



發明專利說明書

PD1061170(5)

(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：95 131 234

※ 申請日期：95.8.25

※ IPC 分類：B32B 5/32. 27/32

H01M 2/16

一、發明名稱：(中文/英文)

聚乙烯多層微多孔膜及使用它之電池用隔離材與電池

POLYETHYLENE MULTILAYER MICROPOROUS FILM, CELL SEPARATOR MADE FROM IT AND CELL

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 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 菊地慎太郎/KIKUCHI, SHINTARO

2. 瀧田耕太郎(滝田耕太郎)/TAKITA, KOTARO

國籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 日本/Japan

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：

1. 日本 2005/8/25 特願 2005-244833

2. 日本 2005/8/25 特願 2005-244834

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：

本發明係有關具有 (a) 由聚乙烯系樹脂所成的第一多孔質層，與 (b) 含有聚乙烯系樹脂、及熔點或玻璃轉移溫度為 170°C 以上之耐熱性樹脂，且該耐熱性樹脂在該聚乙烯系樹脂中分散成微粒子狀，該由聚乙烯系樹脂所成的原纖維具有以該耐熱性樹脂之微粒子為核而開裂的細孔之第二多孔質層所成的聚乙烯多層微多孔膜，具有良好的關機特性、熔融特性、透過性、機械強性、耐熱收縮性及耐壓縮性之平衡性。

六、英文發明摘要：

The present invention relates a polyethylene multilayer microporous film, which has (a) the first porous layer formed by polyethylene-based resin, and (b) polyethylene-based resin and a resistant heat resin with 170°C or more of melting point or glass transfer temperature, the said resistant heat resin is dispersed in the said polyethylene-based resin in the shape of particulates, and the fibril is formed by the said polyethylene-based resin, and has the second porous layer with fine pores that are formed by opening nuclei as the said particulates of the resistant heat resin. The polyethylene multilayer microporous film has good balances in shut-down property, melt-down property, penetrability, mechanical strength, resistant heat contractility and resistant compressibility.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(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】

本發明係有關一種具有含聚乙烯系樹脂與除聚丙烯外的耐熱性樹脂之層，且關機特性、熔融特性、透過性、機械強度、耐熱收縮性及耐壓縮性之平衡性優異的聚乙烯多層微多孔膜，由該聚乙烯多層微多孔膜所成的電池用隔離材，以及具備該隔離材之電池。

【先前技術】

聚烯烴微多孔膜，被廣泛使用於以鋰電池用為始的電池用隔離材、電解電容器用隔膜、透濕防水衣料、各種過濾膜等之用途。使用聚烯烴微多孔膜作為電池用隔離材時，其性能與電池特性、生產性及安全性有極深的關係。因此，特別是鋰離子電池用隔離材，除優異的機械特性及透過性以外，為防止因外部電路短路、過充電等所引起的電池發熱、發火、破裂事故等時，要求避免因異常時之發熱導致細孔阻塞、使電池反應停止的性能(關機特性)，或即使在高溫下維持形狀、防止正極物質與負極物質直接反應的危險情況之性能(耐熱收縮性)等。

一般而言，僅由聚乙烯所成的微多孔膜，關機溫度低，僅由聚丙烯所成的微多孔膜，關機溫度高。因此，提案由以聚乙烯及聚丙烯為主成分之微多孔膜所成的電池用隔離材。

例如日本國專利第 3235669 號中，揭示使用具有由至少一種選自低密度聚乙烯、乙烯·丁烯共聚物或乙烯·己

烯共聚物之聚合物所成的第一層、與由至少一種選自高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯或聚丙烯之聚合物所成的第二層之電池用隔離材，作為耐熱收縮性及關機特性優異的電池用隔離材。

日本國專利第 3422496 號中，揭示使用具有由至少一種選自乙烯·丁烯共聚物、乙烯·己烯共聚物、乙烯·甲基丙烯酸共聚物或聚乙烯之聚合物所成的第一層、與由至少一種選自聚乙烯或聚丙烯之聚合物所成的第二層之電池用隔離材，作為關機特性優異的電池用隔離材。

日本國專利第 2883726 號中，揭示藉由使熔點為 150°C 以上之聚丙烯及熔點為 $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ 之聚乙烯同時押出，使得的積層薄膜在 $-20^{\circ}\text{C}\sim [\text{聚乙烯之熔點}(T_{m0})-30]^{\circ}\text{C}$ 之溫度下一軸延伸，再於同方向、 $(T_{m0}-30)^{\circ}\text{C}\sim (T_{m0}-2)^{\circ}\text{C}$ 之溫度下延伸予以多孔質化所成的電池用隔離材，作為關機特性及熔融特性優異的電池用隔離材。

日本特開平 11-329390 號中，提案由 2 層聚丙烯製微細多孔質強度層、與存在於此等之間含填充材的聚乙烯製遮斷層所成，含填充材之聚乙烯製遮斷層藉由粒子延伸法製作形成的微多孔質膜所成之電池隔離材，作為關機特性及強度優異的電池隔離材。

日本特開 2002-321323 號中，提案使用使聚乙烯及聚丙烯為必須成分之微多孔膜 A、與聚乙烯微多孔膜 B 積層一體化所成，具有膜 A/膜 B/膜 A 或膜 B/膜 A/膜 B 之 3 層構造之聚烯烴微多孔膜，作為安全性及強度優異的聚烯烴

微多孔膜。

然而，含有聚丙烯之微多孔膜，會有透過性或突刺強度不佳的問題。另外，最近有關隔離材之特性，不僅重視透過性或機械強度，且重視有關循環特性等電池壽命之特性、或有關電解液注入性等電池生產性之特性。特別是鋰離子電池之電極，於充電時藉由鋰離子插入而膨脹，且放電時藉由鋰離子脫離而收縮，伴隨昔日電池之高容量化，會有充電時之膨脹率變大的傾向。由於隔離材於電極膨脹時受到壓迫，故企求隔離材具有因壓迫導致透過性變化變小，及可吸收電極膨脹之變形性。然而，於上述各文獻中記載的微多孔膜，無法說其耐壓縮性充分。微多孔膜之耐壓縮性不佳時，使用作為電池隔離材時恐會導致電池之容量不足(循環特性惡化)的情形增高。

因此，本發明人提案含有聚烯烴與非聚烯烴系熱塑性樹脂(例如聚對酞酸丁二酯)之微多孔膜，以構成該物之原纖維形成在聚烯烴中具有分散的 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 粒徑之微粒子(以非聚烯烴系熱塑性樹脂為主成分)為中心、開裂的細裂紋狀空隙所成細孔，在細孔中具有保持上述微粒子之構造的微多孔膜(特開 2004-149637 號)。本發明人另外提案含有(a)聚乙烯、與(b)熔點或玻璃轉移溫度為 $170 \sim 300^\circ\text{C}$ 、且與聚乙烯及其溶劑同時熔融混練時沒有完全溶解下微分散的非聚乙烯系熱塑性樹脂(例如聚甲基戊烯-1)之微多孔膜，在 5MPa 之壓力、 90°C 下加熱壓縮 5 分鐘後之透氣度增加為 $500 \text{ 秒}/100\text{cm}^3$ 以下的微多孔膜(特開 2004-161899

號)。然而，此等各文獻中之微多孔膜，無法說機械特性及關機速度達到可令人滿足的程度，壓縮時之變形亦變小。

因此，企求具有含聚乙烯系樹脂與除聚丙烯外之耐熱性樹脂的層，且具有良好的關機特性、熔融特性、透過性、機械強度、耐熱收縮性及耐壓縮性之平衡性的電池用隔離材用聚乙烯微多孔膜。

【發明內容】

因此，本發明之目的係提供一種具有含聚乙烯系樹脂與除聚丙烯外之耐熱性樹脂的層，且關機特性、熔融特性、透過性、機械強度、耐熱收縮性及耐壓縮性之平衡性優異的電池用隔離材用聚乙烯微多孔膜，由該聚乙烯多層微多孔膜所成的電池用隔離材，以及具備該物之電池。

有鑑於上述目的，再三深入研究的結果，本發明人等發現設置由聚乙烯系樹脂所成的多孔質層、與含有聚乙烯系樹脂、及熔點或玻璃轉移溫度為 170°C 以上之耐熱性樹脂的多孔質層時，可得關機特性、熔融特性、透過性、機械強度、耐熱收縮性及耐壓縮性之平衡性優異的聚乙烯多層微多孔膜，遂而完成本發明。

換言之，本發明第一之聚乙烯多層微多孔膜，其特徵為具有(a)由聚乙烯系樹脂所成的第一多孔質層、與(b)含有聚乙烯系樹脂、及熔點或玻璃轉移溫度為 170°C 以上之耐熱性樹脂，該耐熱性樹脂在該聚乙烯系樹脂中分散成微粒子狀，該由聚乙烯系樹脂所成的原纖維具有以該耐熱性樹脂之微粒子為核而開裂的細孔之第二多孔質層。

本發明第二之聚乙烯多層微多孔膜，其特徵為具有(a)由聚乙烯系樹脂所成的第一多孔質層、與(b)含有聚乙烯系樹脂、及熔點或玻璃轉移溫度為 170°C 以上之耐熱性樹脂，該耐熱性樹脂具有在該聚乙烯系樹脂中分散成微粒子狀的第二多孔質層，且在 90°C 之溫度及 $2.2\sim 5\text{MPa}$ 之壓力下加熱壓縮5分鐘後的透氣度增加量為 $500\text{秒}/100\text{cm}^3$ 以下。

本發明聚乙烯多層微多孔膜之第一製法，其特徵為(1)使聚乙烯系樹脂及成膜用溶劑熔融混練，調製第一熔融混練物，且使聚乙烯系樹脂、熔點或玻璃轉移溫度為 170°C 以上之耐熱性樹脂及成膜用溶劑熔融混練，調製第二熔融混練物，(2)使第一及第二熔融混練物個別自塑模押出，(3)使所得的各押出成形體冷卻，形成凝膠狀薄片，(4)使各凝膠狀薄片延伸，(5)除去成膜用溶劑，(6)使所得的各微多孔膜積層。

本發明聚乙烯多層微多孔膜之第二製法，其特徵為(1)使聚乙烯系樹脂及成膜用溶劑熔融混練，調製第一熔融混練物，且使聚乙烯系樹脂、熔點或玻璃轉移溫度為 170°C 以上之耐熱性樹脂及成膜用溶劑熔融混練，調製第二熔融混練物，(2)使第一及第二熔融混練物自塑模同時押出，(3)使所得的各押出成形體冷卻，形成凝膠狀多層薄片，(4)使各凝膠狀多層薄片延伸，(5)除去成膜用溶劑。

本發明之電池用隔離材，其特徵為由上述聚乙烯多層微多孔膜所形成。本發明之電池，其特徵為具備該電池用隔離材。

〔發明效果〕

本發明之聚乙烯多層微多孔膜，具有優異的關機特性、熔融特性、透過性、機械強度、耐熱收縮性及耐壓縮性之平衡性。藉由使用該聚乙烯多層微多孔膜作為隔離材時，可製得容量特性、循環特性、放電特性等、且耐熱性、耐壓縮性等之安全性及生產性優異的電池。

