（此處由本局於收文時黏貼條碼）

752358

發明專利說明書 200424242

（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：93107950

※申請日期：93 年 03 月 24 日　　※IPC 分類：C08J 5/18

壹、發明名稱：

(中) 聚乙烯微多孔膜

(外) ポリエチレン微多孔膜

Polyethylene microporous membrane

貳、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：（中）旭化成化學股份有限公司

（英）ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

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 4 人)

1.姓　名：（中）近藤孝彥

（英）KONDO, TAKAHIKO

地　址：（中）日本國神奈川縣橫浜市南區井土谷中町一六一一三－八〇七

（英）日本国神奈川県横浜市南区井土ヶ谷中町１６１－３－８０７

2.姓　名：（中）大橋正寬

（英）OHASHI, MASAHIRO

地　址：（中）日本國滋賀縣守山市岡町一一五一一〇

（英）

3.姓　名：（中）西村佳史

（英）NISHIMURA, YOSHIFUMI

地　址：（中）日本國滋賀縣守山市古高町二〇〇一一八

（英）

4.姓　名：（中）長谷川卓也

752358

（英）HASEGAWA, TAKUYA

地　址：（中）日本國神奈川縣橫浜市港南區港南一一四－四三

（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　；2003/03/24；2003-080481 ☑有主張優先權

2.日本　；2003/10/22；2003-362146 ☑有主張優先權

752358

（英）HASEGAWA, TAKUYA

地　址：（中）日本國神奈川縣橫浜市港南區港南一一四－四三

（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　；2003/03/24；2003-080481 ☑有主張優先權

2.日本　；2003/10/22；2003-362146 ☑有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種聚乙烯微多孔膜以及由其構成之電池用分隔構件。

【先前技術】

聚乙烯微多孔膜被使用於精密過濾膜、電池用分隔構件、電容器用分隔構件、燃料電池用材料等。這些用途之中，使用作爲電池用分隔構件特別是鋰離子電池用分隔構件的情況，聚乙烯微多孔膜除如膜的機械強度、透過性之一般物性優異之外，可得爲了確保電池的安全性之優良「熔線（fuse）效果」以及「耐熱性」。

熔線效果係在電池內部過充狀態等過熱時，熔融分隔構件形成包覆電極的表膜而切斷電流，確保電池的安全性的構造。於聚乙烯微多孔膜的情況，已知熔線溫度，即發現熔線效果的溫度大約在 140℃附近，由可及早防止電池內部的溢出反應等的觀點，熔線溫度越低較佳。

再者，作爲分隔構件的功能，必須熔融後維持形狀，保持電極間絕緣。這些係具耐熱性，可分開考慮破膜特性以及熱收縮特性。例如必須保證在 150℃的電池安全特性，於美國規範 UL1642 的「鋰離子電池標準」，設計要求在 150℃的開路下維持 10 分鐘之電池安全評價基準。達成該安全基準，分隔構件在熔線下無孔化後 150℃以上不破膜，且藉由儘量減少熱收縮，期望可維持其形狀。由

(2)

於破膜、熱收縮，特別是電池捲繞體寬度方向的熱收縮，在電池內部產生電極間接觸短路的部分時，使電池變得不安全，因此強烈期望具有良好耐熱性的分隔構件。

耐破膜性以及低熱收縮性兩者皆重要，首次滿足兩者可達到所謂分隔構件的高耐熱性之情事。

從前，確保電池的安全性，亦即著眼於熔線效果以及耐熱性之微多孔膜的開發已在進行。但是，關於熔線、耐熱性任一者優異的微多孔膜之技術雖已有揭露，提供滿足如機械強度、透過性的一般物性，且滿足熔線、耐熱性兩者之微多孔膜，具有困難。

例如，作爲賦予耐熱性且降低熔線溫度的方法，已知如專利文獻 1 以及 2 所記載，在超高分子量聚乙烯摻配低分子量聚乙烯、分枝狀低密度聚乙烯或直鏈狀低密度聚乙烯之技術。根據該方法，藉由超高分子量成分賦予耐熱性的同時，可期待膜的熔線溫度有某種程度的下降，然而只由摻配低分子量聚乙烯無法充分降低熔線溫度，此外爲了使熔線溫度下降的效果變大，摻配分枝狀低密度聚乙烯或直鏈狀低密度聚乙烯時，因超高分子量成分與分枝狀低密度聚乙烯或直鏈狀低密度聚乙烯親和性差，容易從兩種聚乙烯界面引起破膜，朝耐破膜性的效果少。而且，分枝狀低密度聚乙烯或直鏈狀低密度聚乙烯的添加量增加時，膜的結晶化程度降低難以多孔化，產生影響透過性的問題。

而且，於專利文獻 3，雖提案藉由摻配特定高分子量共聚合聚乙烯以及高密度聚乙烯，兼具低熔線溫度以及某

(3)

種程度的耐破膜性之聚乙烯微多孔膜，然而只有高分子量成分之組成有熱收縮變大的問題。

而且，於專利文獻 4，提案由高密度聚乙烯與具特定融點的聚乙烯所構成之聚乙烯微多孔膜，使其低熔線化。但是，只添加限定融點之聚乙烯，特別是薄膜化後，維持低熔線溫度的同時，難以具有機械強度、透過性、耐熱性平衡良好的情況。

專利文獻 1：日本公開專利特開平 2-21559 號公報

專利文獻 2：日本公開專利特開平 5-25305 號公報

專利文獻 3：日本專利特許 3113287 號（USP6168858、EP814117B1）

專利文獻 4：日本公開專利特開 2002-338730 號公報

【發明內容】

本發明的目的，係提供解決上述問題，具備機械強度、透過性優，且低熔線溫度以及高耐熱性之聚乙烯微多孔膜。

本發明人等，加上更進一步檢討聚乙烯的共聚合體量、分子量等，驚訝地發現混合具特定流動性與密度之共聚合聚乙烯之微多孔膜，比習知低熔線溫度的微多孔膜，具優異的機械強度、透過性以及耐熱性平衡。

