



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104684732 B

(45)授权公告日 2018.03.30

(21)申请号 201380051183.3

(22)申请日 2013.10.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104684732 A

(43)申请公布日 2015.06.03

(30)优先权数据

102012019626.1 2012.10.08 DE

102013001700.9 2013.02.01 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.31

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/002987 2013.10.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/056591 DE 2014.04.17

(73)专利权人 特里奥凡德国有限公司及两合公司

地址 德国诺因基兴

(72)发明人 B·施密茨 D·布施 D·克雷恩

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 汪宇伟

(51)Int.Cl.

B32B 27/32(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

(56)对比文件

CN 102395623 A, 2012.03.28, 说明书第

【0001】段、第【0037】段至第【104】段.

CN 102395623 A, 2012.03.28, 说明书第

【0001】段、第【0037】段至第【104】段.

李贺 等.《隔膜热处理对锂离子电池性能的影响》.《电池》.2010,第40卷(第2期),第89页倒数第3段至最后一段.

审查员 曾春芳

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

具有均匀的孔隙度和增强的耐击穿性的微孔隔膜-薄膜

(57)摘要

本发明涉及微孔薄膜,及其作为具有增强的耐击穿性的隔膜的用途。

1. 双轴向取向的单层或多层的多孔薄膜,它包含至少一个多孔层,并且所述多孔层包含至少一种丙烯聚合物,

(i) 所述多孔薄膜的孔隙度为30%至80%,和

(ii) 所述多孔薄膜的渗透性以Gurley值表示为20s至 ≤ 800 s,和

(iii) 纵向上的弹性模量为 300N/mm^2 至 3500N/mm^2 ,和

(iv) 横向上的弹性模量为 300N/mm^2 至 3000N/mm^2 ,和

(v) 密度为 0.35g/cm^3 至 0.6g/cm^3 ,和

(vi) 静态耐击穿性为 $0.3\text{N}/\mu\text{m}$ 至 $1\text{N}/\mu\text{m}$,和

(vii) 厚度为 $10\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$,其特征在于在双轴向拉伸后将所述薄膜进行热处理,即热定型,其中热定型期间以摄氏度计的温度(T_F)与热定型以秒计的持续时间(t_F)的乘积 $\geq 3500^\circ\text{C s}$ ($T_F \times t_F \geq 3500^\circ\text{C s}$) 并且其中在热定型期间的温度为 120°C 至 160°C ,并且所述处理施加至少25秒,

其中,所述薄膜包含50重量%至85重量%的聚丙烯均聚物,15重量%至50重量%的聚丙烯嵌段共聚物和50ppm至10000ppm的 β -成核剂。

2. 根据权利要求1的薄膜,其特征在于,所述孔隙度由薄膜拉伸过程中 β -结晶聚丙烯的转化产生,其中所述薄膜中存在至少一种 β -成核剂。

3. 根据权利要求1或2的薄膜,其特征在于,所述 β -成核剂是庚二酸和/或辛二酸的钙盐和/或纳米级氧化铁。

4. 根据权利要求1或2的薄膜,其特征在于,所述薄膜的密度在 0.35g/cm^3 至 0.55g/cm^3 。

5. 根据权利要求1或2的薄膜,其特征在于,所述薄膜的厚度为 $15\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求1或2的薄膜,其特征在于,所述丙烯聚合物不是通过使用金属茂络合物催化剂制备的。

7. 根据权利要求1或2的薄膜,其特征在于,所述多孔薄膜的渗透性以Gurley值表示为50s至800s。

8. 根据权利要求1或2的薄膜,其特征在于,所述薄膜在纵向上的弹性模量为 400N/mm^2 至 2000N/mm^2 。

9. 根据权利要求1或2的薄膜,其特征在于,所述薄膜在横向上的弹性模量为 400N/mm^2 至 3000N/mm^2 。

10. 根据权利要求1或2的薄膜,其特征在于,在 100°C 时和1小时的纵向上的收缩 $\leq 10\%$ 。

11. 根据权利要求1或2的薄膜,其特征在于,在 100°C 时和1小时的横向上的收缩 $\leq 10\%$ 。

12. 根据权利要求1或2的薄膜,其特征在于,所述薄膜的耐击穿性为每 μm 薄膜厚度至少0.35N。

13. 根据权利要求2的薄膜,其特征在于,所述薄膜能够通过包括下列措施的方法获得:

