



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101448881 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200780017795. 5

B29C 67/20(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 05. 15

H01M 2/16(2006. 01)

(30) 优先权数据

11/383, 260 2006. 05. 15 US

(56) 对比文件

JP 特开平 5-222236 A, 1993. 08. 31, 说明书第 [0044] 段—第 [0046] 段以及第 [0060] 段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 11. 17

JP 特开 2004-196870 A, 2004. 07. 15, 说明书第 [0009] 段—第 [0050] 段.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/060320 2007. 05. 15

审查员 封志强

(87) PCT申请的公布数据

W02007/132942 EN 2007. 11. 22

(73) 专利权人 东丽东燃机能膜合同会社

地址 日本栃木县

(72) 发明人 尾崎裕之 君岛康太郎 河野公一

帕特里克·布兰特 塞龙·林

杰弗里·劳伦斯·布里南

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 王旭

(51) Int. Cl.

C08J 9/00(2006. 01)

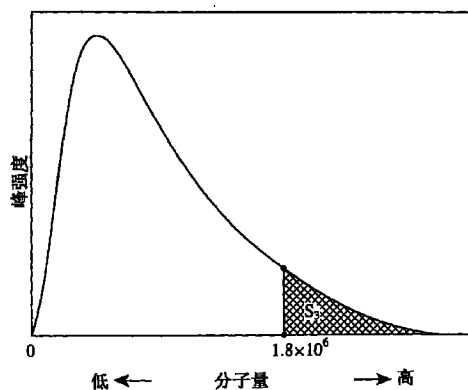
权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 2 页

(54) 发明名称

微孔性聚烯烃膜、其制备方法、电池隔板和电池

(57) 摘要

一种微孔性聚烯烃膜, 所述微孔性聚烯烃膜包含聚乙烯树脂和聚丙烯, 所述聚丙烯具有  $6 \times 10^5$  以上的重均分子量和  $90\text{J/g}$  以上的熔化热 (通过差示扫描量热计测量), 分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分为所述聚丙烯的 10 质量%以上。



1. 一种微孔性聚烯烃膜,所述微孔性聚烯烃膜包含:(a) 聚乙烯树脂和 (b) 聚丙烯,所述聚乙烯树脂包含重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯,并且所述聚丙烯具有 (i)  $9.0 \times 10^5$  至  $2.69 \times 10^6$  的重均分子量和 (ii)  $90 \text{J/g}$  以上的熔化热;其中所述聚丙烯具有 10.8 至 57.2 质量%的由分子量分布确定的分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分,并且其中基于所述微孔性聚烯烃膜的质量,所述聚丙烯的含量为 20-80 质量%。

2. 一种微孔性聚烯烃膜,其通过包括如下步骤的方法制备:

(1) 将聚烯烃溶液从模头中挤出,其中所述聚烯烃溶液包含:(a) 成膜溶剂,(b) 聚乙烯树脂和 (c) 聚丙烯,所述聚乙烯树脂包含重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯,并且所述聚丙烯具有  $9.0 \times 10^5$  至  $2.69 \times 10^6$  的重均分子量和  $90 \text{J/g}$  以上的熔化热,其中所述聚丙烯具有 10.8 至 57.2 质量%的由分子量分布确定的分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分,并且其中基于所述微孔性聚烯烃膜的质量,所述聚丙烯的含量为 20-80 质量%;

(2) 将所得挤出物冷却以形成凝胶状薄片;

(3) 将所述凝胶状薄片拉伸以形成经拉伸的凝胶状薄片;以及

(4) 将所述成膜溶剂从所述经拉伸的凝胶状薄片移除,以形成所述微孔性聚烯烃膜。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述聚丙烯具有  $95 \text{J/g}$  以上的熔化热。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述聚乙烯树脂是 (a) 所述超高分子量聚乙烯、(b) 所述超高分子量聚乙烯和重均分子量低于所述超高分子量聚乙烯的聚乙烯、或 (c) 所述超高分子量聚乙烯和既不含聚乙烯也不含聚丙烯的聚烯烃。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述聚乙烯树脂包含所述超高分子量聚乙烯,以及重均分子量为  $1 \times 10^4$  以上但小于  $5 \times 10^5$  的高密度聚乙烯。

6. 一种用于制备微孔性聚烯烃膜的方法,所述方法包括:

(1) 将聚烯烃溶液从模头中挤出,其中所述聚烯烃溶液包含:(a) 成膜溶剂,(b) 聚乙烯树脂和 (c) 聚丙烯,所述聚乙烯树脂包含重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯,并且所述聚丙烯具有  $9.0 \times 10^5$  至  $2.69 \times 10^6$  的重均分子量和  $90 \text{J/g}$  以上的熔化热,其中所述聚丙烯具有 10.8 至 57.2 质量%的由分子量分布确定的分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分,并且其中基于所述微孔性聚烯烃膜的质量,所述聚丙烯的含量为 20-80 质量%;

(2) 将所得挤出物冷却以形成凝胶状薄片;

(3) 拉伸,并移除所述成膜溶剂,以形成所述微孔性聚烯烃膜。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述步骤 (3) 是:在拉伸所述凝胶状薄片之后移除所述成膜溶剂;在移除所述成膜溶剂之后拉伸所述凝胶状薄片;或者以下列顺序进行所述凝胶状薄片的拉伸和所述成膜溶剂的移除,然后拉伸所述凝胶状薄片。

8. 一种电池隔板,所述电池隔板包含权利要求 1 或 2 所述的微孔性膜。

9. 一种电池,所述电池包含阴极、阳极、电解质和至少一个隔板,所述至少一个隔板包含权利要求 1 或 2 所述的微孔性膜。

10. 一种用于制备电池的方法,所述方法包括:

(1) 将用于制备微孔性聚烯烃膜的聚烯烃溶液从模头中挤出,其中所述聚烯烃溶液包含:(a) 成膜溶剂、(b) 聚乙烯树脂和 (c) 聚丙烯,所述聚乙烯树脂包含重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯,并且所述聚丙烯具有  $9.0 \times 10^5$  至  $2.69 \times 10^6$  的重均分子量和

90J/g 以上的熔化热；其中所述聚乙烯具有 10.8 至 57.2 质量%的由分子量分布确定的分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分，并且其中基于所述微孔性聚烯烃膜的质量，所述聚丙烯的含量为 20-80 质量%；

(2) 将所得挤出物冷却以形成凝胶状薄片；

(3) 拉伸，并移除所述成膜溶剂，以形成所述微孔性聚烯烃膜；

(4) 形成层状的薄片式结构，所述层状的薄片式结构包含：(a) 作为阴极层的第一层；(b) 作为阳极层的第三层；(c) 第二层，所述第二层是位于所述第一层和 / 或第三层之间并且与其最接近的第一隔板层，所述第二层包含所述微孔性聚烯烃膜；以及 (d) 第四层，所述第四层构成所述层状的薄片式结构的外层，包含位于所述第一层或第三层最接近处的第二隔板；

(5) 将所述层状的薄片式结构沿着其最长轴卷绕，以形成电极组件；以 及

(6) 用电解质装填所述阴极层和 / 或阳极层并且浸渍所述第一隔板层，以形成电池。

11. 一种电源，所述电源包含根据权利要求 9 所述的电池。

## 微孔性聚烯烃膜、其制备方法、电池隔板和电池

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种微孔性聚烯烃膜、其制备方法、由这种微孔性聚烯烃膜组成的电池隔板以及包含这种隔板的电池,该微孔性聚烯烃膜含有聚乙烯树脂和足量的聚丙烯,并且具有适合的渗透性、机械性能和熔化性能。

### [0002] 发明背景

[0003] 微孔性聚烯烃膜被广泛用于各种应用,比如用于锂二次电池、镍-氢电池、镍-镉电池、聚合物电池等的电池隔板;电解电容器隔板;各种过滤器,比如反渗透过滤膜、超滤膜、微滤膜等;可渗透水分的防水布;医疗材料等。当微孔性聚烯烃膜被用于电池隔板、尤其是锂离子电池隔板时,其性能对电池的性能、生产率和安全性有极大的影响。因此,微孔性聚烯烃膜应当具有合适的机械性能、耐热性、渗透性、尺寸稳定性、关闭(shutdown)性能、熔化性能等。

[0004] 通常,仅由聚乙烯构成(即,基本上由聚乙烯构成或由聚乙烯构成)的微孔膜具有低的熔化温度,而只由聚丙烯构成的微孔膜具有高的关闭温度和差的机械强度。因此,包含聚乙烯和聚丙烯作为主要组分的微孔膜可用作电池隔板。为了提供具有改善的机械强度的微孔膜,优选添加超高分子量聚烯烃。例如,JP3-64334A公开了一种用于制备微孔性聚烯烃膜的方法,该方法包括:(1)形成包含组合物的凝胶状模制品(或薄片),所述组合物含有成膜溶剂和重均分子量("Mw")与数均分子量("Mn")的比率在所需范围内这样的超高分子量聚烯烃,(2)将凝胶状模制品在不移除溶剂的情况下进行拉伸,然后(3)移除溶剂。

[0005] 日本专利3348965公开了一种双轴取向微孔膜,该微孔膜由含有20-80质量%的特性粘度 $[\eta]$ 为10dl/g以上的高分子量聚乙烯和80-20质量%的特性粘度 $[\eta]$ 为3-15dl/g的高分子量聚丙烯的组合物制成,并且具有合适的关闭温度性能、断裂温度性能、硬性、拉伸强度和透气性。

[0006] 然而,含有聚乙烯和聚丙烯的微孔膜,尤其是含有超高分子量聚烯烃的微孔膜趋向于在比如厚度均匀性等这些性能方面是差的。例如,当将超高分子量聚乙烯添加到含有高分子量聚乙烯和高分子量聚丙烯的微孔性聚烯烃膜中时,该膜趋向于具有与鲨鱼皮的表面纹理类似的表面纹理(参见JP6-96753A)。当使用厚度均匀性差的微孔膜作为电池隔板时,它们可能由于低的耐压性而遭遇短路、差的生产率和差的循环性能。

[0007] 为了克服这种困难,JP2002-194132A公开了一种微孔性聚烯烃膜,该膜含有MFR为2.0以下的聚丙烯和重均分子量/数均分子量为8-100的聚乙烯组合物,所述聚丙烯含量为20质量%以下。具体地,JP2002-194132A公开了一种微孔性聚烯烃膜,该膜含有基于膜的总质量为30质量%的重均分子量为 $2.0 \times 10^6$ 的超高分子量聚乙烯、65质量%的重均分子量为 $3.0 \times 10^5$ 的高密度聚乙烯(以超高分子量聚乙烯和高密度聚乙烯一起提供Mw/Mn为20.5的组合聚乙烯)和5质量%的重均分子量为 $6.0 \times 10^5$ 和MFR为0.5的丙烯均聚物。这种微孔性聚烯烃膜具有常规的厚度均匀性和生产率。

[0008] JP2004-196870A公开了一种微孔性聚烯烃膜,该微孔性聚烯烃膜具有常规的厚度

均匀性、耐热性、机械性能、渗透性、尺寸稳定性、关闭性能、熔化性能和耐压性。该参考文献公开了一种由 (i) 聚乙烯和 (ii) 聚丙烯组成的微孔性聚烯烃膜, 所述聚丙烯具有  $5 \times 10^5$  以上的重均分子量和 90J/g 以上的熔化热 (通过差示扫描量热计测量)。聚丙烯含量为 20 质量% 以下。JP2004-196871A 公开了一种由 (i) 聚乙烯和 (ii) 聚丙烯组成的微孔性聚烯烃膜, 所述聚丙烯具有  $5 \times 10^5$  以上的重均分子量和 163°C 或更高的熔点 (通过差示扫描量热计以 3-20°C /min 的升温速率测量)。聚丙烯含量为 20 质量% 以下。然而, 对于 JP2002-194132A、JP2004-196870A 和 JP2004-196871A 所公开的微孔性聚烯烃膜, 需要进一步提高熔化性能。特别是, 需要将膜的聚丙烯含量提高到大于 20 质量%。

[0009] 适宜地, 在含有聚乙烯和聚丙烯的微孔性聚烯烃膜中提高聚丙烯含量, 以获得被改善的熔化性能 (例如, 熔化温度为 175°C 以及更高), 而不显著降低渗透性和针刺穿强度。因此, 需要适合用作电池隔板的微孔膜, 所述膜包含聚乙烯和聚丙烯, 并且具有高的熔化温度和合适的 (即, 最佳的) 渗透性和机械性能。

[0010] 发明概述

[0011] 在一个实施方案中, 本发明涉及一种微孔性聚烯烃膜, 该微孔性聚烯烃膜含有聚乙烯和足量的聚丙烯, 具有合适的渗透性、机械性能和熔化性能。本发明还涉及一种微孔性聚烯烃膜制备方法以及由这样的微孔性聚烯烃膜构成的电池隔板。在其它实施方案中, 本发明涉及一种包含这样的微孔性聚烯烃膜的电池以及使用这种电池的方法。