亦即，本發明係如下所述。

（1）聚乙烯微多孔膜，包含：含熔融指數（MI）爲 0.1~100、碳數 3 以上α-烯烴單元含量爲 0.1~1 莫耳%之共

(4)

聚合高密度聚乙烯以及至少黏度平均分子量（Mv）爲 50 萬~500 萬的高密度聚乙烯之混合物，該混合物的 Mv 爲 30 萬~400 萬、碳數 3 以上的α-烯烴單元含量爲 0.01~1 莫耳%。

（2）聚乙烯微多孔膜，包含：含熔融指數（MI）爲 0.1~100、碳數 3 以上α-烯烴單元含量爲 0.1~1 莫耳%之共聚合高密度聚乙烯以及至少黏度平均分子量（Mv）爲 50 萬~500 萬的均聚乙烯之混合物，該混合物的 Mv 爲 30 萬~400 萬、碳數 3 以上的α-烯烴單元含量爲 0.01~1 莫耳%。

（3）聚乙烯微多孔膜，包含：含碳數 3 以上α-烯烴單元之共聚合高密度聚乙烯以及含高密度聚乙烯之混合物，以 GPC 測定的分子量 100 萬以下的重量百分率爲 1~40%，分子量 1 萬以下的重量百分率爲 1~40%，分子量 1 萬以下的成分之碳數 3 以上的α-烯烴單元的含量爲 0.1~1 莫耳%，該混合物的 Mv 爲 30 萬~400 萬、碳數 3 以上的α-烯烴單元含量爲 0.01~1 莫耳%。

（4）上述（1）~（3）任一項記載的聚乙烯微多孔膜，該α-烯烴單元係丙烯。

（5）上述（1）~（4）任一項記載的聚乙烯微多孔膜，該 Mv 爲 50 萬~500 萬的該聚乙烯，係從下述（A）、（B）、以及（C）中的兩種或三種之混合物；

（A）Mv 在 150 萬以上不足 500 萬之該聚乙烯；（B）Mv 在 60 萬以上不足 150 萬之該聚乙烯；（C）Mv

(5)

在25萬以上不足60萬之該聚乙烯。

（6）上述（1）~（4）任一項記載的聚乙烯微多孔膜，其中，該Mv爲50萬~500萬的該聚乙烯，係Mv爲150萬以上的超高分子量聚乙烯。

（7）上述（1）~（6）任一項記載的聚乙烯微多孔膜，其中，破膜溫度係150℃以上。

（8）上述（1）~（7）任一項記載的聚乙烯微多孔膜，其中，於150℃之收縮力係2N以下。

（9）上述（1）~（8）任一項記載的聚乙烯微多孔膜，其中，熔線溫度係140℃以下。

（10）上述（1）~（9）任一項記載的聚乙烯微多孔膜，其中，膜厚係5~24 μm。

（11）上述（1）~（10）任一項記載的聚乙烯微多孔膜，其中，氣孔率係30~70%。

（12）上述（1）~（11）任一項記載的聚乙烯微多孔膜，其中，透氣度係100秒以上600秒以下。

（13）電池用分隔構件，係包含上述（1）~（12）任一項記載的聚乙烯微多孔膜。

本發明的微多孔膜，其機械強度·透過性·生產性優異，且具低熔線溫度以及高耐熱性，適合作爲電池用分隔構件。

【實施方式】

以下對本發明以其較佳實施態樣爲中心詳細說明。

(6)

本發明的微多孔膜，其態樣之一係包含共聚合高密度聚乙烯以及均聚乙烯的混合物（以下只稱爲「混合物」）。

共聚合高密度聚乙烯的熔融指數（MI），從停機（shutdown）時的流動性、收縮力的緩和性以及成型性的觀點爲 0.1~100，較佳爲 0.5~10。黏度平均分子量（Mv）係 1 萬~25 萬。

共聚合高密度聚乙烯的共聚合物，係碳數 3 以上的α-烯烴（以下只稱爲「共聚合物」），例如丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯等。其中，從與其他聚乙烯的親和性的觀點以碳數 3 的丙烯較佳。

碳數 3 以上的α-烯烴單元的含量，對共聚合高密度聚乙烯的乙烯單元爲 0.1~1 莫耳%，較佳爲 0.2~0.8 莫耳%。若不足 0.1 莫耳%，低融點化的效果少，若超過 1 莫耳%，結晶化程度低，難以獲得微多孔膜的透過性。

共聚合高密度聚乙烯的密度，係與碳數 3 以上的α-烯烴單元的含量有關，從融點、透過性的觀點，必須具高密度。此處，所謂「高密度」係 0.93~0.97，較佳爲 0.94~0.96。

於本發明使用之共聚合高密度聚乙烯，可利用各種習知方法製造，例如日本公開專利特公平 1-12777 號公報揭示，使用持有鉻化合物之觸媒、含鎂化合物之齊格勒（Ziegler）觸媒，或二茂金屬（metallocene）觸媒藉由聚合而製造可得。

(7)

與共聚合高密度聚乙烯混合之聚乙烯（以下稱爲「混合聚乙烯」）係共聚合物單元含量不足 0.1%之高密度聚乙烯或不含共聚合物之均聚乙烯較佳。又此處所謂「高密度」與上述共聚合高密度聚乙烯的「高密度」具有相同定義。

亦即，至少包含 Mv 在 50 萬以上 500 萬以下，較佳爲 Mv 在 60 萬~400 萬的上述聚乙烯，也可包含數種聚乙烯混合。這些聚乙烯混合物中所佔比例較佳爲 10~90%，更佳爲 30~85%，特別佳爲 40~80%。其中，由

