



發明專利說明書

PD1060861(7)

(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：95122657

B32B 5/32 (2006.01)

※ 申請日期：95.6.23

※IPC 分類：

B32B 27/32 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01M 2/16 (2006.01)

聚乙烯多層微多孔膜與使用它之電池用隔離材及電池

POLYETHYLENE MULTI-LAYER MICROPOROUS FILM AND SEPARATE FOR
BATTERY USING THE SAME, 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 5 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

3. 山田一博 / YAMADA, KAZUHIRO

4. 中村悌二 / NAKAMURA, TEIJI

5. 河野公一 / KONO, KOICHI

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 5. 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：

日本 2005/6/24 特願 2005-185210

☐ 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：

一種聚乙烯多層微多孔膜，係由至少三層所構成之聚乙烯多層微多孔膜，具有：(a)第一多孔質層，係由聚乙烯系樹脂所構成，形成至少兩面的表層；以及(b)第二多孔質層，係含有聚乙烯系樹脂、熔點或玻璃轉移溫度為 150℃ 以上的耐熱性樹脂、及填料，在兩表層之間至少夾有一層。

六、英文發明摘要：

This invention relates to a polyethylene multi-layer microporous film consisted of at least three layers of having (a) a first multi-porous layer consisted of polyethylene-based resin and having at least two surface layers formed, and (b) a second multi-porous layer consisted of polyethylene-based resin, heat-resistant resin having 150 °C or more of melting point or glass transfer temperature, and filler; wherein at least one layer is positioned between the two surface layers.

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】

本發明係有關於一種聚乙烯多層微多孔膜、及使用其之電池用隔離材及電池，該聚乙烯多層微多孔膜具有優良的穿透性、機械特性、尺寸安定性、關閉特性、熔化特性、及耐壓縮性與電解液吸收性的平衡。

【先前技術】

聚烯烴微多孔膜係廣泛地被使用在以鋰電池用為首之電池用隔離材、電解電容器用隔膜、各種薄膜、透濕防水衣料、各種過濾膜等用途。將聚烯烴微多孔膜使用作為電池用隔離材時，其性能與電池的特性、生產力及安全性有密切關係。特別是鋰電池用隔離材，除了具有優良的機械特性及穿透性以外，為了防止因外部電路的短路、過充量所引起的電池發熱、發火、破裂事故等，亦要求藉由異常時之發熱，細孔阻塞而使電池反應停止的性能（關閉特性）、或即使在高溫亦能夠維持形狀，防止正極物質與負極物質直接反應產生危險情況之性能（尺寸安定性）等。

因此，有提案揭示一種電池用隔離材（特開昭 62-10857 號），係由第 1 層及第 2 層所構成，該第 1 層係由（a）聚合物組成物（例如聚烯烴+金屬氧化物等填料）所構成、且係具有小於 0.025 公分的厚度之至少 1 片微細孔性片所構成，在約 80℃～150℃ 的溫度以實質上保持尺寸的狀態無孔化；該第 2 層係由（b）聚合物組成物所構成，由具有小於 0.025 公分的厚度、且至少佔有 25 體積%之細孔（平均孔徑：約

0.005～約 5 微米)之至少 1 片微細孔性片所構成、在常溫～比第 1 層的無孔化溫度更高約 10℃之溫度為止，能夠保持微細孔結構及尺寸。該電池用隔離材具有優良的尺寸安定性及關閉特性。

特開平 11-329390 號提案揭示一種電池用隔離材，雖然薄膜但是係關閉特性及強度優良電池用隔離材，係由 2 層聚烯製微細多孔質強度層、及夾於其等之間之含有填料的聚乙烯製隔離層所構成，該含有填料的聚乙烯製隔離層係由粒子延伸法所製成的微細多孔質膜構成。

特開 2002-321323 號提案揭示一種聚烯烴製微多孔膜，係安全性功能及強度優良、作為電池用隔離板有用的聚烯烴微多孔膜，係以聚乙烯及聚丙烯作為必要成分之微多孔膜 A、與聚乙烯微多孔膜 B 層積一體化而成。特開 2002-321323 號舉出上述微多孔膜之較佳的層積結構有膜 A/膜 B/膜 A 或是膜 B/膜 A/膜 B。

但是最近隔離材不只是要求關閉特性、機械強度及尺寸安定性，亦要求提升循環特性等有關電池耐用期限之特性、電解液吸收性等電池生產力有關特性。特別是鋰離子電池的電極由於充電時插入鋰而膨脹、放電時鋰脫離而收縮，隨著最近電池高容量化，充電時的膨脹率有變大的傾向。因為電極膨脹時隔離材受到壓迫，要求隔離材具有受壓迫時所引起的穿透性變化較小皂的性質(耐壓縮性)。微多孔膜的耐壓縮性若差時，使用作為電池隔離材時很有可能造成電池的容量不足(循環特性變差)。

因此，本案申請人提案(特開 2004-149637 號)揭示一種微多孔膜，係含有聚烯烴與非聚烯烴熱塑性樹脂(例如聚對酞酸丁二酯(polybutylene terephthalate)之微多孔膜，其中構成其之原纖維，形成以分散於聚烯烴中之具有 1~10 微米直徑的微粒子(以非聚烯烴系熱塑性樹脂為主成分)為中心而裂開之由微細裂紋狀空隙所構成的細孔，在細孔中保持有上述微粒子之結構。本案申請人又提案(特開 2004-161899 號)揭示一種微多孔膜，係含有(a)聚乙烯、及(b)非聚烯烴熱塑性樹脂(例如聚甲基戊烯-1)，其熔點或玻璃轉移點為 170~300℃、且以與聚乙烯及其溶劑一同熔融混煉時完全未溶解的方式進行微分散，在 5MPa 的壓力下、90℃ 加熱壓縮 5 分鐘後的透氣度增加為 500 秒/100 立方公分以下。但是特開 2004-149637 號及特開 2004-161899 號的微多孔膜之電解液吸收性及耐壓縮性不能夠說是充分。

【發明內容】

因此，本發明之目的係提供一種聚乙烯多層微多孔膜，具有優良的穿透性、機械特性、尺寸安定性、關閉特性、熔化特性、及耐壓縮性與電解液吸收性的平衡，作為電池用隔離材係有用的。

鑒於上述目的，經過專心研究的結果，本發明者發現只有在由至少三層所構成的聚乙烯多層微多孔膜的內層，添加耐熱性樹脂及填料時，可得到一種聚乙烯多層微多孔膜，不只是耐壓縮性優良、電解液吸收性(吸收速度及吸收量)亦優良，而考慮到本發明。

亦即，本發明之聚乙烯多層微多孔膜，其特徵係由至少三層所構成之聚乙烯多層微多孔膜，具有：(a)第一多孔質層，係由聚乙烯系樹脂所構成，形成至少兩面的表層；以及(b)第二多孔質層，係含有聚乙烯系樹脂、熔點或玻璃轉移溫度為 150°C 以上的耐熱性樹脂、及填料，在兩表層之間至少夾有一層。

第一及第二多孔質層的聚乙烯系樹脂，以由含有質量平均分子量為 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯、及 M_w 為 1×10^4 以上～小於 5×10^5 之高密度聚乙烯之組成物所構成為佳。前述耐熱性樹脂以選自由聚酯、聚甲基戊烯及聚丙烯所組成群組中至少一種為佳。前述聚酯以由聚對酞酸丁二酯所構成為佳。前述填料以無機填料為佳。

本發明的電池用隔離材係使用上述聚乙烯多層微多孔膜形成。

[發明之效果]

本發明之聚乙烯多層微多孔膜，具有優良的穿透性、機械特性、尺寸安定性、關閉特性、熔化特性、及耐壓縮性與電解液吸收性(吸收速度及吸收量)的平衡。將此種聚乙烯多層微多孔膜使用作為隔離材，能夠到一種電池，不只是容量特性、循環特性、放電特性等優良，亦具有優良的耐熱性、耐壓縮性等安全性及生產力。

【實施方式】

[1]聚乙烯多層微多孔膜

聚乙烯多層微多孔膜係由至少三層所構成之聚乙烯多

層微多孔膜，具有：(a)第一多孔質層，係由聚乙烯系樹脂所構成，形成至少兩面的表層；以及(b)第二多孔質層，係含有聚乙烯系樹脂、熔點或玻璃轉移溫度(T_g)為 150°C 以上的耐熱性樹脂、及填料，在兩表層之間至少夾有一層。

(A)第一多孔質層

(1)聚乙烯系樹脂

形成第一多孔質層之聚乙烯系樹脂係由超高分子量聚乙烯、與該超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯所構成的組成物為佳。超高分子量聚乙烯具有 5×10^5 以上的質量平均分子量(M_w)。超高分子量聚乙烯不只是乙烯的單獨聚合物，亦可以是少量含有其他 α -烯烴之乙烯- α -烯烴共聚物。乙烯以外的 α -烯烴以丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯甲酯及苯乙烯為佳。超高分子量聚乙烯的 M_w 以 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ 為佳，以 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ 為更佳。超高分子量聚乙烯不限定於單獨物，亦可以是二種以上之超高分子量聚乙烯的混合物。混合物可舉出的有例如 M_w 不同之二種以上的超高分子量聚乙烯的混合物。

超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯以選自具有 1×10^4 以上 $\sim$ 小於 5×10^5 之 M_w 之高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、分支狀低密度聚乙烯、及鏈狀低密度聚乙烯所組成群組中至少一種為佳，其中以高密度聚乙烯為更佳。 M_w 為 1×10^4 以上 $\sim$ 小於 5×10^5 之聚乙烯，不只是乙烯單獨的聚合物，亦可以是少量含有丙烯、丁烯-1、戊烯-1等其他的 α -烯烴

之共聚物。此種共聚物以藉由單側觸媒所製成爲佳。超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯不限定是單獨物，亦可以是二種以上之超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯的混合物。混合物可舉出的有例如 M_w 不同之二種以上的高密度分子量聚乙烯的混合物、同樣中密度聚乙烯的混合物、同樣低密度聚乙烯的混合物。

相對於聚乙烯組成物整體爲 100 質量份，聚乙烯組成物中之超高分子量聚乙烯的含量以 1 質量%以上爲佳，以 10~80 質量%爲更佳。

聚乙烯系樹脂不只是上述聚乙烯組成物，可按照必要，只使用超高分子量聚乙烯、或是只使用超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯。任一種情況，聚乙烯系樹脂的 M_w 都是沒有特別的限定，通常爲 1×10^4 以上，以 $5 \times 10^4 \sim 15 \times 10^6$ 爲佳，以 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ 爲更佳。聚乙烯系樹脂的 M_w 爲 15×10^6 以下時，熔融擠出較爲容易。