[0012] 本发明部分地基于如下发现: (1) 可以由聚乙烯树脂和聚丙烯树脂制备出具有合适的熔化性能的微孔性聚烯烃膜。在聚丙烯树脂中的聚丙烯应当具有  $6 \times 10^5$  以上的重均分子量、90J/g 以上的熔化热  $\Delta H_m$  (例如, 由差示扫描量热计测量)。基于聚丙烯树脂的质量, 分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的聚丙烯应当以 10 质量% 以上的量存在。本发明还部分地基于如下发现: 将这样的聚乙烯和聚丙烯树脂与成膜溶剂的熔融共混物通过模头挤出, 将挤出物冷却以形成凝胶状薄片, 并且进行该凝胶状薄片的拉伸以及成膜溶剂的移除。因此, 即使当膜具有根据树脂组合物的质量为 20% 以上的聚丙烯时, 也可以获得具有合适的渗透性、机械性能和熔化性能的微孔性聚烯烃膜。前述的拉伸和溶剂移除步骤的顺序并不关键, 并且在需要时, 可以在该方法中的被选择点重复所述步骤的一个或多个。

[0013] 因此, 在一个实施方案中, 本发明涉及一种微孔性聚烯烃膜, 该微孔性聚烯烃膜包含:

[0014] (a) 聚乙烯和

[0015] (b) 聚丙烯, 所述聚丙烯具有

[0016] (i)  $6 \times 10^5$  以上的重均分子量, 和

[0017] (ii) 90J/g 以上的熔化热 (例如, 通过差示扫描量热法测量);

[0018] 其中基于所述聚丙烯的总质量, 所述聚丙烯的至少 10 质量% 具有大于或等于  $1.8 \times 10^6$  的分子量。

[0019] 下面是本发明的优选实施方案:

[0020] (1) 所述微孔性聚烯烃膜, 其中所述聚丙烯具有  $8 \times 10^5$  以上的重均分子量。

[0021] (2) 根据 (1) 所述的微孔性聚烯烃膜, 其中所述聚丙烯具有 10.5 质量% 以下的分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分 (由分子量分布确定)。

[0022] (3) 根据 (1) 或 (2) 所述的微孔性聚烯烃膜, 其中所述聚丙烯具有 95J/g 以上的熔

化热。

[0023] (4) 根据 (1) 至 (3) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中基于所述聚烯烃组合物的质量,所述聚丙烯的含量为 20-80 质量%。

[0024] (5) 根据 (1) 至 (4) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述聚乙烯树脂是 (a) 重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯、(b) 重均分子量低于所述超高分子量聚乙烯的第二聚乙烯、(c) 所述超高分子量聚乙烯和所述第二聚乙烯、或 (d) 所述超高分子量聚乙烯和既不含聚乙烯也不含聚丙烯的第二聚烯烃。

[0025] (6) 根据 (1) 至 (5) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述聚乙烯树脂是重均分子量在  $1 \times 10^6$  至  $15 \times 10^6$  的范围内的超高分子量聚乙烯。

[0026] (7) 根据 (1) 至 (6) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述聚乙烯树脂是重均分子量在  $1 \times 10^6$  至  $5 \times 10^6$  的范围内的超高分子量聚乙烯。

[0027] (8) 根据 (1) 至 (7) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述聚乙烯树脂是超高分子量聚乙烯,并且所述聚乙烯是乙烯均聚物,或含有 15 摩尔%以下的第二  $\alpha$ -烯烃的乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物,其中所述第二  $\alpha$ -烯烃不是乙烯。

[0028] (9) 根据 (1) 至 (8) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述聚乙烯树脂具有  $2 \times 10^5$  以上的重均分子量。

[0029] (10) 根据 (1) 至 (9) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述聚乙烯树脂包含重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯和重均分子量为  $1 \times 10^4$  以上但小于  $5 \times 10^5$  的聚乙烯。

[0030] (11) 根据 (1) 至 (10) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述聚乙烯包含重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯,以及选自下列的至少一种的组中的第二聚烯烃:重均分子量在  $1 \times 10^4$  至  $4 \times 10^6$  的范围内的聚丁烯-1、重均分子量在  $1 \times 10^3$  至  $1 \times 10^4$  的范围内的聚乙烯蜡和重均分子量在  $1 \times 10^4$  至  $4 \times 10^6$  的范围内的乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物(所述乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物不含丙烯)。

[0031] (12) 根据 (1) 至 (11) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述第二聚乙烯是选自由高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支化低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯组成的组中的至少一种。

[0032] (13) 根据 (1) 至 (12) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述聚乙烯树脂包含重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯,以及重均分子量为  $1 \times 10^4$  以上但小于  $5 \times 10^5$  的高密度聚乙烯。

[0033] (14) 根据 (1) 至 (13) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中孔隙率在所述膜的总体积的 25 至 80% 的范围内。

[0034] (15) 根据 (1) 至 (14) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中透气性在 20 至 2,000 秒/100cc(被换算为在  $20 \mu\text{m}$  的厚度下的值) 的范围内。

[0035] (16) 根据 (1) 至 (15) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述膜的针刺穿强度为 2,000mN/ $20 \mu\text{m}$  以上。

[0036] (17) 根据 (1) 至 (16) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述膜的熔化温度为  $170^\circ\text{C}$  以上。

[0037] (18) 根据 (1) 至 (17) 中任一项所述的微孔性聚烯烃膜,其中所述膜的关闭温度在

120 至 140℃的范围内。

[0038] 在另一个实施方案中,本发明还涉及一种用于制备微孔性聚烯烃膜的方法,该方法包括:

[0039] (1) 将聚烯烃溶液从模头中挤出,其中所述聚烯烃溶液包含

[0040] (a) 成膜溶剂,

[0041] (b) 聚乙烯,和

[0042] (c) 聚丙烯,所述聚丙烯具有  $6 \times 10^5$  以上的重均分子量和 90J/g 以上的熔化热(例如,通过差示扫描量热法测量);

[0043] 其中基于聚丙烯的总质量,聚丙烯的至少 10 质量%具有大于或等于  $1.8 \times 10^6$  的分子量;

[0044] (2) 将所得挤出物冷却以形成凝胶状薄片;

[0045] (3) 将所述凝胶状薄片拉伸,以形成经拉伸的凝胶状薄片;以及

[0046] (4) 将成膜溶剂从经拉伸的凝胶状薄片移除,以形成微孔性聚烯烃膜。

[0047] 下面是本发明的优选实施方案:

[0048] (19) 所述用于制备多孔性聚烯烃膜的方法,其中所述步骤(3)可以是拉伸所述凝胶状薄片以形成经拉伸的凝胶状薄片,并且将所述溶剂从所述经拉伸的凝胶状薄片移除。

[0049] (20) 所述用于制备多孔性聚烯烃膜的方法,其中所述步骤(3)可以是将所述溶剂从所述凝胶状薄片移除以形成所述膜,并且拉伸所述膜。

[0050] (21) 所述用于制备多孔性聚烯烃膜的方法,其中所述步骤(3)可以是拉伸所述凝胶状薄片以形成经拉伸的凝胶状薄片,将所述溶剂从所述经拉伸的凝胶状薄片移除以形成所述膜,并且进一步拉伸所述膜。

[0051] (22) 根据(19)至(21)中任一项所述的方法,其中所述聚丙烯具有  $8 \times 10^5$  以上的重均分子量。

[0052] (23) 根据(19)至(22)中任一项所述的方法,其中所述聚丙烯具有 10.5 质量%以下的分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分(由分子量分布确定)。

[0053] (24) 根据(19)至(23)中任一项所述的方法,其中所述聚丙烯具有 95J/g 以上的熔化热。

[0054] (25) 根据(19)至(24)中任一项所述的方法,其中基于所述聚烯烃组合物的质量,所述聚丙烯的含量为 20-80 质量%。

[0055] (26) 根据(19)至(25)中任一项所述的方法,其中所述聚乙烯树脂是(a)重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯、(b)重均分子量低于所述超高分子量聚乙烯的第二聚乙烯、(c)所述超高分子量聚乙烯和所述第二聚乙烯、或(d)所述超高分子量聚乙烯和既不含聚乙烯也不含聚丙烯的第二聚烯烃。

[0056] (27) 根据(19)至(26)中任一项所述的方法,其中所述聚乙烯树脂是重均分子量在  $1 \times 10^6$  至  $15 \times 10^6$  的范围内的超高分子量聚乙烯。

[0057] (28) 根据(19)至(27)中任一项所述的方法,其中所述聚乙烯树脂是重均分子量在  $1 \times 10^6$  至  $5 \times 10^6$  的范围内的超高分子量聚乙烯。

[0058] (29) 根据(19)至(28)中任一项所述的方法,其中所述聚乙烯树脂是超高分

子量聚乙烯,并且所述聚乙烯是乙烯均聚物,或含有 15 摩尔%以下的第二  $\alpha$ -烯烃的乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物,其中所述第二  $\alpha$ -烯烃不是乙烯。

[0059] (30) 根据 (19) 至 (29) 中任一项所述的方法,其中所述聚乙烯树脂具有  $2 \times 10^5$  以上的重均分子量。

[0060] (31) 根据 (19) 至 (30) 中任一项所述的方法,其中所述聚乙烯树脂包含重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯和重均分子量为  $1 \times 10^4$  以上但小于  $5 \times 10^5$  的聚乙烯。

[0061] (32) 根据 (19) 至 (31) 中任一项所述的方法,其中所述聚乙烯包含重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯,以及选自下列的至少一种的组中的第二聚烯烃:重均分子量在  $1 \times 10^4$  至  $4 \times 10^6$  的范围内的聚丁烯-1、重均分子量在  $1 \times 10^3$  至  $1 \times 10^4$  的范围内的聚乙烯蜡和重均分子量在  $1 \times 10^4$  至  $4 \times 10^6$  的范围内的乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物(所述乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物不含丙烯)。

[0062] (33) 根据 (19) 至 (32) 中任一项所述的方法,其中所述第二聚乙烯是选自由高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支化低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯组成的组中的至少一种。

[0063] (34) 根据 (19) 至 (33) 中任一项所述的方法,其中所述聚乙烯树脂包含重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯,以及重均分子量为  $1 \times 10^4$  以上但小于  $5 \times 10^5$  的高密度聚乙烯。

[0064] (35) 根据 (19) 至 (34) 中任一项所述的方法,其中所述膜的孔隙率在所述膜的总体积的 25 至 80% 的范围内。

[0065] (36) 根据 (19) 至 (35) 中任一项所述的方法,其中所述膜的透气性在 20 至 2,000 秒/100cc(被换算为在  $20 \mu\text{m}$  的厚度下的值)的范围内。

[0066] (37) 根据 (19) 至 (36) 中任一项所述的方法,其中所述膜的针刺穿强度为 2,000mN/ $20 \mu\text{m}$  以上。

[0067] (38) 根据 (19) 至 (37) 中任一项所述的方法,其中所述膜的熔化温度为  $170^\circ\text{C}$  以上。

[0068] (39) 根据 (19) 至 (38) 中任一项所述的方法,其中所述膜的关闭温度在  $120$  至  $140^\circ\text{C}$  的范围内。

[0069] 在另一个实施方案中,本发明涉及一种由包括如下步骤的方法所制备出的微孔性聚烯烃膜:

[0070] (1) 将聚烯烃溶液从模头中挤出,其中所述聚烯烃溶液包含

[0071] (a) 成膜溶剂,

[0072] (b) 聚乙烯,和

[0073] (c) 聚丙烯,所述聚丙烯具有  $6 \times 10^5$  以上的重均分子量和  $90\text{J/g}$  以上的熔化热(例如,通过差示扫描量热法测量);

[0074] 其中基于聚丙烯的总质量,聚丙烯的至少 10 质量%具有大于或等于  $1.8 \times 10^6$  的分子量;

[0075] (2) 将所得挤出物冷却以形成凝胶状薄片;

[0076] (3) 将成膜溶剂从凝胶状薄片移除,以形成膜;

[0077] (4) 将该膜拉伸,以形成微孔性聚烯烃膜。

[0078] 在另一个实施方案中,本发明涉及一种微孔性聚烯烃膜,所述微孔性聚烯烃膜通过包括如下步骤的方法制备:

[0079] (1) 将聚烯烃溶液从模头中挤出,其中所述聚烯烃溶液包含

[0080] (a) 成膜溶剂,

[0081] (b) 聚乙烯,和

[0082] (c) 聚丙烯,所述聚丙烯具有  $6 \times 10^5$  以上的重均分子量和  $90 \text{ J/g}$  以上的熔化热(例如,通过差示扫描量热法测量);

[0083] 其中基于聚丙烯的总质量,聚丙烯的至少 10 质量%具有大于或等于  $1.8 \times 10^6$  的分子量;

[0084] (2) 将所得挤出物冷却以形成凝胶状薄片;