（A）Mv 在 150 萬以上不足 500 萬、

（B）Mv 在 60 萬以上不足 150 萬、

（C）Mv 在 25 萬以上不足 60 萬之上述聚乙烯中混合 2 種或 3 種時，因增加混合的聚乙烯彼此的親和性，由高分子量成分帶來的耐熱性、由共聚合高密度聚乙烯帶來的良好的熔線特性可充分顯現，較適合。

混合物中所佔共聚合高密度聚乙烯的比例，從熔線特性以及透過性的觀點較佳爲 10~90%，更佳爲 15~70%，特別佳爲 20~60%。若少於 10%，熔線特性不足，若超過 90%，耐熱性不足。

而且，更進一步顯現由共聚合高密度聚乙烯帶來的良好的熔線特性，混合的聚乙烯具備 Mv 在 150 萬以上的超高分子量聚乙烯較佳。

於該情況，混合物中所佔共聚合高密度聚乙烯的比例，從熔線特性以及機械強度的觀點較佳爲 10~90%，更

佳爲 30~85%，特別佳爲 40~80%。

混合物的 Mv 從機械強度的觀點在 30 萬以上 400 萬以下，更佳爲 40 萬以上 300 萬以下，特別佳爲 50 萬以上 100 萬以下。若不足 30 萬，耐熱性不足，若超過 400 萬，黏度過高，成形性差。於本發明的混合物的 Mv，係原料的混合物以及/或最終製品的 Mv。

混合物的共聚合物單元的含量，對乙烯單元係 0.01~1 莫耳%，較佳爲 0.1~0.8 莫耳%。

而且，本發明的另一態樣，聚乙烯微多孔膜係包含：含具碳數 3 以上α-烯烴單元之共聚合高密度聚乙烯以及至少 Mv 爲 50 萬~500 萬的高密度聚乙烯之混合物，其特徵爲：以 GPC 測定時的分子量 100 萬以下的重量百分率爲 1~40%，分子量 1 萬以下的重量百分率爲 1~40%，分子量 1 萬以下的成分的碳數 3 以上α-烯烴單元的含量爲 0.1~1 莫耳%，該混合物的 Mv 爲 30 萬~400 萬，碳數 3 以上α-烯烴單元的含量爲 0.01~1 莫耳%。此處，由混合物的 GPC 之分子量分布測定，100 萬以上的分子量成分以及 1 萬以下的分子量成分，係任一分別爲 1~40%，較佳爲 1~30%，更佳爲 1~20%。只要在該範圍，熔線特性、耐熱性、機械強度的平衡更高，延伸性良好。包含如此的分子量成分，如上述必須包含 MI 爲 0.1~100 之共聚合高密度聚乙烯以及至少 Mv 爲 50 萬~500 萬的高密度聚乙烯之混合物。

於混合物中在無損功能的範圍，可混合比高密度聚乙

烯 Mv 高的聚乙烯、其他聚烯烴。該聚烯烴無特別限制，例如聚丙烯、聚甲基戊烯、聚丁烯等。其中以上述聚乙烯較佳。

然後，說明本發明的聚乙烯微多孔膜之較佳製造方法。

聚乙烯微多孔膜，係聚乙烯在其融點以上的溫度，溶解於稱爲可塑劑的溶劑中，所得溶液冷卻至結晶溫度以下，生成高分子凝膠體（gel），使用該高分子凝膠體進行成膜（成膜步驟），延伸所得的膜（延伸步驟）後，除去可塑劑（可塑劑去除步驟）製作而得。該情況，可改變可塑劑去除步驟以及延伸步驟的順序。

此處，所謂可塑劑，意指在其沸點以下的溫度可與聚乙烯相溶之有機化合物，作爲其具體例，如十氫萘、二甲苯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二丁酯、硬脂醇、油醇、癸醇、壬醇、苯醚、正癸烷、正十二醇、石蠟油。這些之中，特別以石蠟油、鄰苯二甲酸二辛酯、十氫萘較佳。

高分子凝膠體中可塑劑的比例雖無特別限制，較佳爲20%~90%，更佳爲 30%~80%。若可塑劑的比例不到20%，有難以得到具適當氣孔率的微多孔膜的情況，超過90%的話，熱溶液的黏度降低，有薄片的連續成形變得困難的情況。

以下，聚乙烯微多孔膜的製造方法分爲上述成膜步驟、延伸步驟、以及可塑劑去除步驟，加以說明。

成膜步驟

成膜方法無特別限制。例如供給押出機予混合聚乙烯粉末以及可塑劑，兩者在 200℃的溫度熔融捏合後，從吊掛塗布壓模朝冷卻滾輪鑄造，數十μm 至數 mm 膜厚的薄片可連續成形。而且，亦可使用習知充氣法。作爲此時的原料以及可塑劑的供給方法，習知的樹脂與可塑劑完全溶解後供給，可採用研漿狀供給之方法，從生產性的觀點，樹脂從漏斗，可塑劑從中途，供給予押出機較佳。此時可塑劑的供給口可設置複數個。

此時，使用平均粒徑 1~150μm 粉末狀聚乙烯時，熔融捏合的效率變好，較適合。特別是使用 Mv 在 150 萬以上的超高分子量聚乙烯的情況，該聚乙烯的平均粒徑爲 1~150μm，較佳爲 1~100μm，更佳爲 1~50μm。

如此比一般細的粒子形狀的聚乙烯粉末，可藉由篩等分粒製作，亦可在聚合階段藉由觸媒適當選擇而得。

延伸步驟

然後，所得薄片藉由延伸至少一軸方向而成爲延伸膜。延伸方法無特別限制，可使用拉幅法、滾輪法、壓延法等。其中，拉幅法同時延伸二軸特別適合。延伸溫度從常溫至高分子凝膠體的融點的溫度，較佳爲 80~140℃，更佳爲 100~130℃。延伸倍率，依面積的倍率，4~400 倍較佳，8~200 倍更佳，16~100 倍特別佳。若延伸倍率不到