聚乙烯樹脂亦可按照必要含有聚乙烯以外之熔點低於 150°C 之聚烯烴。聚乙烯以外之熔點低於 150°C 之聚烯烴，可選自由各自 M_w 爲 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ 的聚丁烯-1、聚戊烯-1、聚己烯-1、聚辛烯-1 及乙烯- α -烯烴共聚物、以及 M_w 爲 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ 的聚乙烯蠟所組成群組中至少一種。聚丁烯-1、聚戊烯-1、聚己烯-1、聚辛烯-1 不只是單獨聚合物，亦可以是含有其他 α -烯烴之共聚物。相對於聚乙烯系樹脂整體，聚乙烯以外之熔點低於 150°C 之聚烯烴的含量以 20 質量%以下爲佳，以 10 質量%以下爲更佳。

聚乙烯系樹脂的 M_w/M_n 沒有限定，其中聚乙烯樹脂係由上述聚乙烯組成物、超高分子量聚乙烯、或是超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯中任一種所構成時，以 $5 \sim 300$ 為佳，以 $10 \sim 100$ 為更佳。

M_w/M_n 小於 5 時高分子量成分太多，熔融擠出有困難，又， M_w/M_n 大於 300 時，低分子量成分過量，會造成微多孔膜的強度降低。 M_w/M_n 係分子量分布的尺度，該值越大時分子量分布的寬度越大。聚乙烯(單獨聚合物及乙烯- α -烯烴共聚物)的 M_w/M_n ，可藉由多段聚合來適當地調整。多段聚合法以在第一段生產高分子量聚合物成分、在第二段生成低分子量成分之二段聚合為佳。聚乙烯組成物時， M_w/M_n 越大時超高分子量聚乙烯與該超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯之 M_w 的差異大，又，反之亦然。聚乙烯組成物的 M_w/M_n 可藉由各成分的分子量及混合比例來適當地調整。

(2)兩表層的組成

形成兩表層之第一多孔質層的組成，各層可相同亦可不同，其中以相同為佳。

(3)層數

第一多孔質層係通常在兩面的表層即可、亦可按照必要而具有三層以上。例如在兩表層之間，與第二多孔質層一同設置與兩表層的組成不同之第一多孔質層。

(4)第一多孔質層的作用

使用以上的第一多孔質層形成聚乙烯多層微多孔膜的

兩表層時，聚乙烯多層微多孔膜的機械特性、穿透性、尺寸安定性、關閉特性及熔化特性變為良好。

(B)第二多孔質層

(1)聚乙烯系樹脂

第二多孔質層的聚乙烯系樹脂可與上述相同。但是第二多孔質層的聚乙烯系樹脂的組成可與形成兩表層之第一多孔質層的聚乙烯系樹脂的組成相同、亦可不同，可按照希望物性而適當地選擇。

(2)耐熱性樹脂

耐熱性樹脂之熔點或玻璃轉移溫度(T_g)為 150°C 以上。耐熱性樹脂以熔點為 150°C 以上的結晶性樹脂(包含部分性結晶性的樹脂)、及/或 T_g 為 150°C 以上之非結晶性樹脂為佳。在此，熔點及 T_g 係可依據 JIS K7121 測定(以下相同)。

在聚乙烯系樹脂中添加耐熱性樹脂時，可提升將聚乙烯多層微多孔膜作為電池用隔離材時之耐壓縮性及電解液吸收性。在第二多孔質層中，耐熱性樹脂係以球或旋轉橢圓體狀微粒子之方式分散在聚乙烯樹脂中、且由聚乙烯樹脂所構成的原纖維係以各微粒子作為核而形成裂開的細孔(在中心部保持有由耐熱性樹脂所構成的微粒子之微細裂紋狀空隙)為佳。球狀微粒子的粒徑及旋轉橢圓體狀微粒子的長徑以 $0.1 \sim 15$ 微米為佳，以 $0.5 \sim 10$ 微米為更佳。在第二多孔質層中，若形成如上述之微細裂紋狀空隙所構成的細孔時，能夠更提升耐壓縮性及電解液吸收性。

使用熔點低於 150°C 的結晶性樹脂或 T_g 低於 150°C 的非晶性樹脂時，該等樹脂在聚乙烯系樹脂中會高分散掉，無法形成具有適當直徑的微粒子。因此，以樹脂微粒子為核所形成裂開的空隙變小，耐壓縮性及電解液吸收性變不充分。耐熱性樹脂的熔點或 T_g 的上限沒有特別限制，就與聚乙烯系樹脂的混煉容性的觀點而言，以 350°C 為佳。耐熱性樹脂的熔點或 T_g 以 $160\sim 260^{\circ}\text{C}$ 為更佳。

耐熱性樹脂的較佳 M_w 係因樹脂的種類而異，通常為 1×10^3 以上 $\sim 1\times 10^6$ 以下，以 1×10^4 以上 $\sim 8\times 10^5$ 以下為更佳。使用 M_w 小於 1×10^3 之耐熱性樹脂時，在聚乙烯系樹脂中會高分散掉，無法形成具有適當直徑的微粒。另一方面，使用大於 1×10^6 之耐熱性樹脂時，與聚乙烯系樹脂的混煉會變為困難。

耐熱性樹脂的具體例可舉出的有聚酯、聚甲基戊烯 [PMP 或 TPX(TORANSPANRET POLYMER X)]、聚丙烯、氟樹脂、聚醯胺 (PA、熔點： $215\sim 265^{\circ}\text{C}$)、聚芳硫醚 (PAS)、聚苯乙烯 (PS、熔點： 230°C)、聚乙烯醇 (PVA、熔點： $220\sim 240^{\circ}\text{C}$)、聚醯亞胺 (PI、 T_g ： 280°C 以上)、聚醯胺醯亞胺 (PAI、 T_g ： 280°C)、聚醚砜 (PES、 T_g ： 223°C)、聚醚醚酮 (PEEK、熔點： 334°C)、聚碳酸酯 (PC、熔點： $220\sim 240^{\circ}\text{C}$)、乙酸纖維素 (熔點： 220°C)、三乙酸纖維素 (熔點： 300°C)、聚砜 (熔點： 190°C)、聚醚醯亞胺 (216°C) 等。其中以聚酯、聚甲基戊烯、聚丙烯、氟樹脂、聚醯胺及聚芳硫醚為佳，聚酯、聚甲基戊烯及聚丙烯為更佳。耐熱性樹脂不限定係

單一樹脂所構成之物，亦可以是複數的樹脂成分所構成。以下詳細說明聚酯、聚甲基戊烯、聚丙烯、氟樹脂、聚醯胺、聚芳硫醚。

(a) 聚酯

聚酯可舉出的有聚對酞酸丁二酯(PBT、熔點：約 160 ~ 230℃)、聚對酞酸乙二酯(PET、熔點：約 250 ~ 270℃)、聚萘二酸乙二酯(PEN、熔點：約 272℃)、聚萘二酸丁二酯(PBN、熔點：約 245℃)等，其中以 PBT 為佳。

PBT 基本上係由 1,4-丁二醇及對酞酸所構成的之飽和聚酯。但是，在不損害耐熱性、耐壓縮性、尺寸安定性等之物性之範圍，亦可含有 1,4-丁二醇以外的二醇成分、或對酞酸以外的羧酸成分作為共聚成分。如此的二醇成分，可舉出的有例如乙二醇、二伸乙甘醇、新戊四醇、1,4-環己醇等。又，二羧酸成分可舉出的有例如間苯二酸、癸二酸、己二酸、壬二酸、琥珀酸等。構成 PBT 之 PBT 樹脂的具體例，可舉出的有例如 TORAY 股份有限公司以商品名「TORAYCON」銷售之同元 PBT 樹脂。但是 PBT 不限定是單一組成物所構成，亦可以是由複數 PBT 樹脂成分所構成。PBT 的 M_w 以 2×10^4 以上 ~ 3×10^5 以下為特佳。

(b) 聚甲基戊烯

PMP 基本上係由選自由 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-戊烯所組成群組中至少一種所構成之聚烯烴，其中以 4-甲基-1-戊烯的單獨聚合物為佳。但是在不損害 PMP 的耐熱性、耐壓縮

性、尺寸安定性等物性之範圍，亦可以是少量含有甲基戊烯以外的其他 α -烯烴。甲基戊烯以外的其他 α -烯烴以乙烯、丙烯、丁烯-1、己烯-1、戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等為佳。PMP 的熔點通常為 $230 \sim 245^{\circ}\text{C}$ 。PMP 的 M_w 以 3×10^5 以上 $\sim 7 \times 10^5$ 以下為特佳。

(c) 聚丙烯

聚丙烯不只是單獨聚合物，在不損害耐熱性、耐壓縮性、尺寸安定性等物性的範圍，亦可以是與其他烯烴或二烯烴之共聚物。其他烯烴以乙烯或 α -烯烴為佳。 α -烯烴的碳數以 $4 \sim 8$ 為佳。碳數 $4 \sim 8$ 的 α -烯烴可舉出的有例如 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯等。二烯烴的碳數以 $4 \sim 14$ 為佳。碳數 $4 \sim 14$ 的二烯烴可舉出的有例如丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等。相對於丙烯共聚物 100 莫耳%，其他的烯烴或二烯烴之含量以小於 10 莫耳%為佳。聚丙烯可以是單獨物、亦可以是含有 2 種以上的 PP 之組成物。

聚丙烯的 M_w 系 1×10^5 以上 $\sim 8 \times 10^5$ 以下為特佳。聚丙烯的分子量分布 (M_w/M_n) 以 $1.01 \sim 100$ 為佳，以 $1.1 \sim 50$ 為更佳。聚丙烯的熔點以 $155 \sim 175^{\circ}\text{C}$ 為佳。具有以上的 M_w 、分子量分布及熔點之聚丙烯，係以具有上述形狀及粒徑之微粒子的方式分散在聚乙烯系樹脂中。因此，構成微多孔膜之原纖維形成以聚丙烯微粒子為中心而裂開之由微細裂紋狀空隙所構成的細孔。