[0085] (3) 将所述凝胶状薄片拉伸以形成经拉伸的凝胶状薄片;以及

[0086] (4) 将成膜溶剂从经拉伸的凝胶状薄片移除,以形成微孔性聚烯烃膜。

[0087] 在另一个实施方案中,本发明涉及一种隔板,所述隔板包含任一前述实施方案的微孔性聚烯烃膜。

[0088] 在另一个实施方案中,本发明涉及一种电池,优选二次电池,更优选锂离子二次电池,其包含:

[0089] 阴极,

[0090] 阳极,

[0091] 电解质,和

[0092] 至少一个隔板,所述至少一个隔板包含

[0093] (a) 聚乙烯,和

[0094] (b) 聚丙烯,所述聚丙烯具有 (i)  $6 \times 10^5$  以上的重均分子量和 (ii)  $90 \text{ J/g}$  以上的熔化热(例如,通过差示扫描量热法测量);

[0095] 其中基于聚丙烯的总质量,聚丙烯的至少 10 质量%具有大于或等于  $1.8 \times 10^6$  的分子量。

[0096] 在另一个实施方案中,本发明涉及一种用于制备电池的方法,所述方法包括:

[0097] (1) 将聚烯烃溶液从模头中挤出,其中所述聚烯烃溶液包含

[0098] (a) 成膜溶剂,

[0099] (b) 聚乙烯,和

[0100] (c) 聚丙烯,所述聚丙烯具有  $6 \times 10^5$  以上的重均分子量和  $90 \text{ J/g}$  以上的熔化热(例如,通过差示扫描量热法测量);

[0101] 其中基于聚丙烯的总质量,聚丙烯的至少 10 质量%具有大于或等于  $1.8 \times 10^6$  的分子量;

[0102] (2) 将所得挤出物冷却以形成凝胶状薄片;

[0103] (3) 将凝胶状薄片拉伸以形成经拉伸的凝胶状薄片;

[0104] (4) 将成膜溶剂从经拉伸的凝胶状薄片移除,以形成微孔性聚烯烃膜;

[0105] (5) 形成层状的薄片式结构,所述层状的薄片式结构包含:(a) 第一(或阴极)层;

(b) 第三(或阳极)层;(c) 位于第一层和/或第三层之间并且与其最接近的第二层(或第一隔板层),所述第二层包含所述微孔性聚烯烃膜;以及(d) 第四层,所述第四层构成所述

层状的薄片式结构的外层,包含位于所述第一层或第三层最近处的第二隔板;

[0106] (6) 将所述层状的薄片式结构沿着其最长轴卷绕,以形成电极组件;和

[0107] (7) 用电解质装填所述第一层和/或第二层,并且浸渍所述第二层,以形成电池。第四层可以为并且优选为通过步骤 1 至 4 制备的微孔性聚烯烃膜。

[0108] 在另一个实施方案中,本发明涉及一种由前述实施方案的方法制备出的电池。

[0109] 在又一个实施方案中,本发明涉及一种使用任一前述实施方案的电池作为电流源和/或电流换能器(sink)的方法。例如,本发明涉及一个或多个任一前述实施方案的电池单独或组合作为电气和/或电子设备的电源(尤其是,可充电电源)的应用。

[0110] 附图简述

[0111] 图 1 是显示 DSC 曲线的典型实例的图。

[0112] 图 2 是显示 GPC 曲线的典型实例的图。

[0113] 图 3 是显示与图 2 中相同的 GPC 曲线的图,其中阴影线是高分子量部分。

[0114] 发明详述

[0115] 在一个实施方案中,本发明涉及一种用于制备微孔性聚烯烃膜的方法。例如,所述方法可以包括将聚烯烃溶液通过模头挤出以形成凝胶状薄片的初始步骤。聚烯烃溶液包含聚乙烯、聚丙烯和至少一种成膜溶剂。现在,将更详细地描述这些材料(也被称作"原料")。

[0116] 用于制备微孔性聚烯烃膜的材料

[0117] 在一个实施方案中,聚烯烃溶液通过下列方法制备:例如,通过熔融共混至少将聚乙烯树脂和聚丙烯树脂组合,以形成聚烯烃组合物,以及将成膜溶剂和该聚烯烃组合物组合,以形成聚烯烃溶液。备选地,可以将成膜溶剂、聚乙烯树脂和聚丙烯树脂组合以形成聚烯烃溶液。

[0118] 因此,在一个实施方案中,聚烯烃组合物包含(a)聚乙烯树脂、(b)重均分子量为  $6 \times 10^5$  以上并且熔化热为  $90 \text{ J/g}$  以上(例如通过差示扫描量热法测量)的聚丙烯树脂。基于聚丙烯树脂的总质量,聚丙烯树脂的至少 10 质量%应当具有大于或等于  $1.8 \times 10^6$  的分子量。在一个实施方案中,聚乙烯树脂包含聚乙烯,而聚丙烯树脂包含聚丙烯。在另一个实施方案中,聚乙烯树脂基本上由聚乙烯组成,而聚丙烯树脂基本上由聚丙烯组成。在又一个实施方案中,聚乙烯树脂由聚乙烯组成,而聚丙烯树脂由聚丙烯组成,即,聚乙烯树脂只包含聚乙烯,而聚丙烯树脂只包含聚丙烯。

[0119] (1) 聚乙烯树脂

[0120] 聚乙烯树脂的实施方案如下。

[0121] (i) 聚乙烯树脂为(a)超高分子量聚乙烯,

[0122] (b) 重均分子量低于该超高分子量聚乙烯的第二聚乙烯,

[0123] (c) 该超高分子量聚乙烯和第二聚乙烯,或

[0124] (d) 该超高分子量聚乙烯以及既不含聚乙烯也不含聚丙烯的第二聚烯烃。

[0125] (ii) 上述超高分子量聚乙烯具有  $5 \times 10^5$  以上的重均分子量。

[0126] (iii) 上述超高分子量聚乙烯的重均分子量在  $1 \times 10^6$  至  $15 \times 10^6$  或  $1 \times 10^6$  至  $5 \times 10^6$  的范围内。

[0127] (iv) 上述超高分子量聚乙烯可以是乙烯均聚物或含有 15 摩尔%以下的第二

$\alpha$ -烯烃的乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物,其中第二 $\alpha$ -烯烃不是乙烯。

[0128] (v) 上述聚乙烯树脂的任一种具有  $2 \times 10^5$  以上的重均分子量。

[0129] (vi) 上面在 (i) (c) 中描述的超高分子量聚乙烯和第二聚乙烯包括 (a) 重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯和 (b) 重均分子量为  $1 \times 10^4$  以上但小于  $5 \times 10^5$  的聚乙烯。

[0130] (vii) 上面在 (i) (d) 中描述的超高分子量聚乙烯和既不含聚乙烯也不含聚丙烯的第二聚烯烃包括 (a) 重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯和 (b) 选自下列的至少一种的组中的第二聚烯烃:重均分子量在  $1 \times 10^4$  至  $4 \times 10^6$  的范围内的聚丁烯-1、重均分子量在  $1 \times 10^3$  至  $1 \times 10^4$  的范围内的聚乙烯蜡和重均分子量在  $1 \times 10^4$  至  $4 \times 10^6$  的范围内的乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物(所述乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物不含丙烯)。

[0131] (viii) 在上述 (vi) 中描述的聚乙烯树脂中,重均分子量为  $1 \times 10^4$  以上但小于  $5 \times 10^5$  的聚乙烯是选自由高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支化低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯组成的组中的至少一种。

[0132] (ix) 在上述 (viii) 中描述的聚乙烯树脂包括重均分子量为  $5 \times 10^5$  以上的超高分子量聚乙烯以及重均分子量为  $1 \times 10^4$  以上但小于  $5 \times 10^5$  的高密度聚乙烯。

[0133] 下面,我们详细地描述这些实施方案。

[0134] 在一个实施方案中,聚乙烯树脂包括 (a) 超高分子量聚乙烯、(b) 重均分子量低于超高分子量聚乙烯的第二聚乙烯、(c) 超高分子量聚乙烯和第二聚乙烯、或 (d) 超高分子量聚乙烯和既不含聚乙烯也不含聚丙烯的第二聚烯烃。在方案 (a) 至 (d) 的任一种中,聚乙烯树脂优选具有  $2 \times 10^5$  以上的重均分子量。当重均分子量小于  $2 \times 10^5$  时,凝胶状薄片可能在拉伸过程中断裂,从而不利地影响合适的微孔性聚烯烃膜的产量。

[0135] (a) 超高分子量聚乙烯

[0136] 在一个实施方案中,超高分子量聚乙烯具有  $5 \times 10^5$  以上的重均分子量。超高分子量聚乙烯可以是乙烯均聚物或含有 15 摩尔%以下的第二 $\alpha$ -烯烃的乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物,其中所述第二 $\alpha$ -烯烃不是乙烯。在一个实施方案中,第二 $\alpha$ -烯烃是丙烯、丁烯-1、己烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯中的一种或多种。乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物可以用单中心催化剂进行制备。超高分子量聚乙烯的重均分子量在  $1 \times 10^6$  至  $15 \times 10^6$  或  $1 \times 10^6$  至  $5 \times 10^6$  的范围内。

[0137] (b) 第二聚乙烯

[0138] 在一个实施方案中,第二聚乙烯具有在大于或等于  $1 \times 10^4$  但小于  $5 \times 10^5$  的范围内的重均分子量。换言之,第二聚乙烯可以具有在  $1 \times 10^4 \leq Mw < 5 \times 10^5$  的范围内的 Mw。在一个实施方案中,第二聚乙烯是高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支化低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯中的一种或多种。第二聚乙烯可以是乙烯均聚物或含有 15 摩尔%以下的少量第二 $\alpha$ -烯烃的共聚物。第二 $\alpha$ -烯烃先前已在超高分子量聚乙烯的描述中被描述过。可以使用单中心催化剂制备这样的共聚物。

[0139] (c) 超高分子量聚乙烯和第二聚乙烯

[0140] 在一个实施方案中,聚乙烯树脂包含超高分子量聚乙烯和第二聚乙烯。超高分子量聚乙烯和其它聚乙烯如上面对方案 (a) 和 (b) 所述。在一个优选实施方案中,该树脂为超高分子量聚乙烯和第二聚乙烯,其中第二聚乙烯具有  $1 \times 10^4$  以上但小于  $5 \times 10^5$  的重均分

子量；第二聚乙烯是选自由高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支化低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯组成的组中的至少一种。在这个实施方案中，在聚乙烯树脂中的聚乙烯的分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 可以根据所需的物理性能（例如关闭性能、针刺穿强度）进行控制。优选地，超高分子量聚乙烯具有  $5 \times 10^5$  以上的重均分子量。

[0141] (d) 超高分子量聚乙烯和第二聚烯烃

[0142] 在一个实施方案中，聚乙烯树脂包含超高分子量聚乙烯和第二聚烯烃。超高分子量聚乙烯如上对方案 (a) 所述。第二聚烯烃既不是聚乙烯均聚物也不是聚丙烯均聚物。在一个实施方案中，第二聚烯烃是重均分子量在  $1 \times 10^4$  至  $4 \times 10^6$  的范围内的聚丁烯-1、重均分子量在  $1 \times 10^3$  至  $1 \times 10^4$  的范围内的聚乙烯蜡、以及重均分子量在  $1 \times 10^4$  至  $4 \times 10^6$  的范围内的乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物（其不含丙烯）中的至少一种。

[0143] 在方案 (c) 和 (d) 中，基于聚乙烯树脂的质量，超高分子量聚乙烯在聚乙烯树脂中的量可以为 1 质量%以上。备选地，基于聚乙烯树脂的质量，超高分子量聚乙烯可以在 1 质量%至 80 质量%的范围内的量存在于聚乙烯树脂中。

[0144] 在方案 (a) 至 (d) 中，聚乙烯树脂的特征可以在于分子量分布，即， $M_w/M_n$ 。

[0145]  $M_w/M_n$  是分子量分布的量度，并且这个值越大，分子量分布越宽。尽管并不是特别关键，但是聚乙烯树脂的  $M_w/M_n$  优选在 5 至 300 的范围内，更优选在 10 至 100 的范围内。通常地，当  $M_w/M_n$  小于 5 时，聚烯烃溶液难于挤出。一方面，当聚乙烯树脂的  $M_w/M_n$  大于 300 时，所得微孔性聚烯烃膜可能具有降低的强度。在合成树脂时，聚乙烯（均聚物和乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物）的  $M_w/M_n$  可以通过多级聚合适当地进行控制。在一个实施方案中，在多级聚合方法、优选其中在第一级中形成高分子量聚合物组分，并且在第二级中形成较低分子量聚合物组分的两级聚合方法中制备聚乙烯树脂。在方案 (c) 和 (d) 中，大的  $M_w/M_n$  通常由超高分子量聚乙烯的重均分子量值相对于第二聚乙烯（方案 (c)）或第二聚烯烃（方案 (d)）的  $M_w$  的大差别引起，反之亦然。聚乙烯组合物的  $M_w/M_n$  可以通过例如常规的混合方法由组分的分子量和混合比进行适当控制。