(i) 单层或多层的多孔聚丙烯薄膜的挤出,在此过程中丙烯聚合物和 β -成核剂在挤出机中熔融并且通过扁平膜喷嘴挤出在牵引辊上,

(ii) 随后在形成 β -微晶的条件下冷却和固化挤出的熔膜,

(iii) 随后所述薄膜在纵向上和之后在横向上拉伸,和

(iv) 进行热处理,即热定型,在此过程中热定型期间以摄氏温度计的温度(T_F)和热定型以秒计的持续时间(t_F)的乘积,为 $\geq 3500^\circ\text{C s}$ ($T_F \times t_F \geq 3500^\circ\text{C s}$)。

14. 根据权利要求13的薄膜,其特征在于,热定型期间的最高温度(T_F) $\leq 155^\circ\text{C}$ 。

15. 根据权利要求13至14之一的薄膜,其特征在于,热定型中的温度(T_F)大于横向拉伸中的温度(T_Q),并且横向拉伸中的温度(T_Q)又大于纵向拉伸中的温度(T_L)。

16. 用于制造权利要求2至15中定义的薄膜的方法,该方法包括下列措施:

(i) 单层或多层的多孔聚丙烯薄膜的挤出,在此过程中丙烯聚合物和 β -成核剂在挤出机中熔融并且通过扁平膜喷嘴挤出在牵引辊上,

(ii) 随后在形成 β -微晶的条件下冷却和固化挤出的熔膜,

(iii) 随后所述薄膜在纵向上和之后在横向上拉伸,和

(iv) 进行热处理,即热定型,在此过程中热定型期间以摄氏温度计的温度(T_F)和热定型以秒计的持续时间(t_F)的乘积,为 $\geq 3500^\circ\text{C s}$ ($T_F \times t_F \geq 3500^\circ\text{C s}$)。

17. 根据权利要求16的方法,其特征在于,措施(i)至(iii)和根据(iv)的热处理,即热定型,在两个分开的方法步骤中完成。

18. 根据权利要求16或17的方法,其特征在于,热定型期间的最高温度(T_F) $\leq 155^\circ\text{C}$ 。

19. 根据权利要求1至15之一的薄膜作为高能量体系中的隔膜的用途。

20. 包含根据权利要求1至15之一的薄膜的高能量体系。

具有均匀的孔隙度和增强的耐击穿性的微孔隔膜-薄膜

[0001] 本发明涉及微孔薄膜及其作为具有增强的耐击穿性的隔膜的用途。

[0002] 现代化的设备需要能源,例如可以实现空间上独立使用的电池或蓄电池。电池的缺点是必须要清除处理。因此越来越多地使用蓄电池(二次电池),可以借助于连接电网的充电装置重新充电。传统的镍镉蓄电池(NiCd-蓄电池)例如可以在适当使用的情况下达到约1000次充电周期的使用寿命。

[0003] 在高能量或高性能体系中,目前越来越多地使用锂电池、锂离子电池、锂聚合物电池和碱土金属电池作为蓄电池。

[0004] 电池和蓄电池通常由浸在电解质溶液中的两个电极以及将阳极和阴极分离开的隔膜构成。不同的蓄电池类型的区别在于所使用的电极材料、电解质和所使用的隔膜。电池隔膜的目的是在空间上分离电池中的阴极和阳极,或者蓄电池中的正负电极。隔膜必须是将两种电极互相电绝缘的屏障,以防内部短路。但所述隔膜也必须同时是离子可渗透的,因此可以在电池内进行电化学反应。

[0005] 电池隔膜必须薄,以使得内部阻力尽可能小并且可以达到高的堆积密度。只有这样才可以有良好的性能数据和高容量。另外还要求隔膜吸收电解质并保证在填充的电池的情况下的气体交换。以前主要使用织物,而现在大多数使用细孔的材料,例如非织造物 and 膜。

[0006] 锂电池中,问题是出现短路。在热负荷下可能导致锂离子电池内的电池隔膜熔融,并因此造成具有破坏性结果的短路。锂电池机械损坏或者由于充电装置的有缺陷电子部件造成超载都存在同样的危险。