(d) 氟樹脂

氟樹脂可舉出的有聚偏氟乙烯(PVDF、熔點：171℃)、聚四氟乙烯(PTFE、熔點：327℃)、四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA、熔點：310℃)、四氟乙烯/六氟丙烯/全氟(丙基乙烯醚)共聚物(EPE、熔點：295℃)、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物(FEP、熔點：275℃)、乙烯/四氟乙共聚物(ETFE、熔點：270℃)等。

氟樹脂以 PVDF 爲佳。PVDF 亦可使用與其他的聚烯烴之共聚物(偏氟乙烯共聚物)。偏氟乙烯共聚物之偏氟乙烯單位以 75 質量%以上爲佳，以 90 質量%以上爲更佳。與偏氟乙烯共聚合之單體的例子有六氟丙烯、四氟乙烯、三氟丙烯、乙烯、丙烯、異丁烯、苯乙烯、氯乙烯、偏氯乙烯、二氟氯乙烯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、丙烯酸及其鹽、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、N-丁氧基甲基丙烯醯胺、乙酸丙烯酯、乙酸異丙烯酯等。偏氟乙烯共聚物以聚(六氟丙烯-偏氟乙烯)共聚物爲佳。

(e) 聚醯胺

PA 以使用選自由聚醯胺 6(6-耐綸)、聚醯胺 66(6,6-耐綸)、聚醯胺 12(12-耐綸)及非晶聚醯胺所組成群組中至少一種爲佳。

(f) 聚芳硫醚

PAS 以使用聚苯硫(PPS、熔點：285℃)爲佳。PPS 可使用線狀或分岐狀中任一種。

(g) 含量

聚乙 烯系樹脂及耐熱性樹脂的合計為 100 質量 %時，耐熱性樹脂的含量以 3～30 質量 %為佳，以 5～25 質量 %為更佳。該含量小於 3 質量 %時，耐壓縮性及電解液吸收性變為不充分。另一方面，若該含量大於 30 質量 %時，刺扎強度及壓縮時之變形性降低。

(3)填 料

填 料可舉出的有無機填料及有機填料。無機填料可舉出的有二氧化矽、氧化鋁、二氧化矽-氧化鋁、沸石、雲母、黏土、高嶺土、滑石粉、碳酸鈣、氧化鈣、硫酸鈣、碳酸鋇、硫酸鋇、碳酸鎂、硫酸鎂、氧化鎂、矽藻土、玻璃粉末、氫氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋅、緞光白(satin-white)、氧化白土等。無機填料亦可並用複數種而不只使用一種。其中以使用二氧化矽及/或碳酸鈣為佳。有機填料以由上述耐熱性樹脂所構成之物為佳。

填料的粒子形狀沒有特別限制。例如可適當地選擇球狀、破碎狀等填料，其中以玻璃狀為佳。填料的體積平均粒徑以 0.1～15 微米為佳，以 0.5～10 微米為更佳。體積平均粒徑係依據 JIS Z8825-1，可使用雷射散射式粒度分布測定裝置來測定。填料亦可使用經表面處理過之物。填料之表面處理劑可舉出的有例如各種矽烷偶合劑、脂肪酸(例如硬脂酸等)或其衍生物等。

藉由與耐熱性樹脂一同含有填料，能夠更提升電解液吸收性。這推測係含有填料時，由聚乙 烯系樹脂所構成的原纖維以填料粒子為中心而裂開，形成微細裂紋狀空隙(細

孔)，空隙(細孔)容積更為增加的緣故。

相對於聚乙烯系樹脂及耐熱性樹脂的合計 100 質量%，填料的含量以 0.1～5 質量%為佳，以 0.5～3 質量%為更佳。該含量小於 0.1 質量%時，電解液吸收性變為不充分。另一方面該含量大於 5 質量%時，刺扎強度及壓縮時之變形性下降、縱切時填料脫落增加。若填料脫落所產生的粉末多時，多層微多孔膜製品會有產生針孔或黑點等缺陷之可能。

(4)層數

第二多孔質層通常係一層，亦可按照必要而製成多層。例如亦可設置組成不同之複數第二多孔質層。

(5)第二多孔質層的作用

在兩表層之間夾有至少一層第二多孔質層時，聚乙烯多層微多孔膜的耐壓縮性及電解液吸收性變為良好。

(C)層結構例和第一與二多孔質層的比例

雖然未限定，聚乙烯多層微多孔膜通常可以是第一多孔質層/第二多孔質層/第一多孔質層之三層結構。第一多孔質層與第二多孔質層的比例沒有特別限制，可按照多層微多孔膜的用途而適當地設定。通常由(第一多孔質層的聚乙烯系樹脂)/(第二多孔質層的聚乙烯系樹脂、耐熱性樹脂及填料的合計)所示之質量比以 70/30～10/90 為佳，以 60/40～20/80 為更佳。

[2]聚乙烯多層微多孔膜之製造方法

(A)第一製造方法

聚乙 烯 多 層 微 多 孔 膜 的 第 一 製 造 方 法 可 進 行 以 下 製 程，(1)(a)將上述聚乙 烯 系 樹 脂 及 成 膜 用 溶 劑 熔 融 混 煉，來 調 製 第 一 熔 融 混 煉 物 (第 一 聚 乙 烯 溶 液)，同 時 (b)將 上 述 各 自 的 聚 乙 烯 系 樹 脂、耐 熱 性 樹 脂、填 料 及 成 膜 用 溶 劑 熔 融 混 煉，來 調 製 第 二 熔 融 混 煉 物 (第 二 聚 乙 烯 溶 液)；(2)將 第 一 及 第 二 聚 乙 烯 溶 液，使 用 多 層 模 頭 擠 出，將 所 得 到 的 擠 出 成 形 體 冷 卻 來 形 成 凝 膠 狀 多 層 片 之 製 程；(3)延 伸 製 程；(4)除 去 成 膜 用 溶 劑 製 程；(5)及 乾 燥 製 程。而 且，可 按 照 必 要，在 (1)～(5)製 程 後，進 行 (6)熱 處 理 製 程；(7)再 延 伸 製 程；(8)藉 由 電 離 放 射 之 交 聯 處 理 製 程；以 及 (9)親 水 化 處 理 製 程 等。

(1)調 製 聚 乙 烯 溶 液 之 製 程

(a)調 製 第 一 聚 乙 烯 溶 液

在 聚 乙 烯 系 樹 脂 添 加 適 當 的 成 膜 用 溶 劑，藉 由 熔 融 混 煉 來 調 製 第 一 聚 乙 烯 溶 液。在 不 損 害 本 發 明 之 效 果 的 範 圍 內，亦 可 按 照 必 要 在 第 一 聚 乙 烯 溶 液 中 添 加 抗 氧 化 劑、紫 外 線 吸 收 劑、抗 黏 結 劑、顏 料、染 料、無 機 填 料 等 各 種 添 加 劑。例 如，添 加 微 粉 矽 酸 作 為 孔 形 成 劑。

成 膜 用 溶 劑 可 使 用 液 體 溶 劑 及 固 體 溶 劑 中 任 一 種。液 體 溶 劑 可 舉 出 的 有 壬 烷、癸 烷、十 氫 萘、對 二 甲 苯、十一 烷、十二 烷、流 動 石 蠟 等 脂 肪 族 或 環 狀 烴、及 沸 點 與 此 等 對 應 之 礦 油 餾 分。為 了 得 到 溶 劑 含 量 安 定 的 凝 膠 狀 片，以 使 用 如 流 動 石 蠟 之 不 揮 發 性 液 體 溶 劑 為 佳。固 體 溶 劑 以 熔 點 在 80℃ 以 下 之 物 為 佳，此 等 固 體 溶 劑 可 舉 出 的 有 石 蠟、二 十 六 醇、硬 脂 酯、酞 酸 二 環 己 酯 等。亦 可 並 用 液 體 溶 劑

與固體溶劑。

液體溶劑黏度以 25°C 的溫度時，在 $30 \sim 500\text{cSt}$ 的範圍內為佳，在 $30 \sim 200\text{cSt}$ 的範圍內更佳。該黏度小於 30cSt 時，從樹脂溶液的模頭的吐出不均勻、且混煉有困難。另一方面大於 500cSt 時，除去液體溶劑有困難。

均勻地熔融混煉第一聚乙烯溶液沒有特別的限定，其中以使用雙軸擠出機來進行為佳。在雙軸擠出機中熔融混煉可適合調製高濃度的聚乙烯溶液。熔融混煉溫度以設定在聚乙烯系樹脂所含有的聚乙烯組成物的熔點 $+10^{\circ}\text{C} \sim$ 熔點 $+120^{\circ}\text{C}$ 為佳。具體上，熔融混煉溫度以 $140 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 $170 \sim 240^{\circ}\text{C}$ 為更佳。成膜用溶劑可在混煉開始前添加、亦可在混煉中從雙軸擠出機的中途添加，以後者為佳。在熔融混煉時為了防止聚乙烯系樹脂氧化，以添加抗氧化劑為佳。

雙軸擠出機的螺旋長度 (L) 與直徑 (D) 的比 (L/D) 以在 $20 \sim 100$ 的範圍為佳，以在 $35 \sim 70$ 的範圍為更佳。L/D 小於 20 時，熔融混煉會變為不充分。L/D 大於 100 時，熔融混煉的滯留時間會過量地增加。螺旋的形狀沒有特別限制，可以是眾所周知的形狀。雙軸擠出機的圓筒內徑以 $40 \sim 100$ 毫米為佳。

第一聚乙烯溶液中之聚乙烯系樹脂與成膜用溶劑的調配比率，兩者的合計為 100 質量%時，聚乙烯系樹脂為 $10 \sim 50$ 質量%，以 $20 \sim 45$ 質量%為佳。聚乙烯系樹脂的比率小於 10 質量%時，在擠出聚乙烯溶液時膨脹及縮幅變大，

凝膠狀成形體的成形性及自支撐性降低。另一方面聚乙烯系樹脂的比率大於 50 質量 % 時，凝膠狀成形體的成形性降低。

(b)調製第二聚乙烯溶液

第二聚乙烯溶液係在聚乙烯系樹脂、耐熱性樹脂及填料中添加上述成膜用溶劑後，藉由熔融混煉來調製。第二聚乙烯溶液的調製方法，除了以按照耐熱性樹脂的種類使熔融混煉溫度為結晶性耐熱性樹脂的熔點或非晶性耐熱性樹脂的 T_g 以上為佳、以及使聚乙烯溶液中的固體成分(聚乙烯系樹脂+耐熱性樹脂+填料)的含量為 1~50 質量 % 為佳以外，與第一聚乙烯溶液的調製方法相同。