[0146] (2) 聚丙烯树脂

[0147] 聚丙烯树脂的实施方案如下。

[0148] (i) 聚丙烯优选具有  $8 \times 10^5$  以上的重均分子量。

[0149] (ii) 在上述的聚丙烯中，分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分（由分子量分布确定）优选为 10.5 质量%以上。

[0150] (iii) 上述聚丙烯优选具有 95J/g 以上的熔化热。

[0151] (iv) 基于聚烯烃组合物的质量，上述聚丙烯含量优选为 20-80 质量%

[0152] 下面，我们详细地描述这些实施方案。

[0153] 在一个实施方案中，聚丙烯树脂具有  $6 \times 10^5$  以上的重均分子量，以及 90J/g 以上的熔化热  $\Delta H_m$ （例如，通过根据 JIS K7122 的差示扫描量热法（" DSC "）测量）。用于测量熔化热的升温速率优选为 3-20°C /min、通常为 10°C /min。当聚丙烯树脂中聚丙烯具有小于 90J/g 的熔化热  $\Delta H_m$  时，所得微孔膜可能具有不适宜低的针刺穿强度和渗透性的特性。尤其是，所得膜可能具有不适宜低的熔化温度。

[0154] 基于聚丙烯树脂中聚丙烯的总质量，在聚丙烯树脂中聚丙烯的至少 10 质量%应当具有  $1.8 \times 10^6$  以上的分子量。在一个实施方案中，聚丙烯具有  $8 \times 10^5$  以上的重均分子

量。重均分子量小于  $6 \times 10^5$  的聚丙烯可能难于与聚乙烯树脂组合。结果,重均分子量小于  $6 \times 10^5$  的聚丙烯提供具有不适宜大的表面微观-粗糙度和大的厚度变化的微孔性聚烯烃膜。当聚丙烯树脂包含小于 10% 的显著量的分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的聚丙烯时,微孔性聚烯烃膜可能具有不适宜低的针刺穿强度和渗透性的特性。在本文中的术语 "显著量" 是指聚丙烯树脂的一部分(或部分)可以是分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的聚丙烯。当该部分质量小于聚丙烯树脂中的聚丙烯的总质量的 10% 时,所得微孔膜可能具有不适宜低的针刺穿强度和渗透性的特性。

[0155] 在一个实施方案中,聚丙烯树脂的重均分子量优选为  $6.5 \times 10^5$  以上,更优选为  $8 \times 10^5$  以上。当聚丙烯树脂包含分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的聚丙烯部分时,基于聚丙烯树脂的质量,该部分优选为 10.5 质量%以上,更优选为 10.8 质量%以上。尽管不希望被任何理论或模式束缚,但是据认为当聚丙烯树脂包含较高分子量的聚丙烯的一部分或部分时,所得微孔性聚烯烃膜具有改善的针刺穿强度和熔化性能。尽管并不是特别关键的,但是聚丙烯树脂的  $M_w/M_n$  优选在 1 至 100 的范围内。聚丙烯树脂的熔化热  $\Delta H_m$  优选为 95J/g 以上,更优选为 100J/g 以上。

[0156] 在一个实施方案中,基于聚烯烃组合物的质量,聚丙烯树脂在聚烯烃组合物中的量在 20 至 80 质量%或 30 至 70 质量%的范围内。当聚丙烯树脂在聚烯烃组合物中的量小于 20 质量%时,更难于制备具有合适熔化温度的微孔性聚烯烃膜。当基于聚烯烃组合物的质量,聚丙烯树脂在聚烯烃组合物中的量超过 80 质量%时,更难于制备厚度均匀的微孔膜。

[0157] 只要 (i) 聚丙烯树脂包含显著量的分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上(其可以例如由分子量分布的测量进行确定)的聚丙烯, (ii) 聚丙烯树脂具有  $6 \times 10^5$  以上的重均分子量,以及 (iii) 聚丙烯树脂的熔化热  $\Delta H_m$  为 90J/g 以上,聚丙烯的具体等级或类型并不是关键。因此,聚丙烯可以是丙烯均聚物、丙烯和第三  $\alpha$ -烯烃的共聚物或它们的混合物,所述均聚物是优选的。共聚物可以是无规或嵌段共聚物。第三  $\alpha$ -烯烃可以是例如乙烯、丁烯-1、戊烯-1,4-甲基戊烯-1、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等中的一种或多种。

[0158] 已经描述了原料,现在将更详细地描述用于制备微孔性聚烯烃膜的方法的代表性实施方案。

[0159] 微孔性聚烯烃膜的制备方法

[0160] 在一个实施方案中,本发明涉及一种用于制备微孔性聚烯烃膜的方法,所述方法包括:

[0161] (1) 形成包含聚乙烯树脂、聚丙烯树脂和至少一种成膜溶剂的聚烯烃溶液;

[0162] (2) 将所得聚烯烃溶液通过模头挤出,并且冷却挤出物以形成凝胶状薄片;

[0163] (3) 拉伸,并且移除成膜溶剂。

[0164] 在一个实施方案中,所述方法还包括:

[0165] (4) 将步骤 (3) 的经溶剂移除并且拉伸的凝胶状薄片进行干燥。

[0166] 在另一个实施方案中,如果需要,可以在步骤 (4) 之后进行下列步骤,可以进行:

[0167] (5) 热处理步骤,

[0168] (6) 使用电离辐射的交联步骤,

[0169] (7) 亲水性处理步骤,等。

[0170] 现在,将更详细地描述这个实施方案的步骤。

[0171] (1) 聚烯烃溶液的制备

[0172] 在一个实施方案中,通过将聚乙烯树脂、聚丙烯树脂和至少一种成膜溶剂组合而制备聚烯烃溶液。例如,可以将聚乙烯树脂、聚丙烯树脂和一种成膜溶剂进行熔融-共混,以制备聚烯烃溶液。在另一个实例中,可以将聚乙烯树脂和聚丙烯树脂熔融-共混以形成聚烯烃组合物,然后将一种或多种成膜溶剂添加到该聚烯烃组合物中,以制备出聚烯烃溶液。任选地,聚烯烃溶液还可以在一定范围内包含添加剂,比如抗氧化剂、紫外线吸收剂、防粘剂、颜料、染料、无机填料等。使用时,这些添加剂通常以足以提高聚烯烃溶液的可加工性和/或提高所得微孔性聚烯烃膜的性能的量添加。即使当可以实现可加工性的进一步改善时,添加剂也不应当以大得足以不利地影响所需膜性能的量使用。例如,使用时,添加剂可以以基于聚烯烃溶液中的100份聚烯烃的总量在0.01至2份的范围内的量存在。细小的硅酸盐粉末可以以例如基于聚烯烃溶液中的100%聚烯烃小于50%的量被添加作为成孔剂。

[0173] 在一个实施方案中,成膜溶剂在室温为液态。尽管不希望被束缚,但是据认为使用液体溶剂使得能够进行较高倍数的拉伸。液体溶剂可以是脂族或脂环族的烃,比如壬烷、癸烷、十氢化萘、对-二甲苯、十一烷、十二烷、液体石蜡等;沸点与上述烃的沸点相当的矿物油蒸馏物;以及在室温下的邻苯二甲酸酯液体,比如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯等。据认为使用非-挥发性液体溶剂比如液体石蜡提供具有稳定的液体溶剂含量的凝胶状薄片。在一个实施方案中,与处于熔融共混状态的聚乙烯混溶,但是在室温为固体的溶剂可以单独,或与液体溶剂一起使用。这样的固体溶剂包括硬脂醇、二十六烷醇、石蜡等。然而,当固体溶剂单独,即,在没有液体溶剂的情况下使用时,可能更难于均匀地拉伸凝胶状薄片。

[0174] 在一个实施方案中,在25°C的温度,液体溶剂的粘度在30至500cSt或30至200cSt的范围内。当在25°C的粘度小于30cSt时,可能出现聚烯烃溶液的起泡,这可能导致难以将聚烯烃溶液的组分共混。另一方面,当粘度大于500cSt时,液体溶剂可能更难于被移除。

[0175] 尽管并不是特别关键的,但是聚烯烃溶液的均匀熔融-共混优选在双螺杆挤出机中进行,尤其是当希望在聚烯烃溶液中具有较高的聚烯烃浓度时。熔融-共混温度优选在聚丙烯的熔点 $T_m$ 到 $T_m+80^\circ\text{C}$ 的范围内。在一个实施方案中,熔融-共混温度在160至250°C或180至230°C的范围内。熔点可以通过例如根据JIS K7121的差示扫描量热法(DSC)测定。在一个实施方案中,可以将聚丙烯树脂和聚乙烯树脂在熔融-共混之前进行干拌混合,但是这并不是必需的。成膜溶剂可以在熔融-共混之前、之中或之后被添加。例如,可以在共混过程中,将溶剂装填到在中间部分的双螺杆挤出机中。当需要添加剂时,它们可以在熔融-共混之前、之中或之后被添加。例如,可以在熔融-共混过程中,将抗氧化剂添加到聚烯烃溶液中,以防止聚烯烃溶液中的聚烯烃的氧化。

[0176] 当将双螺杆挤出机用于熔融-共混时,混合螺杆的特征可以在于螺杆长度 $L$ 与螺杆直径 $D$ 的比率 $L/D$ 。在一个实施方案中, $L/D$ 在20至100或35至70的范围内。当 $L/D$ 小于20时,熔融-共混可能更加困难。当 $L/D$ 大于100时,聚烯烃溶液的停留时间增加,这可能导致聚烯烃分子量降低。聚烯烃的重均分子量的下限为100,000,但是这并不是关键的。尽管并不是关键的,但是双螺杆挤出机的料筒通常具有在约40至80mm的范围内的内径。

[0177] 在一个实施方案中,基于 100 质量%的聚烯烃溶液,聚烯烃溶液中的聚烯烃(例如,聚乙烯树脂中的聚乙烯和聚丙烯树脂中的聚丙烯)的量在 1 至 75 质量%或 20 至 70 质量%的范围内。当聚烯烃溶液含有少于 1 质量%时,由于溶液类似于液体,在聚烯烃组合物溶液的挤出过程中,可能在模头出口处发生大的溶胀或颈缩,从而导致凝胶状薄片(或模制品)的可成型性和自支撑特性降低。另一方面,当聚烯烃组合物多于 75 重量%时,可能更难于获得聚烯烃溶液或形成凝胶状薄片。

[0178] (2) 凝胶状薄片的形成步骤

[0179] 使用聚烯烃溶液,以通过例如流延或挤出形成凝胶状薄片。例如,熔融-共混的聚烯烃溶液可以通过直接连接到挤出机上的模头挤出,以形成凝胶状薄片。备选地,聚烯烃溶液可以通过与第一挤出机串联的挤出设备被另外挤出一次或多次,在串联的末端通过模头进行最后挤出。在另一个实例中,可以将聚烯烃溶液挤出、冷却,然后造粒,以在通过模头的后续挤出中使用。当使用模头时,它通常是带有矩形横截面的锐孔的薄片形成模头,但是也可以使用双料筒的空心模头、吹胀模唇等。

[0180] 在通过模头挤出聚烯烃溶液的实施方案中,挤出机的特征可以在于聚烯烃溶液的挤出速率  $Q(\text{kg/h})$  与双螺杆挤出机中的螺杆的转数  $[N_s(\text{rpm})]$  的比率  $Q/N_s$  优选为  $0.3\text{kg/h/rpm}$  以下。这样提高了聚丙烯在微孔膜中的分散性,从而导致膜的进一步被改善的厚度均匀性和耐热性。螺杆的旋转速度  $N_s$  优选为  $180\text{rpm}$  以上。尽管并不是特别关键的,但是螺杆的旋转速度  $N_s$  的上限优选为  $500\text{rpm}$ 。尽管并不是特别关键的,但是聚烯烃溶液的挤出速率  $Q(\text{kg/h})$  在 1 至  $400(\text{kg/h})$  的范围内。 $Q/N_s$  更优选为  $0.25\text{kg/h/rpm}$  以下。尽管并不关键,但是  $Q/N_s$  的下限优选为  $0.01\text{kg/h/rpm}$ 。 $Q/N_s$  可以通过选择螺杆的形状(例如,直径、在出口处的凹槽的深度等)来控制。

[0181] 在使用薄片形成模头形成凝胶状薄片的实施方案中,模口间隙典型地在 0.1 至 5mm 的范围内。模头通常在使用过程中被加热到在约  $140$  至约  $250^\circ\text{C}$  的范围内。聚烯烃溶液的取走速率(taking-up rate)(例如,由冷却辊速率确定)优选为  $0.2$  至  $15\text{m/min}$ 。