4 倍，作爲分隔構件的強度必然不足，超過 400 倍的話，有延伸困難的情況，所得微多孔膜的氣孔率變低的情況。

可塑劑去除步驟

然後，從延伸膜除去可塑劑得到微多孔膜。可塑劑的去除方法無特別限制。例如使用石蠟油、鄰苯二甲酸二辛酯作爲可塑劑的情況，只要以二氯甲烷、2-丁酮等的有機溶劑抽出這些即可，所得微多孔膜在其熔線溫度以下的溫度加熱乾燥，可充分除去。而且，例如使用十氫萘等低沸點化合物作爲可塑劑的情況，只要在微多孔膜的熔線溫度以下的溫度加熱乾燥，可除去可塑劑。任一情況，爲了防止因膜收縮造成物性降低，一邊固定膜等的限制一邊除去可塑劑較佳。而且，如此有機溶劑用於可塑劑去除步驟後，藉由習知的蒸餾等方式，可再生利用。

爲改善其透過性、提高尺寸安定性，由以上所述製法所得聚乙烯微多孔膜，依需要在熔線溫度以下的溫度進行熱處理較佳。

物性

由如上述組成所得聚乙烯微多孔膜，係維持與從前的微多孔膜相同的機械強度、透過性，且用於電池隔構件的情況，可確保高安全性。

本發明的微多孔膜的膜厚，較佳爲 1~500μm，更佳爲 5~100μm，特別佳爲 5~24μm。若膜厚比 1μm 小，膜的機

械強度必定不足，比 500μm 大，產生電池小型輕量化的障礙。

氣孔率較佳爲 30~70%，更佳爲 35~50%。氣孔率小於 30%，透過性必然不足，比 70%大，有無法得到足夠的機械強度的情況。

透氣度較佳爲 100~600 秒，更佳爲 120~550 秒，特別佳爲 150~500 秒。若透氣度大於 600 秒，透過性必然不足，若透氣度小於 100 秒，孔徑變得過大。

刺穿強度從電池捲繞時耐破斷性、電極間短路造成電池缺陷的觀點，較佳爲 1~20 N/25μm，更佳爲 2~18 N/25μm，特別佳爲 3~15 N/25μm。

熔線溫度，爲了在過充電測試加熱電池時充分發現所謂遮斷電流的效果，在 140℃ 以下較佳，138℃ 以下更佳，135℃ 以下特別佳。若熔線溫度超過 140℃，例如在過充電測試等，致使停機之電流遮斷發生太遲，電池有發熱之虞。

破膜溫度在 150℃ 以上較佳，155℃ 以上更佳。若破膜溫度不到 150℃，150℃ 電池烘烤測試等分隔構件有破膜的可能。

而且，於 150℃ 的收縮力在 2N 以下較佳，1.5N 以下更佳，1.0N 以下特別佳。若大於 2N，由於高溫時電池捲繞體的寬度方向的收縮力大，電池內部有產生電極間接觸短路部分的可能。

而且，於 150℃ 的收縮應力不到 600 kPa 較佳，300

kPa以下更佳，又200 kPa以下更佳，150 kPa以下特別佳。

由如上述組成所得聚乙烯微多孔膜，維持與從前的微多孔膜相同的機械強度、透過性，熔線特性以及耐熱性兩者同時存在的理由雖不確定，認爲較低分子量的低共聚合高密度聚乙烯係維持高密度且加上結晶融點低，不犧牲其透過功能使熔線溫度降低的效果，爲使與高分子量成分的親和性良好，不引起熔融時因各成分間的界面之破膜，且藉由分子量低的成分，熱收縮造成的收縮力比較容易緩和。

以下，舉例更詳細說明本發明。下述的實施例以及比較例中，部係全部指質量部。

實施例以及比較例顯示的特性之測試方法係根據如下述。

（1）膜厚

利用指針測量計（dial gauge）（尾崎製作所「PEAKCOCK No. 25」（商標））測定之。

（2）氣孔率

採取10 cm角的樣品，由其體積以及質量使用下式計算。

氣孔率（%）=（體積（cm^3）-質量（g）/聚合物組成物的密度）/體積（cm^3）x100

（3）刺穿強度

使用卡得技術（Katotech）製「KES-G5 handy壓縮試驗器」（商標），針前端的曲率半徑0.5 mm，刺穿速度2 mm/sec的條件進行刺穿測試，測定其最大刺穿負載（N）。

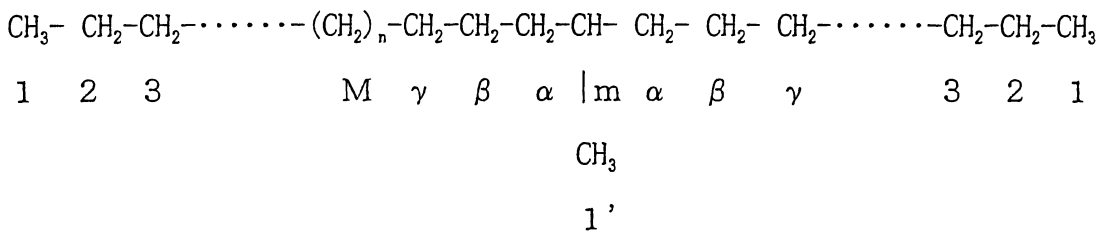
（4）透氣度

使用JIS P-8117基準的gulley式透氣度計測定。

（5）共聚合物單元含量（碳數3以上的α-烯烴單元的含量）

於^{13}C-NMR光譜，來自共聚合物的訊號強度的積分值的莫耳換算值（A）除以（A）以及來自乙烯單元的訊號強度的積分值的莫耳換算值（B）的和所得的商乘以100，求得共聚合物單元含量（莫耳%）。

