

發明專利說明書

(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：093118893

※申請日期：93.6.28

※IPC 分類：H01M2/00

一、發明名稱：(中文/英文)

電池隔板及彼之製造方法

BATTERY SEPARATOR AND METHOD OF MAKING SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商希爾格得有限公司

CELGARD INC.

代表人：(中文/英文)

石烈

SHI, LIE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國北卡羅萊納州雪拉市南湖路 13800 號

13800 SOUTH LAKES DRIVE, CHARLOTTE, NORTH CAROLINA
28273, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

羅奈爾德 W 寇爾

RONALD W. CALL

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國南卡羅萊納州羅克席爾市布魯萊區街 2261 號

2261 BLUERIDGE WAY, ROCK HILL, SOUTH CA 29732, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年08月07日；10/636,115

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本文揭示一種適於作為電池隔板之微孔狀層壓膜片，特別是適於作為鋰二次電池之電池隔板之微孔狀層壓膜片，及彼之製造方法。

【先前技術】

已習知使用微孔狀多層膜片作為電池隔板。例如，詳見美國專利 5,480,745；5,691,047；5,667,911；5,691,077 與 5,952,120 號。

美國專利 5,480,745 號揭示藉由共擠出該多層前驅體或於 152°C 下熱熔接，預成型前驅體層。然後，藉由退火與拉伸作用將以此二技術之一所形成的多層前驅體製成微孔狀。其中未提到在形成該微孔時堆疊前驅體。

美國專利 5,691,047 號揭示藉由共擠出該多層前驅體或是在熱 (120-140°C) 與壓力 (1-3 kg/cm²) 下將三層或三層以上前驅體層合併，形成該多層薄膜。以 0.5-8 m/min (1.6-26.2 ft/min) 之速度，在熱與壓力下形成之前驅體的剝離強度在 3 至 60 g/15 mm (0.2-4 g/mm) 範圍內。該等實例中，一個 34 μ 之隔板的剝離強度為 1 g/mm，而其他隔板的剝離強度則約 0.5 g/mm。然後，藉由退火與拉伸作用將以此二技術之一所形成的多層前驅體製成微孔狀。其中並未提到在形成該微孔時堆疊前驅體。

美國專利 5,667,911 號揭示藉由合併 (以熱與壓力，或是藉由黏著劑) 交疊之微孔狀薄膜，以形成一種多層微孔狀薄

膜，以製得該多層薄膜。使用熱(110°C -140°C)與壓力(300-450 psi)，直線速度為15-50 ft/min (4.6-15.2 m/min)，將該等微孔狀薄膜層壓在一起。

美國專利5,691,077號揭示藉由熱與壓力(壓延)或黏著劑進行合併，或藉由圖案熔接微孔狀薄膜，以形成一種多層微孔狀薄膜，形成該多層薄膜。壓延作用係於125°C至130°C進行，逗留時間為2至10分鐘。在單夾鉗滾筒之間壓延四(4)層經堆疊多層微孔狀前驅體。

美國專利5,952,120號揭示藉由擠出無孔前驅體、將無孔前驅體黏合在一起，退火該經黏合之無孔前驅體，並拉伸該經黏合無孔前驅體，以形成多層微孔狀薄膜，製得該多層薄膜。至少四(4)個三層前驅體同時通過黏合、退火與拉伸等步驟。黏合作用係在夾鉗滾筒之間，以128°C(在125°C -135°C範圍內)，直線速度30 ft/min (9.1 m/min)進行，獲得之剝離強度為5.7 g/in (0.2 g/mm)，以及在夾鉗滾筒之間以128°C -130°C，直線速度40 ft/min (12.2 m/min)進行，獲得之剝離強度為30 g/in(1.2 g/mm)。

雖然前述方法已經可以工業生產適於作為電池隔板之多層微孔狀薄膜，但是該隔板製造商與電池製造商兩方面都需要層間黏著性更大之此等薄膜(即，個別層彼此的剝離抗性，以剝離強度測量)。如前述，途徑之一係共擠出該多層薄膜。藉由共擠出作用可以獲得非常大之剝離強度，此係因為在擠出期間此等層界面間的聚合物被接合在一起。不過，當擠出個別層，然後黏合(或層壓)在一起時，剝離強度