[0182] 从模头中挤出的聚烯烃溶液通过冷却而形成凝胶状薄片(也称作模制品)。优选以  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  以上的冷却速率,将冷却至少进行到挤出物的凝胶化温度以下。冷却优选进行到  $25^\circ\text{C}$  以下。这样的冷却可以将被成膜溶剂分开的聚烯烃组合物相的微相凝固。通常地,更缓慢的冷却速率提供具有更大的假孔单元的凝胶状薄片,从而导致更粗大的更高等级的结构。另一方面,更高的冷却速率导致更致密的孔单元。小于  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  的冷却速率可能导致结晶性增加,使得更难于提供具有合适的拉伸性能的凝胶状薄片。可使用的冷却方法包括下列中的一种或多种:将凝胶状薄片直接与冷却介质比如冷却空气、冷却水等接触;将凝胶状薄片与通过冷却介质冷却的辊接触;等。

[0183] (3) 拉伸,并且移除成膜溶剂的步骤

[0184] 在一个实施方案中,将凝胶状薄片在至少一个方向上、优选至少一个横向(例如,与加工方向("MD")平行或与横向"TD"平行)上进行拉伸。典型地,这个步骤通过如下进行:(a) 在将凝胶状薄片拉伸之后,移除液体溶剂;(b) 在将液体溶剂从凝胶状薄片移除之后,拉伸膜;或(c) 拉伸凝胶状薄片,然后将液体溶剂移除以形成膜,并且进一步拉伸该膜。

[0185] (a) 第一方法(在将凝胶状薄片拉伸之后,移除液体溶剂)

[0186] 在一个实施方案中,通过拉幅机法、辊法、吹胀法或辊压法中的至少一种,将凝胶状薄片加热并且拉伸至预定的倍数。拉伸可以单轴或双轴地进行,但是优选在横向(即,垂直于薄片厚度的方向)上的双轴拉伸。在双轴取向的情况下,可以使用同时双轴拉伸、顺序拉伸或多级拉伸(例如,同时双轴拉伸和顺序拉伸的组合)中的任一种,但是优选同时双轴拉伸。该拉伸提高了膜的机械强度。

[0187] 对于单轴拉伸,拉伸倍数优选为 2 倍以上,或在 3 至 30 倍的范围内。当使用双轴拉伸时,在拉伸方向上的拉伸倍数通常为 3 倍以上,即面积倍数为 9 倍以上,或任选地,面积倍数为 25 倍以上。在面积倍数为 9 倍以上的情况下,所得微孔性聚烯烃膜的针刺穿强度被提高。当面积倍数大于 400 倍时,可能需要非常大的拉伸设备,从而导致拉伸过程中的操作困难。

[0188] 无论聚乙烯树脂是均聚物还是共聚物,当聚乙烯树脂为超高分子量聚乙烯或第二聚乙烯(即,聚乙烯树脂方案(a)和(b),而不是(c)或(d))时,拉伸温度通常为聚乙烯树脂的熔点+10°C,或更低。任选地,拉伸温度在聚乙烯的晶体分散温度(crystal dispersion temperature)向上至聚乙烯的晶体熔点的范围内。当拉伸温度比聚乙烯的晶体熔点+10°C更高时,聚乙烯熔融,并且聚合物的分子链在拉伸过程中可能不取向。另一方面,当拉伸温度低于晶体分散温度时,聚乙烯太软,使得在可以实现高的拉伸倍数之前的过程中,凝胶状薄片更容易破裂。当将凝胶状薄片进行顺序拉伸或多级拉伸时,可以在比晶体分散温度更低的温度进行初级拉伸,而随后(二次、三次等)的拉伸在聚乙烯的晶体分散温度以上进行。通过根据 ASTM D 4065 测量动态粘弹性的温度特性,可以确定"晶体分散温度"。超高分子量聚乙烯和第二聚乙烯典型地具有在约 90 至 100°C 的范围内的晶体分散温度。

[0189] 在聚乙烯树脂为超高分子量聚乙烯和第二聚乙烯,或超高分子量聚乙烯和第二聚烯烃(即,聚乙烯树脂方案(c)或(d))的情况下,拉伸温度优选在聚乙烯树脂中的聚乙烯的晶体分散温度以上并且在聚乙烯树脂中的聚乙烯的晶体熔点+10°C以下的范围内。拉伸温度典型地在 100 至 140°C 或任选 110 至 120°C 的范围内。

[0190] 根据所需性能,可以在平行于凝胶状薄片的厚度的方向上具有温度分布的情况下进行拉伸。任选地,可以在较低温度进行初级拉伸,而在较高温度进行后续的拉伸步骤或级的情况下,进行顺序或多级拉伸。在厚度方向上具有温度分布的拉伸可以提供具有合适的机械强度的微孔性聚烯烃膜。这种方法的详细描述由 JP7-188440A 给出。

[0191] (b) 第二方法(在将液体溶剂从凝胶状薄片移除之后,对膜进行拉伸)

[0192] 除了预先移除液体溶剂之外,以与第一方法相同的方式进行第二方法。移除液体溶剂的过程在以后描述。

[0193] (c) 第三方法(拉伸凝胶状薄片,然后移除液体溶剂以形成膜,并且进一步拉伸该膜)

[0194] 在拉伸凝胶状薄片的过程中,以与第一方法相同的方式进行第三方法。在进一步拉伸膜的过程中,以与第二方法相同的方式进行第三方法。移除液体溶剂的过程在以后描述。

[0195] 在一个实施方案中,将成膜溶剂从经拉伸的凝胶状薄片移除,以形成微孔性聚烯烃膜。能够将成膜溶剂从经拉伸的凝胶状薄片移除,而不明显改变在薄片中的聚烯烃相的结构和组成的任何方法都可以被使用。例如,为了形成微孔性聚烯烃膜,可以使用洗涤

溶剂洗涤凝胶状薄片以移除成膜溶剂,然后干燥以移除洗涤溶剂。因此,可以使用洗涤溶剂移除(或置换或溶解或漂洗或洗掉)成膜溶剂。由于经拉伸的凝胶状薄片至少包含聚烯烃相和分离的成膜溶剂相,因此移除液体溶剂提供了多孔性膜。在一个实施方案中,通过使用能够例如置换、溶解、漂洗或洗掉成膜溶剂的任何溶剂,都可以进行液体溶剂的移除。合适的洗涤溶剂包括例如下列挥发性溶剂中的一种或多种:比如饱和烃,如戊烷、己烷、庚烷等;氯代烃,比如二氯甲烷、四氯化碳等;醚,比如二乙醚、二噁烷等;酮,比如甲基乙基酮等;直链氟烷,比如三氟乙烷、 $C_6F_{14}$ 、 $C_7F_{16}$ 等;环状氢氟烷,比如 $C_5H_3F_7$ 等;或氢氟醚,比如 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 等;全氟醚,比如 $C_4F_9OCF_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_5$ 等。尽管不是必需的,但是洗涤溶剂可以具有低的表面张力(例如,在 $25^\circ\text{C}$ 为 $24\text{mN/m}$ 以下),尤其是在使用干燥步骤时。尽管并不希望受任何理论或模式的束缚,但是据认为使用具有低表面张力的洗涤溶剂有助于防止在所得微孔性聚烯烃膜中的孔形成网状结构在干燥过程中收缩,否则这可能由于界面张力作用而发生。因此,所得微孔性聚烯烃膜通常具有更好的孔隙率和渗透性。

[0196] 可以通过浸渍在洗涤溶剂中和/或用洗涤溶剂喷淋薄片而洗涤经拉伸的凝胶状薄片。所使用的洗涤溶剂的量并不关键,前提是它以足以移除成膜溶剂的量使用。在一个实施方案中,洗涤溶剂的量通常在按100质量份的经拉伸的凝胶状薄片计为300至30,000质量份的洗涤溶剂的范围内。洗涤优选进行到残留成膜溶剂的量小于在洗涤之前的经拉伸的凝胶状薄片中的量的1质量%为止。

#### [0197] (4) 膜的干燥步骤

[0198] 在洗涤溶剂没有足够高的蒸气压(和/或足够低的表面张力)以从膜中蒸发的情况下,可以使用干燥步骤以移除洗涤溶剂。例如,通过拉伸和移除成膜溶剂而获得的微孔性聚烯烃膜可以通过热干燥法、风干燥(即,流动空气)法等以及它们的组合进行干燥。干燥温度优选等于或低于聚乙烯树脂的晶体分散温度,尤其是比晶体分散温度低至少 $5^\circ\text{C}$ 。在一个实施方案中,进行干燥直至按100质量%(折干计)的微孔性聚烯烃膜计,残留在膜中的洗涤溶剂的量为5质量%以下,或任选为3质量%以下。不充分的干燥可能引起微孔膜的孔隙率下降,尤其是当采用随后的热处理时,从而导致降低的渗透性。

#### [0199] (5) 热处理步骤

[0200] 尽管并不是必需的,但是可以将干燥的微孔膜进行热处理,以提高膜的机械特性和热特性。因此,在一个实施方案中,使用热处理,以稳定在膜中的结晶聚烯烃区域,从而导致均匀的薄片状层。热处理可以是例如热拉伸处理(在至少一个横向上的张力下,对膜进行加热)、热固化处理(在不加张力或压缩的情况下退火)和/或热收缩处理(在至少一个横向上的压缩下,对膜进行加热),它们可以根据所需的性能进行适当的选择。JP2657430B2、JP2001-172420A JP2001-192487 A和JP2001-229907 A公开了典型的热处理方法。在这些热处理方法的任一种中,热处理可以在等于或低于聚乙烯树脂的熔点的温度或任选在 $60^\circ\text{C}$ 至聚乙烯树脂的熔点 $+10^\circ\text{C}$ 的范围内的温度进行。

[0201] 在一个实施方案中,通过拉幅机法或辊法进行热拉伸处理和/或热固化处理。在一个实施方案中,采用热拉伸处理,其中在至少一个方向(优选MD或TD)上的拉伸倍数在约1.01至2.0倍或任选1.01至1.5倍的范围内。在另一个实施方案中,采用使用例如带式输送机或气托加热炉的热收缩处理,其中基于收缩之前在测量方向上的原始尺寸,在至少一个方向(优选MD或TD)上的收缩率为50%以下、或任选为30%以下。

[0202] 使用时,热拉伸处理通常提高了微孔性聚烯烃膜的渗透性,并且增加了其孔径。膜的平均孔径可以通过 ASTM F316-86、JIS K1150 等进行测量。尽管使用了术语“直径”,但是所述孔并不一定是球形的。在一个实施方案中,同时使用了热固化(退火)和热拉伸,并且优选在热拉伸处理之后进行热固化处理。在另一个实施方案中,可以在热拉伸之后进行热收缩处理。当在热拉伸处理之后进行热收缩时,所得微孔性聚烯烃膜通常具有提高(降低)的收缩率(例如,在 105°C 加热 8 小时之后的长度变化比率)和更高的高强度。

[0203] (6) 膜的交联处理步骤

[0204] 在有或没有预先热处理的情况下,都可以使用任选的交联步骤。可以使用电离辐射射线比如  $\alpha$ -射线、 $\beta$ -射线、 $\gamma$ -射线、电子束完成微孔性聚烯烃膜的交联。在辐照电子束的情况下,电子束辐照的量优选在 0.1 至 100Mrad 的范围内,并且加速电压优选在 100 至 300kV 的范围内。据认为交联处理提升了微孔性聚烯烃膜的熔化温度。

[0205] (7) 亲水性处理步骤

[0206] 微孔性聚烯烃膜可以进行亲水性处理(使微孔性聚烯烃膜更亲水的处理)。例如,亲水性处理可以是单体-接枝处理、表面活性剂处理、电晕-放电处理等。当采用单体-接枝处理时,它优选在步骤(7)的交联处理之后进行。

[0207] 在表面活性剂处理的情况下,可以(单独或组合)使用非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和两性表面活性剂中的任一种,但是优选非离子表面活性剂。例如,可以将微孔性聚烯烃膜浸渍于表面活性剂在水或低级醇比如甲醇、乙醇、异丙醇等的溶液中,或可以采用刮刀法以溶液进行涂布。

[0208] [3] 微孔性聚烯烃膜的性能和组成

[0209] (A) 在一个实施方案中,微孔性聚烯烃膜具有下列性能。

[0210] (1) 在膜的总体积的 25 至 80% 的范围内的孔隙率

[0211] 当孔隙率低于 25% 时,微孔性聚烯烃膜不具有良好的透气性。透气性是微孔性聚烯烃膜的重要性能,因为在透气性得到提高时,电池容量也得到提高。当孔隙率超过 80% 时,难于提供具有合适强度、电阻抗和抗短路性的电池。可以根据所需的物理性能确定适当的孔隙率。当应用于高容量的电池时,需要高的孔隙率。另一方面,当应用于意味着安全性重要的电池时,需要低的孔隙率。

