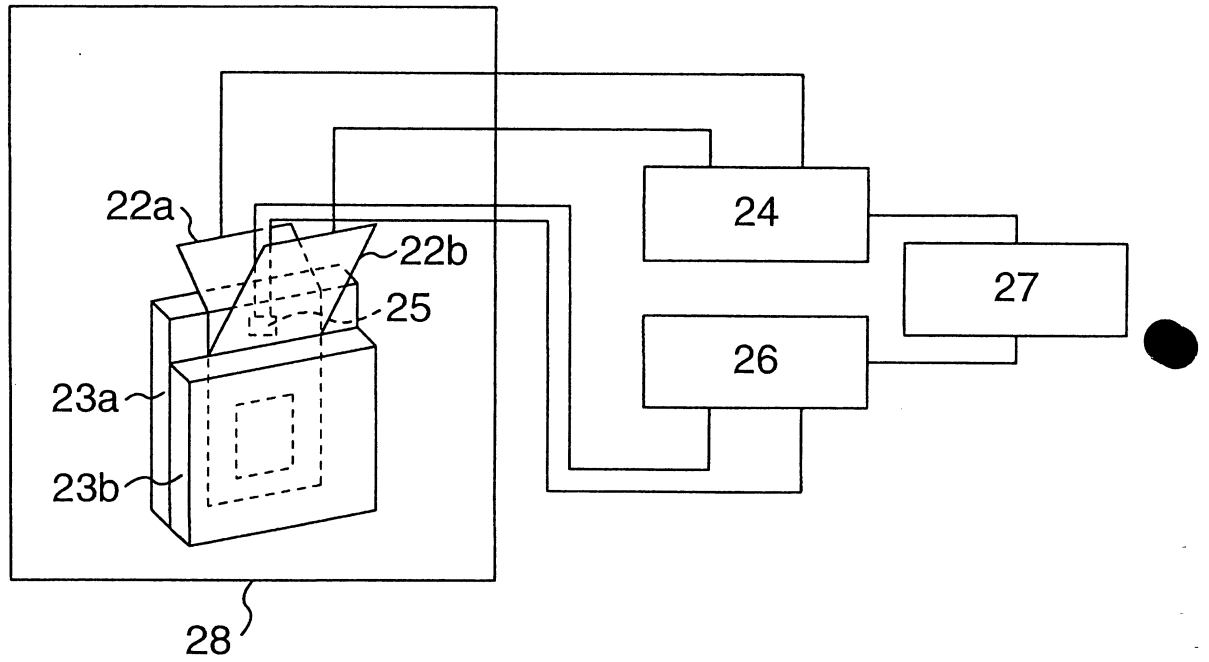


圖 3B

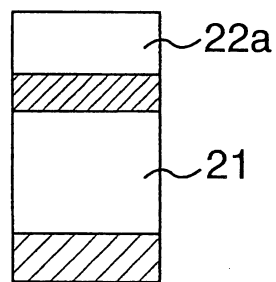
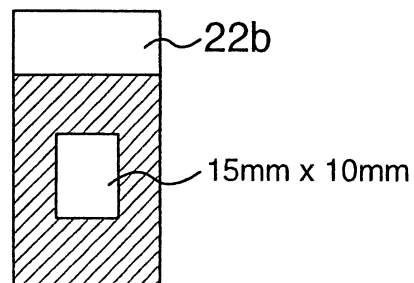


圖 3C



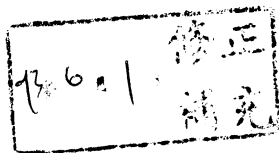
- 柒、(一)、本案指定代表圖為：無  
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

- 捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

# 發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92123647

※申請日期：92年08月27日

※IPC分類：

## 壹、發明名稱：

(中) 聚烯烴製微多孔膜及其評估之方法

(外) ポリオレフィン製微多孔膜及びその評価方法

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 旭化成化學股份有限公司

(英) 旭化成ケミカルズ株式会社

代表人：(中) 1. 藤原健嗣

(英)

地址：(中) 日本國東京都千代田區有樂町一—一—二 日比谷三井大樓

(英) 日本国東京都千代田区有楽町1-1-2 日比谷三井ビル

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 安達理行

(英) 安達理行

地址：(中) 日本國静岡縣富士市上横割一八三—一—一〇一

(英)

2. 姓名：(中) 池本貴志

(英) 池本貴志

地址：(中) 日本國滋賀縣守山市勝部一—一八—六二—四〇二

(英)

3. 姓名：(中) 十河博

(英) 十河博

地址：(中) 日本國滋賀縣守山市横江町二〇〇—九

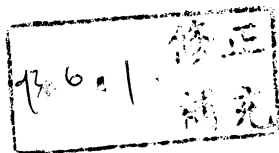
(英)

## 肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

# 發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92123647

※申請日期：92年08月27日

※IPC分類：

## 壹、發明名稱：

(中) 聚烯烴製微多孔膜及其評估之方法

(外) ポリオレフィン製微多孔膜及びその評価方法

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 旭化成化學股份有限公司

(英) 旭化成ケミカルズ株式会社

代表人：(中) 1. 藤原健嗣

(英)

地址：(中) 日本國東京都千代田區有樂町一—一—二 日比谷三井大樓

(英) 日本国東京都千代田区有楽町1-1-2 日比谷三井ビル

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 安達理行

(英) 安達理行

地址：(中) 日本國静岡縣富士市上横割一八三—一—一〇一

(英)

2. 姓名：(中) 池本貴志

(英) 池本貴志

地址：(中) 日本國滋賀縣守山市勝部一—一八—六二—四〇二

(英)

3. 姓名：(中) 十河博

(英) 十河博

地址：(中) 日本國滋賀縣守山市横江町二〇〇—九

(英)

## 肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：