則會受限(如上述)。

因此，需要改善藉由將前驅體層壓在一起所製得之多層微孔狀薄膜的剝離強度。

【發明內容】

一種電池隔板包括多層薄膜，該薄膜之個別層係藉由加熱與壓力黏合在一起，剝離強度大於或等於每英吋40克(1.6 g/mm)，且厚度 ≤ 25 微米。一種用以製造電池隔板之方法包括下列步驟：擠出並纏繞起第一前驅體薄膜，擠出並纏繞起第二前驅體薄膜，退繞該第一與第二前驅體薄膜，將該第一與第二前驅體薄膜堆疊起來，形成單一堆疊前驅體，層壓該單一堆疊前驅體薄膜，將該經層壓之單一堆疊前驅體薄膜纏繞起堆疊數層經層壓之單一堆疊前驅體薄膜，並將該經堆疊之數層經層壓單一堆疊前驅體薄膜製成微孔狀。

【實施方式】

電池隔板係指用於電化學電池或電容器中之微孔狀薄膜或膜片。電化學電池包括一次(不可充電)與二次(可充電)電池，諸如以鋰化學物質為基底之電池。此等薄膜一般係由聚烯烴製得，例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、其混合物與其共聚物。聚丙烯(包括等規與無規)與聚乙烯(包括LDPE、LLDPE、HDPE與UHMWPE)與其摻合物及其共聚物係用以工業製造此等應用之薄膜的較佳聚烯烴。此等薄膜可以CELGARD®法(亦習知為乾式方法，即，擠出-退火-拉伸)，或以溶劑萃取法(亦習知為濕式方法或相轉換

法或TIPS、熱引發相分離法)，或藉由粒子拉伸法製得。以乾式方法製得之薄膜中某些薄膜經常為多層薄膜。由於多層薄膜具有停機能力(即，可以在短路情況下停止離子流動)之故，以多層薄膜為佳。常用的多層薄膜係三層薄膜。普遍使用之三層薄膜具有聚丙烯(PP)/聚乙烯(PE)/聚丙烯(PP)結構，另一種結構係PE/PP/PE。其他隔板係具有PP/PE/PP/PE/PP或PE/PP/PE/PP/PE結構之5層薄膜。此種隔板的厚度小於3密耳(75微米， μ)。較佳情況係，該厚度自0.5至1.5密耳(12至38 μ)(該厚度係使用具有直徑0.25英吋圓形金屬箍之精準測微計，以八(8) psi接觸該樣本，在該薄膜整個寬度的30個測量平均值)。最佳情況係，該厚度自0.5至1.0密耳(12至25 μ)。黏著性(層間黏著性，其係以剝離強度測量-使用Chatillon TCD-20剝離力道試驗機，數位克量器DFG-2型與GF6凸輪式夾緊裝置，樣本-1英吋(2.54 cm)×6-8英吋(15.24-20.32 cm)，以透明膠帶將外層與中間層剝離1英吋(2.54 cm)，並將一層外層與中間層置於夾緊裝置內)大於40克/英吋(1.6 g/mm)，大於50 g/in (2.0 g/mm)為佳，大於60 g/in (2.4 g/mm)最佳。其他薄膜性質係：格利氏性質<30秒(格利氏性質-ASTM-D726(B)-以格利氏透氣度測定器(例如4120型)測得之對於氣流之抗性，在12.2英吋水之壓力下，使10 cc空氣通過一平方英吋產物所需要的時間(秒)，取10個樣本平均值)。織物單位重量自0.5-2.0 mg/cm²(係3個一平方英吋之樣本的平均值，其係以在一個精確度為0.0001克之精確天平上，橫越該樣本寬度測得之重量)。

收縮率(%)小於或等於5.0% (收縮率係三個10 cm樣本的平均值，此係橫越該薄膜寬度測得，先測量該樣本，在90°C空氣下曝露60分鐘，並再次測量，取其平均值)。穿孔強度 ≥ 360 克(穿孔強度10個測量之平均值，其係橫越該樣本寬度而測得)。使用Mitech Stevens LFRA構造分析器。該指針直徑1.65 mm，半徑0.5 mm。下降速率係2 mm/秒，偏轉量係6 mm。該薄膜在夾緊裝置中保持拉緊狀態，中央孔為11.3 mm。最大抗力係該穿孔強度)。該孔大小約 $0.04 \times 0.09 \mu$ 。計算出之孔隙率小於60%，約40%為佳。算出之密度係 $100 - (\text{表觀密度} / \text{樹脂密度})_i$ 。