[0007] 基于锂技术的高能量电池被用在其中重要的是可以在极小的空间内提供尽可能大量的电能的应用中。例如是用在电动车中的动力蓄电池,但也用在要求极低重量下具有最大能量密度的移动应用中,例如航空航天产业。即刻在高能量电池中达到350Wh/L至400Wh/L或150Wh/kg至200Wh/kg的能量密度。通过使用特殊的电极材料(例如Li-CoO₂)和更经济地使用壳体材料来达到高的能量密度。因此在袋型电池(Pouch-Zellen-Typ)的锂电池中只有通过薄膜互相分离单个的电池单元。

[0008] 由于这个事实,在电池中对隔膜也提出了更高的要求,因为在内部短路和过热情况下爆炸状的燃烧反应都蔓延到相邻的电池。

[0009] 对于这些应用的隔膜材料必须具有以下特性:必须尽可能薄,以便保证极低的特定空间需求并保持内部电阻低。为了保证所述极低的内部电阻,重要的是,隔膜还具有高的孔隙度。另外,所述隔膜材料必须轻,由此达到极低的特定重量并且必须绝对安全。这意味着,在过热或机械损伤情况下在任何情况下必须保持正负极分离,以防止导致电池燃烧或爆炸的进一步的化学反应。因此,特别是对隔膜的机械强度也提出了高要求。

[0010] 在现有技术中,由聚烯烃例如聚丙烯或聚乙烯构成的基本的多孔薄膜是公知的。这些材料主要是用作电池或蓄电池中的膜或隔膜。根据公知的各种方法可以制造具有高孔隙度的聚烯烃薄膜:填料方法、冷拉伸、提取方法和 β -微晶方法。这些方法的不同之处在于产生孔的各种不同机制。

[0011] 例如可以通过添加非常高的填料量来制造多孔薄膜。在拉伸过程中由于填料与聚合物基质的不相容性产生孔。在很多应用中,最高达40重量%的大量填料带来不期望的副作用。例如损害了这种多孔薄膜的机械强度,尽管通过高填料量进行拉伸。此外,孔径分布非常宽因此这种多孔薄膜原则上不适用于锂离子电池。

[0012] 在所谓的提取方法中,原则上是通过适当的溶剂从聚合物基质中溶出组分来产生所述孔。在此存在各种改进方案,通过不同的添加物类型和适当的溶剂来区分。既可以提取有机添加物也可以提取无机添加物。该提取可以作为制造薄膜的最后方法步骤进行,或者与随后的拉伸相结合。

[0013] 一种比较陈旧但在实践中成功的方法是基于在非常低的温度下拉伸聚合物基质(冷拉伸)。为此首先将薄膜以常规方式挤出,随后调整温度数个小时来增加微晶比例。在下面的方法步骤中在非常低的温度下进行纵向的冷拉伸,以便产生最小的微缝形式的多个空隙。随后这种具有空隙的预先拉伸的薄膜在较高倍数升高温度条件下再次在同向上拉伸,其中所述空隙扩大成构成网络状结构的孔。这种薄膜在其拉伸方向上,一般来说纵向上,结合了高孔隙度和良好的机械强度。但是在此过程中,横向方向上的机械强度不足,由此耐击穿性差并在纵向上产生高的撕裂倾向。总的来说这种方法是成本密集的。

[0014] 用于制造多孔薄膜的另一种已知方法基于将 β -成核剂混入聚丙烯中。聚丙烯在熔体冷却过程中通过 β -成核剂形成高浓度的所谓的 β -微晶。在随后的纵向拉伸过程中,进行聚丙烯的 β -相向 α -变体的转化。因为该不同的结晶形式的密度不同,在此首先还产生多个微观的空隙,这些空隙通过拉伸撕裂成孔。根据所述方法制造的薄膜具有高孔隙度、纵向和横向上良好的机械强度以及非常好的经济性。以下将所述薄膜称为 β -多孔薄膜。但是,根据这种方法制造的多孔薄膜在渗透性和机械特性方法不够好,不足以满足用作双层电容器中隔膜的高要求。

[0015] 目前公知用于改善隔膜机械特性的多种方法:

[0016] 美国专利6,921,608描述了通过互相层合两个聚烯烃隔膜来改善隔膜的耐击穿性,其中隔膜层合物比由相同材料构成的单层隔膜具有更好的机械特性。

[0017] EP-A-0951080描述了通过形成三层的隔膜来制备机械稳定的隔膜,其中具有机械稳定性的两个外层与稳定性稍低的隔膜层合。

[0018] 美国专利5,683,634描述了通过选择具有高分子量的聚合物来提高聚烯烃隔膜的耐击穿性。

[0019] 本发明的目的因此在于,提供用于电化学蓄能器的多孔薄膜或隔膜,它一方面满足了对高孔隙度和极低厚度的要求,另一方面也具有出色的机械性能,特别是耐击穿性。

[0020] 已经发现,可以明显改善聚烯烃隔膜的耐击穿性,当由于常规生产方法/在其范围内进行其中必须保持特定的参数组合的附加的热处理时。

[0021] 本发明所基于的目的因此如下来实现,即通过双轴向取向的单层或多层的多孔薄膜,它包含至少一个多孔层,并且所述层包含至少一种丙烯聚合物:

[0022] (i) 所述多孔薄膜的孔隙度为30%至80%,和

[0023] (ii) 所述多孔薄膜的渗透性 $\leq 800s$ (Gurley值),和

[0024] (iii) 纵向上的弹性模量 $\geq 300N/mm^2$,和

[0025] (iv) 横向上的弹性模量 $\geq 300N/mm^2$,和

[0026] (v) 密度为至少 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$, 和

[0027] (vi) 耐击穿性为至少为 $0.3\text{N}/\mu\text{m}$, 和

[0028] (vii) 厚度为 $10\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$ 。

[0029] 令人惊奇的是, 根据本发明的薄膜具有高孔隙度、非常好的耐击穿性和高渗透性, 非常适合作为双层电容器和锂电池中的隔膜。根据本发明的薄膜的Gurley值一般来说在 20s 至 $\leq 800\text{s}$ 的范围内, 优选 50s 至 800s , 特别是 100s 至 650s 。根据本发明的薄膜的弹性模量在纵向上为 $300\text{N}/\text{mm}^2$ 至 $3500\text{N}/\text{mm}^2$, 优选 $400\text{N}/\text{mm}^2$ 至 $2000\text{N}/\text{mm}^2$, 特别是 $600\text{N}/\text{mm}^2$ 至 $1800\text{N}/\text{mm}^2$, 且在横向上的弹性模量为 $400\text{N}/\text{mm}^2$ 至 $3000\text{N}/\text{mm}^2$, 优选 $500\text{N}/\text{mm}^2$ 至 $2500\text{N}/\text{mm}^2$, 特别是 $600\text{N}/\text{mm}^2$ 至 $2200\text{N}/\text{mm}^2$ 。

[0030] 根据本发明的薄膜包括至少一个多孔层, 该多孔层由丙烯共聚物和/或丙烯嵌段共聚物构成并且包含 β -成核剂。任选地可以额外包含极少量的聚烯烃, 只要不对孔隙度和其他基本特性有不利的影响。另外, 微孔层任选地包含额外的常规添加剂, 例如有效量的稳定剂、中和剂。

[0031] 因此, 优选通过薄膜拉伸过程中 β -结晶聚丙烯的转化产生根据本发明的薄膜的孔隙度, 其中薄膜中存在至少一种 β -成核剂。

[0032] 适当的丙烯均聚物包含 $98\text{重量}\%$ 至 $100\text{重量}\%$, 优选 $99\text{重量}\%$ 至 $100\text{重量}\%$ 的丙烯单元, 并且熔点(DSC)为 150°C 或更高, 优选 155°C 至 170°C , 且一般来说熔流指数为 $0.5\text{g}/10\text{分钟}$ 至 $10\text{g}/10\text{分钟}$, 优选 $2\text{g}/10\text{分钟}$ 至 $8\text{g}/10\text{分钟}$, 230°C 和 2.16kg 的力(DIN 53735)。等规的丙烯共聚物, 具有可溶于正庚烷的比例低于 $15\text{重量}\%$, 优选 $1\text{重量}\%$ 至 $10\text{重量}\%$, 是用于所述层的优选的丙烯均聚物。有利地, 还可以使用等规的丙烯均聚物, 具有至少 96% , 优选 97% 至 99% (^{13}C -NMR; Triaden方法) 的高的链等规度(**Kettenisotaktizität**)。这些原材料在现有技术中作为HIPP(高等规聚丙烯)或HCPP(高度结晶的聚丙烯)聚合物, 其特征在于聚合物链的高立规性、更高的结晶度和更高的熔点(与同样可以使用的、 ^{13}C -NMR-等规度为 90% 至 $<96\%$ 的丙烯聚合物相比较)。