【實施方式】

[1] 聚乙烯系樹脂

形成聚乙烯多層微多孔膜(以下簡稱為「多層微多孔膜」)之第一多孔質層的聚乙烯系樹脂，係為(a)超高分子量聚乙烯、(b)除超高分子量聚乙烯外之聚乙烯、(c)超高分子量聚乙烯與除其外之聚乙烯的混合物(聚乙烯組成物)、或(d)超高分子量聚乙烯、除超高分子量聚乙烯外之聚乙烯、或聚乙烯組成物中任何一種、與除聚乙烯外之聚烯烴的混合物(聚烯烴組成物)。為任何一種時，聚乙烯系樹脂之質量平均分子量(Mw)，沒有特別的限制，較佳者為 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ ，更佳者為 $5 \times 10^4 \sim 15 \times 10^6$ ，最佳者為 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ 。聚乙烯系樹脂之 Mw 為 15×10^6 以下時，容易熔融押出。

(a) 由超高分子量聚乙烯所成時

超高分子量聚乙烯，具有 5×10^5 以上之 Mw。超高分子量聚乙烯不僅可為乙烯之均聚物，亦可為含有少量其他的 α -烯烴之乙烯· α -烯烴共聚物。除乙烯外之 α -烯烴，以丙烯、丁烯-1、己烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯、醋酸乙烯、甲基丙烯酸甲酯、及苯乙烯較佳。超高分子量聚

乙烯之 M_w 以 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ 較佳、以 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ 更佳。超高分子量聚乙烯不限定為均聚物，亦可為二種以上超高分子量聚乙烯之混合物。混合物例如二種以上 M_w 不同的超高分子量聚乙烯之混合物。

(b) 由除超高分子量聚乙烯外之聚乙烯所成時

除超高分子量聚乙烯外之聚乙烯具有 1×10^4 以上 ~ 低於 5×10^5 之 M_w ，以至少一種選自高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支鏈狀低密度聚乙烯及鏈狀低密度聚乙烯較佳，以高密度聚乙烯更佳。 M_w 為 1×10^4 以上 ~ 低於 5×10^5 之聚乙烯，可為乙烯之均聚物，亦可以為含有少量丙烯、丁烯-1、己烯-1 等其他 α -烯烴之共聚物。該共聚物以藉由單側觸媒所製造者較佳。除超高分子量聚乙烯外之聚乙烯，不限定為均聚物，亦可為二種以上除超高分子量聚乙烯外之聚乙烯的混合物。混合物例如二種以上 M_w 不同的高密度聚乙烯之混合物、相同的中密度聚乙烯之混合物、相同的低密度聚乙烯之混合物等。

(c) 由聚乙烯組成物所成時

聚乙烯組成物係 M_w 為 5×10^5 以上之超高分子量聚乙烯、與其他聚乙烯(至少一種選自高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支鏈狀低密度聚乙烯、及鏈狀低密度聚乙烯所成)所成的混合物。超高分子量聚乙烯及除其外之聚乙烯，與上述相同。其他之聚乙烯以具有 1×10^4 以上 ~ 低於 5×10^5 之 M_w 者較佳。該聚乙烯組成物，可視用途而定容易控制分子量分布[質量平均分子量/數平均分子量(M_w/M_n)]。聚乙烯

組成物以上述超高分子量聚乙烯與高密度聚乙烯之組成物較佳。聚乙烯組成物中超高分子量聚乙烯之含量，以聚乙烯組成物全體為 100 質量%時，以 1 質量%以上較佳，以 1 ~ 80 質量%更佳。

(d) 由聚烯烴組成所成時

聚烯烴組成物，係為超高分子量聚乙烯、其他之聚乙烯、或聚乙烯組成物與除聚乙烯外之聚烯烴的混合物。超高分子量聚乙烯、其他的聚乙烯、及聚乙烯組成物，可與上述相同。

除聚乙烯外之聚烯烴，可使用至少一種選自 M_w 各為 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ 之聚丙烯、聚丁烯-1、聚戊烯-1、聚己烯-1、聚 4-甲基戊烯-1、聚辛烯-1、聚醋酸乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯及乙烯· α -烯烴共聚物、以及 M_w 為 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ 之聚乙烯蠟。聚丙烯、聚丁烯-1、聚戊烯-1、聚己烯-1、聚 4-甲基戊烯-1、聚辛烯-1、聚醋酸乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯及乙烯，可以為均聚物，亦可以為含有其他 α -烯烴之共聚物。除聚乙烯外之聚烯烴的比例，以聚乙烯組成物全體為 100 質量%時，以 20 質量%以下較佳，以 10 質量%以下更佳。

形成第一多孔質層之聚乙烯系樹脂中含有聚丙烯時，使用作為電池用隔離材時可提高熔融特性及電池之高溫保存性。聚丙烯以均聚物較佳。使用丙烯與其他的 α -烯烴之共聚物、或均聚物及共聚物之混合物時，可使用嵌段共聚物或無規共聚物中任一種作為共聚物。其他的 α -烯烴以乙

烯較佳。

(e) 分子量分布 M_w/M_n

M_w/M_n 係為分子量分布之尺度，該值愈大時，分子量分布之範圍愈大。聚乙烯系樹脂之 M_w/M_n ，沒有限定，惟聚乙烯系樹脂由超高分子量聚乙烯所成時、為其他的聚乙烯所成時、或由聚乙烯組成物所成時，以 5~300 較佳，以 10~100 更佳。• M_w/M_n 小於 5 時，高分子量成分過多，不易熔融押出，另外， M_w/M_n 大於 300 時，低分子量成分過多，導致微多孔膜之強度降低。聚乙烯(均聚物或乙烯• α -烯烴共聚物)之 M_w/M_n ，可藉由多段聚合適當調整。多段聚合係在第一段生成高分子量聚合物成份，在第二段生成低分子量聚合物成分之二段式聚合較佳。為聚乙烯組成物時， M_w/M_n 愈大時，超高分子量聚乙烯與其它的聚乙烯之 M_w 差愈大，反之亦為真。聚乙烯組成物之 M_w/M_n ，可藉由各成份之分子量及混合比例予以適當調整。

[2] 聚乙烯系樹脂•耐熱性樹脂混合物

多層微多孔膜之第二多孔質層，可藉由聚乙烯樹脂、與熔點或玻璃轉移溫度為 170°C 以上之耐熱性樹脂的混合物所形成。

(a) 聚乙烯系樹脂

第二多孔質層之聚乙烯系樹脂，亦與上述相同。惟第二多孔質層之聚乙烯系樹脂的組成，可以與第一多孔質層之聚乙烯系樹脂的組成相同，亦可以不同，視企求的物性而定適當選擇。

(b) 耐熱性樹脂

耐熱性樹脂之熔點或玻璃轉移溫度 (T_g) 爲 170°C 以上。耐熱性樹脂以熔點爲 170°C 以上之結晶性樹脂 (含有部分爲結晶性之樹脂)、及 T_g 爲 170°C 以上之非晶性樹脂較佳。此處，熔點及 T_g 可藉由 JIS K7121 測定 (以下相同)。

耐熱性樹脂於熔融混練時以球狀或回轉橢圓體狀之微粒子分散於聚乙烯系樹脂中。然後，於延伸時由耐熱性樹脂所成的微粒子爲核，由聚乙烯系樹脂所成的原纖維開裂，且在中心部保持微粒子之細開裂狀細孔。因此，使用聚乙烯多層微多孔膜作爲電池用隔離材時，可提高耐壓縮性及電解液吸收性。球狀微粒子之粒徑及回轉橢圓體狀微粒子之長徑，以 $0.1 \sim 15\mu\text{m}$ 較佳，以 $0.5 \sim 10\mu\text{m}$ 更佳，以 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 更佳。

使用熔點未達 170°C 之結晶性樹脂或 T_g 未達 170°C 之非晶性樹脂時，於熔融混練時此等樹脂高分散於聚乙烯系樹脂中，不會形成適當直徑之微粒子。因此，使樹脂微粒子爲核、開裂的空隙變小，耐壓縮性及電解液吸收性不充分。耐熱性樹脂之熔點或 T_g 之上限，沒有特別的限制，就與聚乙烯系樹脂之混練容易性而言以 300°C 較佳。耐熱性樹脂之熔點或 T_g ，以 $180 \sim 260^\circ\text{C}$ 更佳。

耐熱性樹脂之較佳的 M_w ，視樹脂之種類而不同，一般而言爲 1×10^3 以上 $\sim 1 \times 10^6$ 以下，較佳者爲 1×10^4 以上 $\sim 8 \times 10^5$ 以下。使用 M_w 小於 1×10^3 之耐熱性樹脂時，在聚乙烯系樹脂中高分散，無法形成適當直徑之微粒子。另外，

使用大於 1×10^6 之耐熱性樹脂時，不易與聚乙烯系樹脂混練。

耐熱性樹脂之具體例，如聚酯、聚甲基戊烯 (PMP 或 TPX(透明聚合物 X))、聚碳酸酯 (PC、熔點：220~240℃)、聚醯胺 (PA、熔點：215~265℃)、氟系樹脂、聚伸芳基硫醚 (PAS)、聚苯乙烯 (PS、熔點：230℃)、聚乙烯醇 (PVA、熔點：220~240℃)、聚醯亞胺 (PI、T_g：280℃以上)、聚醯胺醯亞胺 (PAI、T_g：280℃)、聚醚砜 (PES、T_g：223℃)、聚醚醚酮 (PEEK、熔點：334℃)、纖維素乙酸酯 (熔點：220℃)、纖維素乙酸酯 (熔點：300℃)、聚砜 (T_g：190℃)、聚醚醯亞胺 (熔點：216℃)等。其中，以聚酯、聚甲基戊烯、聚碳酸酯、聚醯胺、氟系樹脂及聚伸芳基硫醚較佳，以聚酯、聚甲基戊烯、聚碳酸酯及聚醯胺更佳。耐熱性樹脂不限定由單一樹脂成分所成者，亦可以由數種樹脂成分所成者。於下述中，詳細說明有關聚酯、聚甲基戊烯、聚碳酸酯、聚醯胺、氟系樹脂及聚伸芳基硫醚。

(1) 聚酯

聚酯例如聚對酞酸丁二酯 (PBT、熔點：約 160~230℃)、聚對酞酸乙二酯 (PET、熔點：約 250~270℃)、聚萘酸乙二酯 (PEN、熔點：272℃)、聚萘酸丁二酯 (PBN、熔點：245℃)等，以 PBT 較佳。

PBT 基本上為由 1,4-丁二醇與對酞酸所成的飽和聚酯。惟在不會損害耐熱性、耐壓縮性、耐熱收縮性等物性之範圍內，亦可包含除 1,4-丁二醇外之二醇成分、或除對

酞酸外之羧酸成分作為共聚成分。該二醇成分例如乙二醇、二乙二醇、新戊醇、1,4-環己烷甲醇等。另外，二羧酸成分例如異酞酸、癸二酸、己二酸、壬二酸、琥珀酸等。構成 PBT 之 PBT 樹脂的具體例，如東雷股份有限公司製商品名「頓雷克」之市售的均勻 PBT 樹脂。惟 PBT 不限定由單一組成物所成者，亦可以由數種 PBT 樹脂成分所成者。PBT 之 M_w 以 2×10^4 以上 $\sim 3 \times 10^5$ 以下更佳。

(2) 聚甲基戊烯

PMP 基本上為由 4-甲基-1-戊烯、2-甲基-1-戊烯、2-甲基-2-戊烯、3-甲基-1-戊烯及 3-甲基-2-戊烯中任何一種所成的聚烯烴，惟以 4-甲基-1-戊烯之均聚物較佳。惟 PMP 在不曾損害耐熱性、耐壓縮性、耐熱收縮性等物性之範圍內，亦可以為含有少量除甲基戊烯外之其他 α -烯烴的共聚物。除甲基戊烯外之其他 α -烯烴，可以為乙烯、丙烯、丁烯-1、己烯-1、戊烯-1、辛烯-1、醋酸乙烯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等。PMP 之熔點通常為 $230 \sim 245^\circ\text{C}$ 。PMP 之 M_w 以 3×10^5 以上 $\sim 7 \times 10^5$ 以下更佳。