[0212] (2) 在 20 至 2,000 秒/100cc(被换算成在 20  $\mu$ m 的厚度下的值)的范围内的透气性

[0213] 当透气性在 20 至 2,000 秒/100cc(JIS P8117)的范围时,具有由微孔性聚烯烃膜所形成的隔板的电池具有适当大的容量和适当的循环特性。当透气性超过 2,000 秒/100cc 时,电池具有降低的容量。当透气性小于 20 秒/100cc 时,可能在电池的内部温度升高到 145°C 的温度时不在所需程度上发生电池关闭。

[0214] (3) 2,000mN/20  $\mu$ m 以上的针刺穿强度

[0215] 当针刺穿强度小于 2,000mN/20  $\mu$ m 时,在具有由微孔性聚烯烃膜形成的隔板的电池中可能发生短路。多层微孔膜的针刺穿强度(被换算成在 20  $\mu$ m 的厚度下的值)由在使用具有球形末端表面(曲率半径 R :0.5mm)的直径为 1mm 的针以 2mm/秒的速率刺多层微孔膜时所测量出的最大负荷表示。

[0216] (4) 170°C 以上的熔化温度

[0217] 熔化温度通常至少为 170°C,或任选在 170 至 190°C 的范围内。可以如下测量熔化温度。将 5cm×5cm 的微孔性聚烯烃膜夹在两块板 (block) 之间,其中每一块板具有直径为 12mm 的圆形开口。然后,将直径为 10mm 的碳化钨球放置在圆形开口内的微孔性聚烯烃膜上。熔化温度被定义为球通过熔化使微孔性聚烯烃膜断裂时的膜温度(同时以 5°C/min 的升温速率加热)。

[0218] (5) 在 120 至 140°C 的范围内的关闭温度

[0219] 微孔性聚烯烃膜的透气性达到 100,000 秒/100cc 时的温度被定义为关闭温度。透气性可以根据 JIS P8117 进行测量。

[0220] (B) 微孔性聚烯烃膜的组成

[0221] 在一个实施方案中,本发明涉及一种微孔性聚烯烃膜,所述微孔性聚烯烃膜包含:

[0222] (1) 聚乙烯,和

[0223] (2) 聚丙烯,所述聚丙烯具有

[0224] (i)  $6 \times 10^5$  以上的重均分子量,和

[0225] (ii) 90J/g 以上的熔化热(例如,通过差示扫描量热法测量);

[0226] 其中基于聚丙烯的总质量,聚丙烯的至少 10 质量%具有大于或等于  $1.8 \times 10^6$  的分子量。

[0227] 在微孔性聚烯烃膜中的聚烯烃由用于制备膜的聚乙烯和聚丙烯树脂得到。据认为,在树脂中的聚乙烯和聚丙烯的性能和特性在膜的加工过程中并没有明显的变化。换言之,在微孔性聚烯烃膜中的聚丙烯和聚乙烯的性能和特性与在用于制备膜的树脂中的聚乙烯和聚丙烯基本上相同。

[0228] (1) 在微孔性聚烯烃膜中的聚乙烯

[0229] 在一个实施方案中,在微孔性聚烯烃膜中的聚乙烯包括 (a) 超高分子量聚乙烯、(b) 重均分子量低于超高分子量聚乙烯的第二聚乙烯、(c) 超高分子量聚乙烯和第二聚乙烯、或 (d) 超高分子量聚乙烯和既不含聚乙烯也不含聚丙烯的第二聚烯烃。在方案 (a) 至 (d) 的任一种中,聚乙烯优选具有  $2 \times 10^5$  以上的重均分子量。

[0230] (a) 超高分子量聚乙烯

[0231] 超高分子量聚乙烯具有至少  $5 \times 10^5$  的重均分子量,并且可以是乙烯均聚物或含有少量第二  $\alpha$ -烯烃的乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物,其中所述第二  $\alpha$ -烯烃不是乙烯。当存在时,第二  $\alpha$ -烯烃可以是丙烯、丁烯-1、己烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯中的一种或多种。超高分子量聚乙烯的重均分子量在  $1 \times 10^6$  至  $15 \times 10^6$  或任选  $1 \times 10^6$  至  $5 \times 10^6$  的范围内。

[0232] (b) 第二聚乙烯

[0233] 在一个实施方案中,第二聚乙烯具有在大于或等于  $1 \times 10^4$  但小于  $5 \times 10^5$  的范围内重均分子量。换言之,第二聚乙烯可以具有在  $1 \times 10^4 \leq M_w < 5 \times 10^5$  的范围内的  $M_w$ 。在一个实施方案中,第二聚乙烯是高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支化低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯中的一种或多种。第二聚乙烯可以是乙烯均聚物或含有少量第二  $\alpha$ -烯烃的共聚物。第二  $\alpha$ -烯烃先前已在超高分子量聚乙烯的描述中被描述过。

[0234] (c) 超高分子量聚乙烯和第二聚乙烯

[0235] 在一个实施方案中,聚乙烯微孔性聚烯烃膜包含超高分子量聚乙烯和第二聚乙烯。超高分子量聚乙烯和其它聚乙烯如上面对方案(a)和(b)所述。在一个优选实施方案中,在微孔性聚烯烃膜中的聚乙烯是超高分子量聚乙烯和第二聚乙烯,其中第二聚乙烯具有 $1 \times 10^4$ 以上但小于 $5 \times 10^5$ 的重均分子量;第二聚乙烯为高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支化低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯中的一种或多种。优选地,超高分子量聚乙烯具有 $5 \times 10^5$ 以上的重均分子量。

[0236] (d) 超高分子量聚乙烯和第二聚烯烃

[0237] 在一个实施方案中,在微孔性聚烯烃膜中的聚乙烯包含超高分子量聚乙烯和第二聚烯烃。超高分子量聚乙烯如上对方案(a)所述。第二聚烯烃既不是聚乙烯也不是聚丙烯。在一个实施方案中,第二聚烯烃是重均分子量在 $1 \times 10^4$ 至 $4 \times 10^6$ 的范围内的聚丁烯-1、重均分子量在 $1 \times 10^3$ 至 $1 \times 10^4$ 的范围内的聚乙烯蜡、以及重均分子量在 $1 \times 10^4$ 至 $4 \times 10^6$ 的范围内的乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物(其不含聚丙烯)中的至少一种。

[0238] 在方案(c)和(d)中,基于聚乙烯组分的质量,超高分子量聚乙烯在微孔性聚烯烃膜的聚乙烯组分(或部分)中的量可以为1%质量以上。备选地,基于聚乙烯组分的质量,超高分子量聚乙烯可以在1质量%至80质量%的范围内的量存在于聚乙烯组分中。

[0239] 在方案(a)至(d)中,微孔性聚烯烃膜中的聚乙烯的特征可以在于分子量分布。尽管并不是特别关键,但是在微孔性聚烯烃膜中的聚乙烯的Mw/Mn优选在5至300、更优选10至100的范围内。

[0240] (2) 在微孔性聚烯烃膜中的聚丙烯

[0241] 在一个实施方案中,在微孔性聚烯烃膜中的聚丙烯组分(或部分)具有至少 $6 \times 10^5$ 的重均分子量和90J/g以上的熔化热 $\Delta H_m$ 。基于微孔性聚烯烃膜的总质量,微孔性聚烯烃膜中聚丙烯的至少10质量%应当具有大于或等于 $1.8 \times 10^6$ 的分子量。

[0242] 在一个实施方案中,微孔性聚烯烃膜中的聚丙烯具有 $8 \times 10^5$ 以上的重均分子量。在一个实施方案中,在微孔性聚烯烃膜中作为分子量为 $1.8 \times 10^6$ 以上的聚丙烯的聚丙烯的量或一部分(或部分)应当大于或等于微孔性聚烯烃膜中聚丙烯总质量的10%。

[0243] 在一个实施方案中,聚丙烯的重均分子量优选为 $6.5 \times 10^5$ 以上,更优选为 $8 \times 10^5$ 以上。当微孔性聚烯烃膜中的聚丙烯包含分子量为 $1.8 \times 10^6$ 以上的聚丙烯的一部分或部分,这部分基于微孔性聚烯烃膜中聚丙烯的质量优选为10.5质量%以上,更优选为10.8质量%以上。尽管并不是特别关键的,但是微孔性聚烯烃膜中的聚丙烯的Mw/Mn优选在1至100的范围内。微孔性聚烯烃膜中的聚丙烯的熔化热 $\Delta H_m$ 优选为95J/g以上,更优选为100J/g以上。

[0244] 在一个实施方案中,基于微孔性聚烯烃膜的质量,聚丙烯在微孔性聚烯烃膜中的量在20至80质量%、或30至70质量%的范围内。

[0245] 聚丙烯可以是丙烯均聚物、丙烯和第三 $\alpha$ -烯烃的共聚物或它们的混合物,所述均聚物是优选的。共聚物可以是无规或嵌段共聚物。第三 $\alpha$ -烯烃可以例如为乙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯中的一种或多种。

[0246] [4] 电池隔板

[0247] 由上述微孔性聚烯烃膜形成的电池隔板优选具有3-200 $\mu\text{m}$ 、更优选为5-50 $\mu\text{m}$ 的

厚度。所需的厚度取决于被制造的电池的种类。

#### [0248] [5] 电池

[0249] 本发明的多层、微孔性聚烯烃膜可以被用作电池比如锂离子电池、锂-聚合物二次电池、镍-氢二次电池、镍-镉二次电池、镍-锌二次电池、银-锌二次电池的隔板，尤其是用于锂离子电池的隔板。仅仅作为实例，下面的描述针对锂离子电池的实施方案。本发明并不限于锂离子电池。

[0250] 锂电池包括经由位于其间的隔板层压的阴极和阳极，并且其中所述隔板含有电解质溶液（电解质）。电极可以具有包含常规电极结构的任何合宜结构。电极结构可以是例如其中盘状的阴极和阳极相对的硬币型；其中平面的阴极和阳极交替层压的层压体型；其中将带状的阴极和阳极层压到膜隔板上，然后沿着该隔板的最长轴卷绕的螺旋型；等。

[0251] 阴极通常包含集电极，以及能够吸收和释放锂离子的阴极活性材料层，所述阴极活性材料层形成于集电极上。阴极活性材料可以是无机化合物，比如过渡金属氧化物、锂和过渡金属的复合氧化物（锂复合氧化物）、过渡金属硫化物等。过渡金属可以是 V、Mn、Fe、Co、Ni 等。锂复合氧化物的优选实例是镍酸锂、钴酸锂、锰酸锂、基于  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 的层状锂复合氧化物等。阳极包含集电极和形成在集电极上的负极活性材料层。负极活性材料可以是碳质材料，比如天然石墨、人造石墨、焦炭、炭黑等。

[0252] 电解质溶液通过将锂盐溶解在有机溶剂中而获得。锂盐可以是 LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、锂的低级脂族羧酸盐、LiAlCl<sub>4</sub> 等。锂盐可以单独或组合使用。所述有机溶剂可以是具有高沸点和高的介电常数的有机溶剂，比如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、 $\gamma$ -丁内酯等；具有低沸点和低粘度的有机溶剂，比如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二氧戊环、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等。这些有机溶剂可以单独或组合使用。因为具有高介电常数的有机溶剂具有高的粘度，而具有低粘度的有机溶剂具有低的介电常数，因此优选使用它们的有机溶剂混合物。

[0253] 当组装电池时，可以用电解质溶液浸渍隔板，以使隔板（多层微孔膜）具有离子渗透性。浸渍处理可以（并且通常是）通过将多层微孔膜浸渍在室温的电解质溶液中进行。尽管它并不是关键的，但是当组装圆柱形电池时，例如，通常将阴极片、由多层微孔膜形成的隔板和阳极片按这种顺序层压，并且将所得层压体卷绕以形成电极组件。可以用上述电解质溶液装填所得电极组件，然后浸渍。电池盖可以用作阴极端子，并且可以通过垫圈将安全阀系固（caulk）到电池外壳上，从而制备出电池。

[0254] 下面将参考实施例更详细地说明本发明，但是不意在限制本发明的范围。

#### [0255] 实施例 1

[0256] 如下制备出 100 质量份的聚烯烃组合物：将 1 质量%的重均分子量 (Mw) 为  $2.5 \times 10^6$  的超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)、49 质量%的 Mw 为  $3.0 \times 10^5$  的高密度聚乙烯 (HDPE) 和 50 质量%的 Mw 为  $2.69 \times 10^6$ 、Mw/Mn 为 3.5 以及熔化热为 99.9J/g 的丙烯均聚物 (PP)（按 PP 计，分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分为 57.2 质量%）以及 1.0 质量份的作为抗氧化剂的四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯]甲烷进行干拌共混，以形成聚烯烃组合物。测量显示 UHMWPE 和 HDPE 的聚乙烯组合物具有 135°C 的熔点和 90°C 的晶体分散温度。