此等薄膜之測量當中，該方法通常包括：擠出無孔前驅體；將該無孔前驅體黏合在一起；使該黏合之無孔前驅體形成微孔狀。例如，在濕式方法中，將基質組份與可萃取組份之混合物擠出形成一種無孔前驅體薄膜。堆疊前驅體薄膜以供黏合，該堆疊體係所需之最終產物構造。然後黏合該經堆疊前驅體薄膜。之後，對該經黏合之堆疊前驅體薄膜進行萃取浴，於其中可使用溶劑自該基質組份去除該可萃取組份，使該薄膜形成微孔狀。另一方面，在乾式方法中，擠出該基質組份以形成無孔前驅體薄膜。堆疊該前驅體薄膜以進行聚合，該堆疊體係呈所需之最終產物構造。然後黏合該經堆疊前驅體薄膜。之後，對該經黏合之堆疊前驅體薄膜進行退火，然後進行拉伸步驟，其中拉伸引發該基質組份中之結晶與非晶相區之界面處形成孔，

使該薄膜形成微孔狀。茲參考該乾式方法，進一步說明本發明。

該前驅體薄膜之擠出作用係習知方法。例如，詳見美國專利5,480,945；5,691,047；5,667,911；5,691,077；5,952,120與6,602,593號。基質組份係聚烯烴。該聚烯烴係適於吹塑薄膜或縫口模薄膜製造之任何聚烯烴為佳。最佳者係適於吹塑薄膜或縫口模薄膜製造之聚乙烯與聚丙烯。擠出並纏繞起無孔前驅體薄膜。例如，在吹塑薄膜方法中，擠出一管狀型坯、使之塌陷，然後纏繞起，而在縫口模或T型模方法中，擠出平坦型坯並纏繞起。此等無孔前驅體薄膜各者會變成該多層微孔狀膜片的一層。

其次進行兩層或兩層以上該無孔前驅體薄膜之層壓作用(例如，經由夾鉗滾筒以熱與壓力黏合)。退繞該無孔前驅體薄膜在層壓器中黏合之前，以習用方式退繞該無孔前驅體薄膜並堆疊之。如美國專利5,691,077與5,952,120號所示進行該退繞與堆疊作用，但是一次只有一組經堆疊無孔前驅體薄膜(即，一組以所需最終微孔狀膜片之構造疊起之前驅體薄膜)通過該前驅體之經加熱夾鉗滾筒。較佳構造係具有PP/PE/PP層疊圖案之三層前驅體。熔點較高之材料(例如，PP/PE/PP中之PP)比熔點較低之材料(例如，PP/PE/PP中之PE)寬為佳，避免膠黏在經加熱夾鉗滾筒上。通過該經加熱夾鉗滾筒的直線速度大於每分鐘50英尺(15.2 m/min)，通常自50至200 fpm (15.2-61 m/min)。較佳情況係，該直線速度大於100 fpm (30.5 m/min)，更佳情況係125 fpm (38.1

m/min)，最佳情況係150 fpm (45.7 m/min)。該經加熱夾鉗滾筒溫度自100-175°C，以145至170°C為佳，最佳者係155-165°C。夾鉗滾筒壓力自每線性英吋100至800磅(pli)(每線性公分17.7-141.7 kg，以100至300 pli (每線性公分17.7-53.1 kg)為佳。

現在將該已黏合之經堆疊無孔前驅體(對其加熱以進行黏合)纏繞起。不過，在纏繞起之前，需要冷卻該薄膜。該冷卻作用係使用冷卻滾筒完成為佳。該冷卻滾筒溫度可自20-45°C，以25-40°C為佳。最佳情況係，與該冷卻滾筒接觸之前，該薄膜低於最外層之玻璃轉化溫度，如此可以避免該薄膜膠黏在該冷卻滾筒上。為了促進冷卻以及使該薄膜整個寬度均勻冷卻，可以在該加熱夾鉗滾筒與該冷卻滾筒之間使用一空氣刮漿刀。最後，該經黏合無孔經堆疊前驅體可能會沿著該薄膜之橫向邊緣捲曲。若有此種情況，可以在纏繞起之前使用修剪刀去除該捲曲。可以同時將兩組經堆疊無孔前驅體薄膜纏在單一捲軸上。

然後，已經可將該經黏合堆疊前驅體薄膜製成微孔狀。將數層該經黏合經堆疊無孔前驅體薄膜堆疊在一起。將至少四(4)層經黏合堆疊無孔前驅體薄膜堆起以做進一步處理，以至少六(6)層為佳，至少十二(12)層最佳，更佳情況係可以將至少十六(16)層堆疊起來以供進一步處理。然後，同時退火該數層經黏合堆疊無孔前驅體薄膜，之後以習用方式拉伸。例如，一般退火與拉伸條件詳見美國專利5,480,945；5,691,047；5,667,911；5,691,077；5,952,120與