(3) 聚碳酸酯

PC 以雙酚 A 系 PC 較佳。雙酚 A 系 PC，可藉由 (i) 使雙酚 A 與二苯基碳酸酯在無溶劑下進行酯交換反應的方法 (酯交換法)、(ii) 使雙酚 A 與磷在酸鍵結劑及溶劑存在下進行脫鹽聚縮合反應的方法 (磷法)、(iii) 在同時溶解有雙酚 A 與鹼的水溶液、與有機溶劑之懸浮液中添加磷，在水相與有機溶劑相之界面反應的方法 (界面聚縮合法) 中任一方法

所製造者。PC 之 M_w 以 2×10^4 以上 $\sim 4 \times 10^4$ 以下較佳。

(4) 聚醯胺

PA 以至少一種選自聚醯胺 6(6-耐龍)、聚醯胺 66(6,6-耐龍)、聚醯胺 12(12-耐龍)、及非定形聚醯胺較佳。

(5) 氟系樹脂

氟系樹脂例如聚氟化次乙烯(PVDF、熔點：171°C)、聚四氟乙烯(PTFE、熔點：327°C)、四氟乙烯·全氟烷基乙烯醚共聚物(PFA、熔點：310°C)、四氟乙烯·六氟丙烯·全氟(丙基乙烯醚)共聚物(EPE、熔點：295°C)、四氟乙烯·六氟丙烯共聚物(FEP、熔點：275°C)、乙烯·四氟乙烯共聚物(ETFE、熔點：約 270°C)等。

氟系樹脂以 PVDF 較佳。PVDF 亦可以為與其他烯烴之共聚物(氟化次乙烯共聚物)。氟化次乙烯共聚物之氟化次乙烯單位含率以 75 質量%以上較佳，以 90 質量%以上更佳。與氟化次乙烯共聚合的單體，例如六氟丙烯、四氟乙烯、三氟丙烯、乙烯、丙烯、異丁烯、苯乙烯、氯化乙烯、氯化次乙烯、二氟氯乙烯、甲酸乙烯、醋酸乙烯、丙酸乙烯、丁酸乙烯、丙烯酸及其鹽、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、N-丁氧基甲基丙烯醯胺、醋酸烯丙酯、醋酸異丙酯等。氟化次乙烯共聚物以聚(六氟丙烯·氟化次乙烯)共聚物較佳。

(6) 聚伸芳基硫醚

PAS 可使用聚伸苯基硫醚(PPS、熔點：285°C)較佳。PPS 可使用直鏈狀或支鏈狀中任一種。

(7) 配合比例

耐熱性樹脂之配合比例，以聚乙烯系樹脂及耐熱性樹脂之合計為 100 質量%時，以 3~30 質量%較佳，以 5~25 質量%更佳。該含有量小於 3 質量%時，耐壓縮性及電解液吸收性不充分。另外，該含量大於 30 質量%時，突刺強度及壓縮時之變形性降低。

[3] [其他之添加劑]

於聚乙烯系樹脂及聚乙烯系樹脂・耐熱性樹脂混合物中，在不會損害本發明效果之範圍內，視其所需可添加抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗黏連劑、顏料、染料等各種添加劑。惟聚乙烯系樹脂・耐熱性樹脂混合物中所使用的添加劑，必須為除無機填充材以外者。在聚乙烯系樹脂・耐熱性樹脂混合物中添加無機填充材時，會降低積層微多孔膜之關機特性。具體而言，關機溫度變高時，關機速度會降低。在聚乙烯系樹脂・耐熱性樹脂混合物中添加添加劑時，可使用有機系者。惟聚乙烯系樹脂・耐熱性樹脂混合物，限制含有不可避免的雜質，亦可含有無機氧化物等。

[4] 聚乙烯多層微多孔膜之製法

(a) 第一製法

製造本發明聚乙烯多層微多孔膜時之第一方法，係具有(1)使聚乙烯系樹脂及成膜用溶劑熔融混練，調製第一熔融混練物(第一聚乙烯溶液)之工程，(2)使聚乙烯系樹脂、耐熱性樹脂及成膜用溶劑熔融混練，調製第二熔融混練物

(第二聚乙炔溶液)之工程，(3)使第一及第二熔融混練物個別自塑模押出之工程，(4)使所得的各押出成形體冷卻，形成凝膠狀薄片之工程，(5)使各凝膠狀薄片延伸之工程，(6)自各凝膠狀薄片除去成膜用溶劑之工程，(7)使所得薄片乾燥的工程，以及(8)使所得的第一及第二微多孔膜積層之工程。於工程(8)之後，視其所需亦可進行(9)再延伸工程，(10)熱處理工程，(11)藉由電離放射之交聯處理工程，(12)親水化處理工程，(13)表面被覆處理工程等。另外，於工程(5)之後亦可進行(14)熱固定處理。工程(6)之前及/或之後亦可進行(15)熱溶劑處理工程。

(1) 第一聚乙炔溶液之調製

在聚乙炔系樹脂中使適當的成膜用溶劑熔融混練，調製第一聚乙炔溶液。在不曾損害本發明效果之範圍內，可於第一聚乙炔溶液中添加抗氧化劑、無機填充材等各種添加劑。例如可添加微粉矽酸作為孔形成劑

成膜用溶劑以在室溫下為液體較佳。藉由使用液體溶劑可以較高倍率延伸。液體溶劑例如壬烷、癸烷、萘烷、對二甲苯、十一烷、十二烷、流動鏈烷烴等之鏈狀或環式脂肪族烴、及沸點對應此等之礦物油餾份、以及二丁基酞酸酯、二辛基酞酸酯等在室溫下為液狀的酞酸酯。液體溶劑之含量，為製得安定的凝膠狀薄片時，以使用如流動鏈烷烴之不揮發性液體溶劑較佳。而且，亦可在熔融混練狀態時使與聚乙炔之混合，在室溫下使固體溶劑在液體溶劑中混合。該固體溶劑例如硬脂醇、十六烷醇、鏈烷烴蠟等。

惟僅使用固體溶劑時，恐會產生延伸斑等情形。

液體溶劑之黏度，以在 25℃ 下為 30~500cSt 較佳，以 30~200cSt 更佳。在 25℃ 下之黏度小於 30cSt 時，容易發泡、不易混練。另外，大於 500cSt 時，不易除去液體溶劑。

第一聚乙炔溶液之均勻混練，沒有特別的限制，以在二軸押出機中進行較佳。二軸押出機中之熔融混練，適合調製高濃度之聚乙炔溶液。熔融混練溫度，在聚乙炔系樹脂為上述 [1](a)~(d) 中任何一種時，以聚乙炔系樹脂含有 (a) 超高分子量聚乙炔、(b) 除超高分子量聚乙炔外之聚乙炔、或 (c) 聚乙炔組成物之熔點 +10℃~熔點 +100℃ 較佳。具體而言，熔融混練溫度以 140~250℃ 較佳，以 170~240℃ 更佳。成膜用溶劑可於混練開始前添加，亦可於混練中自二軸押出機途中添加，惟以後者較佳。為防止熔融混練時聚乙炔系樹脂氧化時，以添加抗氧化劑較佳。

二軸押出機之螺旋長度(L)與直徑(D)的比例(L/D)，以 20~100 之範圍較佳，以 35~70 之範圍更佳。L/D 小於 20 時，熔融混練變得不充分。L/D 大於 100 時，聚乙炔溶液之滯留時間過於增大。二軸押出機之量筒內徑，以 40~80mm 較佳。

以第一聚乙炔溶液為 100 質量%時，聚乙炔系樹脂之含量以 10~50 質量%較佳，以 20~45 質量%更佳。聚乙炔系樹脂小於 10 質量%時，於形成凝膠狀成形體時在塑模出口之膨脹及頸縮情形變大，凝膠狀成形體之成形性及自己支持性降低。此外，聚乙炔系樹脂大於 50 質量%時，凝膠

狀成形體之成形性降低。

(2) 第二聚乙烯溶液之調製

第二聚乙烯溶液，係在聚乙烯系樹脂及耐熱性樹脂中添加上述成膜用溶劑後，藉由熔融混練予以調製。第二聚乙烯溶液之調製方法，視耐熱性樹脂之種類而定，除就使熔融混練溫度為結晶性耐熱性樹脂之熔點或非晶性耐熱性樹脂之 T_g 以上較佳而言，就聚乙烯溶液中固成分(聚乙烯系樹脂+耐熱性樹脂)之含量為 1~50 質量%較佳而言，以及就沒有添加無機填充材而言以外，與第一聚乙烯溶液之調製方法相同。第二聚乙烯溶液中固成分含量以 10~40 質量%更佳。

藉由使熔融混練溫度為結晶性耐熱性樹脂之熔點或非晶性耐熱性樹脂之 T_g 以上，耐熱性樹脂在聚乙烯系樹脂中分散成微粒子狀。熔融混練溫度以結晶性耐熱性樹脂之熔點或非晶性耐熱性樹脂之 T_g 以上~聚乙烯系樹脂之熔點+120℃以下更佳。例如含有 PBT (熔點：約 160~230℃)作為耐熱性樹脂時，熔融混練溫度以 160~260 較佳，以 180~250℃更佳。含有 PMP (熔點：約 230~245℃)作為耐熱性樹脂時，熔融混練溫度以 230~260℃更佳。

(3) 押出

使第一及第二聚乙烯溶液直接或經由其他的押出機、或冷卻後予以粒料化後再經由押出機自塑模押出。通常使用具有長方形噴嘴之薄片用塑模，惟亦可使用二層圓筒狀中空狀塑模、膨脹塑模等。為薄片用塑模時，塑模之隙縫

通常為 0.1 ~ 5 mm，於押出時在 140 ~ 250℃ 下加熱。加熱溶液之押出速度以 0.2 ~ 15 m/分較佳。

(4) 凝膠狀薄片之成形工程

藉由使自塑模押出的各聚乙烯溶液冷卻，可得第一及第二薄片狀凝膠狀成形體(凝膠狀薄片)。冷卻以在至少直至凝膠化溫度以下、以 50℃ /分以上之速度進行較佳。另外，以冷卻至 25℃ 以下較佳。如此藉由成膜用溶劑分離的微細樹脂相(第一凝膠狀薄片中之聚乙烯系樹脂相、以及第二凝膠狀薄片中之聚乙烯系樹脂相及耐熱性樹脂相)被固定化。一般而言，冷卻速度慢時，所得的凝膠狀薄片之高次元構造變粗，形成該物之類似細胞單位亦變大，惟冷卻速度快時，形成緻密的細胞單位。冷卻速度小於 50℃ /分時，結晶化度上昇，且不易形成適合延伸之凝膠狀薄片。冷卻方法可使用直接接觸冷風、冷卻水、其他冷卻媒體的方法、以冷媒接觸冷卻的輾之方法等。

(5) 延伸工程

使所得的第一及第二凝膠狀薄片至少朝一軸方向延伸。由於各凝膠狀薄片含有成膜用溶劑，可均勻地延伸。各凝膠狀薄片，於加熱後藉由拉幅器法、輾法、膨脹法、壓延法或組合此等方法，以所定倍率延伸。延伸可以為一軸延伸，亦可以為二軸延伸，以二軸延伸較佳。為二軸延伸時，可以為同時二軸延伸、逐次延伸或多段式延伸(例如組合同時二軸延伸及逐次延伸)中任何一種，特別是以同時二軸延伸較佳。藉由延伸以提高機械強度。