- [0257] 在下列条件下,通过凝胶渗透色谱 (GPC) 法测量 UHMWPE 和 HDPE 的  $M_w$  和  $M_w/M_n$ 。
- [0258] 测量装置:获自 Waters Corporation 的 GPC-150C,
- [0259] 柱子:获自 Showa Denko K. K. 的 Shodex UT806M,
- [0260] 柱温:135°C,
- [0261] 溶剂(流动相):邻-二氯苯,
- [0262] 溶剂流量:1.0ml/min,
- [0263] 样品浓度:0.1 重量%(在 135°C 溶解 1 小时),
- [0264] 注射量:500  $\mu$  l,
- [0265] 检测器:获自 Waters Corp. 的差示折光计,以及
- [0266] 校准曲线:使用预定的换算常数,由单分散的标准聚苯乙烯样品的校准曲线产生。
- [0267] 在下列条件下,通过凝胶渗透色谱 (GPC) 法测量 PP 的  $M_w$  和  $M_w/M_n$ 。
- [0268] 测量装置:获自 Waters Corp. 的 Alliance 2000 GPC,
- [0269] 柱子:获自 Polymer Laboratories 的 PL Gel mixed-B,
- [0270] 柱温:145°C
- [0271] 溶剂(流动相):1,2,4-三氯苯,
- [0272] 溶剂流量:1.0ml/min,
- [0273] 样品浓度:0.25mg/mL(在 175°C 溶解 1 小时)
- [0274] 注射量:300  $\mu$  l,
- [0275] 检测器:获自 Waters Corp. 的差示折光计,以及
- [0276] 校准曲线:使用预定的换算常数,由单分散的标准聚苯乙烯样品的校准曲线产生。
- [0277] 如下根据 JIS K7122 测量聚丙烯 (PP) 的熔化热  $\Delta H_m$ :将聚丙烯样品在差示扫描量热计(获自 Perkin Elmer, Inc. 的 DSC-System7) 的样品架中,在氮气氛下,于 190°C 热处理 10 分钟,以 10°C/min 的速率冷却至 40°C,在 40°C 保持 2 分钟,并且以 10°C/min 的速率加热到 190°C。如图 1 所示,将经过在温度升高过程获得的 DSC 曲线(熔化曲线)上的 85°C 和 175°C 处的点的直线画作基线,由基线和 DSC 曲线包围的阴影线部分的面积  $S_1$  计算出热量。将该热量(单位:J)除以样品的重量(单位:g),以确定熔化热  $\Delta H_m$ (单位:J/g)。
- [0278] 分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分相对于整个 PP 的百分比(基于质量)如下测定:为了测定整个 PP 的量,测量在图 2 中由 GPC 曲线和基线包围的阴影线部分的面积  $S_2$ 。为了测定分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分的量,测量图 3 中的面积  $S_3$ 。通过  $(S_3/S_2) \times 100$ (质量%),计算出分子量  $1.8 \times 10^6$  以上的部分的百分比。
- [0279] 将 35 质量份的聚烯烃组合物加入到内径为 58mm 和 L/D 为 42 的强共混双螺杆挤出机中,并且通过侧进料器,将 65 质量份的液体石蜡 [40cst(40°C)] 供给到该双螺杆挤出机中。在 210°C 和 200rpm 下,进行熔融共混,以制备出聚烯烃溶液。在螺杆的转数  $N_s$  被保持在 200rpm( $Q/N_s$ :0.04kg/h/rpm) 的情况下,将这种聚烯烃溶液从安装到双螺杆挤出机的尖端上的 T 模头中以 8kg/h 的速率  $Q$  挤出,并且通过被控制在 5°C 的冷却辊冷却,以形成凝胶状薄片。
- [0280] 使用拉幅机-拉伸机,不仅在加工方向 (MD) 而且在横向 (TD) 上,将凝胶状薄片在 118°C 以 22%/秒的拉伸速率进行同时双轴拉伸,使得在 MD 和 TD 的拉伸倍数都为 5 倍。假定凝胶状薄片在拉伸之前的长度为 100%,拉伸速率(%/秒)由凝胶状薄片在拉伸方

向上每 1 秒增加的长度的百分比表示。将经拉伸的膜固定到 20cm×20cm 的铝框架上,并且浸渍在控制为 25℃的二氯甲烷 [ 表面张力 :27.3mN/m(25℃),沸点 :40.0℃ ] 中,并且在 100rpm 的振动下洗涤 3 分钟。将所得膜在室温下进行空气冷却,并且在被固定于拉幅机上的同时,在 125℃热固化 5 分钟,以制备出微孔性聚烯烃膜。

[0281] 实施例 2

[0282] 以与实施例 1 中相同的方式制备微孔性聚烯烃膜,不同之处在于使用下列丙烯均聚物作为聚丙烯组分,所述丙烯均聚物具有  $1.82 \times 10^6$  的 Mw、2.6 的 Mw/Mn 和 107.2J/g 的熔化热,分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分为该丙烯均聚物的 34.9 质量%。

[0283] 实施例 3

[0284] 以与实施例 1 中相同的方式制备微孔性聚烯烃膜,不同之处在于使用下列丙烯均聚物作为聚丙烯组分,所述丙烯均聚物具有  $1.40 \times 10^6$  的 Mw、2.6 的 Mw/Mn 和 111.6J/g 的熔化热,分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分为该丙烯均聚物的 25.3 质量%。

[0285] 实施例 4

[0286] 以与实施例 1 中相同的方式制备微孔性聚烯烃膜,不同之处在于用作聚丙烯组分的丙烯均聚物具有  $9.0 \times 10^5$  的 Mw、2.4 的 Mw/Mn 和 109.7J/g 的熔化热,按该丙烯均聚物计,分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分为 10.8 质量%,并且聚烯烃组合物包含 1.4 质量%的 UHMWPE、68.6 质量%的 HDPE 和 30 质量%的 PP。

[0287] 实施例 5

[0288] 以与实施例 1 中相同的方式制备微孔性聚烯烃膜,不同之处在于使用下列丙烯均聚物作为聚丙烯组分:所述丙烯均聚物具有  $9.1 \times 10^5$  的 Mw、2.4 的 Mw/Mn 和 108.5J/g 的熔化热,按该丙烯均聚物计,分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分为 11.1 质量%。

[0289] 实施例 6

[0290] 以与实施例 1 中相同的方式制备微孔性聚烯烃膜,不同之处在于使用与实施例 4 中相同的丙烯均聚物作为聚丙烯组分,并且聚烯烃组合物包含 0.6 质量%的 UHMWPE、29.4 质量%的 HDPE 和 70 质量%的 PP。

[0291] 实施例 7

[0292] 以与实施例 1 中相同的方式制备微孔性聚烯烃膜,不同之处在于使用与实施例 4 中相同的丙烯均聚物作为聚丙烯,并且聚烯烃组合物包含 15 质量%的 UHMWPE、35 质量%的 HDPE 和 50 质量%的 PP。

[0293] 实施例 8

[0294] 以与实施例 1 中相同的方式制备微孔性聚烯烃膜,不同之处在于使用与实施例 4 中相同的丙烯均聚物作为聚丙烯,并且聚烯烃组合物包含 50 质量%的 HDPE 和 50 质量%的 PP,并且没有 UHMWPE。

[0295] 实施例 9

[0296] 以与实施例 1 中相同的方式制备微孔性聚烯烃膜,不同之处在于使用与实施例 4 中相同的丙烯均聚物作为聚丙烯,并且所使用的 UHMWPE 具有  $1.2 \times 10^6$  的 Mw。

[0297] 实施例 10

[0298] 以与实施例 1 中相同的方式制备微孔性聚烯烃膜,不同之处在于使用与实施例 4 中相同的丙烯均聚物作为聚丙烯,所使用的 UHMWPE 具有  $1.2 \times 10^6$  的 Mw,并且聚烯烃组合物

包含 50 质量%的 UHMWPE 和 50 质量%的 PP, 并且没有 HDPE。

[0299] 比较例 1

[0300] 以与实施例 1 中相同的方式制备微孔性聚烯烃膜, 不同之处在于使用下列丙烯均聚物作为聚丙烯, 该丙烯均聚物具有  $6.8 \times 10^5$  的 Mw、5.9 的 Mw/Mn 和 94.6J/g 的熔化热, 按该丙烯均聚物计, 分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分为 7.4 质量%。

[0301] 比较例 2

[0302] 以与实施例 1 中相同的方式制备微孔性聚烯烃膜, 不同之处在于用作聚丙烯的丙烯均聚物具有  $1.56 \times 10^6$  的 Mw、3.2 的 Mw/Mn 和 78.4J/g 的熔化热, 按该丙烯均聚物计, 分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分为 27.1 质量%, 并且所述热固化温度为 118°C。

[0303] 比较例 3

[0304] 以与实施例 1 中相同的方式进行制备微孔性聚烯烃膜的尝试, 不同之处在于使用下列丙烯均聚物作为聚丙烯, 该丙烯均聚物具有  $3.0 \times 10^5$  的 Mw、4.9 的 Mw/Mn 和 95.9J/g 的熔化热, 按该丙烯均聚物计, 分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分为 0 质量%, 所述聚烯烃组合物包含 1.4 质量%的 UHMWPE、68.6 质量%的 HDPE 和 30 质量%的 PP, 并且所述热固化温度为 118°C。然而, 由于聚丙烯的分散性差, 因此在拉伸时, 微孔性聚烯烃膜破裂。

[0305] 比较例 4

[0306] 以与实施例 1 中相同的方式制备微孔性聚烯烃膜, 不同之处在于使用下列丙烯均聚物作为聚丙烯, 该丙烯均聚物具有  $6.6 \times 10^5$  的 Mw、11.4 的 Mw/Mn 和 103.3J/g 的熔化热, 按该丙烯均聚物计, 分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的部分为 8.2 质量%, 并且所述热固化温度为 118°C。

[0307] 比较例 5

[0308] 以与实施例 1 中相同的方式制备微孔性聚烯烃膜, 不同之处在于采用与比较例 1 中相同的丙烯均聚物作为聚丙烯, 聚烯烃组合物包含 70 质量%的 HDPE 和 30 质量%的 PP, 但没有 UHMWPE。

[0309] 通过下列方法, 测量实施例 1-10 和比较例 1-5 中制备出的微孔性聚烯烃膜的性能。

[0310] (1) 平均厚度 ( $\mu\text{m}$ )

[0311] 在横向 (TD) 的 30cm 长度上的间隔为 5mm 的任意 MD 位置, 由接触厚度计测量微孔性聚烯烃膜的厚度, 并且取平均值。

[0312] (2) 透气性 (秒 / 100cc / 20  $\mu\text{m}$ )

[0313] 通过式  $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$ , 将根据 JIS P8117 对具有厚度  $T_1$  的微孔性聚烯烃膜测量出的透气性  $P_1$  换算成在 20  $\mu\text{m}$  的厚度下的透气性  $P_2$ 。

[0314] (3) 孔隙率 (%)

[0315] 由重量法测量。

[0316] (4) 针刺穿强度 (mN / 20  $\mu\text{m}$ )

[0317] 当使用带有球形端面 (曲率半径 R : 0.5mm) 的直径为 1mm 的针, 以 2mm / 秒的速率刺厚度为  $T_1$  的微孔性聚烯烃膜时, 测量最大负荷。通过式  $L_2 = (L_1 \times 20) / T_1$ , 将所测量出的最大负荷  $L_1$  换算成在 20  $\mu\text{m}$  的厚度下的最大负荷  $L_2$ , 并且用作针刺穿强度。

[0318] (5) 熔化温度 (°C)

[0319] 通过各自具有直径为 12mm 的开口的板将 5cm×5cm 的微孔性聚烯烃膜夹在中间，并且将直径为 10mm 的碳化钨球放置在圆形开口内的微孔性聚烯烃膜上。在以 5℃ /min 的升温速率进行加热时，测量微孔性聚烯烃膜由于熔融而断裂时的温度。

[0320] 表 1

[0321]

编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
聚烯烃组合物				
UHMWPE Mw <sup>(1)</sup> 含量(重量%)	2.5×10 <sup>6</sup> 1	2.5×10 <sup>6</sup> 1	2.5×10 <sup>6</sup> 1	2.5×10 <sup>6</sup> 1.4
HDPE Mw <sup>(1)</sup> 含量(重量%)	3.0×10 <sup>5</sup> 49	3.0×10 <sup>5</sup> 49	3.0×10 <sup>5</sup> 49	3.0×10 <sup>5</sup> 68.6
PP Mw <sup>(1)</sup> HMW 部分 <sup>(2)</sup> Mw/Mn <sup>(3)</sup> 熔化热(J/g) 含量(重量%)	2.69×10 <sup>6</sup> 57.2 3.5 99.9 50	1.82×10 <sup>6</sup> 34.9 2.6 107.2 50	1.40×10 <sup>6</sup> 25.3 2.6 111.6 50	9.0×10 <sup>5</sup> 10.8 2.4 109.7 30
制备条件				
聚烯烃组合物的浓度 (重量%)	35	35	35	35
挤出 Ns <sup>(4)</sup> (rpm) Q <sup>(5)</sup> (kg/h) Q/Ns(kg/h/rpm)	200 8 0.04	200 8 0.04	200 8 0.04	200 8 0.04
凝胶状薄片的拉伸 温度(°C) 倍数(MD×TD) 拉伸速率(MD×TD) <sup>(6)</sup>	118 5×5 22×22	118 5×5 22×22	118 5×5 22×22	118 5×5 22×22
热固化处理 温度(°C) 时间(分钟)	125 5	125 5	125 5	125 5
微孔膜的性能				
厚度(μm) 透气性 <sup>(7)</sup> 孔隙率(%) 针刺穿强度(gf/20μm) (mN/20μm) 熔化温度(°C)	27.8 1,898 34.0 475 4,655 180.3	39.0 1,150 35.0 370 3,626 177.8	29.3 877 37.3 387 3,793 181.5	30.8 337 53.6 202 1,980 173.1