6,602,593號。

茲以下列實施例方式進一步說明前述本發明：

下列實施例中，該薄膜係以相同方法製得，但其中實施例1與3係以本發明本發明方法黏合在一起，對照實例2與4係根據美國專利5,952,120號所述之方法製備。本發明方法之層壓參數如上述參考較佳範圍。實施例1與對照實例2的額定厚度為25 μ ，實施例3與對照實例之額定厚度為20 μ 。

	實施例1	對照實例2	實施例3	對照實例4
格利氏性質	25.0	22.9	18.8	18.5
厚度	26.5	25.0	20.7	20.2
織物單位重量	1.5	1.4	1.1	1.1
收縮率%	2.5	2.2	1.7	1.6
黏著性	63.1	37.8	62.2	39.6
孔隙率%	38.7	39.8	42.2	45.5
穿孔強度	471	476	423	446
MD強度 (Kg/cm ²)	1521	1996	1977	1997
MD伸長率%	46	46	43	41
TD強度 (Kg/cm ²)	157	139	157	145
TD伸長率%	151	555	931	788
電阻(ER)	8.3	7.6	7.4	7.7

張力性質 (TD與MD強度以及TD與MD伸長率%)係使用 INSTRON MODEL 4201測量(使用供Windows之IX系列自動化材料測試軟體進行)，十字頭速度508.00 mm/min，樣本5-1/2英吋(1.27 cm)×6-8英吋(15.24-20.32 cm)，夾子壓力-90 psi (6.33 kg_f/cm²)。電阻(ER)係以MacMullen數 ($N_{mac} = r_{隔板} / \rho_{電解質} t_{隔板}$ ， $r_{隔板} = R (所測量的隔板電阻) A_{探針} (探針面積, cm^2)$ ， $\rho_{電解質} = 電解質電阻係數(歐姆-cm)$ 、 $t_{隔板} = 隔板厚度(cm)$)表

示，其係使用 Oak Ridge, TN之 EG&G Princeton Applied Research的具有 5210 鎖入式增幅器 273A Potentiostat 以及該 PowerSuite 軟體測量。該試驗電池與該濕潤隔板接觸的電極面為 1 平方英吋 (6.54 平方公分)。以在碳酸乙酯 (EC) 對碳酸乙基甲酯 (EMC) 重量比為 3:7 中之 1 莫耳 LiPF_6 的電解質濕潤隔板。在 AC 幅度為 5 mV，頻率範圍係 22,000 至 24,000 Hz 之下測量。該報告結果係四層膜片之平均值，堆疊 4 層膜片並測量之，然後移開一層膜片，並測量 3 層膜片等等，並平均及記錄該差異。

可以在不違背本發明精神及其基本性質的情況下實施本發明，因此，本發明範圍應該參考附錄主張權項，而非參考前述說明書。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種電池隔板，其包括多層薄膜，該薄膜之個別層係藉由熱與壓力黏合在一起，剝離強度大於或等於每英吋40克(1.6 g/mm)，且厚度 ≤ 25 微米。一種用以製造電池隔板之方法包括下列步驟：擠出並纏繞起第一前驅體薄膜，擠出並纏繞起第二前驅體薄膜，退繞該第一與第二前驅體薄膜，將該第一與第二前驅體薄膜堆疊起來，形成單一堆疊前驅體，層壓該單一堆疊前驅體薄膜，將該經層壓之單一堆疊前驅體薄膜纏繞起，堆疊數層經層壓之單一堆疊前驅體薄膜，並將該經堆疊之數層經層壓單一堆疊前驅體薄膜製成微孔狀。

六、英文發明摘要：

A battery separator comprises a multi-layered film, individual layers of said film having been bonded together by heat and pressure, having a peel strength of greater than or equal to 40 grams per inch (1.6 g/mm) and a thickness of ≤ 25 microns. A method for making a battery separator comprises the steps of: extruding and winding up a first precursor film, extruding and winding up a second precursor film, unwinding the first and second precursor films, stacking up the first and second precursor films to form a single stacked precursor, laminating the single stacked precursor film, winding up the laminated single stacked precursor film, stacking up a plurality of laminated single stacked precursor films, and making microporous the stacked plurality of laminated single stacked precursor films.