藉由按照耐熱性樹脂的種類使熔融混煉溫度為結晶性耐熱性樹脂的熔點或非晶性耐熱性樹脂的 T_g 以上，耐熱性樹脂可微粒子狀地分散在聚乙烯系樹脂中。熔融混煉溫度為結晶性耐熱性樹脂的熔點或非晶性耐熱性樹脂的 T_g 以上~聚乙烯系樹脂的熔點+120℃ 以下為更佳。例如含有 PBT(熔點：約 160~230℃)或聚丙烯(熔點：155~175℃)作為耐熱性樹脂時，熔融混煉溫度以 160~260℃ 為佳，以 180~250℃ 為更佳。含有 PMP(熔點：230~245℃)作為耐熱性樹脂時，熔融混煉溫度以 230~260℃ 為佳。第二聚乙烯溶液中的固體成分含量以 10~40 重量 % 為更佳。

(2)形成凝膠狀多層片之製程

將經熔融混煉過之第一及第二聚乙烯溶液從各擠出機直接、或經由各自另外的擠出機，或是暫時冷卻使其顆粒

化後，再次通過複數擠出機從模頭同時擠出。同時擠出的方法有在一個模頭內以層狀的方式組合第一及第二聚乙烯溶液，並以片狀的方式擠出之方法(模頭內黏著法)、和從各別的模頭將第一及第二聚乙烯溶液以片狀的方式擠出，而在模頭外黏著的方法(模頭外黏著法)，因為生產力和第一與第二聚乙烯溶液的黏著性良好，以前者為佳。

亦可使用扁平模頭法或吹塑法中任一種進行同時擠出。任一種方法在進行模頭內黏著時，可使用將各溶液供給至多層用模頭的各自多岐管而在模唇入口層狀地黏著之方法(多岐管法)、或是使用將各溶液以預先層狀組合的方式供給至模頭之方法(塊狀法)中任一種。因為多岐管法及塊狀法本身係眾所周知，在此省略對此等之詳細說明。例如多層用扁平模頭及吹塑模頭可使用眾所周知的之物。多層用扁平噴模頭的間隙通常以 0.1~5 毫米的範圍內為佳。藉由扁平模頭法來進行模頭外黏著時，黏著從各模頭擠出的薄片後，亦可按照必要藉由通過一對輥輪之間來進行壓接。在上述任一種方法，模頭在擠出時係加壓至 140~250℃ 的溫度。加熱溶液的擠出速度以 0.2~15 公尺/分鐘的範圍為佳。

如此進行，藉由冷卻從模唇擠出凝膠狀成形體，來形成凝膠狀多層片。冷卻以使用 50℃/分鐘的速度至少冷卻至凝膠化溫度以下為佳。藉由進行如此的冷卻，樹脂相(聚乙烯系樹脂相及耐熱性樹脂相)藉由成膜用溶劑可將微相分離而成的結構固定化。冷卻以在 25℃ 以下進行為佳。通常

減慢冷卻速時，仿真細胞單位變大，所得到的凝膠狀多層片的高級次結構變粗，但加速冷卻速度會變成緻密的細胞單位。冷卻速度小於 50°C /分鐘時，結晶化度上升，不容易變為適合延伸的凝膠狀多層片。冷卻方法可使用直接接觸冷卻溶劑的直接接觸方法、使其接觸冷卻過的輥輪之方法等，其中以接觸冷卻輥輪之方法為佳。

(3)延伸製程

將所得到的凝膠狀多層片在至少單軸方方向延伸。因為凝膠狀多層片含有成膜用溶劑，所以可以均勻地延伸。凝膠狀多層片在加熱後可藉由拉幅器法、輥輪法、吹塑法、壓延法或藉由組合此等方法而以規定倍率延伸。延伸可單軸延伸亦可雙軸延伸。雙軸延伸時可以是同步雙軸延伸、依次延伸或多段延伸(例如同步雙軸延伸及依次延伸之組合)中任一種，其中以同步雙軸延伸為特佳。

延伸倍率係單軸延伸時以 2 倍以上為佳，以 3 倍～30 倍為更佳。雙軸延伸時，以在任一方向都至少延伸 3 倍以上、面積倍率為 9 倍以上為佳，面積倍率以 25 倍以上為更佳。面積倍率小於 9 倍時，因延伸不足而無法得到高彈性及高強度的多層微多孔膜。另一方面，面積倍率 400 倍以上時，在延伸裝置、延伸操作等方面會受到限制。

延伸溫度以設定在聚乙烯系樹脂所含有的聚乙烯組成物的熔點 $+10^{\circ}\text{C}$ 以下為佳，以在結晶分散溫度至低於熔點的範圍內為更佳。該延伸溫度高於聚乙烯組成物的熔點 $+10^{\circ}\text{C}$ 時，樹脂熔融，無法藉由延伸來使分子鏈配向。另一方

面，低於結晶分散溫度時，樹脂的軟化不充分，容易因延伸而破膜，無法高倍率延伸。在此，結晶分散溫度係指依據 ASTM D 4065 測定動態黏彈性的溫度特性所求得的值。超高分子量聚乙烯及其以外的聚乙烯具有約 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的結晶分散溫度，具有約 $130\sim 140^{\circ}\text{C}$ 的熔點。因此，延伸溫度通常設定在 $90\sim 140^{\circ}\text{C}$ 的範圍內，以 $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ 的範圍內為佳。

亦可按照希望物性，在膜厚度方設置溫度分布，藉此，能夠到具有更優良的機械強度之多層微多孔膜。該方法具體上係如特許第 3347854 號之記載。

藉由以上的延伸，聚乙烯結晶板層間產生裂開，聚乙烯系樹脂相微細化，形成多數的原纖維。所得到的原纖維係形成三次網狀結構（三維不規則地連結而成的結構）。又，含有耐熱性樹脂之層，係以由耐熱性樹脂所構成的微粒子為核，原纖維裂開而形成在中心部保持有微粒子之微細裂紋狀細孔。

(4) 除去成膜用溶劑製程

除去液體溶劑（洗滌）係使用洗滌溶劑。因為樹脂相（聚乙烯組成物相及耐熱性樹脂相）係與成膜用溶劑相分離，所以除去成膜用溶時能夠得到多孔質的多層膜。除去液體溶劑（洗滌）可使用眾所周知的洗滌溶劑。洗滌溶劑可舉出的有例如苯、己烷、庚烷等飽和烴、二氯甲烷、四氯化碳等鹵化烴、二乙基醚、二噁烷等醚類、甲基乙基酮等酮類、三氟乙烷、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 等鏈狀氟碳、 $\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_7$ 等環狀氫氟

碳、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 等氫氟醚、 $C_4F_9OCF_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_5$ 等全氟醚等易揮發性溶劑。此等洗滌溶劑具有低表面張力(例如在 25°C 為 24mN/m 以下)。藉由使用低表面張力的洗滌溶劑，能夠抑制形成微多孔之網狀組織在洗滌後的乾燥時，因氣-液面的表面張力所造成的收縮，因此，能夠到具有高空孔率及穿透性之多層微多孔膜。

延伸後的凝膠狀多層片的洗滌，可使用浸漬於洗滌溶劑之方法、沖淋洗滌溶劑之方法、或是組合該等來進行。相對於延伸後的多層膜 100 質量份，洗滌溶劑以使用 300 ~ 30,000 質量份為佳。使用洗滌溶劑洗滌以進行至液體溶劑殘餘量為小於當初添加量的 1 質量%為佳。

(5)多層膜的乾燥製程

將藉由除去延伸及成膜用溶劑所得到的聚乙烯多層微多孔膜，使用加熱乾燥法或風乾法等乾燥。乾燥溫度係以第一多孔質層的聚乙烯系樹脂所含有聚乙烯組成物的結晶分散溫度以下為佳，以比結晶分散溫度更低 5°C 以上為特佳。乾燥係多層微多孔膜為 100 質量%(乾燥重量)時，進行至殘餘洗滌溶劑為 5 質量%以下為佳，以進行至 3 質量%以下為更佳。乾燥不充分時，在後處理時多層微多孔膜的空孔率會降低、穿透性會變差，乃是不佳。

(6)熱處理製程

對乾燥後的多層膜進行熱處理為佳。藉由熱處理能夠使結晶安定化、板層均勻化。熱處理方法可使用熱固定處理及/或熱緩和處理。熱固定處理係在第一多孔質層的聚乙

烯系樹脂所含有聚乙烯組成物的結晶分散溫度以上～熔點以下的溫度範圍內進行。熱固定處理係藉由拉幅器方式、輥輪方式或壓延方式進行。

熱緩和處理係上述方式以外，可使用輸送帶或吹氣式加熱爐來進行。熱緩和處理係在第一多孔質層的聚乙烯系樹脂所含有聚乙烯組成物的熔點以下溫度、較佳是 60°C 以上～熔點 -10°C 以下的溫度範圍內進行。藉由如此的熱緩和處理，能夠得到穿透性良好之高強度的多層微多孔膜。又，亦可組合多數熱固定處理及熱緩和處理來進行。

(7)再延伸製程

對乾燥後的多層膜，在至少單軸方向再進行延伸為佳。再延伸可邊加熱膜、邊藉由上述同樣的拉幅器法來進行。再延伸可單軸延亦可雙軸延伸。雙軸延伸時可以是同步雙軸延伸或依次延伸中任一種，其中以同步雙軸延伸為佳。

再延伸的溫度係設定在第一多孔質層的聚乙烯系樹脂所含有聚乙烯組成物的熔點以下為佳，以從結晶分散溫度至熔點以下的範圍為更佳。再延伸溫度高於熔點時，會有耐壓縮性降低、寬度方向(TD)延伸後時，在片寬度方向之物性(特別是透氣度)的偏差變大之情形。另一方面，再延伸溫度低於結晶分散溫度時，樹脂的軟化不充分、在延伸時容易破膜、無法均勻地延伸。具體上，延伸溫度通常設定在 $90\sim 135^{\circ}\text{C}$ 的範圍，以 $95\sim 130^{\circ}\text{C}$ 的範圍為佳。

再延伸之單軸方向的倍率以 $1.1\sim 2.5$ 倍為佳，藉此可

以更提升多層微多孔膜的耐壓縮性。例如單軸延伸時，使長度方向(MD)或寬度方向(TD)為 1.1~2.5 倍。雙軸延伸時，使 MD 方向及 TD 方向各自為 1.1~2.5 倍，亦可使 MD 方向及 TD 方向互相不同，但是以相同為佳。該倍率小於 1.1 倍時，無法充分提升耐壓縮性。另一方面，該倍率大於 2.5 倍時，因為破膜可能性提高、同時尺寸安定性降低，乃是不佳。再延伸倍率以 1.1~2.0 倍為更佳。