例如使用丙烯作爲共聚合物的情況，在下述的結構模型



I1、I1'、I2、I3、Iα、Iβ、Iγ、Im以及IM係來自分別對

應的碳 ^{13}C-NMR 光譜的訊號強度，

共聚合物單元含量（莫耳%）=（A）/[（A）+（B）]×100

（此處，（A）=（I1+Im+Iα/2）/3、（B）=（I1 +I2 +I3 +IM +Iα/2+Iβ+ Iγ）/2）。

因末端的影響小可以忽略，I1、I2、以及 I3 成爲 Im，Iα、Iβ、以及 Iγ成爲 2Im，整理上式，

共聚合物單元含量（莫耳%）=Im/[Im+（IM+5Im）/2]×100。

（6）熔融指數

根據 JIS K-7210，溫度 190℃，負載 2.16 公斤下測定熔融指數作爲 MI。

（7）熔線溫度．破膜（short）溫度

於圖 1A 表示熔線溫度的測定裝置的概略圖。1 爲微多孔膜，2A 以及 2B 爲厚度 10μm 的鎳箔，3A 以及 3B 爲玻璃板。4 爲電阻測定裝置（安藤電氣製 LCR 計量器「AG-4311」（商標））與鎳箔 2A、2B 連接。5 爲熱電偶與溫度計 6 連接。7 爲數據收集器，與電阻測定裝置 4 以及溫度計 6 連接。8 爲烘箱，加熱微多孔膜。

更詳細說明該裝置，如圖 1B 所示鎳箔 2A 上覆蓋微多孔膜 1，縱方向以「Teflon」（登記商標）膠帶固定於鎳箔 2A。於微多孔膜 1，浸漬作爲電解液的 1 莫耳/升的氟硼酸鋰溶液（溶劑：碳酸丙烯酯/乙二醇碳酸酯/γ-丁內酯=1/1/2）。於鎳箔 2B 上如圖 1C 所示貼上「Teflon」（登記商標）膠帶（圖的斜線部分），於箔 2B 的中央部分留下 15 mmX10 mm 的窗部分遮蓋住。

鎳箔 2A 以及鎳箔 2B 以夾住微多孔膜 1 狀態重疊，再從其兩側藉由玻璃板 3A、3B 夾住 2 片鎳箔。此時，箔 2B 的窗部分以及微多孔膜 1 成爲相對的位置。

2 片玻璃板係藉由市售的雙夾鉗夾住而固定。熱電偶 5 係以「Teflon」（登記商標）膠帶固定於玻璃板。

以如此的裝置連續測定溫度以及電阻。而且，溫度從 25℃至 200℃以 2℃/分的速度升溫，電阻值在 1 kHz 交流下測定。熔線溫度係定義爲微多孔膜的電阻值達到 $10^3\Omega$ 時的溫度。而且，熔線後，電阻值再降回 $10^3\Omega$時的溫度作爲破膜（short）溫度。

（8）熔融時的收縮力與應力

使用島津製作所製 TMA50（商標）測定之。於 TD 方向切出寬度 3 mm 的試樣，使夾頭間距離成爲 10 mm 固定於夾頭，設定專用的探針。初期負載爲 0.0098N（1.0 g），從 30℃以 10℃/分的速度將探針升溫至 200℃，測定此時產生的收縮力。測定 150℃時的收縮力（N），再使

(17)

用下式計算收縮應力。

收縮應力（kPa）=[收縮力（150℃）/（3×T）]×100×9.807×10000　　T：試樣的厚度（μm）

（9）黏度平均分子量

根據 ASTM-D4020 測定之。微多孔膜溶解於 135℃的十氫萘溶液，測定其極限黏度[η]，藉由下式算出其黏度平均分子量（Mv）。

$$[\eta]=6.77\times10^{-4}Mv^{0.67}$$

（10）GPC

使用 Waters 公司製的 ALC/GPC 150C 型（商標），依以下條件測定，使用標準聚苯乙烯製作校正曲線。其各分子量成分乘以 0.43（聚乙烯的 Q 係數/聚苯乙烯的 Q 係數=17.7/41.3），得到換算聚乙烯的分子量分布曲線。未熔融成分利用測定其重量算出。

管柱（Column）：Toray 製 GMH6-HT（商標）2 個＋GMH6-HTL（商標）2 個

移動相：鄰二氯苯

偵測器：差示折射計

流速：1.0 ml/分

管柱溫度：140℃

(18)

試樣濃度：0.05重量%

（11）電池評價

正極的製作

鋰鈷複合氧化物 $LiCoO_2$ 92.2重量%作爲活性物質，鱗片狀石墨以及乙炔黑分別2.3重量%作爲導電劑，聚偏二氟乙烯（PVDF）3.2重量%作爲結合劑，分散於N-甲基吡咯烷酮（NMP），調製糊狀物。將該糊狀物以壓模塗布機塗布於厚度20μm的鋁箔的一面成爲正極集電體，在130℃乾燥3分鐘後，以輥壓機壓縮成形。此時，正極的活性物質的塗布量爲250 g/m^2，活性物質堆集密度成爲3.00 g/cm^3。將其以寬約40 mm切斷成爲帶狀。

負極的製作

人造石墨96.9重量%作爲活性物質，羧基甲基纖維素的銨鹽1.4重量%以及苯乙烯-丁二烯共聚合體乳膠1.7重量%作爲結合劑，分散於精製水中，調製糊狀物。將該糊狀物以壓模塗布機塗布於厚度12μm的銅箔的一面成爲負極集電體，在120℃乾燥3分鐘後，以輥壓機壓縮成形。此時，負極的活性物質的塗布量爲106 g/m^2，活性物質堆集密度成爲1.35 g/cm^3。將其以寬約40 mm切斷成爲帶狀。