延伸倍率爲一軸延伸時，以 2 倍以上較佳，以 3~30 倍更佳。爲二軸延伸時，以朝任一方向皆至少 3 倍以上，且面倍率爲 9 倍以上較佳，面倍率以 25 倍以上更佳。藉由使面倍率爲 9 倍以上，提高突刺強度。另外，面倍率大於 400 倍時，就延伸裝置、延伸操作等而言會受到限制。

延伸溫度係與第一及第二凝膠狀薄片之各聚乙烯系樹脂爲超高分子量聚乙烯或除其外之聚乙烯時(不爲組成物時)、爲均聚物時或共聚物時無關，以聚乙烯系樹脂之熔點 $T_{m1}+10^{\circ}\text{C}$ 以下較佳，以聚乙烯系樹脂之結晶分散溫度~結晶熔點以下之範圍更佳。延伸溫度大於熔點 $T_{m1}+10^{\circ}\text{C}$ 時，無法使聚乙烯系樹脂熔融，且藉由延伸使分子鏈配向。另外，延伸溫度小於結晶分散溫度時，聚乙烯系樹脂之軟化不充分，於延伸時容易產生破膜，無法高倍率延伸。惟進行逐次延伸或多段式延伸時，亦可在小於結晶分散溫度時進行一次延伸。「結晶分散溫度」以 ASTM D 4065 爲基準，藉由動態黏彈性之溫度特性測定求取。超高分子量聚乙烯及除其外之聚乙烯，具有約 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之結晶分散溫度。

第一及第二凝膠狀薄片之各聚乙烯系樹脂爲聚乙烯組成物時，延伸溫度以聚乙烯組成物之結晶分散溫度以上~結晶熔點 $+10^{\circ}\text{C}$ 以下的範圍較佳。延伸溫度通常爲 $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，較佳者爲 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

視企求的物性而定，可在膜厚方向設置溫度分布予以延伸，在較低溫下一次延伸後，再於高溫下二次延伸之逐次延伸或多段式延伸。藉由在膜厚方向設置溫度分布予以

延伸，一般而言可得機械強度優異的聚乙烯微多孔膜。具體而言，該方法記載於日本專利第 3347854 號中。

如上所述藉由延伸，於聚乙烯結晶層間引起開裂情形，聚乙烯系樹脂相被微細化，形成多數的原纖維。所得的原纖維形成三次元網目構造(三次元不規則連結的網狀構造)。而且，第二凝膠狀薄片係以由耐熱性樹脂所成的微粒子為核，使原纖維開裂，於中心部形成保持微粒子的細裂紋狀細孔。

(6) 成膜用溶劑除去工程

液體溶劑之除去(洗淨)中，使用洗淨溶劑。由於樹脂相(第一凝膠狀薄片中之聚乙烯系樹脂相、以及第二凝膠狀薄片中之聚乙烯系樹脂相及耐熱性樹脂相)與成膜用溶劑相分離，除去液體溶劑時可得多孔質之膜。液體溶劑之除去(洗淨)，可使用習知的洗淨溶劑進行。洗淨溶劑例如戊烷、己烷、庚烷等之飽和烴、氯化亞甲基、四氯化碳等之氯化烴、二乙醚、二噁烷等之醚類、甲基乙酮等之酮類、三氟乙烷、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 等之鏈狀氟化碳、 $C_5H_3F_7$ 等之環狀氫氟碳、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 等之氫氟醚、 $C_4F_9OCF_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_5$ 等之全氟化醚等之易揮發性溶劑。此等之洗淨溶劑具有低的表面張力(例如在 25°C 下為 24mN/m 以下)。藉由使用低表面張力之洗淨溶劑，形成微多孔之網狀組織抑制洗淨後、乾燥時藉由氣-液界面之表面張力產生的收縮，以及可得具有高空孔率及透過性之微多孔膜。

延伸後膜之洗淨，可藉由浸漬於洗淨溶劑的方法、使

洗淨溶劑沖洗的方法、或組合此等方法予以進行。洗淨溶劑對 100 質量份延伸後之膜而言，以使用 300~30,000 質量份較佳。藉由洗淨溶劑之洗淨，以直至液體溶劑殘留量小於當初添加量之 1 質量%下進行較佳。

(7) 乾燥工程

使藉由延伸及成膜用溶劑除去所得的第一及第二聚乙烯微多孔膜，藉由加熱乾燥法或風乾法予以乾燥。乾燥溫度以聚乙烯系樹脂之結晶分散溫度以下較佳，特別是以較結晶分散溫度更低 5°C 以上者更佳。乾燥係以微多孔膜為 100 質量%(乾燥質量)，直至殘存洗淨溶劑為 5 質量%以下為止進行較佳，以直至 3 質量%以下為止進行更佳。乾燥不充分時，由於繼後之熱處理中會有微多孔膜之空孔率降低，且透過性惡化情形，故不為企求。

(8) 積層工程

使乾燥後或熱處理後之第一及第二微多孔膜接合於企求的積層構成。積層方法沒有特別的限制，惟以熱積層法較佳。熱積層法例如加熱密封法、脈衝密封法、超音波積層法等，以加熱密封法較佳。加熱密封法以使用熱輥較佳。熱輥法係在一對加熱輥間、或加熱輥與受台之間，通過重疊的第一及第二聚乙烯微多孔膜，予以加熱密封。加熱密封時之溫度及壓力，只要是可使聚乙烯微多孔膜充分黏合，且使所得的多層微多孔膜之特性降低即可，沒有特別的限制。加熱密封溫度，例如 90~135°C，較佳者為 90~115°C。加熱密封壓力以 0.01~50MPa 較佳。

(9) 再延伸工程

對聚乙烯多層微多孔膜而言，以至少朝一軸方向再延伸較佳。再延伸係可使膜加熱，且藉由與上述相同的拉幅器法等進行。再延伸可以為一軸延伸，亦可以為二軸延伸。為二軸延伸時，可為同時二軸延伸或逐次延伸，以同時二軸延伸較佳。

再延伸之溫度，以第一多孔質層之聚乙烯系樹脂中含有的(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)聚乙烯組成物之熔點以下者較佳，以結晶分散溫度～熔點以下之範圍內更佳。再延伸溫度大於熔點時，耐壓縮性降低，朝寬度方向(TD)延伸時薄片寬度方向中物性特別是透氣度之不均勻性變大。另外，再延伸溫度小於結晶分散溫度時，樹脂之軟化不充分，延伸時容易產生破膜情形，無法均勻地延伸。具體而言，通常使延伸溫度在 $90\sim 135^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，以 $95\sim 130^{\circ}\text{C}$ 之範圍內較佳。

再延伸朝一軸方向之倍率，以 $1.1\sim 2.5$ 倍較佳，藉此可更為提高多層微多孔膜之耐壓縮性。例如為一軸延伸時，使長度方向(MD)或寬度方向(TD)為 $1.1\sim 2.5$ 倍。為二軸延伸時，使MD方向及TD方向各為 $1.1\sim 2.5$ 倍。為二軸延伸時，使MD方向及TD方向之各延伸倍率限於 $1.1\sim 2.5$ 倍，在MD方向與TD方向可互不相同，惟以相同者較佳。該倍率小於 1.1 倍時，無法充分提高耐壓縮性。另外，該倍率大於 2.5 倍時，由於破膜之可能性變高且耐熱收縮

性降低，故不為企求，再延伸倍率以 1.1~2.0 倍更佳。

(10) 熱處理工程

以在聚乙烯積層微多孔膜上進行熱處理較佳。藉由熱處理使結晶安定化，使各層均勻化。熱處理方法可以為熱固定處理及/或熱收縮處理，視要求的物性而定適當選擇。熱處理係在第一多孔質層之聚乙烯系樹脂含有的(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)聚乙烯組成物之熔點以下，較佳者 60℃ 以上~(熔點-10℃) 以下進行。

熱固定處理係以藉由拉幅器方式、輥方式或壓延方式進行更佳。熱收縮處理係除上述方式外，亦可使用輸送帶或氣體流動式加熱爐進行。為熱收縮處理時，收縮率以至少一方向為 50% 以下較佳，以 30% 以下更佳。特別是於再延伸處理後進行熱收縮處理時，可以低收縮率製得高強度的聚乙烯積層微多孔膜。

(11) 交聯處理工程

對聚乙烯多層微多孔膜而言，以藉由 α 線、 β 線、 γ 線、電子線等之電離放射線照射，實施交聯處理較佳。為電子線照射時以 0.1~100Mrad 之電子線量較佳，以 100~300kV 之加速電壓較佳。藉由交聯處理，聚乙烯多層微多孔膜之熔融溫度上升。

(12) 親水化處理工程

亦可對聚乙烯多層微多孔膜實施親水化處理。親水化處理可藉由單體接枝、界面活性劑處理、電暈放電等進行。

單體接枝以於交聯處理後進行較佳。

為界面活性劑處理時，可使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或兩離子系界面活性劑中任何一種，以非離子系界面活性劑較佳。在使界面活性劑溶解於水或甲醇、乙醇、異丙醇等之低級醇所成的溶液中浸漬多層微多孔膜，或藉由刮刀塗覆法在多層微多孔膜上塗覆溶液。

(13) 表面被覆處理工程

聚乙烯多層微多孔膜，藉由聚丙烯多孔質體；聚次乙炔氟化物、聚四氟乙烯等之氟系樹脂多孔質體；藉由聚醯亞胺、聚伸苯基硫醚等之多孔質體等被覆表面，提高作為電池用隔離材時之熔融特性。被覆層用聚丙烯， M_w 以 5,000 ~ 500,000 之範圍內較佳，在 25°C 之溫度下對 100g 之甲苯而言溶解量以 0.5g 以上較佳。該聚丙烯以消旋並向(相連的 2 個單體單位互相具有鏡像異向性關係之構成單位)之分率為 0.12 ~ 0.88 更佳。表面被覆層例如可藉由使含有上述被覆層用樹脂與其良溶劑之混合液塗覆於多層微多孔膜，且除去良溶劑以提高樹脂濃度，形成使樹脂相與良溶劑相分離的構造後，藉由除去良溶劑之殘留部分形成。

(14) 延伸後之熱固定處理

亦可使以工程(5)延伸的凝膠狀薄片熱固定處理後，除去成膜用溶劑。熱固定處理可與上述相同。

(15) 熱溶劑處理工程

於工程(6)前延伸的凝膠狀薄片(洗淨前延伸的第一及 /

或第二凝膠狀薄片)及/或工程(6)後之微多孔膜(洗淨後第一及/或第二微多孔膜)進行接觸熱溶劑之處理。熱溶劑處理以進行洗淨前延伸的凝膠狀薄片較佳。加熱處理所使用的溶劑，以上述液狀成膜用溶劑較佳，以流動鏈烷烴更佳。然而，加熱處理用溶劑可以為與調製聚乙烯溶液時所使用者相同，亦可不同。