[0033] 丙烯嵌段共聚物的熔点 140°C 以上至 175°C , 优选 150°C 至 170°C , 特别是 150°C 至 165°C , 并且熔融范围在 120°C 以上, 优选在 125°C 至 140°C 的范围内开始。共聚单体, 优选乙烯的含量例如在 $1\text{重量}\%$ 和 $20\text{重量}\%$ 之间, 优选在 $1\text{重量}\%$ 和 $10\text{重量}\%$ 之间。丙烯嵌段共聚物的熔流指数通常在 $1\text{g}/10\text{分钟}$ 至 $20\text{g}/10\text{分钟}$ 的范围内, 优选 $1\text{g}/10\text{分钟}$ 至 $10\text{g}/10\text{分钟}$ 。

[0034] 所述多孔层任选地还可以额外包含其他聚烯烃, 只要对特性, 特别是孔隙度和机械强度和渗透性没有负面影响。其他聚烯烃例如是乙烯和丙烯的无规共聚物, 其中乙烯含量为 $20\text{重量}\%$ 或更少; 丙烯与 C_4 - C_8 烯烃的无规共聚物, 其中烯烃含量为 $20\text{重量}\%$ 或更少; 丙烯、乙烯和丁烯的三元聚合物, 其中乙烯含量为 $10\text{重量}\%$ 或更少且丁烯含量为 $15\text{重量}\%$ 或更少, 或者其他聚乙烯如LDPE、VLDPE和LLDPE。

[0035] 基本上所有公知的添加物都适合用作多孔层的 β -成核剂, β -成核剂促进聚丙烯熔体冷却时聚丙烯的 β -结晶的形成。这类 β -成核剂以及它在聚丙烯基质中的作用方式在现有技术中是公知的, 并且将在下面详细描述。

[0036] 聚丙烯的各种结晶相是公知的。在熔体冷却时, 通常主要构成 α -结晶的聚丙烯, 熔点为约 158°C 至约 165°C 。通过特定的温度控制, 在冷却过程中可以产生极小比例的 β -结晶相, 它相对于熔点为 144°C 至 150°C 的单斜晶 α -变体具有明显更低的熔点。在现有技术中公

知的、在聚丙烯冷却过程中导致 β -变体的比例增加的添加剂,例如是 γ -喹吡酮、二氢喹吡啶或邻苯二甲酸的钙盐。

[0037] 为了本发明的目的优选使用高活性的 β -成核剂,它在丙烯均聚物熔体(聚丙烯比例100%)冷却时产生40%至95%,优选50%至85%(DSC)的 β -比例。 β -比例由冷却的丙烯均聚物熔体的DSC测定。优选例如由碳酸钙和有机二羧酸构成的双组分 β -成核体系,这在DE3610644中有所描述,其内容通过参考并入本文。特别有利的是二羧酸的钙盐,例如DE4420989中描述的庚二酸钙或辛二酸钙,其内容同样通过参考并入本文。还有EP-A-0557721中描述的二羧酸酰胺,特别是N,N-二环己基-2,6-萘二羧酸酰胺是适合的 β -成核剂。另外,如W02011047797A1中描述的特别适合的是,纳米二羧酸盐,例如粒子尺寸 $>500\text{nm}$,优选 $<100\text{nm}$ 的庚二酸盐或辛二酸盐。所述纳米二羧酸盐由分散体制备,所述分散体由非水性液相和分散的二羧酸盐构成。为此明确参考W02011047797A1中描述的成核剂。

[0038] 除了 β -成核剂之外,在熔膜冷却过程的温度下保持特定的温度范围和停留时间,对获得高比例的 β -结晶聚丙烯来说是重要的。熔膜的冷却优选在 60°C 至 140°C ,优选 80°C 至 130°C 的温度下进行。缓慢的冷却同样有利于 β -微晶的生长,因此,牵引速度,即熔膜在第一冷却辊上运行的速度应是缓慢的,使得所选择温度下的必要停留时间足够长。牵引速度优选低于 25m/min ,特别是 1m/min 至 20m/min 。熔膜在相应温度下在牵引辊上的停留时间应大于15秒,优选大于40秒,特别是大于60秒。