十、申請專利範圍：

1. 一種電池隔板，包括：

多層微孔狀薄膜，該薄膜之個別層係藉由熱與壓力黏合在一起，剝離強度大於每英吋40克(1.6 g/mm)，且厚度 ≤ 25 微米。

2. 根據請求項1之電池隔板，其中該多層微孔狀薄膜係三層薄膜。

3. 根據請求項2之電池隔板，其中該三層薄膜具有聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯結構。

4. 根據請求項1之電池隔板，其中該薄膜厚度小於或等於20微米。

5. 根據請求項1之電池隔板，其中該薄膜的厚度小於或等於15微米。

6. 一種電池隔板，包括：

多層微孔狀薄膜，該薄膜之個別層係藉由熱與壓力黏合在一起，剝離強度大於每英吋40克(1.6 g/mm)，

其中至少一層實質上為聚丙烯，另一層實質上為聚乙烯，而且該薄膜厚度小於或等於15微米。

7. 一種電池隔板之製造方法，包括下列步驟：

擠出並纏繞起第一前驅體薄膜；

擠出並纏繞起第二前驅體薄膜；

退繞該第一與第二前驅體薄膜；

將該第一與第二前驅體薄膜堆疊起來，形成單一堆疊前驅體；

層壓該單一堆疊前驅體薄膜；

將該經層壓之單一堆疊前驅體薄膜纏繞起；

堆疊數層經層壓之單一堆疊前驅體薄膜；以及

將該經堆疊之數層經層壓單一堆疊前驅體薄膜製成微孔狀。

8. 根據請求項7之製造方法，其中第一或第二前驅體之擠出作用進一步包括以縫口模、T型模或吹塑薄膜模擠出。
9. 根據請求項7之製造方法，其中該單一堆疊前驅體係三層前驅體。
10. 根據請求項9之製造方法，其中該三層前驅體係聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯前驅體。
11. 根據請求項7之製造方法，其中該層壓作用係以大於100 ft/min (30.5 m/min)速度進行。
12. 根據請求項11之製造方法，其中該層壓作用係以大於125 ft/min (38.1 m/min)速度進行。
13. 根據請求項12之製造方法，其中該層壓作用係以大於150 ft/min (45.7 m/min)速度進行。
14. 根據請求項13之製造方法，其中該層壓作用係以大於200 ft/min(61.0 m/min)速度進行。
15. 根據請求項7之製造方法，其中該層壓作用係在經加熱夾鉗滾筒之間進行。
16. 根據請求項15之製造方法，其中該夾鉗滾筒溫度自145°C至170°C。
17. 根據請求項16之製造方法，其中該夾鉗滾筒溫度自155°C

至 165°C。

18. 根據請求項 15 之製造方法，其中該夾鉗滾筒壓力係自每線性英吋 100 至 800 磅 (pli)。
19. 根據請求項 18 之製造方法，其中該夾鉗滾筒壓力自 100 至 300 pli。
20. 根據請求項 7 之製造方法，其中該冷卻滾筒在該夾鉗滾筒之後。
21. 根據請求項 20 之製造方法，其中該冷卻滾筒溫度自 20°C 至 45°C。
22. 根據請求項 21 之製造方法，其中該冷卻滾筒溫度自 25°C 至 40°C。
23. 根據請求項 20 之製造方法，其中該空氣刀 (knife) 係置於該夾鉗滾筒與該冷卻滾筒之間。
24. 根據請求項 20 之製造方法，其中該邊緣修剪刀係在該冷卻滾筒之後。
25. 根據請求項 7 之製造方法，其中該數層經層壓單一堆疊前驅體薄膜係至少六層經層壓單一堆疊前驅體薄膜。
26. 根據請求項 25 之製造方法，其中該數層經層壓單一堆疊前驅體薄膜係至少十二層經層壓單一堆疊前驅體薄膜。
27. 根據請求項 26 之製造方法，其中該數層經層壓單一堆疊前驅體薄膜係至少十六層經層壓單一堆疊前驅體薄膜。
28. 根據請求項 7 之製造方法，其中將該數層經層壓單一堆疊前驅體薄膜製成微孔狀之方法係選自由乾式方法與濕式方法所組成之群組。

29. 一種電池隔板之製造方法，包括下列步驟：

擠出前驅體薄膜，

層壓兩層或兩層以上之前驅體薄膜，以形成多層前驅體薄膜，

將至少十二層多層前驅體薄膜堆疊起來，以及

將該經堆疊多層前驅體薄膜製成微孔狀。

30. 根據請求項 29 之製造方法，其中將至少十六層多層前驅體薄膜堆疊起來。

31. 根據請求項 29 之製造方法，其中將該經堆疊多層前驅體薄膜製成微孔狀之方法係選自由乾式方法與濕式方法所組成之群組。

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：

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)