熱溶劑處理方法，只要是可使延伸後凝膠狀薄片或微多孔膜與熱溶劑接觸的方法即可，沒有特別的限制，例如使延伸後凝膠狀薄片或微多孔膜直接接觸熱溶劑的方法(以下沒有特別限制時，簡稱為「直接法」)、使延伸後之凝膠狀薄片或微多孔膜接觸冷溶劑之後加熱方法(以下沒有特別限制時，簡稱為「間接法」)等。直接法有使延伸後之凝膠狀薄片或微多孔膜浸漬於熱溶劑中的方法、使熱溶劑噴霧於延伸後之凝膠狀薄片或微多孔膜上的方法、使熱溶劑塗覆於延伸後之凝膠狀薄片或微多孔膜上的方法等，以浸漬法較佳，藉此可進行更為均勻的處理。間接法有使延伸後之凝膠狀薄片或微多孔膜浸漬於冷溶劑中、或使冷溶劑噴霧於延伸後之凝膠狀薄片或微多孔膜上、或使冷溶劑塗覆於延伸後之凝膠狀薄片或微多孔膜上後，與熱輥接觸，在烤箱中加熱且浸漬於熱溶劑中的方法。

藉由改變熱溶劑處理工程之溫度及時間，可變化膜之孔徑或空孔率。熱溶劑之溫度，係聚乙烯系樹脂為上述[1](a)~(d)中任一種時，以聚乙烯系樹脂所含的(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)

聚乙烯組成物之結晶分散溫度以上～熔點+10℃以下之範圍的溫度較佳。具體而言，熱溶劑溫度以110～140℃較佳，以115～135℃更佳。接觸時間以0.1秒～10分鐘較佳，以1秒～1分鐘更佳。

藉由上述之熱溶劑處理，藉由延伸所形成的原纖維成葉脈狀，且形成枝幹之纖維變得較粗。因此，可得細孔徑變大，強度及透過性優異的微多孔膜。此處，「葉脈狀原纖維」係指原纖維由粗的枝幹纖維與除其外相連的細纖維所形成，細纖維形成複雜的網狀構造之狀態。

使延伸後之凝膠狀薄片或微多孔膜進行熱溶劑處理後，予以洗淨且除去殘留的加熱處理用溶劑。洗淨方法由於與上述成膜用溶劑除去方法相同，故省略說明。直至目前沒有說明者，係在洗淨前之延伸凝膠狀薄片上進行熱溶劑處理時，只要是進行上述成膜用溶劑除去處理時即可除去加熱處理用溶劑。

(b)第二製法

第二製法，具有(1)與第一製法相同地調製第一及第二之聚乙烯溶液的工程，(2)藉由塑模同時押出第一及第二聚乙烯溶液，予以層狀押出形成成形體的工程，(3)使成形體冷卻，形成凝膠狀多層薄片之工程，(4)使凝膠狀多層薄片延伸之工程，(5)自延伸的凝膠狀多層薄片除去成膜用溶劑之工程，及(6)乾燥工程。於工程(6)之後，視其所需亦可進行(7)再延伸工程，(8)熱處理工程，(9)藉由電離放射之交聯處理工程，(10)親水化處理工程，(11)表面被覆處理工程

等。另外，於工程(4)之後亦可進行(12)熱固定處理。工程(5)之前及/或之後亦可進行(13)熱溶劑處理工程。延伸方法、成膜用溶劑除去方法、乾燥方法、再延伸方法、熱處理方法、交聯處理方法、親水化處理方法、表面被覆處理方法及熱溶劑處理方法中任一方法皆與上述相同。因此，於下述中僅詳細說明有關同時押出工程(2)及凝膠狀多層薄片之形成方法(3)。

於第一及第二聚乙烯溶液同時押出時，使兩溶液在一個塑模內組合成層狀，押出成薄片狀(塑模內黏合)時，在一個塑模內連接數個押出機，且使兩溶液各自塑模押出成薄片狀予以積層(塑模外黏合)時，數個押出機各連接塑模。以塑模內黏合者較佳。

同時押出時亦可使用平板塑模法及膨脹法中任一方法。任一方法中，皆可使用塑模內黏合時將溶液供應給多層用塑模之各支管，在塑模唇部入口處積層成層狀的方法(數個支管法)，或預先使溶液層狀流動，供應給塑模的方法(區域法)。由於數個支管法及區域法本身為已知，故省略其詳細說明。多層用平板塑模及膨脹塑模可使用習知者。多層用平板塑模之隙縫，以 0.1~5mm 之範圍內較佳。藉由平板塑模法予以塑模外黏合時，藉由使自各塑模押出的薄片狀溶液通過一對輥間予以壓接。於上述任一方法中，塑模係在押出時於 140~250°C 之溫度下加熱。加熱溶液之押出速度以 0.2~15m/分之範圍內較佳。藉由使如此所得的層狀押出成形體冷卻，形成凝膠狀多層薄片。層狀押

出的成形體之冷卻速度、冷卻溫度及冷卻方法，皆與第一方法相同。

[5] 聚乙烯多層微多孔膜之物性

藉由上述方法所得的聚乙烯多層微多孔膜，具有下述之物性。

(a) 25~80%之空孔率

空孔率小於 25%時，聚乙烯多層微多孔膜不具有良好的透氣度。另外，大於 80%時，使用作為電池隔離材時之強度不充分，電極產生短路的危險性變大。

(b) 20~400 秒/100cm³ 之透氣度(膜厚 20 μm 換算)

透過度為 20~400 秒/100cm³ 時，使用聚乙烯多層微多孔膜作為電池用隔離材時，電池之容量變大，電池之循環特性變佳。透氣度大於 400 秒/100cm³ 時，電池之容量變小。另外，透氣度小於 20 秒/100cm³ 時，電池內部之溫度上升時恐會無法充分進行關機。

(c) 3,000mN/20 μm 以上之突刺強度

突刺強度小於 3,000mN/20 μm 時，使用聚乙烯多層微多孔膜作為電池用隔離材，於組入電池時恐會產生短路情形。突刺強度以 3,500mN/20 μm 以上較佳。

(d) 80,000kPa 以上之拉伸斷裂強度

拉伸斷裂強度於長度方向(MD)及寬度方向(TD)中任一方向皆為 80,000kPa 以上時，使用作為電池用隔離材時不需擔心會有破膜情形。拉伸斷裂強度於 MD 方向及 TD 方向皆以 100,000kPa 以上較佳。

(e) 100%以上之拉伸斷裂率

拉伸斷裂率係於長度方向(MD)及寬度方向(TD)中皆為100%時，使用作為電池用隔離材時不需擔心會有破膜情形。

(f) 10%以下之熱收縮率

在105°C下暴露8小時後之熱收縮率在長度方向(MD)及寬度方向(TD)皆大於10%時，使用聚乙烯多層微多孔膜作為電池用隔離材時，因電池發熱導致隔離材收縮，且在其端部產生短路情形之可能性變高。熱收縮率以在MD方向及TD方向皆為8%以下較佳。

(g) 30%以上之加熱壓縮後膜厚變化率

以90°C之溫度及2.2MPa(22kgf/cm²)~5MPa(50kgf/cm²)之壓力下加熱壓縮5分鐘後之膜厚變化率，係以壓縮前之膜厚為100%時為30%以上。膜厚之變化率為30%以上時，使用多層微多孔膜作為電池隔離材時，電極膨脹之吸收性良好。該膜厚變化率以40%以上較佳。

(h) 500sec/100cm³以下之透氣度增加量

以上述條件加熱壓縮後之透氣度增加量為500sec/100cm³以下。透氣度增加量為500sec/100cm³以下時，使用作為電池隔離材時，電池容量增大，電池之循環特性良好。透氣度增加量以300sec/100cm³以下較佳。

(i) 140°C以下之關機溫度

關機溫度大於140°C時，使用多層微多孔膜作為鋰電池用隔離材時，會有過熱時之遮斷應答性降低情形。關機溫度以120~140°C較佳。

(j) 10 秒以下之關機速度

關機速度(135°C)大於 10 秒時，使用多層微多孔膜作為鋰電池用隔離材時，會有過熱時之遮斷應答性降低情形。關機速度以 7 秒以下較佳。

(k) 165°C 以上之熔融溫度

熔融溫度以 165~190°C 較佳。

(l) 0.3 g/g 以上之電解液吸收量

藉由在室溫下使多層微多孔膜浸漬於電解液被吸收，相當於膜質量之電解液量為 0.3 g/g [電解液之吸收量(g)/吸液前之膜質量(g)] 以上。該電解液量以 0.4 g/g 以上較佳。

[6] 電池用隔離材

由上述聚乙烯多層微多孔膜所成的電池用隔離材，可視電池種類而定適當選擇，惟以具有 $3 \sim 200 \mu\text{m}$ 之膜厚者較佳，以具有 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 之膜厚者更佳。

電池用隔離材可以具有至少各一層之第一及第二多孔質層。設置數個第一或第二多孔質層時，同層間之組成可為相同，或不同。沒有特別限制，惟電池用隔離材以具有第一多孔質層/第二多孔質層之二層構造、或第一多孔質層/第二多孔質層/第一多孔質層之三層構造較佳。第一多孔質層與第二多孔質層之厚度比，沒有特別限制，對多層微多孔膜之全部厚度而言第二多孔質層之厚度比例，以 20~90% 較佳，以 30~80% 更佳。

[7] 電池

本發明之聚乙烯多層微多孔膜，可使用作為鎳-氫電

本發明之聚乙烯多層微多孔膜，可使用作為鎳-氫電池、鎳-鎘電池、鎳-鋅電池、銀-鋅電池、鋰二次電池、鋰聚合物二次電池等二次電池之隔離材，特別是以使用作為鋰二次電池之隔離材較佳。於下述中舉例說明鋰二次電池。

鋰二次電池，正極與負極經由隔離材予以積層，隔離材含有電解液(電解質)。電極之構造沒有特別的限制，可以為習知的構造。例如在圓盤狀正極及負極對向下所配置的電極構造(銅板型)、平板狀正極及負極交互積層的電極構造(積層型)、積層的帶狀正極及負極被捲取的電極構造(捲取型)等。

正極通常具有集電體、與在其表面上所形成的可吸收放出鋰離子之正極活物質的層。正極活物質例如過渡金屬氧化物、鋰與過渡金屬之複合氧化物(鋰複合氧化物)、過渡金屬硫化物等之無機化合物等，過渡金屬例如 V、Mn、Fe、Co、Ni 等。鋰複合氧化物之較佳例，有鎳酸鋰、鈷酸鋰、錳酸鋰、以 α -NaFeO₂ 型構造為母體之層狀鋰複合氧化物等。負極具有集電體、與在其表面上所形成的負極活物質的層。負極活物質例如天然黑鉛、人造黑鉛、焦炭類、碳黑等之碳質材料。

電解液可藉由使鋰鹽溶解於有機溶劑中製得。鋰鹽例如 LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、Li₂B₁₀Cl₁₀、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₃(C₂F₅)₃、低級脂肪族羧酸鋰鹽、LiAlCl₄ 等。此等可以單獨使用，亦可以 2 種以上作為混合物使用。

有機溶劑例如碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、乙基甲基碳酸酯、 γ -丁內酯等高沸點及高介電率之有機溶劑、或四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、二甲氧基乙烷、二氧雜戊環、二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯等低沸點及低黏度之有機溶劑。此等可以單獨使用，亦可以2種以上作為混合物使用。特別是由於高介電率之有機溶劑的黏度高，低黏度之有機溶劑的介電率低，故以使用兩者之混合物較佳。

組合電池時，使電解液含浸於隔離材中。藉此可使隔離材(多層微多孔膜)具有離子透過性。通常，含浸處理可藉由使多層微多孔膜在常溫下浸漬於電解液中進行。組合圓筒型電池時，例如順序積層正極薄片、由多層微多孔膜所成的隔離材、及負極薄片，使所得的積層體自一端捲取，形成捲取型電極元件。可使所得的電極元件插入電池罐中，且含浸上述電解液，再使兼具有具備安全閥之正極端子的電池蓋，經由氣體閘門關閉，以製作電池。