[0039] 根据本发明的微孔薄膜的特别优选实施形式包含50ppm至10000ppm,优选50ppm至5000ppm,特别是50ppm至2000ppm庚二酸钙或辛二酸钙作为多孔层中的 β -成核剂。

[0040] 多孔层一般来说包含45重量%至 <100 重量%,优选50重量%至95重量%的丙烯均聚物和/或丙烯嵌段共聚物,和以多孔层的重量计,0.001重量%至5重量%,优选50ppm至10000ppm的至少一种 β -成核剂。对于在层中包含例如前述“其他聚烯烃”的另外的聚烯烃的情况,将相应地减少丙烯均聚物或嵌段共聚物的比例。一般来说,在层中额外包含附加的其他聚烯烃时,它在层中的量为0重量%至 <10 重量%,优选0至5重量%,特别是0.5至2重量%。同样适用的是,在使用最多5重量%的较高量的成核剂时,所述丙烯均聚物或丙烯嵌段共聚物的比例降低。所述层还可以包含常见的稳定剂和中和剂,以及任选地其他添加剂,通常包含低于2重量%的极少的量。

[0041] 在优选的实施形式中,多孔层是由丙烯均聚物和丙烯嵌段共聚物构成的混合物构成的。在所述实施形式中,该多孔层通常包含50重量%至85重量%,优选60重量%至75重量%的丙烯均聚物,和15重量%至50重量%,优选25重量%至40重量%的丙烯嵌段共聚物,和0.001重量%至5重量%,优选50ppm至10000ppm的至少一种 β -成核剂,以所述层的重量计,以及任选地已经提到的如稳定剂和中和剂的添加剂。同样适用地,可以包含其他聚烯烃,量为0重量%至 <20 重量%,优选0.5总量%至15重量%,特别是1重量%至10重量%,并相应地降低丙烯均聚物或嵌段共聚物的比例。

[0042] 所述微孔薄膜可以是单层或多层的。薄膜的厚度一般来说在 $10\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$ 之间,优选 $15\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 。微孔膜可以设有电晕、火焰或等离子处理,以便改善电解质的填充。

[0043] 在多层的实施形式中,薄膜包含如前所述构建的其他的多孔层,其中各个多孔层的组成不必绝对相同。

[0044] 微孔薄膜的密度一般来说在至少 0.35g/cm^3 至 0.6g/cm^3 的范围内,优选 0.35g/cm^3

至 $0.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。对于薄膜用作双层电容器中隔膜的使用，薄膜应具有50s至<500s，优选80s至450s的Gurley值。薄膜的始沸点应不超过350nm，优选50nm至300nm，平均孔直径应在50nm至100nm的范围内，优选在60nm至80nm的范围内。

[0045] 根据本发明的薄膜纵向上在 100°C 和1小时，纵向收缩 $\leq 10\%$ ，优选 $\leq 5\%$ ，且横向上在 100°C 和1小时，收缩 $\leq 10\%$ ，优选 $\leq 5\%$ ，特别是 $>0\%$ 至 $<2\%$ 。根据本发明的薄膜的耐击穿性为至少 $0.3\text{N}/\mu\text{m}$ 薄膜厚度，优选至少 $0.35\text{N}/\mu\text{m}$ 薄膜厚度，其中所述耐击穿性最大为 $1\text{N}/\mu\text{m}$ ，优选最大 $0.8\text{N}/\mu\text{m}$ 。

[0046] 根据本发明的多孔薄膜优选根据公知的平面薄膜共挤出方法制造。在所述方法范围内这样设计，即相应层的由丙烯均聚物和/或丙烯嵌段共聚物构成的混合物、 β -成核剂混合，在挤出机中熔融，并任选地共同和同时通过扁平喷嘴挤出或共挤出在牵引辊上，在所述牵引辊上固化和冷却单层或多层的熔膜，同时形成 β -微晶。如此选择冷却温度和冷却时间，使得在前体薄膜中产生尽可能高比例的 β -结晶的聚丙烯。一般来说，前体薄膜中 β -微晶的比例为30%至80%，优选40%至70%。随后这样双轴向拉伸具有高比例的 β -微晶聚丙烯的前体薄膜，使其在拉伸过程成从 β -微晶转化成 α -聚丙烯，并且形成网络状多孔结构。所述双轴向拉伸的薄膜随后经过热定型和任选地在一侧或两侧进行电晕、等离子体或火焰处理。