(8)膜的交聯製程

對乾燥後的多層微多孔膜，可藉由照射 α 射線、 β 射線、 γ 射線、電子射線等電離放射線來施行交聯處理。照射電子射線時，以 0.1~100Mrad 的電子射線量為佳，以 100~300kV 的加速電壓為佳。藉由交聯處理聚乙烯多層微多孔膜的熔化溫度會上升。

(9)親水化處理製程

可對乾燥後的多層微多孔膜施行親水化處理。親水化處理可藉由單體接枝、界面活性劑處理、電暈放電等來進行。單體接枝以在交聯處理後為佳。

界面活性劑處理處理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一種，其中以非離子系界面活性劑為佳。將多層微多孔膜浸漬在將界面活性劑溶解於水或甲醇、乙醇、異丙醇等低碳數醇中而成的溶液中，或是藉由刮刀法將溶液塗布在多層微多孔膜。

(B)第二製造方法

第二製造方法係除了對第一製造方法，在延伸過的凝膠多層片進行熱固定處理後，除去成膜用溶劑這點不同以外，其他製程相同。熱固定處理可與上述相同。

(C)第三製造方法

第三製造方法係除了對第一製造方法，在除去成膜用溶劑之前及/或之後，使延伸過的多層膜接觸熱溶劑這點不同以外，其他製程相同。因此，只說明熱溶劑處理製程。

熱溶劑處理以在除去成膜用溶劑之前進行為佳。加熱處理可使用的溶劑以上述液狀成膜用溶劑為佳，以流動石蠟為更佳。但是，加熱處理用溶劑可使用與製造聚乙烯溶液時所使用之物相同或不同。

熱溶劑處理方法，若是延伸多層膜能夠與熱溶劑接觸時之方法時，沒有特別限制，其中可舉出的有例如使延伸多層膜直接接觸熱溶劑的方法(以下沒有預先特別告知時，簡稱「直接法」)，使延伸多層膜直接接觸冷溶劑後加熱之方法(以下沒有預先特別告知時，簡稱「間接法」)。直接法有將延伸多層膜浸漬在熱溶劑中之方法，將熱溶劑噴霧在延伸多層膜上之方法，將熱溶劑塗布在延伸多層膜上之方法等，其中以浸漬法為佳，藉由能夠進行均勻處理。間接法可舉出的有將延伸多層膜浸漬在冷溶劑、將冷溶劑噴霧在延伸多層膜上、將冷溶劑塗布在延伸多層膜上後、使其與熱輥接觸、在烘箱中加熱、浸漬在熱溶劑中等方法。

藉由變化熱溶劑處理製程的溫度及處理時間，可變化多層膜的孔徑、空孔率。熱溶劑的溫度以第一多孔質層的

聚乙烯系樹脂所含有的聚乙烯組成物的結晶分散溫度以上
~ +10℃ 以下範圍的溫度為佳。通常熱溶劑溫度以 110 ~
140℃ 為佳，以 115 ~ 135℃ 為更佳。接觸時間以 0.1 秒 ~ 10
分鐘之間為佳，以 1 秒 ~ 1 分鐘為更佳。熱溶劑溫度小於
結晶分散溫度、接觸時間小於 0.1 秒時，熱溶劑處理幾乎
沒有效果、穿透性無法提升、另一方面，熱溶劑溫度高於
熔點 +10℃、接觸時間大於 10 分鐘時，會有膜的強度會降
低、膜產生破裂之情形，乃是不佳。

對多層膜進行熱溶劑處理後，洗滌、除去殘餘之加熱
處理用溶劑。因為洗滌方法可與除去上述成膜用溶劑之方
法相同，所以省略了該說明。當然在除去成膜用溶劑之前
進行熱溶劑處理時，進行除去上述除去成膜用溶劑時，亦
能夠除去熱處理溶劑。

藉由以上的熱溶劑處理，藉由延伸所形成的原纖維變
形葉脈狀、且幹的纖維變為比較粗。因此，細孔徑比較粗，
能夠得到強度及穿透性優良的多層微多孔膜。在此「葉脈
狀原纖維」係指原纖維係由粗幹纖維及連接於其外側的細
纖維所構成，細纖維係形成複雜的網狀結構之狀態。又，
熱溶劑處理製程不只限定於第三製造方法，又，亦可以應
用於第二製造方法。亦即，在第二製造方法之除去成膜用
溶之前 / 或之後，亦可使已熱固定處理過之延伸多層膜接觸
熱溶劑。

(D)第四製造方法

第四製造方法具有(i)與上述同樣地進行，來調製第一

及第二聚乙烯溶液之製程；(ii)藉由模頭個別擠出第一及第二聚乙烯溶液，冷卻所得到的各擠出成形體來形成凝膠狀片之製程；(iii)延伸所得到的各凝膠狀片之製程；(iv)從延伸過之各凝膠狀片除去成膜用溶劑之製程；(v)乾燥製程；以及(vi)交替地接合所得到的第一及第二聚乙烯微多孔膜之製程。而且，亦可在(i)~(vi)製程後，可按照必要各自進行上述(vii)再延伸製程、(viii)熱處理製程、(ix)藉由電離放射之交聯處理製程、(x)親水化處理製程等。又，亦可在製程(iv)後進行熱固定處理。亦可在製程(iv)之前及/或之後進行上述的熱溶劑處理製程。

以下說明交替地接合所得到的第一及第二聚乙烯微多孔膜之製程(vi)。接合方法沒有特別限定，其中以熱接合法為佳。熱接合可舉出的有熱合法、脈衝熱合法、超音波接合法等，其中以熱合法為佳，其中亦以熱輥法為更佳。但是不限定於熱輥法。熱輥法係在一對熱輥之間、或在熱輥與接受台之間，使層積有第一及第二聚乙烯微多孔膜通過，來進行熱合。熱合時之溫度及壓力係只要第一及第二聚乙烯微多孔膜可充分黏著、且所得到的多層微多孔膜的特性不會下降時沒有特別限制，可以適當地設定。熱合的溫度通常為 $90\sim 135^{\circ}\text{C}$ ，以 $90\sim 115^{\circ}\text{C}$ 為佳。藉由調節第一及第二聚乙烯微多孔膜的各厚度，能夠調節第一及第二多孔質層的比例。

[3] 聚乙烯多層微多孔膜的特性

藉由上述方法所得到的聚乙烯多層微多孔膜具有以下

的物性。

(1) 20~400 秒/100 立方公分的透氣度(換算膜厚度 20 微米)

透氣度為 20~400 秒/100 立方公分時，使用聚乙烯多層微多孔膜作為電池用隔離材時，電池的容量變大、電池的循環特性亦變為良好。透氣度小於 20 秒/100 立方公尺時，電池內部的溫度上升時關閉可以充分進行。

(2) 25~80 秒的空孔率

空孔率小於 25%時，聚乙烯多層微多孔膜未具有良好的透氣度。另一方面，大於 80%時，使用聚乙烯多層微多孔膜作為電池用隔離材時，強度會變為不充分、電極產生短路的危險增加。

(3) 3,000mN/20 微米以上的刺扎強度

刺扎強度小於 3,000mN/20 微米，使用微多孔膜作為電池用隔離材組裝電池中時，會有發生電極短路的可能。刺扎強度以大於 3,500mN/20 微米為佳。

(4) 80,000kPa 以上的拉伸斷裂強度

拉伸斷裂強度若長度方向(MD)及寬度方向(TD)都是 80,000kPa 以上時，不會擔心破膜。拉伸斷裂強度以長度方向(MD)及寬度方向(TD)都是 100,000kPa 以上為佳。

(5) 100%以上的拉伸斷裂延伸度

拉伸斷裂延伸度若長度方向(MD)及寬度方向(TD)都是 100%以上時，不會擔心破膜。

(6) 10%以下的熱收縮率

在 105℃ 曝露 8 小後的熱收縮率，長度方向(MD)及寬

度方向(TD)都是大於 10%時，使用聚乙烯多層微多孔膜作為電池用隔離材時，因電池發熱造成隔離材收縮、其端部產生短絡的可能生增加。熱收縮率以長度方向(MD)及寬度方向(TD)都是 8%以下為佳。

(7)30%以上的加熱壓縮後膜厚度變化率

在 2.2MPa(22kgf/cm²)的壓力下，在 90℃ 加熱壓縮 5 分鐘後之膜厚度變化率為 30%以上時，使用聚乙烯多層微多孔膜作為電池用隔離材時，電極膨脹的吸收良好。該膜厚度變化率以 40%以上為佳。

(8)700 秒/100 立方公分之加熱壓縮後的透氣度(換算膜厚度 20 微米)

在 2.2MPa(22kgf/cm²)的壓下，在 90℃ 加熱壓縮 5 分鐘後的透氣度(到達透氣度)為 700 秒/100 立方公尺/20 微米以下時，使用聚乙烯多層微多孔膜作為電池用隔離材時，電池容變大、電池的循環等性亦變為良好。到達透氣度以 600 秒/100 立方公尺/20 微米以下為佳。

(9)0.3 克/克以上的電解液吸收量

在室溫浸漬在電解液中，被吸收之平均膜質量的電解液為 0.3 克/克[電解液的吸數量(克)/吸收前的膜質量(克)]以上。該電解液量為 0.4 克/克以上為佳。

[4]電池用隔離材

由上述聚乙烯多層微多孔膜所構成之電池用隔離材，可按照電池種類而適當地選擇，膜厚度以 5～50 微米為佳，以 10～35 為更佳。

[5]電池

使用由本發明的聚乙烯多層微多孔膜所構成的隔離材之電池，沒有特別限制，以使用於鋰二次電池用途為特佳。使用由本發明的聚乙烯多層微多孔膜所構成的隔離材之二次鋰電池，可使用眾所周知之電極及電解液。又，使用由本發明的聚乙烯多層微多孔膜所構成的隔離材之二次鋰電池的結構，亦可以是眾所周知之結構。

[實施例]

以下更詳細地說明本發明，但是本發明未限定在此等例子。

實施例 1

(調製第一聚乙烯溶液)