非水電解液的調製

(19)

乙二醇碳酸酯：甲基乙基碳酸酯=1：2（體積比）的混合溶劑，$LiPF_6$ 作爲溶質使其濃度爲 1.0 莫耳/升溶解調製。

電池組裝

將上述微多孔膜分隔構件、帶狀正極以及帶狀負極，依帶狀負極、分隔構件、帶狀正極、分隔構件的順序重疊捲繞複數次成漩渦狀，製作電極板層合體。該電極板層合體壓成平板狀後，收藏於鋁製容器，從正極集電體導出鋁製引線連接於容器壁，從負極集電體導出鎳製引線連接於容器蓋端子部。更進一步，於該容器內注入上述非水電解液後封口。如此製成的鋰離子電池，係設計爲長（厚度）6.3 mm、寬 30 mm、高 48 mm 的大小，公認放電容量爲 620 mAh。

該電池於 25℃ 環境下，在 310 mAh（0.5C）的電流值下充電至電池電壓 4.2V，再者，維持於 4.2V 電流值從 310 mAh 開始擠出的方法，電池製成共 6 小時後進行最初的充電。該電池爲進行過充電測試，電流值在 620 mAh（1.0C）下電池擠出的電壓值（充電最大電壓值）爲 10V。觀察此時的發熱程度。

實施例 1

MI0.8（Mv15 萬）的共聚合高密度聚乙烯（共聚合物：丙烯、丙烯單元含量 0.6 莫耳%、密度 0.95）10.5

部、Mv30 萬（MI0.05）的均高密度聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.95）10.5 部、Mv70 萬（MI 不足 0.01）的均高密度聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.95）5.2 部、Mv200 萬的均超高分子量聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.94）8.8 部，混合對該組成物的 0.3 部的四〔亞甲基-3-（3',5'-二第三級丁基-4'-羥基苯基）丙酸酯〕甲烷，作爲氧化防止劑，隔著過濾器投入二軸押出機。再者，流動石蠟（松村石油（株）製 P-350（商標））65 部由側供給注入押出機，於 200℃條件下捏合，從設置於押出機前端的 T 壓模押出後，立即利用 25℃冷卻的壓鑄滾輪使其冷卻固化，成形爲厚度 1200 μm 凝膠體狀的薄片。該凝膠體狀的薄片於 120℃以同時二軸延伸機延伸爲 7x7 倍後，該延伸膜浸漬於 2-丁酮，抽取除去流動石蠟後，乾燥而得到微多孔膜。所得微多孔膜於 125℃下熱凝固。所得膜的物性表示於表 1。而且，所得膜從 GPC 測定算出的分子量成分，100 萬以上爲 7%，1 萬以下爲 5%。

實施例 2

使用 MI0.8（Mv15 萬）的共聚合高密度聚乙烯（共聚合物：丙烯、丙烯單元含量 0.6 莫耳%、密度 0.95）10.5 部、Mv30 萬（MI0.05）的均高密度聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.95）14 部、Mv200 萬（MI 不足 0.01）的超高分子量聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、

密度 0.94）10.5 部之聚乙烯原料，凝膠體狀的薄片厚度爲 1400 μm 以外，與實施例 1 進行相同的製膜。

所得微多孔膜的物性表示於表 1。

實施例 3

使用 MI1.0（Mv12 萬）的共聚合高密度聚乙烯（共聚合物：丙烯、丙烯單元含量 0.8 莫耳%、密度 0.94）7 部、Mv30 萬（MI0.05）的均高密度聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.95）17.5 部、Mv200 萬（MI 不足 0.01）的均超高分子量聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.94）10.5 部之聚乙烯原料，凝膠體狀的薄片厚度爲 1000 μm 以外，與實施例 1 進行相同的製膜。

所得微多孔膜的物性表示於表 1。

實施例 4

使用 MI0.8（Mv15 萬）的共聚合高密度聚乙烯（共聚合物：丙烯、丙烯單元含量 0.6 莫耳%、密度 0.95）14 部、Mv70 萬（MI 不足 0.01）的均高密度聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.95）21 部之聚乙烯原料以外，與實施例 1 進行相同的製膜。

所得微多孔膜的物性表示於表 1。

實施例 5

使用 MI2.0（Mv10 萬）的共聚合高密度聚乙烯（共

聚合物：丙烯、丙烯單元含量 0.4 莫耳%、密度 0.95）10.5 部、Mv30 萬（MI0.05）的均高密度聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.95）14 部、Mv200 萬（MI 不足 0.01）的超高分子量聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.94）10.5 部之聚乙烯原料以外，與實施例 1 進行相同的製膜。所得微多孔膜的物性表示於表 1。

實施例 6

使用 MI0.8（Mv15 萬）的共聚合高密度聚乙烯（共聚合物：丙烯、丙烯單元含量 0.6 莫耳%、密度 0.95）26.3 部、Mv300 萬（MI 不足 0.01）的超高分子量聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.93、平均粒徑 35 μm）8.8 部之聚乙烯原料以外，與實施例 1 進行相同的製膜。所得微多孔膜的物性表示於表 1。而且，所得膜從 GPC 測定算出的分子量成分，100 萬以上爲 7%，1 萬以下爲 7%。

實施例 7

使用 MI0.8（Mv15 萬）的共聚合高密度聚乙烯（共聚合物：丙烯、丙烯單元含量 0.6 莫耳%、密度 0.95）29.8 部、Mv450 萬（MI 不足 0.01）的高密度聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.93、平均粒徑 60 μm）5.3 部之聚乙烯原料以外，與實施例 1 進行相同的製膜。所得微多孔膜的物性表示於表 1。