藉由下述之實施例更詳細地說明本發明，惟本發明不受此等例所限制。

實施例 1

(1) 第一微多孔膜之製作

在100質量份由質量平均分子量(Mw)為 2.0×10^6 之超高分子量聚乙烯(UHMWPE)25質量%、及Mw為 3.5×10^5 之高密度聚乙烯(HDPE)75質量%所成的聚乙烯(PE)組成物中，摻雜0.2質量份作為抗氧化劑之肆[亞甲基-3-(3,5-二第3-丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯]甲烷。有關由UHMWPE及

HDPE 所成的聚乙烯組成物，所測定的熔點為 135°C ，結晶分散溫度為 90°C 。

UHMWPE 及 HDPE 之 M_w 以下述條件，藉由凝膠滲透色層分析法 (GPC) 求取。

- 測定裝置：Waters Corporation 製 GPC-150C
- 柱：昭和電工股份有限公司製 Shodex UT806M
- 柱溫度： 135°C
- 溶劑 (移動相)：o-二氯苯
- 溶劑流速： 1.0ml/分
- 試料濃度： $0.1\text{wt}\%$ (溶解條件： $135^{\circ}\text{C}/1\text{h}$)
- 噴射量： $500\mu\text{l}$
- 檢測器：Waters Corporation 製 迪夫雷歇魯里夫拉

古頓測定器

- 檢量線：使用單分散聚苯乙烯標準試料，自所得的檢量線，使用所定的換算定數作成。

使 30 質量份所得的混合物投入強混練型二軸押出機 (內徑： 58mm 、 $L/D=42$)，自二軸押出機之側填料器供應 70 質量份流動鏈烷烴 ($35\text{cst}(40^{\circ}\text{C})$)，在 230°C 及 250rpm 之條件下熔融混練，調製第一聚乙烯 (PE) 溶液。使該第一聚乙烯溶液自二軸押出機前端所設置的 T 塑模押出，以調溫為 0°C 之冷卻輥引取且冷卻，形成第一凝膠狀薄片。

使用拉幅器延伸機，在 117°C 下使第一凝膠狀薄片朝長度方向 (MD) 及寬度方向 (TD) 同時二軸延伸 5 倍。使所得的延伸膜固定於 $20\text{cm}\times 20\text{cm}$ 之鋁製框中，浸漬於調溫為 25°C

之氯化亞甲基[表面張力 27.3 mN/m(25°C)、沸點 40.0°C]中，以 100rpm 搖動 3 分鐘且洗淨。使所得的膜在室溫下風乾後，固定於拉幅器上，製作第一微多孔膜(膜厚 75 μ m)。

(2) 第二微多孔膜之製作

在 100 質量份由 UHMWPE 25 質量%、HDPE 65 質量%及 M_w 為 3.8×10^4 之聚對酞酸丁二酯(PBT、熔點 230°C) 10 質量%所成的組成物中，摻雜 0.2 質量份抗氧化劑予以乾式混合。有關由 UHMWPE 及 HDPE 所成的聚乙烯組成物，所測定的熔點為 135°C，結晶分散溫度為 90°C。

使 30 質量份所得的混合物投入與上述相同型的二軸押出機，自二軸押出機之側填料器供應 70 質量份流動鏈烷烴(35 cst(40°C))，在與上述相同條件下熔融混練，調製第二聚乙烯(PE)溶液。與上述相同地由該第二聚乙烯(PE)溶液製作第二微多孔膜(膜厚 75 μ m)。

(3) 積層

使第一及第二微多孔膜重疊，通過在 110°C 之溫度下加熱的一對輥間，以 0.2MPa 之壓力接合。使所得的多層微多孔膜藉由多段式加熱輥，在 110°C 之溫度下朝 MD 方向延伸 1.6 倍，且藉由多段式加熱輥，在 110°C 之溫度下朝 TD 方向延伸 1.6 倍。然後，固定於拉幅器上，在 125°C 之溫度下進行熱緩和處理 10 分鐘，製作厚度 24.9 μ m 之聚乙烯二層微多孔膜。

實施例 2

除第二多孔質層用樹脂混合物之配合比例為 UHMWPE

25 質量%、HDPE 55 質量%及 PBT 20 質量%外，與實施例 1 相同地製作聚乙烯二層微多孔膜。

實施例 3

除製作各厚度為 $50\ \mu\text{m}$ 之第一及第二微多孔膜，且在所得的第二微多孔膜兩面上重疊黏合 2 張第一微多孔膜外，與實施例 1 相同地製作聚乙烯三層微多孔膜。

實施例 4

與實施例 1 相同地，使第一及第二聚乙烯溶液各在個別的二軸押出機中調製，使此等各自二軸押出機供應給三層用 T 塑模，押出成積層順序為第一 PE 溶液/第二 PE 溶液/第一 PE 溶液之成形體(對第二 PE 溶液層厚對全部厚度而言之比例：33%)。使押出的成形體以調溫為 0°C 之冷卻輥引取且冷卻，形成凝膠狀三層薄片。使用拉幅器延伸機，在 117°C 下以朝長度方向(MD)及寬度方向(TD)延伸 5 倍下使凝膠狀三層薄片同時二軸延伸。使延伸凝膠狀三層薄片與實施例 1 相同地洗淨、風乾後，固定於拉幅器，在 125°C 下進行熱緩和處理 10 分鐘，製作聚乙烯三層微多孔膜(厚度 $24.8\ \mu\text{m}$)。

實施例 5

除使用由 UHMWPE 25 質量%及 M_w 為 5.0×10^5 之 HDPE 75 質量%所成的組成物作為第一多孔質膜層用聚乙烯系樹脂外，與實施例 1 相同地調製第一聚乙烯溶液。除使用由 UHMWPE 25 質量%、 M_w 為 5.0×10^5 之 HDPE 65 質量%及 PBT 10 質量%所成的組成物作為第二多孔質膜層用樹脂混合物外，與實施例 1 地調製第二聚乙烯溶液。除使用所得

的各聚乙烯溶液外，與實施例 1 相同地製作由聚乙烯二層微多孔膜。

實施例 6

除使用聚甲基戊烯 (TPX、 $M_w : 5.2 \times 10^5$ 、熔點 235°C) 作為耐熱性樹脂外，與實施例 5 相同地製作聚乙烯二層微多孔膜。

實施例 7

除使用聚碳酸酯 (PC、 $M_w : 3 \times 10^4$ 、熔點 220°C) 作為耐熱性樹脂外，與實施例 5 相同地製作聚乙烯二層微多孔膜。

實施例 8

除使用聚醯胺 6 (PA6、 $M_w : 1.1 \times 10^4$ 、熔點 215°C) 作為耐熱性樹脂外，與實施例 5 相同地製作聚乙烯二層微多孔膜。

實施例 9

除製作各厚度為 $50 \mu\text{m}$ 之第一及第二微多孔膜，且在所得的第二微多孔膜兩面上重疊黏合 2 張第一微多孔膜外，與實施例 5 相同地製作聚乙烯三層微多孔膜。

實施例 10

與實施例 5 相同地，使第一及第二聚乙烯溶液各自在二軸押出機中調製，使此等各自二軸押出機供應給三層用 T 塑模，押出成積層順序為第一 PE 溶液 / 第二 PE 溶液 / 第一 PE 溶液之成形體 (對第二 PE 溶液層厚對全部厚度而言之比例：33%)。使押出的成形體以調溫為 0°C 之冷卻輥引取且冷卻，形成凝膠狀三層薄片。使用拉幅器延伸機，在 117°C

下使凝膠狀三層薄片朝長度方向(MD)及寬度方向(TD)延伸5倍下同時二軸延伸。使延伸凝膠狀三層薄片與實施例1相同地洗淨、風乾後，固定於拉幅器，在125℃下進行熱緩和處理10分鐘，製作聚乙烯三層微多孔膜(厚度 $24.8\mu\text{m}$)。

比較例 1

與實施例1之第一微多孔膜相同地，製作由聚乙烯組成物所成的微多孔膜。

比較例 2

除配合比例為UHMWPE 20質量%、HDPE 70質量%及PBT 10質量%外，與實施例1之第二微多孔膜相同地，製作由聚乙烯組成物及PBT之混合樹脂所成的微多孔膜。

比較例 3

除使用丙烯均聚物(PP、 $M_w: 5.3 \times 10^5$ 、熔點165℃)取代PBT外，與實施例1相同地，製作聚乙烯二層微多孔膜。

比較例 4

除在第二多孔質膜用樹脂組成物中，對100質量份樹脂組成物而言添加2質量份碳酸鈣外，與實施例1相同地製作聚乙烯二層微多孔膜，

比較例 5

與實施例5之第一微多孔膜相同地，製作由聚乙烯組成物所成的微多孔膜。

比較例 6

除配合比例為UHMWPE 20質量%、HDPE 70質量%及PBT 10質量%外，與實施例5之第二微多孔膜相同地，製

作由聚乙烯組成物及 PBT 之混合樹脂所成的微多孔膜。

比較例 7

除使用 PP(Mw: 5.3×10^5 、熔點 165°C) 取代 PBT 外，與實施例 5 相同地，製作聚乙烯二層微多孔膜。

比較例 8

除在第二多孔質膜用樹脂組成物中，對 100 質量份樹脂組成物而言添加 2 質量份碳酸鈣外，與實施例 5 相同地製作聚乙烯二層微多孔膜，

實施例 1~10 及比較例 1~8 所得的聚乙烯(多層)微多孔膜之物性，以下述之方法測定。結果如表 1 所示。

(1) 平均膜厚 (μm)

經過聚乙烯(多層)微多孔膜之 30cm 寬度，以 5mm 之長度方向間隔，藉由接觸厚度計測定膜厚，平均膜厚之測定值。

(2) 微粒子粒徑

藉由透過型電子顯微鏡(TEM)，以 3,000 倍之倍率觀察 300 個微粒子，任意測定粒徑，使所得數值之最小值($1\mu\text{m}$ 之單位四捨五入)作為下限，最大值($1\mu\text{m}$ 之單位四捨五入)作為上限之範圍表示。

(3) 透氣度 ($\text{sec}/100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$)

對膜厚 T_1 之聚乙烯(多層)微多孔膜而言，以 JIS P8117 為基準測定的透氣度 P_1 ，藉由

$$\text{式： } P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$$

換算膜厚為 $20\mu\text{m}$ 時之透氣度 P_2 。

(4) 空孔率 (%)

藉由質量法測定。

(5) 突刺強度 (mN/20 μ m)

以前端為球面(彎曲半徑 R: 0.5 mm)之直徑 1 mm 的針，測定使膜厚 T_1 之聚乙烯(多層)微多孔膜以 2 mm/秒之速度突刺時之最大荷重。最大荷重之測定值 L_1 ，藉由

$$\text{式： } L_2 = (L_1 \times 20) / T_1$$

換算膜厚為 20 μ m 時之最大荷重 L_2 ，作為突刺強度。

(6) 拉伸斷裂強度及拉伸斷裂率

使用寬度 10 mm 之短冊狀試驗片，藉由 ASTM D882 測定。

(7) 熱收縮率 (%)