在由質量平均分子量(Mw)為 2.0×10^6 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)20 質量%、及 Mw 為 3.5×10^5 高密度聚乙烯(HDPE)80 質量%所構成的聚乙烯組成物 100 質量份中，乾混 0.2 質量份肆[亞甲基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯]甲烷作為氧化劑，來調製混合物。其中，對由 UHMWPE 及 HDPE 所構成的聚乙烯(PE)組成物所測得的熔點 135°C ，結晶分散溫度為 100°C 。

UHMWPE 及 HDPE 之 Mw 係使用以下條件藉由凝膠滲透層析(GPC; gel permeation chromatography)所測得。

- 測定裝置：Waters Corporation 製 GPC-150C
- 柱：昭和電工股份公司製 Shodex UT806M
- 柱溫度： 135°C

- 溶劑 (移動相) : 鄰二氯苯
- 溶劑流速 : 1.0 毫升 / 分鐘
- 試料濃度 : 0.1 wt% (溶解條件 : 135°C / 小時)
- 注射量 : 500 μ l
- 檢出器 : Waters Corporation 製示差接枝測定器 (differential refractometer) (RI 檢測器)
- 校正曲線 : 由使用單分散聚乙烯標準試料所得到的校正曲線 , 使用規定換自常數製成。

將 30 質量份所得到的混合物投入雙軸擠出機 (內徑 58 毫米、L/D=42、強混煉型) , 從雙軸擠出機的側加料器供給 70 質量份流動石蠟 [35 cst (40°C)] , 以 230°C 及 250 rpm 的條件熔融混煉 , 來調製第一 PE 溶液 (表層用 PE 溶液)。
(調製第二聚乙烯溶液)

在由 UHMWPE 15 質量 %、HDPE 65 質量 % 及 PBT (M_w : 3.5×10^4) 20 質量 % 所構成的樹脂 100 質量份中 , 乾混 0.2 質量份上述氧化劑及 2.0 質量份二氧化矽粉末 (體積平均粒徑 : 1 微米) , 來調製樹脂組成物。在 25 質量份所得到的組成物投入與上述相同型式之另外的雙軸擠出機 , 從雙軸擠出機的側加料器供給 75 質量份流動石蠟 [35 cst (40°C)] , 以相同條件熔融混煉 , 來調製第二 PE 溶液 (內層用 PE 溶液)。
(成膜)

將所得到的表層用及內層用 PE 溶液從各雙軸擠出機供給至三層用 T 模頭 , 以依照順序層積表層用 PE 溶液 / 內層用 PE 溶液 / 表層用 PE 溶液成為成形體的方式進行擠出

(質量比：表層用 PE 溶液 / 內層用 PE 溶液 / 表層用 PE 溶液 = 27.25 / 45.5 / 27.25)。將擠出的成形體邊以調溫至 0℃ 之冷卻輥拉取、邊加以冷卻，形成凝膠狀三層片。使用拉幅機延伸機，以 115℃ 將長度方向 (MD) 及寬度方向 (TD) 都是 5 倍的方式同步雙軸延伸凝膠狀三層片。將所得到的延伸膜固定在 20 公分 × 20 公分的鋁製框上。浸漬在已調溫至 25℃ 之二氯甲烷，邊以 100rpm 搖動 3 分鐘、邊洗滌。以室溫風乾所得到的膜，使用拉幅延伸機，以 125℃ 熱緩和處理 10 分鐘來製成聚乙烯多層微多孔膜。

實施例 2

除了將熱緩和處理過的膜，在 125℃ 以寬度方向 (TD) 成為 1.2 倍的方式再延伸以外，與實施例 1 同樣地進行，製成聚乙烯多層微多孔膜。

實施例 3

除了將同步雙軸延伸過的膜，在 123℃ 以熱固定處理 10 分鐘過後洗滌以外，與實施例 2 同樣地進行，製成聚乙烯多層微多孔膜。

實施例 4

除了將同步雙軸延伸過的膜，固定於框板 [尺寸：20 公分 × 20 公分、鋁製]，在調溫至 130℃ 過後，浸漬在流動石蠟浴 3 秒鐘後洗滌以外，與實施例 2 同樣地進行，製成聚乙烯多層微多孔膜。

實施例 5

除了使用碳酸鈣作為填料以外，與實施例 2 同樣地進

行，製成聚乙烯多層微多孔膜。

實施例 6

除了使用聚甲基戊烯 (TPX、 $M_w: 5.2 \times 10^5$) 作為耐熱性樹脂以外，與實施例 2 同樣地進行，製成聚乙烯多層微多孔膜。

實施例 7

除了使用聚丙烯 (PP、 $M_w: 5.3 \times 10^5$) 作為耐熱性樹脂以外，與實施例 2 同樣地進行，製成聚乙烯多層微多孔膜。

實施例 8

除了以長度方向 (MD) 為再延伸方向以外，與實施例 2 同樣地進行，製成聚乙烯多層微多孔膜。

實施例 9

除了使內層用聚乙烯溶液的樹脂組成為 15 質量 % UHMWPE、75 質量 % HDPE 及 10 質量 % PBT 以外，與實施例 2 同樣地進行，製成聚乙烯多層微多孔膜。

實施例 10

除了使內層用聚乙烯溶液的樹脂組成為 15 質量 % UHMWPE、55 質量 % HDPE 及 30 質量 % PBT 以外，與實施例 2 同樣地進行，製成聚乙烯多層微多孔膜。

比較例 1

調製與實施例 1 的第一 PE 溶液同組成及同濃度的 PE 溶液。除了只有將所得到的 PE 溶從 T 模頭擠出以外，與實施例 2 同樣地進行，製成單層的聚乙烯多層微多孔膜。

比較例 2

除了每 100 質量份聚乙烯組成物添加 2.0 質量份二氧化矽粉末(體積平均粒徑：1 微米)以外，與實施例 1 同樣地進行，來調製表層用 PE 溶液。除了未添加二氧化矽粉末以外與實施例 1 同樣地進行，來調製內層用 PE 溶液。除了使用所得到的表層用及內層用的 PE 溶液以外，與實施例 2 同樣地進行，製成聚乙烯多層微多孔膜。

比較例 3

調製與實施例 1 的第二 PE 溶液同組成及同濃度的 PE 溶液。除了只有將所得到的 PE 溶從 T 模頭擠出以外，與實施例 2 同樣地進行，製成單層的聚乙烯多層微多孔膜。

比較例 4

除了使內層用聚乙烯溶液的樹脂組成爲 15 質量 %UHMWPE、50 質量 %HDPE 及 35 質量 %PBT 以外，與實施例 2 同樣地進行，製成聚乙烯多層微多孔膜。

比較例 5

除了相對於 PE 組成物及 PBT 的合計 100 質量份使內層用聚乙烯溶液的中的二氧化矽含量爲 7 質量份以外，與實施例 2 同樣地進行，製成聚乙烯多層微多孔膜。

藉由以下的方法測定實施例 1～10 及比較例 1～5 所得到的各微多孔膜的物性。結果如表 1 及 2 所示。

(1) 平均膜厚度(微米)

在多層微多孔膜的任意長度方向位置，藉由接觸厚度計以 5 毫米間隔的方式在寬度方向(TD)測定 30 公分長度範圍之膜厚度，平均膜厚度的測定值。

(2)透氣度(秒/100立方公分/20微米)

對膜厚度 T_1 的多層微多孔膜，將依據 JIS P8117 所測得的透氣度 P_1 ，依照式： $P_2=(P_1 \times 20)/T_1$ ，換算成膜厚度 20 微米時的透氣度 P_2 。

(3)空孔率(%)

依據質量法測定。

(4)刺扎強度(mN/20微米)

測定使用前端為球面(曲率半徑 $R: 0.5$ 毫米)的直徑，以 2 毫米/秒的速度刺扎膜厚度 T_1 的多層微多孔膜時之最有負荷。將藉由式： $L_2=(L_1 \times 20)/T_1$ 將最大負荷測定值 L_1 換算成膜厚度 20 微米時之最大負荷 L_2 ，作為刺扎強度。

(5)拉伸斷裂強度及拉伸斷裂延伸度

使用寬度 10 毫米的薄長方形試片依據 ASTM D882 測定。

(6)熱收縮率(%)

對在 105°C 曝露 8 小時後之長度方向(MD)及寬度方向(TD)的收縮率，各自測定 3 次求取平均值。

(7)關閉溫度

使用熱/應力/變形測定裝置(SEIKO 電子工業股份有限公司製、TMA/SS6000)，將 10 毫米(TD) $\times$ 3 毫米(MD)的微多孔膜試樣，邊以負荷 2 克往試樣的長度方向拉伸，邊以 $5^\circ\text{C}/$ 分鐘的速度自室溫升溫，觀察在熔點附近之回折點溫度。

(8)熔化溫度($^\circ\text{C}$)

使用上述熱/應力/變形測定裝置，將 10 毫米(TD) $\times$ 3 毫

米(MD)的微多孔膜試樣，邊以負荷 2 克往試樣的長度方向拉伸，邊以 5℃/分鐘的速度自室溫升溫，測定因熔融而破膜時之溫度。

(10)製膜性

將卷取在卷軸之多層微多孔膜片(長度 500 公尺)安裝在縱切機上，邊將其以 50 公尺/分鐘的速度退卷、邊在前進方向裁斷成兩半，使所得到的各自 500 公尺縱切片滑動接觸固定棒後，卷取於卷軸上。回收附著於固定棒之粉末並測定其質量。

(11)加熱壓縮後的透氣度及膜厚度變化率

在具有高平滑面之一對加壓板之間夾住微多孔膜試樣，藉由加壓機對其以 2.2MPa(22kgf/cm²)的壓力、在 90℃加熱壓縮 5 分鐘，藉由上述方法測定平均膜厚度及透氣度(到達透氣度值)。膜厚度變化率係以加熱壓縮前的平均膜厚為 100%而算出。

(12)電解液吸收速度

使用動態表面張力測定裝置(英弘精機股份公司製 DCAT21、具有精密電子天秤)，將微多孔膜浸漬在保溫於 18℃ 的電解液(電解質：LiPF₆、電解質濃度：1 莫耳/升、溶劑：碳酸乙烯酯+碳酸二甲酯)，調查質量增加，算出平均試樣質量的吸收量[膜質量的增加量(克)/吸收前的膜質量(克)]，作為吸收速度的指標。將比較例 1 之膜的吸收速度[吸收量(克/克)]，以 1 的相對比表示。