實施例 8

延伸溫度爲 117℃以外，與實施例 1 進行相同的製膜。所得微多孔膜的物性表示於表 1。

實施例 9

凝膠體狀的薄片厚度爲 900 μm，延伸溫度爲 115℃以外，與實施例 1 進行相同的製膜。所得微多孔膜的物性表示於表 1。

比較例 1

使用 Mv70 萬（MI 不足 0.01）的均高密度聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.95）35 部之聚乙烯原料以外，與實施例 1 進行相同的製膜。所得微多孔膜的物性表示於表 1。

比較例 2

使用 MI0.8（Mv15 萬）的共聚合高密度聚乙烯（共聚合物：丙烯、丙烯單元含量 0.6 莫耳%、密度 0.95）35 部之聚乙烯原料以外，與實施例 1 進行相同的製膜。所得微多孔膜的物性表示於表 1。

比較例 3

使用 MI0.3（Mv17 萬）的共聚合高密度聚乙烯（共

(24)

聚合物：丁烯、丁烯單元含量 1.8 莫耳%、密度 0.92）10.5 部、黏度平均分子量 30 萬（MI0.05）的均高密度聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.95）14 部、Mv200 萬（MI 不足 0.01）的均超高分子量聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.95）10.5 部之聚乙烯原料以外，與實施例 1 進行相同的製膜。所得微多孔膜的物性表示於表 1。

比較例 4

使用 Mv15 萬（MI0.8）的均高密度聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.97）10.5 部、Mv30 萬（MI0.05）的均高密度聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.95）14 部、Mv200 萬（MI 不足 0.01）的超高分子量聚乙烯（共聚合物單元含量 0.0%、密度 0.95）10.5 部之聚乙烯原料以外，與實施例 1 進行相同的製膜。所得微多孔膜的物性表示於表 1。

比較例 5

使用 MI3.0（Mv7 萬、融點 127℃、己烯單元含量 1.3 莫耳%、密度 0.94）的共聚合高密度聚乙烯 9 部、Mv28 萬的均高密度聚乙烯 6 部以及 55 部的流動石蠟以外，與實施例 1 進行相同的製膜。所得微多孔膜的物性表示於表 1。

比較例 6

使用 MI0.8（Mv12 萬）的線狀共聚合高密度聚乙烯（共聚合物：丙烯、丙烯單元含量 1.3 莫耳%、密度 0.94）17.1 部、Mv60 萬的均高密度聚乙烯 15.2 部、Mv10 萬的均高密度聚乙烯 5.7 部、以及 62 部的流動石蠟以外，與實施例 1 進行相同的製膜。所得微多孔膜的物性表示於表 1。

表 1

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
組成	線狀共聚合高密度 PE1	MI0.8 共聚合物 −0.6%	30	30	−	40	−	75	85	30	30	−	100	−	−	-	-
	線狀共聚合高密度 PE2	MI1.0 共聚合物 −0.8%	−	−	20	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	-	-
	線狀共聚合高密度 PE3	MI2.0 共聚合物 −0.4%	−	−	−	−	30	−	−	−	−	−	−	−	−	-	-
	線狀共聚合高密度 PE4	MI3.0 共聚合物 −1.3%	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	20	-
	線狀共聚合高密度 PE5	MI0.8 共聚合物 −1.3%	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	-	15
	線狀共聚合高密度 PE	MI0.3 共聚合物 −1.3%	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	30	−	-	-
	高密度 PE1	10 萬	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	-	45
	高密度 PE2	15 萬	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	30	-	-
	高密度 PE3	30 萬	30	40	50	−	40	−	−	30	30	−	−	40	40	80	-
	高密度 PE4	60 萬	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	-	40
	高密度 PE5	70 萬	15	−	−	60	−	−	−	15	15	100	−	−	−	-	-
	超高分子量 PE1	200 萬	25	30	30	−	30	−	−	25	25	−	−	30	30	-	-
	超高分子量 PE2	300 萬	−	−	−	−	−	25	−	−	−	−	−	−	−	-	-
	超高分子量 PE3	450 萬	−	−	−	−	−	−	15	−	−	−	−	−	−	-	-
膜特性	膜 Mv	萬	50	52	48	40	45	48	43	50	50	55	12	50	50	25	30
	膜共聚合物	mol%	0.2	0.2	0.5	0.3	0.1	0.5	0.6	0.2	0.2	0	0.6	0.6	0	0.7	0.2
	膜厚	μm	17	20	12	17	17	17	17	17	8	17	21	18	18	25	20
	氣孔率	%	40	42	38	40	40	42	43	40	40	40	45	36	41	40	41
	透氣度	秒	400	450	280	390	500	480	470	400	200	370	490	650	390	610	430
	刺穿強度	N	5.1	6	4.5	5.4	5	4.7	4.6	6	4.5	5.1	3.4	4.1	4.5	5	4.9
	熔線溫度	℃	137	137	135	135	135	132	130	137	137	141	132	134	139	130	131
	破膜溫度	℃	157	155	155	151	154	155	155	156	156	151	140	145	150	142	145
	收縮力(150℃)	N	0.50	0.60	0.35	0.46	0.45	0.46	0.45	0.92	1.9	1.0	破膜	破膜	破膜	破膜	破膜
	收縮應力(150℃)	KPa	99	100	98	90	89	90	88	180	800	200	−	−	−	-	-
	電池評價		不發熱	不發熱	不發熱	不發熱	不發熱	不發熱	不發熱	不發熱	不發熱	發熱	不發熱	不發熱	發熱	不發熱	不發熱