各測定 3 次使聚乙烯(多層)微多孔膜在 105°C 下暴露 8 小時之長方向(MD)與寬度方向(TD)的收縮率，藉由求取平均值求得。

(8) 關機溫度

使用熱機械分析裝置(精工電子工業股份有限公司製、TMA/SS6000)，使 10 mm(TD)×3 mm(MD)之試驗片以荷重 2 g 朝試驗片之長度方向拉伸，且以 5°C/min 之速度，由室溫昇溫，在熔點附近所觀察到的變曲點之溫度作為關機溫度。

(9) 關機速度

有關在調溫為 135°C 之平板上面接觸下予以固定，且變化各種接觸時間予以熱處理的數個(多層)微多孔膜，測定

透氣度，透氣度到達 $100,000$ 秒 / 100cm^3 (膜厚 $20\ \mu\text{m}$ 換算) 時所需的時間(秒)作為關機速度。

(10) 熔融溫度($^{\circ}\text{C}$)

使用上述熱機械分析裝置，使 $10\text{mm}(\text{TD}) \times 3\text{mm}(\text{MD})$ 之試驗片以荷重 2g 朝試驗片之長度方向拉伸，且以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之速度由室溫昇溫，測定因熔融而破膜的溫度。

(11) 藉由加熱壓縮之膜厚變化率

有關實施例 1~4 及比較例 1~4 之(多層)微多孔膜，在具有高平滑面之一對壓製板間夾住微多孔膜試料，使該物藉由壓製機、在壓力 2.2MPa 、 90°C 下加熱壓縮 5 分鐘，以壓縮前之膜厚為 100% ，求取膜厚變化率。有關實施例 5~10 及比較例 5~8 之(多層)微多孔膜，除壓力為 5MPa 外，與實施例 1~4 之(多層)微多孔膜相同地加熱壓縮，以壓縮前之膜厚為 100% ，求取膜厚變化率。

(12) 透氣度增加量 ($\text{sec}/100\text{cm}^3$)

對以上述條件加熱壓縮後之(多層)微多孔膜而言，求取以 JIS P8117 為基準測定的透氣度(到達透氣度) P_1' 、與加熱壓縮前之透氣度 P_1 的差，作為透氣度增加量。

表 1

例 No.	實施例 1	實施例 2	實施例 3
樹脂組成			
第一多孔質層用 PE 系樹脂			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25
HDPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	3.5×10 ⁵ /75	3.5×10 ⁵ /75	3.5×10 ⁵ /75
第二多孔質層用樹脂混合物			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25
HDPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	3.5×10 ⁵ /65	3.5×10 ⁵ /55	3.5×10 ⁵ /65
耐熱性樹脂 化合物	PBT ⁽⁸⁾	PBT ⁽⁸⁾	PBT ⁽⁸⁾
Mw ⁽¹⁾ /質量%	3.8×10 ⁴ /10	3.8×10 ⁴ /20	3.8×10 ⁴ /10
填充劑 化合物/質量% ⁽²⁾	-/-	-/-	-/-
製造條件			
PE 系樹脂濃度(質量%) ⁽³⁾	30	30	30
樹脂組成物濃度(質量%) ⁽⁴⁾	30	30	30
押出成形體之層構成 ⁽⁵⁾	-	-	-
延伸			
第一凝膠狀薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	5×5/117	5×5/117	5×5/117
第二凝膠狀薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	5×5/117	5×5/117	5×5/117
凝膠狀多層薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	-/-	-/-	-/-
積層			
溫度(°C)/壓力(MPa)	110/0.2	110/0.2	110/0.2
層構成 ⁽⁷⁾	(I)/(II)	(I)/(II)	(I)/(II)/(I)
再延伸			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	1.6×1.6/110	1.6×1.6/110	1.6×1.6/110
熱緩和處理			
溫度(°C)/時間(分)	125/10	125/10	125/10
物性			
平均膜厚(μm)	24.9	25.0	24.9
第二多孔質層之厚度/全部厚度(%)	50	50	33
第二多孔質層中之微粒子粒徑(μm)	3~4	4~5	3~4
透氣度(sec/100cm ³ /20μm)	240	230	260
空孔率(%)	49	50	47
突刺強度(g/20μm)	410	400	420
(mN/20μm)	4,018	3,920	4,116
拉伸斷裂強度(kg/cm ²) MD	1,350	1,340	1,390
(kPa) MD	132,300	131,320	136,220
(kg/cm ²) TD	1,250	1,240	1,280
(kPa) TD	122,500	121,520	125,440
拉伸斷裂率(%) MD/TD	170/160	160/150	170/170
熱收縮率(%) MD/TD	2/3	3/3	3/2
關機溫度(°C)	135	135	135
關機速度(sec)	4	5	4
熔融溫度(°C)	172	172	170
耐壓縮性			
膜厚變化率(%)	-45	-48	-40
透氣度增加量(sec/100cm ³)	120	115	130

表 1(續)

例 No.	實施例 4	實施例 5	實施例 6
樹脂組成			
第一多孔質層用 PE 系樹脂			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25
HDPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	3.5×10 ⁵ /75	5.0×10 ⁵ /75	5.0×10 ⁵ /75
第二多孔質層用樹脂混合物			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25
HDPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	3.5×10 ⁵ /65	5.0×10 ⁵ /65	5.0×10 ⁵ /65
耐熱性樹脂 化合物	PBT ⁽⁸⁾	PBT ⁽⁸⁾	TPx ⁽⁹⁾
Mw ⁽¹⁾ /質量%	3.8×10 ⁴ /10	3.8×10 ⁴ /10	5.2×10 ⁵ /10
填充劑 化合物/質量% ⁽²⁾	-/-	-/-	-/-
製造條件			
PE 系樹脂濃度(質量%) ⁽³⁾	30	30	30
樹脂組成物濃度(質量%) ⁽⁴⁾	30	30	30
押出成形體之層構成 ⁽⁵⁾	(I)/(II)/(I)	-	-
延伸			
第一凝膠狀薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	-/-	5×5/117	5×5/117
第二凝膠狀薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	-/-	5×5/117	5×5/117
凝膠狀多層薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	5×5/117	-/-	-/-
積層			
溫度(°C)/壓力(MPa)	-/-	110/0.2	110/0.2
層構成 ⁽⁷⁾	-	(I)/(II)	(I)/(II)
再延伸			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	-	1.6×1.6/110	1.6×1.6/110
熱緩和處理			
溫度(°C)/時間(分)	125/10	125/10	125/10
物性			
平均膜厚(μm)	24.8	24.9	24.8
第二多孔質層之厚度/全部厚度(%)	33	50	50
第二多孔質層中之微粒子粒徑(μm)	3~4	3~4	3~4
透氣度(sec/100cm ³ /20μm)	240	230	240
空孔率(%)	48	49	48
突刺強度(g/20μm)	430	420	440
(mN/20μm)	4,214	4,116	4,312
拉伸斷裂強度(kg/cm ²) MD	1,400	1,360	1,410
(kPa) MD	137,200	133,280	138,180
(kg/cm ²) TD	1,300	1,260	1,300
(kPa) TD	127,400	123,480	127,400
拉伸斷裂率(%) MD/TD	180/170	170/160	160/160
熱收縮率(%) MD/TD	3/3	2/3	3/3
關機溫度(°C)	135	135	135
關機速度(sec)	3	4	5
熔融溫度(°C)	170	172	171
耐壓縮性			
膜厚變化率(%)	-41	-45	-44
透氣度增加量(sec/100cm ³)	120	120	135

表 1(續)

例 No.	實施例 7	實施例 8	實施例 9
樹脂組成			
第一多孔質層用 PE 系樹脂			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25
HDPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	5.0×10 ⁵ /75	5.0×10 ⁵ /75	5.0×10 ⁵ /75
第二多孔質層用樹脂混合物			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25
HDPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	5.0×10 ⁵ /65	5.0×10 ⁵ /65	5.0×10 ⁵ /65
耐熱性樹脂 化合物	PC ⁽¹⁰⁾	PA6 ⁽¹¹⁾	PBT ⁽⁸⁾
Mw ⁽¹⁾ /質量%	3×10 ⁴ /10	1.1×10 ⁴ /10	3.8×10 ⁴ /10
填充劑 化合物/質量% ⁽²⁾	-/-	-/-	-/-
製造條件			
PE 系樹脂濃度(質量%) ⁽³⁾	30	30	30
樹脂組成物濃度(質量%) ⁽⁴⁾	30	30	30
押出成形體之層構成 ⁽⁵⁾	-	-	-
延伸			
第一凝膠狀薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	5×5/117	5×5/117	5×5/117
第二凝膠狀薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	5×5/117	5×5/117	5×5/117
凝膠狀多層薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	-/-	-/-	-/-
積層			
溫度(°C)/壓力(MPa)	110/0.2	110/0.2	110/0.2
層構成 ⁽⁷⁾	(I)/(II)	(I)/(II)	(I)/(II)/(I)
再延伸			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	1.6×1.6/110	1.6×1.6/110	1.6×1.6/110
熱緩和處理			
溫度(°C)/時間(分)	125/10	125/10	125/10
物性			
平均膜厚(μm)	24.8	25.0	24.9
第二多孔質層之厚度/全部厚度(%)	50	50	33
第二多孔質層中之微粒子粒徑(μm)	3~4	4~5	3~4
透氣度(sec/100cm ³ /20μm)	210	250	250
空孔率(%)	50	49	47
突刺強度(g/20μm)	400	410	430
(mN/20μm)	3,920	4,018	4,214
拉伸斷裂強度(kg/cm ²) MD	1,390	1,400	1,400
(kPa) MD	136,220	137,200	137,200
(kg/cm ²) TD	1,280	1,270	1,290
(kPa) TD	125,440	124,460	126,420
拉伸斷裂率(%) MD/TD	160/160	160/150	170/170
熱收縮率(%) MD/TD	3/3	3/3	3/2
關機溫度(°C)	135	135	135
關機速度(sec)	5	4	4
熔融溫度(°C)	171	172	170
耐壓縮性			
膜厚變化率(%)	-46	-43	-40
透氣度增加量(sec/100cm ³)	140	138	130

表 1(續)

例 No.	實施例 10	比較例 1	比較例 2
樹脂組成			
第一多孔質層用 PE 系樹脂			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25	-/-
HDPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	5.0×10 ⁵ /75	3.5×10 ⁵ /75	-/-
第二多孔質層用樹脂混合物			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	2.0×10 ⁶ /25	-/-	2.0×10 ⁶ /20
HDPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	5.0×10 ⁵ /65	-/-	3.5×10 ⁵ /70
耐熱性樹脂 化合物	PBT ⁽⁸⁾	-	PBT ⁽⁸⁾
Mw ⁽¹⁾ /質量%	3.8×10 ⁴ /10	-/-	3.8×10 ⁴ /10
填充劑 化合物/質量% ⁽²⁾	-/-	-/-	-/-
製造條件			
PE 系樹脂濃度(質量%) ⁽³⁾	30	30	-
樹脂組成物濃度(質量%) ⁽⁴⁾	30	-	30
押出成形體之層構成 ⁽⁵⁾	(I)/(II)/(I)	-	-
延伸			
第一凝膠狀薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	-/-	5×5/117	-/-
第二凝膠狀薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	-/-	-/-	5×5/117
凝膠狀多層薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	5×5/117	-/-	-/-
積層			
溫度(°C)/壓力(MPa)	-/-	-/-	-/-
層構成 ⁽⁷⁾	-	-	-
再延伸			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	-/-	-/-	-/-
熱緩和處理			
溫度(°C)/時間(分)	125/10	125/10	125/10
物性			
平均膜厚(μm)	24.8	25.0	24.8
第二多孔質層之厚度/全部厚度(%)	33	-	100
第二多孔質層中之微粒子粒徑(μm)	3~4	-	3~4
透氣度(sec/100cm ³ /20μm)	230	450	270
空孔率(%)	48	40	44
突刺強度(g/20μm)	440	490	350
(mN/20μm)	4,312	4,802	3,430
拉伸斷裂強度(kg/cm ²) MD	1,410	1,400	1,200
(kPa) MD	138,180	137,200	117,600
(kg/cm ²) TD	1,310	1,200	1,050
(kPa) TD	128,380	117,600	102,900
拉伸斷裂率(%) MD/TD	180/170	145/200	150/170
熱收縮率(%) MD/TD	3/3	6/4	4/4
關機溫度(°C)	135	135	140
關機速度(sec)	3	3	20
熔融溫度(°C)	170	165	170
耐壓縮性			
膜厚變化率(%)	-41	-15	-20
透氣度增加量(sec/100cm ³)	120	1,050	135