(13)電解液吸收量

將 50 次捲成的微多孔膜試樣(寬：60 毫米、長度：2 公尺)之未具有電極的捲狀物積層物(簡易膠狀捲物)放入玻璃試管(直徑：18 毫米、高度：65 毫米)中，使用注液裝置(FINE FLOW 有限公司研究所製 VD102i)將上述電解液注入電解液，在室溫浸漬試樣 1 分鐘後取出，調查質量增加、算出平均試樣質量的吸收量[膜質量的增加量(克)/吸收前的膜質量(克)]。

[表 1]

例 No.	實施例 1	實施例 2	實施例 3
樹脂組成			
表層			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	2.0×10 ⁶ /20	2.0×10 ⁶ /20	2.0×10 ⁶ /20
HDPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	3.5×10 ⁵ /80	3.5×10 ⁵ /80	3.5×10 ⁵ /80
內層			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	2.0×10 ⁶ /15	2.0×10 ⁶ /15	2.0×10 ⁶ /15
HDPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	3.5×10 ⁵ /65	3.5×10 ⁵ /65	3.5×10 ⁵ /65
耐熱性樹脂 化合物/ Mw ⁽¹⁾ /wt%	PBT/3.8×10 ⁴ /20	PBT/3.8×10 ⁴ /20	PBT/3.8×10 ⁴ /20
填料 化合物/ wt% ⁽²⁾	SiO ₂ /2	SiO ₂ /2	SiO ₂ /2
製造條件			
表層用 PE 溶液濃度(wt%)	30	30	30
內層用 PE 溶液濃度(wt%)	25	25	25
同步擠出 質量比(表層/內層/表層) ⁽³⁾	27.25/45.5/27.25	27.25/45.5/27.25	27.25/45.5/27.25
凝膠狀多層片的延伸 溫度(°C)/倍率(MD×TD) ⁽⁴⁾	115/5×5	115/5×5	115/5×5
洗滌前的熱固定處理 溫度 (°C)/時間 (分)	-/-	-/-	123/10
洗滌前的熱溶劑處理 溶劑	-	-	-
溫度 (°C)/時間 (分)	-/-	-/-	-/-
洗滌後的熱緩和處理 溫度 (°C)/時間 (分)	125/10	125/10	125/10
熱緩和處理後的延伸 溫度 (°C)/延伸方向/倍率(倍)	-/-/-	125/TD/1.2	125/TD/1.2
微多孔膜的物性			
平均膜厚度(微米)	24.9	24.8	25.0
透氣度(秒/100 立方公分/20 微米)	300	270	240
空孔率(%)	44	47	48
刺扎強度(克/20 微米)	410	440	430
(mN/20 微米)	4,018	4,312	4,214
拉伸斷裂強度 (公斤/平方公分) MD	1,350	1,360	1,350
(kPa) MD	132,300	133,280	132,300
(公斤/平方公分) TD	1,120	1,160	1,150
(kPa) TD	109,760	113,680	112,700
拉伸斷裂延伸度(%) MD/TD	170/210	180/240	160/220
熱收縮率 (%) MD/TD	2/3	3/4	3/4
關閉溫度(°C)	135	135	135
熔化溫度(°C)	165	165	165
製膜性			
黏附粉末(克)	微量	微量	微量
耐壓縮性			
膜厚度變化率(%)	-55	-50	-54
到達透氣度(秒/100 立方公分)	450	405	360
電解液吸收性			
吸收速度比	3.6	3.7	3.8
吸收量(克/克)	0.43	0.45	0.44

[表 1](接續)

例 No.	實施例 4	實施例 5	實施例 6
樹脂組成			
表層			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	2.0×10 ⁶ /20	2.0×10 ⁶ /20	2.0×10 ⁶ /20
HDPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	3.5×10 ⁵ /80	3.5×10 ⁵ /80	3.5×10 ⁵ /80
內層			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	2.0×10 ⁶ /15	2.0×10 ⁶ /15	2.0×10 ⁶ /15
HDPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	3.5×10 ⁵ /65	3.5×10 ⁵ /65	3.5×10 ⁵ /65
耐熱性樹脂 化合物/ Mw ⁽¹⁾ /wt%	PBT/3.8×10 ⁴ /20	PBT/3.8×10 ⁴ /20	TPX/5.2×10 ⁵ /20
填料 化合物/ wt%(²)	SiO ₂ /2	CaCO ₃ /2	SiO ₂ /2
製造條件			
表層用 PE 溶液濃度(wt%)	30	30	30
內層用 PE 溶液濃度(wt%)	25	25	25
同步擠出			
質量比(表層/內層/表層) (³)	27.25/45.5/27.25	27.25/45.5/27.25	27.25/45.5/27.25
凝膠狀多層片的延伸			
溫度(°C)/倍率(MD×TD) (⁴)	115/5×5	115/5×5	115/5×5
洗滌前的熱固定處理			
溫度 (°C)/時間 (分)	-/-	-/-	-/-
洗滌前的熱溶劑處理			
溶劑	流動石蠟	-	-
溫度 (°C)/時間 (分)	130/3	-/-	-/-
洗滌後的熱緩和處理			
溫度 (°C)/時間 (分)	125/10	125/10	125/10
熱緩和處理後的延伸			
溫度 (°C)/延伸方向/倍率(倍)	125/TD/1.2	125/TD/1.2	125/TD/1.2
微多孔膜的物性			
平均膜厚度(微米)	24.7	25.0	24.7
透氣度(秒/100 立方公分/20 微米)	220	203	177
空孔率(%)	49	49	52
刺扎強度(克/20 微米)	440	420	490
(mN/20 微米)	4,312	4,116	4,802
拉伸斷裂強度 (公斤/平方公分) MD	1,370	1,380	1,360
(kPa) MD	134,260	135,240	133,280
(公斤/平方公分) TD	1,140	1,160	1,180
(kPa) TD	111,720	113,680	115,640
拉伸斷裂延伸度(%) MD/TD	170	160	180
	230	230	210
熱收縮率 (%) MD/TD	4/5	4/5	3/4
關閉溫度(°C)	135	135	135
熔化溫度(°C)	165	165	165
製膜性			
黏附粉末(克)	微量	微量	微量
耐壓縮性			
膜厚度變化率(%)	-53	-45	-55
到達透氣度(秒/100 立方公分)	330	384	348
電解液吸收性			
吸收速度比	3.9	3.6	4
吸收量(克/克)	0.43	0.44	0.47

[表 1](接續)

例 No.	實施例 7	實施例 8	實施例 9
樹脂組成			
表層			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	2.0×10 ⁶ /20	2.0×10 ⁶ /20	2.0×10 ⁶ /20
HDPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	3.5×10 ⁵ /80	3.5×10 ⁵ /80	3.5×10 ⁵ /80
內層			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	2.0×10 ⁶ /15	2.0×10 ⁶ /15	2.0×10 ⁶ /15
HDPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	3.5×10 ⁵ /65	3.5×10 ⁵ /65	3.5×10 ⁵ /65
耐熱性樹脂 化合物/ Mw ⁽¹⁾ /wt%	PP/5.3×10 ⁵ /20	PBT/3.8×10 ⁴ /20	PBT/3.8×10 ⁴ /20
填料 化合物/ wt%(²)	SiO ₂ /2	SiO ₂ /2	SiO ₂ /2
製造條件			
表層用 PE 溶液濃度(wt%)	30	30	30
內層用 PE 溶液濃度(wt%)	25	25	25
同步擠出 質量比(表層/內層/表層) (³)	27.25/45.5/27.25	27.25/45.5/27.25	27.25/45.5/27.25
凝膠狀多層片的延伸 溫度(°C)/倍率(MD×TD) (⁴)	115/5×5	115/5×5	115/5×5
洗滌前的熱固定處理 溫度 (°C)/時間 (分)	-/-	-/-	-/-
洗滌前的熱溶劑處理 溶劑	-	-	-
溫度 (°C)/時間 (分)	-/-	-/-	-/-
洗滌後的熱緩和處理 溫度 (°C)/時間 (分)/延伸方向/	125/10	125/10	125/10
熱緩和處理後的延伸 溫度 (°C)/延伸方向/倍率(倍)	125/TD/1.2	125/MD/1.2	125/TD/1.2
微多孔膜的物性			
平均膜厚度(微米)	24.9	25.2	24.8
透氣度(秒/100 立方公分/20 微米)	300	177	276
空孔率(%)	45	52	46
刺扎強度(克/20 微米)	410	435	445
(mN/20 微米)	4,018	4,263	4,361
拉伸斷裂強度 (公斤/平方公分) MD	1,350	1,390	1,374
(kPa)	132,300	136,220	134,652
(公斤/平方公分) TD	1,170	1,190	1,170
(kPa)	114,660	116,620	114,660
拉伸斷裂延伸度(%) MD/TD	175	150	140
	225	230	220
熱收縮率 (%) MD/TD	4/5.5	5/3	3/4
關閉溫度(°C)	135	135	135
熔化溫度(°C)	165	165	165
製膜性			
黏附粉末(克)	微量	微量	微量
耐壓縮性			
膜厚度變化率(%)	-45	-55	-53
到達透氣度(秒/100 立方公分)	520	348	400
電解液吸收性			
吸收速度比	3.8	3.5	3.4
吸收量(克/克)	0.43	0.43	0.42

[表 1](接續)

例 No.	實施例 10
樹脂組成	
表層	
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	2.0×10 ⁶ /20
HDPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	3.5×10 ⁵ /80
內層	
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	2.0×10 ⁶ /15
HDPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	3.5×10 ⁵ /55
耐熱性樹脂 化合物/ Mw ⁽¹⁾ /wt%	PBT/3.8×10 ⁴ /30
填料 化合物/ wt%(²)	SiO ₂ /2
製造條件	
表層用 PE 溶液濃度(wt%)	30
內層用 PE 溶液濃度(wt%)	25
同步擠出 質量比(表層/內層/表層) (³)	27.25/45.5/27.25
凝膠狀多層片的延伸 溫度(°C)/倍率(MD×TD) (⁴)	115/5×5
洗滌前的熱固定處理 溫度 (°C)/時間 (分)	-/-
洗滌前的熱溶劑處理 溶劑	-
溫度 (°C)/時間 (分)	-/-
洗滌後的熱緩和處理 溫度 (°C)/時間 (分)	125/10
熱緩和處理後的延伸 溫度 (°C)/延伸方向/倍率(倍)	125/TD/1.2
微多孔膜的物性	
平均膜厚度(微米)	25.0
透氣度(秒/100 立方公分/20 微米)	255
空孔率(%)	54
刺扎強度(克/20 微米)	420
(mN/20 微米)	4,116
拉伸斷裂強度 (公斤/平方公分) MD	1,350
(kPa)	132,300
(公斤/平方公分) TD	1,145
(kPa)	112,210
拉伸斷裂延伸度(%) MD/TD	150
	230
熱收縮率 (%) MD/TD	4/4
關閉溫度(°C)	135
熔化溫度(°C)	165
製膜性	
黏附粉末(克)	微量
耐壓縮性	
膜厚度變化率(%)	-55
到達透氣度(秒/100 立方公分)	385
電解液吸收性	
吸收速度比	3.9
吸收量(克/克)	0.48