產業上利用可能性

本發明的微多孔膜，可適合用於精密過濾膜、電池用分隔構件、電容器用分隔構件、燃料電池用材料等領域。

【圖式簡單說明】

圖 1A-C 表示熔線溫度以及短路溫度的測定裝置，圖 1A 爲其模型圖，圖 1B 爲鎳箔 2A 的平面圖，圖 1C 爲鎳箔 2B 的平面圖。

元件符號說明：

1：微多孔膜

2A：鎳箔

2B：鎳箔

3A：玻璃板

3B：玻璃板

4：電阻測定裝置

5：熱電偶

6：溫度計

7：資料收集器

8：烘箱

伍、中文發明摘要

發明之名稱：聚乙烯微多孔膜

本發明係提供一種聚乙烯微多孔膜，包含：含熔融指數（MI）爲 0.1~100、碳數 3 以上α-烯烴單元含量爲 0.1~1 莫耳%之共聚合高密度聚乙烯以及至少黏度平均分子量（Mv）爲 50 萬~500 萬的高密度聚乙烯之混合物，該混合物的 Mv 爲 30 萬~400 萬、碳數 3 以上的α-烯烴單元含量爲 0.01~1 莫耳%。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種聚乙烯微多孔膜，包含：含熔融指數（MI）爲0.1~100、碳數3以上α-烯烴單元含量爲0.1~1莫耳%之共聚合高密度聚乙烯以及至少黏度平均分子量（Mv）爲50萬~500萬的高密度聚乙烯之混合物，該混合物的Mv爲30萬~400萬、碳數3以上的α-烯烴單元含量爲0.01~1莫耳%。

2.一種聚乙烯微多孔膜，包含：含熔融指數（MI）爲0.1~100、碳數3以上α-烯烴單元含量爲0.1~1莫耳%之共聚合高密度聚乙烯以及至少Mv爲50萬~500萬的均聚乙烯之混合物，該混合物的Mv爲30萬~400萬、碳數3以上的α-烯烴單元含量爲0.01~1莫耳%。

3.一種聚乙烯微多孔膜，包含：含碳數3以上α-烯烴單元之共聚合高密度聚乙烯以及含至少Mv爲50萬~500萬的高密度聚乙烯之混合物，以GPC測定的分子量100萬以下的重量百分率爲1~40%，分子量1萬以下的重量百分率爲1~40%，分子量1萬以下的成分之碳數3以上的α-烯烴單元的含量爲0.1~1莫耳%，該混合物的Mv爲30萬~400萬、碳數3以上的α-烯烴單元含量爲0.01~1莫耳%。

4.如申請專利範圍第1項至第3項任一項之聚乙烯微多孔膜，其中該α-烯烴單元係丙烯。

5.如申請專利範圍第1項至第4項任一項之聚乙烯微多孔膜，其中該Mv爲50萬~500萬的聚乙烯，係由下述

(2)

（A）、（B）、以及（C）中的兩種或三種之混合物；

（A）Mv 在 150 萬以上不足 500 萬之該聚乙烯；（B）Mv 在 60 萬以上不足 150 萬之該聚乙烯；（C）Mv 在 25 萬以上不足 60 萬之該聚乙烯。

6.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項任一項之聚乙烯微多孔膜，其中該 Mv 爲 50 萬~500 萬的聚乙烯，係 Mv 爲 150 萬以上的超高分子量聚乙烯。

7.如申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項之聚乙烯微多孔膜，其中，破膜溫度係 150℃ 以上。

8.如申請專利範圍第 1 項至第 7 項任一項之聚乙烯微多孔膜，其中，於 150℃ 之收縮力係 2N 以下。

9.如申請專利範圍第 1 項至第 8 項任一項之聚乙烯微多孔膜，其中，熔線溫度係 140℃ 以下。

10.如申請專利範圍第 1 項至第 9 項任一項之聚乙烯微多孔膜，其中，膜厚係 5~24 μm。

11.如申請專利範圍第 1 項至第 10 項任一項之聚乙烯微多孔膜，其中，氣孔率係 30~70%。

12.如申請專利範圍第 1 項至第 11 項任一項之聚乙烯微多孔膜，其中，透氣度係 100 秒以上 600 秒以下。

13.一種電池用分隔構件，係包含如申請專利範圍第 1 項至第 12 項任一項之聚乙烯微多孔膜。

752358

圖1A

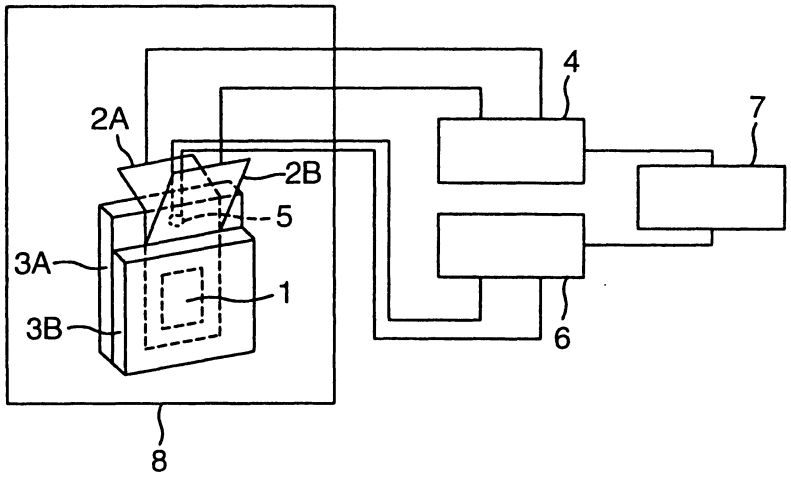


圖1B

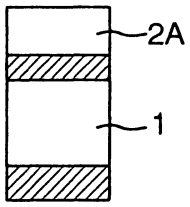
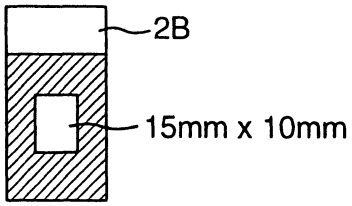


圖1C



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：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：