[0322] 表 1(续)

[0323]

编号	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
聚烯烃组合物				
UHMWPE Mw <sup>(1)</sup> 含量(重量%)	2.5×10 <sup>6</sup> 1	2.5×10 <sup>6</sup> 0.6	2.5×10 <sup>6</sup> 15	- -
HDPE Mw <sup>(1)</sup> 含量(重量%)	3.0×10 <sup>5</sup> 49	3.0×10 <sup>5</sup> 29.4	3.0×10 <sup>5</sup> 35	3.0×10 <sup>5</sup> 50
PP Mw <sup>(1)</sup> HMW 部分 <sup>(2)</sup> Mw/Mn <sup>(3)</sup> 熔化热(J/g) 含量(重量%)	9.1×10 <sup>5</sup> 11.1 2.4 108.5 50	9.0×10 <sup>5</sup> 10.8 2.4 109.7 70	9.0×10 <sup>5</sup> 10.8 2.4 109.7 50	9.0×10 <sup>5</sup> 10.8 2.4 109.7 50
制备条件				
聚烯烃组合物的浓度 (重量%)	35	35	35	35
挤出 Ns <sup>(4)</sup> (rpm) Q <sup>(5)</sup> (kg/h) Q/Ns(kg/h/rpm)	200 8 0.04	200 8 0.04	200 8 0.04	200 8 0.04
凝胶状薄片的拉伸 温度(°C) 倍数(MD×TD) 拉伸速率(MD×TD) <sup>(6)</sup>	118 5×5 22×22	118 5×5 22×22	118 5×5 22×22	118 5×5 22×22
热固化处理 温度(°C) 时间(分钟)	125 5	125 5	125 5	125 5
微孔膜的性能				
厚度(μm) 透气性 <sup>(7)</sup> 孔隙率(%) 针刺穿强度(gf/20μm) (mN/20μm) 熔化温度(°C)	36.4 934 35.7 368 3,606 175.9	26.0 1,230 36.9 363 3,557 176.9	31.4 939 37.4 375 3,675 177.1	22.3 825 37.9 424 4,155 174.9

[0324] 表 1(续)

[0325]

编号	实施例 9	实施例 10	比较例 1	比较例 2
聚烯烃组合物				
UHMWPE Mw <sup>(1)</sup> 含量(重量%)	1.2×10 <sup>6</sup> 1	1.2×10 <sup>6</sup> 50	2.5×10 <sup>6</sup> 1	2.5×10 <sup>6</sup> 1
HDPE Mw <sup>(1)</sup> 含量(重量%)	3.0×10 <sup>5</sup> 49	- -	3.0×10 <sup>5</sup> 49	3.0×10 <sup>5</sup> 49
PP Mw <sup>(1)</sup> HMW 部分 <sup>(2)</sup> Mw/Mn <sup>(3)</sup> 熔化热(J/g) 含量(重量%)	9.0×10 <sup>5</sup> 10.8 2.4 109.7 50	9.0×10 <sup>5</sup> 10.8 2.4 109.7 80	6.8×10 <sup>5</sup> 7.4 5.9 94.6 50	1.56×10 <sup>6</sup> 27.1 3.2 78.4 50
制备条件				
聚烯烃组合物的浓度 (重量%)	35	35	35	35
挤出 Ns <sup>(4)</sup> (rpm) Q <sup>(5)</sup> (kg/h) Q/Ns(kg/h/rpm)	200 8 0.04	200 8 0.04	200 8 0.04	200 8 0.04
凝胶状薄片的拉伸 温度(°C) 倍数(MD×TD) 拉伸速率(MD×TD) <sup>(6)</sup>	118 5×5 22×22	118 5×5 22×22	118 5×5 22×22	118 5×5 22×22
热固化处理 温度(°C) 时间(分钟)	125 5	125 5	125 5	118 5
微孔膜的性能				
厚度(μm) 透气性 <sup>(7)</sup> 孔隙率(%) 针刺穿强度(gf/20μm) (mN/20μm) 熔化温度(°C)	19.1 1,482 30.8 503 4,929 175.9	47.2 747 47.0 259 2,538 183.9	34.5 322 58.7 86 843 170.7	29.0 3,711 26.0 457 4,479 166.0

[0326] 表 1(续)

[0327]

编号	比较例 3	比较例 4	比较例 5
聚烯烃组合物			
UHMWPE Mw <sup>(1)</sup> 含量(重量%)	2.5×10 <sup>6</sup> 1.4	2.5×10 <sup>6</sup> 1	- -
HDPE Mw <sup>(1)</sup> 含量(重量%)	3.0×10 <sup>5</sup> 68.6	3.0×10 <sup>5</sup> 49	3.0×10 <sup>5</sup> 70
PP Mw <sup>(1)</sup> HMW 部分 <sup>(2)</sup> Mw/Mn <sup>(3)</sup> 熔化热(J/g) 含量(重量%)	3.0×10 <sup>5</sup> 0 4.9 95.9 30	6.6×10 <sup>5</sup> 8.2 11.4 103.3 50	6.8×10 <sup>5</sup> 7.4 5.9 94.6 30
制备条件			
聚烯烃组合物的浓度 (重量%)	35	35	35
挤出 Ns <sup>(4)</sup> (rpm) Q <sup>(5)</sup> (kg/h) Q/Ns(kg/h/rpm)	200 8 0.04	200 8 0.04	200 8 0.04
凝胶状薄片的拉伸 温度(°C) 倍数(MD ×TD) 拉伸速率(MD ×TD) <sup>(6)</sup>	118 5×5 22×22	118 5×5 22×22	118 5×5 22×22
热固化处理 温度(°C) 时间(分钟)	118 5	118 5	125 5
微孔膜的性能			
厚度(μm) 透气性 <sup>(7)</sup> 孔隙率(%) 针刺穿强度(gf/20μm) (mN/20μm) 熔化温度(°C)	- - - - -	69.2 13 77.2 27 265 168.6	29.1 245 48.9 211 2,068 163.2

[0328] 注释：

[0329] (1)Mw 表示重均分子量。

[0330] (2)HMW 部分表示分子量为 1.8×10<sup>6</sup> 以上的部分(质量%)。

[0331] (3)Mw/Mn 表示分子量分布。

[0332] (4)Ns 表示螺杆的转数。

[0333] (5)Q 表示挤出速率。

[0334] (6) 单位为 % / 秒。

[0335] (7) 单位为秒 /  $100\text{cm}^3/20\ \mu\text{m}$ 。

[0336] 如表 1 所示, 实施例 1-10 的微孔性聚烯烃膜具有合适的透气性、孔隙率、针刺穿强度、尺寸稳定性和熔化性能。另一方面, 比较例 1、4 和 5 的微孔性聚烯烃膜在熔化性能方面比实施例 1-10 的微孔性聚烯烃膜更差, 原因是据认为分子量为  $1.8 \times 10^6$  以上的聚丙烯部分少于聚丙烯的 10 质量%。尤其是, 比较例 1 和 4 的微孔性聚烯烃膜在熔化性能和针刺穿强度方面比实施例 1-10 的微孔性聚烯烃膜更差。此外, 比较例 2 的微孔性聚烯烃膜在透气性和熔化性能方面比实施例 1-10 的微孔性聚烯烃膜更差, 原因是聚丙烯具有小于 90J/g 的熔化热。

[0337] 本发明的微孔性聚烯烃膜具有合适的渗透性、机械性能和熔化性能。使用这种微孔性聚烯烃膜作为隔板, 提供了具有合适的容量性能、可循环性、放电性能、耐热性、耐压性、生产率等的电池。

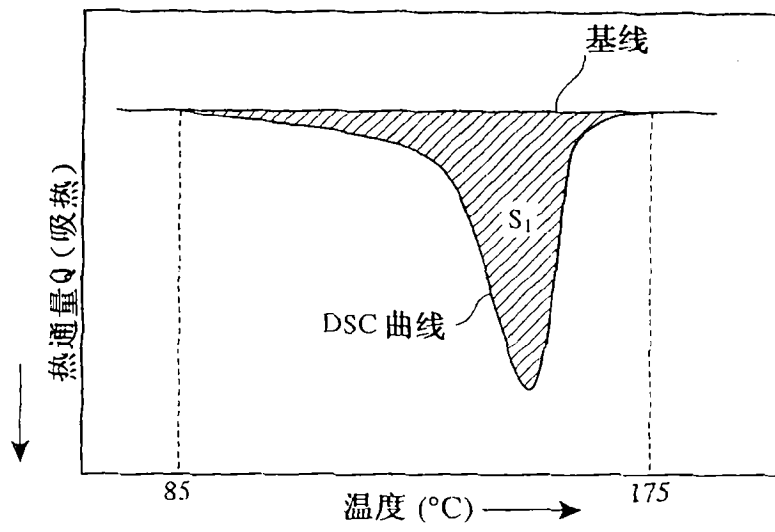


图 1

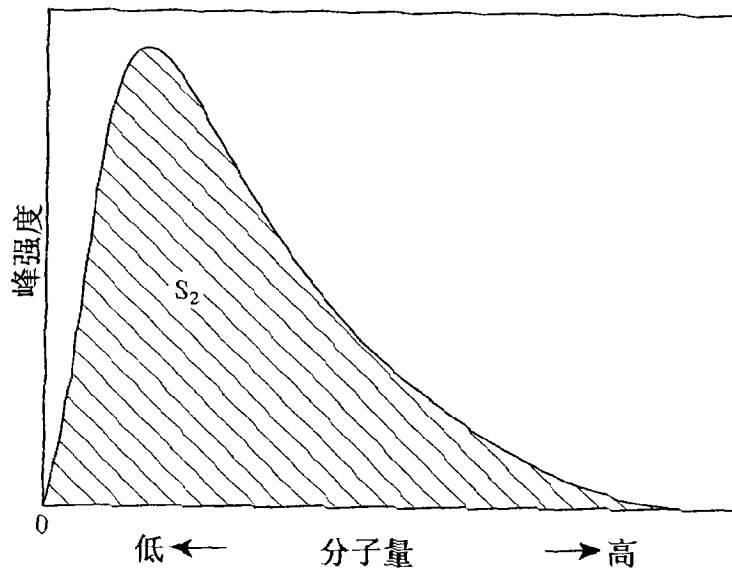


图 2

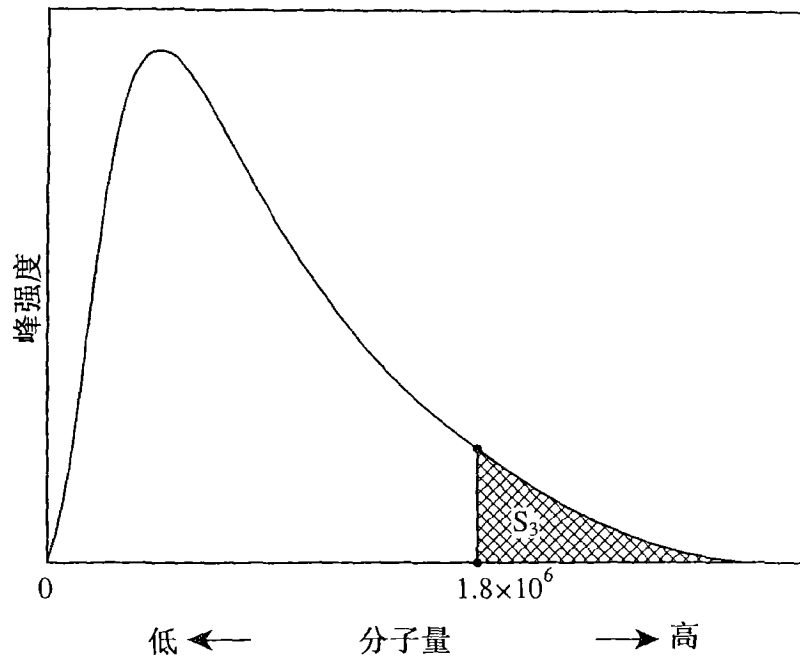


图 3