註：(1)Mw 係表示質量平均分子量。

(2)UHMWPE+HDPE+耐熱性樹脂為 100 質量%時之添加量。

(3)PE 溶液的質量比(表層用 PE 溶液/內層用 PE 溶液/表層用 PE 溶液)。

(4)MD 係表示長度方向，TD 係表示寬度方向。

[表 2]

例 No.	比較例 1	比較例 2	比較例 3
樹脂組成			
單層			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	2.0×10 ⁶ /20	-/-	2.0×10 ⁶ /15
HDPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	3.5×10 ⁵ /80	-/-	3.5×10 ⁵ /65
耐熱性樹脂 化合物/ Mw ⁽¹⁾ /wt%	-/-/-	-/-/-	PBT/3.8×10 ⁴ /20
填料 化合物/ wt%(²)	-/-	-/-	SiO ₂ /2
表層			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	-/-	2.0×10 ⁶ /20	-/-
HDPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	-/-	3.5×10 ⁵ /80	-/-
填料 化合物/ wt%(²)	-/-	SiO ₂ /2	-/-
內層			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	-/-	2.0×10 ⁶ /15	-/-
HDPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	-/-	3.5×10 ⁵ /65	-/-
耐熱性樹脂 化合物/ Mw ⁽¹⁾ /wt%	-/-/-	PBT/3.8×10 ⁴ /20	-/-/-
填料 化合物/ wt%(²)	-/-	-/-	-/-
製造條件			
單層用 PE 溶液濃度(wt%)	30	-	25
表層用 PE 溶液濃度(wt%)	-	30	-
內層用 PE 溶液濃度(wt%)	-	25	-
同步擠出 質量比(表層/內層/表層) (³)	-	27.25/45.5/27.25	-
凝膠狀多層片的延伸 溫度(°C)/倍率(MD×TD) (⁴)	115/5×5	115/5×5	115/5×5
洗滌前的熱固定處理 溫度 (°C)/時間 (分)	-/-	-/-	-/-
洗滌前的熱溶劑處理 溶劑 溫度 (°C)/時間 (分)	- -/-	- -/-	- -/-
洗滌後的熱緩和處理 溫度 (°C)/時間 (分)	125/10	125/10	125/10
熱緩和處理後的延伸 溫度 (°C)/延伸方向/倍率(倍)	125/TD/1.2	125/TD/1.2	125/TD/1.2
微多孔膜的物性			
平均膜厚度(微米)	24.8	24.9	24.7
透氣度(秒/100 立方公分/20 微米)	500	350	250
空孔率(%)	38	45	41
刺扎強度(克/20 微米)	500	490	350
(mN/20 微米)	4,900	4,802	3,430
拉伸斷裂強度 (公斤/平方公分) MD (kPa)	1,400 137,200	1,220 119,560	1,190 116,620
(公斤/平方公分) TD (kPa)	1,200 117,600	1,100 107,800	1,050 102,900
拉伸斷裂延伸度(%) MD/TD	145 200	120 190	130 180
熱收縮率 (%) MD/TD	6/4	10/8	7/8
關閉溫度(°C)	135	140	140
熔化溫度(°C)	165	170	165
製膜性 黏附粉末(克)	微量	12.3	18.3
耐壓縮性 膜厚度變化率(%)	-15	-35	-20
到達透氣度(秒/100 立方公分)	1,500	530	600
電解液吸收性 吸收速度比	1	1.8	1.9
吸收量(克/克)	0.20	0.31	0.31

[表 2](接續)

例 No.	比較例 4	實施例 5
樹脂組成		
單層		
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	-/-	-/-
HDPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	-/-	-/-
耐熱性樹脂 化合物/ Mw ⁽¹⁾ /wt%	-/-/-	-/-/-
填料 化合物/ wt%(²)	-/-	-/-
表層		
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	2.0×10 ⁶ /20	2.0×10 ⁶ /20
HDPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	3.5×10 ⁵ /80	3.5×10 ⁵ /80
填料 化合物/ wt%(²)	-/-	-/-
內層		
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	2.0×10 ⁶ /15	2.0×10 ⁶ /15
HDPE Mw ⁽¹⁾ /wt%	3.5×10 ⁵ /50	3.5×10 ⁵ /65
耐熱性樹脂 化合物/ Mw ⁽¹⁾ /wt%	PBT/3.8×10 ⁴ /35	PBT/3.8×10 ⁴ /20
填料 化合物/ wt%(²)	SiO ₂ /2	SiO ₂ /7
製造條件		
單層用 PE 溶液濃度(wt%)	-	-
表層用 PE 溶液濃度(wt%)	30	30
內層用 PE 溶液濃度(wt%)	25	25
同步擠出 質量比(表層/內層/表層) (³)	27.25/45.5/27.25	27.25/45.5/27.25
凝膠狀多層片的延伸 溫度(°C)/倍率(MD×TD) (⁴)	115/5×5	115/5×5
洗滌前的熱固定處理 溫度 (°C)/時間 (分)	-/-	-/-
洗滌前的熱溶劑處理 溶劑 溫度 (°C)/時間 (分)	- -/-	- -/-
洗滌後的熱緩和處理 溫度 (°C)/時間 (分)	125/10	125/10
熱緩和處理後的延伸 溫度 (°C)/延伸方向/倍率(倍)	125/TD/1.2	125/TD/1.2
微多孔膜的物性		
平均膜厚度(微米)	25.1	24.9
透氣度(秒/100 立方公分/20 微米)	230	240
空孔率(%)	44	45
刺扎強度(克/20 微米) (mN/20 微米)	270 2,646	280 2,744
拉伸斷裂強度 (公斤/平方公分) MD (kPa)	1,100 107,800	1,080 105,840
(公斤/平方公分) TD (kPa)	980 96,040	1,000 98,000
拉伸斷裂延伸度(%) MD/TD	120 190	120 190
熱收縮率 (%) MD/TD	8/9	8/9
關閉溫度(°C)	135	135
熔化溫度(°C)	160	160
製膜性		
黏附粉末(克)	2.5	2.6
耐壓縮性		
膜厚度變化率(%)	-35	-30
到達透氣度(秒/100 立方公分)	550	560
電解液吸收性		
吸收速度比	2.5	2.0
吸收量(克/克)	0.41	0.35

註：(1)與表 1 相同。

(2)與表 1 相同。

(3)UHMWPE+HDPE+耐熱性樹脂為 100 質量%時之添加量。

(4)PE 溶液的質量比(表層用 PE 溶液/內層用 PE 溶液/表層用 PE 溶液)。

(5)MD 係表示長度方向，TD 係表示寬度方向。

從表 1，實施例 1~10 之內層係由聚乙烯組成物、耐熱性樹脂及無機填料所構成的第二多孔質層所構成，因為在內層的兩面設置有由聚乙烯組成物所構成的第一多孔質層，不只是穿透性、機械特性、尺寸安定性、關閉特性及熔化等性的平衡優良、且耐壓縮性(壓縮時之變形性及壓縮後的穿透性)及電解液吸收性(吸收速度及吸收量)亦優良，縱切時填料的脫落非常少。

相對地，因為比較例 1 的膜只是由 PE 組成物所構成的單層膜，與實施例 1~10 比較時，加熱壓縮後的透氣度(到達透氣度)及電解液吸收性差。因此，可以預料比較 1 的膜作為電池用隔離材時的電池容量或循環特性不充分，例如重複充放電時電容量為有過早下降之可能。比較例 2 的膜因為無機填料係含有在表層而不是內層，與實施例 1~10 比較時，電解液吸收性差、由於無機填料的脫落產生了許多粉末。比較例 3 的膜，因為係含有 PE 組成物、耐熱性樹脂及填料之單層膜，與實施例 1~10 比較時，加熱壓縮的

膜厚度變化小、變形性差、由於無機填料的脫落產生了許多粉末。比較例 4 的膜因為相對於內用聚乙烯溶液中的 PE 組成物及耐熱性樹脂的合計 100 質量%，PBT 的含量大於 30 質量%，與實施例 1～10 比較時，刺扎強度及壓縮時之變形性差。比較例 5 的膜，因為相對於內用聚乙烯溶液中的 PE 組成物及耐熱性樹脂的合計 100 質量%，二氧化矽的含量大於 5 質量份，與實施例 1～10 比較時，刺扎強度及壓縮時之變形性差，由於無機填料的脫落產生了許多粉末。

● 【圖式簡單說明】

無。

● 【元件符號說明】

無。

第 095122657 號「聚乙 烯多層微多孔膜與使用它之電池
用隔離材及電池」專利案

(2012 年 11 月 29 日修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種聚乙 烯多層微多孔膜，其係由至少三層所構成之聚乙 烯多層微多孔膜，其特徵為具有：(a)第一多孔質層，其係由聚乙 烯系樹脂所構成，形成至少兩面的表層；以及(b)第二多孔質層，其含有聚乙 烯系樹脂、熔點或玻璃轉移溫度為 150℃ 以上的耐熱性樹脂、及無機填料，在兩表層之間至少夾有一層；該第一及第二多孔質層的聚乙 烯系樹脂係由含有質量平均分子量為 5×10^5 以上的超高分子量聚乙 烯、及 M_w 為 1×10^4 以上～小於 5×10^5 的高密度聚乙 烯的組成物所構成，該耐熱性樹脂係選自由聚酯、聚甲基戊烯、及聚丙 烯所構成群組中至少一種。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙 烯多層微多孔膜，其中該聚酯係由聚對酞酸丁二酯 (polybutylene terephthalate) 所構成。
3. 一種電池用隔離材，其特徵係由如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚乙 烯多層微多孔膜所構成。
4. 一種電池，其特徵係使用如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚乙 烯多層微多孔膜作為電池隔離材。