表 1(續)

例 No.	比較例 3	比較例 4	比較例 5
樹脂組成			
第一多孔質層用 PE 系樹脂			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25
HDPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	3.5×10 ⁵ /75	3.5×10 ⁵ /75	5.0×10 ⁵ /75
第二多孔質層用樹脂混合物			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25	-/-
HDPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	3.5×10 ⁵ /65	3.5×10 ⁵ /65	-/-
耐熱性樹脂 化合物	PP ⁽¹²⁾	PBT ⁽⁸⁾	-/-
Mw ⁽¹⁾ /質量%	5.3×10 ⁵ /10	3.8×10 ⁴ /10	-/-
填充劑 化合物/質量%(²)	-/-	CaCO ₃ /2	-/-
製造條件			
PE 系樹脂濃度(質量%)(³)	30	30	30
樹脂組成物濃度(質量%)(⁴)	30	30	-
押出成形體之層構成(⁵)	-	-	-
延伸			
第一凝膠狀薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	5×5/117	5×5/117	5×5/117
第二凝膠狀薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	5×5/117	5×5/117	-/-
凝膠狀多層薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	-/-	-/-	-/-
積層			
溫度(°C)/壓力(MPa)	110/0.5	110/0.5	-/-
層構成(⁷)	(I)/(II)	(I)/(II)	-
再延伸			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	1.6×1.6/110	1.6×1.6/110	-/-
熱緩和處理			
溫度(°C)/時間(分)	125/10	125/10	125/10
物性			
平均膜厚(μm)	24.8	24.9	25.0
第二多孔質層之厚度/全部厚度(%)	50	50	-
第二多孔質層中之微粒子粒徑(μm)	-	4~5	-
透氣度(sec/100cm ³ /20μm)	380	240	440
空孔率(%)	41	45	40
突刺強度(g/20μm)	340	350	500
(mN/20μm)	3,332	3,430	4,700
拉伸斷裂強度(kg/cm ²) MD	1,250	1,190	1,410
(kPa) MD	122,500	116,620	138,180
(kg/cm ²) TD	1,100	1,000	1,210
(kPa) TD	107,800	98,000	118,580
拉伸斷裂率(%) MD/TD	150/170	130/160	145/200
熱收縮率(%) MD/TD	4/5	6/6	6/4
關機溫度(°C)	140	145	135
關機速度(sec)	20	75	3
熔融溫度(°C)	170	175	165
耐壓縮性			
膜厚變化率(%)	-18	-21	-15
透氣度增加量(sec/100cm ³)	950	140	1,050

表 1(續)

例 No.	比較例 6	比較例 7	比較例 8
樹脂組成			
第一多孔質層用 PE 系樹脂			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	-/-	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25
HDPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	-/-	5.0×10 ⁵ /75	5.0×10 ⁵ /75
第二多孔質層用樹脂混合物			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	2.0×10 ⁶ /20	2.0×10 ⁶ /25	2.0×10 ⁶ /25
HDPE Mw ⁽¹⁾ /質量%	5.0×10 ⁵ /70	5.0×10 ⁵ /65	5.0×10 ⁵ /65
耐熱性樹脂 化合物	PBT ⁽⁸⁾	PP ⁽¹²⁾	PBT ⁽⁸⁾
Mw ⁽¹⁾ /質量%	3.8×10 ⁴ /10	5.3×10 ⁵ /10	3.8×10 ⁴ /10
填充劑 化合物/質量% ⁽²⁾	-/-	-/-	CaCO ₃ /2
製造條件			
PE 系樹脂濃度(質量%) ⁽³⁾	-	30	30
樹脂組成物濃度(質量%) ⁽⁴⁾	30	30	30
押出成形體之層構成 ⁽⁵⁾	-	-	-
延伸			
第一凝膠狀薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	-/-	5×5/117	5×5/117
第二凝膠狀薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	5×5/117	5×5/117	5×5/117
凝膠狀多層薄片			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	-/-	-/-	-/-
積層			
溫度(°C)/壓力(MPa)	-/-	110/0.5	110/0.5
層構成 ⁽⁷⁾	-	(I)/(II)	(I)/(II)
再延伸			
倍率(MD×TD) ⁽⁶⁾ /溫度(°C)	-/-	1.6×1.6/110	1.6×1.6/110
熱緩和處理			
溫度(°C)/時間(分)	125/10	125/10	125/10
物性			
平均膜厚(μm)	24.8	24.8	24.9
第二多孔質層之厚度/全部厚度(%)	100	50	50
第二多孔質層中之微粒子粒徑(μm)	3~4	-	4~5
透氣度(sec/100cm ³ /20μm)	260	370	230
空孔率(%)	44	41	45
突刺強度(g/20μm)	360	350	360
(mN/20μm)	3,528	3,430	3,528
拉伸斷裂強度(kg/cm ²) MD	1,210	1,260	1,200
(kPa) MD	118,580	123,480	117,600
(kg/cm ²) TD	1,060	1,110	1,010
(kPa) TD	103,880	108,780	98,980
拉伸斷裂率(%) MD/TD	150/170	150/170	130/160
熱收縮率(%) MD/TD	4/4	4/5	6/6
關機溫度(°C)	140	140	135
關機速度(sec)	20	20	75
熔融溫度(°C)	170	170	175
耐壓縮性			
膜厚變化率(%)	-20	-18	-21
透氣度增加量(sec/100cm ³)	135	950	140

- 注：(1) M_w 係表示質量平均分子量
- (2) 第二多孔質層用樹脂混合物中之 PE 組成物+耐熱性樹脂為 100 質量%之添加量
- (3) 第一多孔質層用 PE 系樹脂在聚乙烯溶液中濃度
- (4) 第二多孔質層用樹脂混合物在聚乙烯溶液中濃度
- (5) (I)係表示第一聚乙烯溶液，(II)係表示第二聚乙烯溶液
- (6) MD 係表示長度方向，TD 係表示寬度方向
- (7) (I)係表示第一微多孔膜，(II)係表示第二微多孔膜

如表 1 所示，實施例 1~10 之聚乙烯多層微多孔膜，透氣度、空孔率、機械強度、耐熱收縮性、關機特性、熔融特性及耐壓縮性之平衡性優異。另外，比較例 1 及 5 之聚乙烯微多孔膜，由於不具含有耐熱性樹脂之第二多孔質層，故與實施例 1~10 之聚乙烯多層微多孔膜相比時，透過性低、熔融溫度低。特別是比較例 1 之微多孔膜，與實施例 1~4 之聚乙烯多層微多孔膜相比時，壓縮時之變形小，壓縮後之透氣度增加大。比較例 5 之微多孔膜，與實施例 5~10 之聚乙烯多層多孔隙膜相比時，壓縮時之變形小，壓縮後之透氣度增加大。

比較例 2 及 6 之由聚乙烯組成物・PBT 混合物所成的微多孔膜，由於不具由聚乙烯系樹脂所成的第一多孔質層，故與實施例 1~10 之聚乙烯多層微多孔膜相比時，機械強度低，關機溫度高，關機速度慢。特別是比較例 2 之微多孔膜，與實施例 1~4 之聚乙烯多層微多孔膜相比時，

壓縮時之變形小。比較例 6 之微多孔膜，與實施例 5~10 之聚乙烯多層微多孔膜相比時，壓縮時之變形小。

比較例 3 及 7 之聚乙烯多層微多孔膜，由於在聚乙烯系樹脂中使用沒有分散成微粒子狀之 PP，故與實施例 1~10 之聚乙烯多層微多孔膜相比時，透過性及機械強度低，關機溫度高，關機速度慢。特別是比較例 3 之微多孔膜，與實施例 1~4 之聚乙烯多層微多孔膜相比時，壓縮時之變形小，壓縮後之透氣度增加大。比較例 7 之微多孔膜，與實施例 5~10 之聚乙烯多層微多孔膜相比時，壓縮時之變形小，壓縮後之透氣度增加大。

比較例 4 及 8 之聚乙烯多層微多孔膜，由於第二多孔質層含有無機填充材，與實施例 1~10 之聚乙烯多層微多孔膜相比時，機械強度低，關機速度慢。特別是比較例 4 之微多孔膜，關機溫度高。另外，比較例 4 之微多孔膜，與實施例 1~4 之聚乙烯多層微多孔膜相比時，壓縮時之變形小。比較例 8 之微多孔膜，與實施例 5~10 之聚乙烯多層微多孔膜相比時，壓縮時之變形小。

十、申請專利範圍：

1. 一種聚乙烯多層微多孔膜，其特徵為具有(a)由聚乙烯系樹脂所成的第一多孔質層、與(b)含有聚乙烯系樹脂、及熔點或玻璃轉移溫度為 170°C 以上之聚丙烯以外的耐熱性樹脂，該耐熱性樹脂在該聚乙烯系樹脂中分散成微粒子狀，由該聚乙烯系樹脂所成的原纖維具有以該耐熱性樹脂之微粒子為核而開裂的細孔之第二多孔質層；關機速度為10秒以下。
2. 如申請專利範圍第1項之聚乙烯多層微多孔膜，其中在 90°C 之溫度及 $2.2\sim 5\text{MPa}$ 之壓力下加熱壓縮5分鐘後之透氣度增加量為 $500\text{秒}/100\text{cm}^3$ 以下。
3. 一種聚乙烯多層微多孔膜之製法，其特徵為(1)使聚乙烯系樹脂及成膜用溶劑熔融混練，調製第一熔融混練物，且使聚乙烯系樹脂、熔點或玻璃轉移溫度為 170°C 以上之耐熱性樹脂及成膜用溶劑熔融混練，調製第二熔融混練物，(2)使第一及第二熔融混練物個別自塑模押出，(3)使所得的各押出成形體冷卻，形成凝膠狀薄片，(4)使各凝膠狀薄片延伸，(5)除去成膜用溶劑，(6)使所得的各微多孔膜積層。
4. 一種聚乙烯多層微多孔膜之製法，其特徵為(1)使聚乙烯系樹脂及成膜用溶劑熔融混練，調製第一熔融混練物，且使聚乙烯系樹脂、熔點或玻璃轉移溫度為 170°C 以上之耐熱性樹脂及成膜用溶劑熔融混練，調製第二熔融混練

- 物，(2)使第一及第二熔融混練物自塑模同時押出，(3)使所得的層狀押出成形體冷卻，形成凝膠狀多層薄片，(4)使凝膠狀多層薄片延伸，(5)除去該成膜用溶劑。
5. 一種電池用隔離材，其特徵為由如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚乙烯多層微多孔膜所形成。
6. 一種電池，其特徵為使用由如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚乙烯多層微多孔膜所形成的電池用隔離材。