[0047] 双轴向拉伸(取向)一般来说是连续实施的，其中优选首先纵向拉伸(机器方向)，并随后横向拉伸(与机器方向垂直)。

[0048] 将一个或多个牵引辊的温度保持在 60°C 至 135°C ，优选 100°C 至 130°C ，以便促进两个层中高比例的 β -结晶的聚丙烯的形成。

[0049] 纵向拉伸时的温度(T_L)低于 140°C ，优选为 70°C 至 120°C 。纵向拉伸比例在2:1至5:1范围内，优选3:1至4.5:1。纵向拉伸在 120°C 至 150°C 的温度(T_Q)下进行。横向拉伸比例在2:1至9:1范围内，优选3:1至8:1。

[0050] 纵向拉伸符合目的地借助于两个对应所追求的拉伸比例而以不同快速运转的辊来实施，横向拉伸借助于相应的板牙架(Kluppenrahmen)来实施。

[0051] 为此，薄膜在纵向拉伸之后，任选地再次经过相应的调节温度的辊来冷却。随后在所谓的加热范围(Aufheizfeldern)再次升温至横向拉伸温度(T_Q)，该温度一般来说为 120°C 至 150°C 。随后借助于相应的板牙架实施横向拉伸，其中横向拉伸比例在2:1至9:1范围内，优选3:1至8:1。为了达到根据本发明的高孔隙度，所述横向拉伸以 >0 至 $40\%/秒$ ，优选在 0.5 至 $30\%/秒$ ，特别是 1 至 $5\%/秒$ 的中等至缓慢的横向拉伸速度来完成。

[0052] 任选地，如前面提到的在双轴向拉伸之后，根据公知的方法，电晕、等离子体或火焰处理薄膜的表面。

[0053] 在薄膜的双轴向拉伸之后，根据本发明进行特殊的热处理(热定型)。这种热的后处理可以例如经由辊或空气加热箱(Luftheizkasten)在生产过程中完成，或者在分开的、单独的方法步骤中完成，其中对辊上缠绕的薄膜进行热处理或者在缠绕过程中处理。在定型过程中借助于特殊的过程参数达到明显增加的耐击穿性，在此过程中保持其余参数，使得薄膜另外适用于或保持预期的目的。

[0054] 令人惊奇地，在这样选择热处理(热定型)的过程参数使得热定型期间以摄氏度计的温度(T_F)和热定型以秒计的持续时间(t_F)的乘积为至少3000的情况下，薄膜具有明显改善的为至少 $0.3\text{N}/\mu\text{m}$ 的耐击穿性，同时密度提高到至少 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$ 。根据本发明的热处理(热

定型)的根据本发明的关系式因此是 $T_F \times t_F \geq 3000^\circ\text{C s}$,优选 $\geq 3500^\circ\text{C s}$ 。

[0055] 在定型区域的较低温度(T_F)下,定型中较长的停留时间(t_F)是有利的。热定型期间的最大温度(T_F) $\leq 160^\circ\text{C}$,优选 $\leq 155^\circ\text{C}$ 。

[0056] 聚烯烃隔膜的耐击穿性由此可以得到明显改善。薄膜根据本发明的热处理(热定型)至少包括 ≥ 20 秒,优选 ≥ 25 秒的时间,温度在 100°C 至 150°C 的范围内,优选 120°C 至 160°C ,其中必须保持根据本发明的关系式 $T_F \times t_F \geq 3000^\circ\text{C s}$,优选 $\geq 3500^\circ\text{C s}$ 。

[0057] 所述热后处理可以例如经由辊或空气加热箱在生产过程(在线)中完成,或者在单独的方法步骤中完成,其中对卷轴上缠绕的薄膜进行热处理或者在缠绕过程中处理。在定型过程中借助于特殊的过程参数达到明显增加的耐击穿性,在此过程中保持其余参数,以便薄膜另外适用于或保持预期的目的。

[0058] 在热定型中较低的温度(T_F)时,定型中较长的停留时间(t_F)是有利的。只要在生产过程中进行热后处理,有利的是热定型中的温度(T_F)大于横向拉伸的温度(T_Q),且横向拉伸的温度(T_Q)又大于纵向拉伸的温度(T_L)。热处理(热定型),特别是在制造过程中根据本发明的关系式因此是 $T_F \times t_F \geq 3000^\circ\text{C s}$,优选 $\geq 3500^\circ\text{C s}$,且 $T_F > T_Q > T_L$ 。

[0059] 特别优选的是,热定型的温度(T_F)大于横向拉伸的温度(T_Q)至少 5°C ,且横向拉伸的温度(T_Q)又大于纵向拉伸的温度(T_L)至少 5°C 。

[0060] 任选地,在热定型之前或期间直接将薄膜收敛,其中收敛程度(Konvergenz)选为5%至25%,特别是8%至20%,尤其优选10%至15%。收敛程度在此应理解为横向拉伸架的轻微收拢(zusammenfahren),使得横向拉伸过程结束时架的最大宽度大于热定型结束时的宽度。相应地当然也适用于薄膜带(Folienbahn)的宽度。横向拉伸架的收拢程度以收敛程度给出,它根据下面的公式由横向拉伸架的最大宽度 $B_{\text{最大}}$ 和最终薄膜宽度 $B_{\text{薄膜}}$ 计算得出:

[0061] 收敛程度[%] $= 100 \times (B_{\text{最大}} - B_{\text{薄膜}}) / B_{\text{最大}}$

[0062] 根据本发明的多孔薄膜由于高的耐击穿性,相对于纸隔膜、非织造物 and 常规的聚烯烃隔膜来说具有显著优点。特别地,微孔薄膜的特征在于,明显更好的机械特性以及制造锂电池或双层电容器时的高加工安全性。另外,在成品锂电池或双层电容器中显示出明显更低的废品率。还可以使用具有增强的耐击穿性的薄的根据本发明隔膜来代替厚的传统的隔膜,这导致储能介质中能量密度的增加。

[0063] 为了原料和薄膜的表征,使用下列测量方法:

[0064] 熔流指数:

[0065] 根据DIN 53 735在2.16kg负荷和 230°C 时测量丙烯聚合物的熔流指数。

[0066] 熔点:

[0067] 在本发明意义上,熔点是DSC曲线的最大值。为了测定熔点,采取 20°C 至 200°C 范围内加热速度和冷却速度为 $10\text{K}/\text{min}$ 的DSC曲线。为了测定熔点,通常评价 200°C 至 20°C 范围内以 $10\text{K}/\text{min}$ 冷却之后的第二加热曲线。

[0068] 前体薄膜的 β -含量:

[0069] 前体薄膜的 β -含量测定同样通过DSC测量来完成,对前体薄膜来说如下实施:在DSC中首先将前体薄膜以 $10\text{K}/\text{min}$ 的加热速率加热至 220°C 并熔融,和再次冷却。从第一加热曲线确定结晶度 $K_{\beta, \text{DSC}}$,作为 β -结晶相的熔焓(H_{β})与 β -结晶相和 α -结晶相的熔焓之和($H_{\beta} + H_{\alpha}$)的比例。

[0070] $\beta\text{-含量} = \frac{H\beta}{H\alpha + H\beta} * 100$

[0071] 密度:

[0072] 根据DIN 53 479,方法A测定密度(δ_{Sep})。

[0073] 孔隙度

[0074] 如下以%计电解质可以自由进入隔膜薄膜的体积计算孔隙度:

[0075] $\text{孔隙度} = \frac{\delta_{Sep} - 0.925}{0.925} * 100[\%]$

[0076] 在这种情况下,聚丙烯密度为0.925g/cm³。

[0077] 渗透性(Gurley值):

[0078] 薄膜的渗透性根据ASTM D 726-58利用Gurley检测器4110来测量。测定100cm³空气渗透通过1平方英寸(6.452cm²)标签面积需要的时间(秒)。经由薄膜的压力差在此对应12.4cm高水柱的压力。所需时间对应Gurley值。

[0079] 收缩:

[0080] 纵向收缩值和横向收缩值指的是收缩过程之前薄膜的相应线性膨胀(纵向L₀和横向Q₀)。纵向方向是机器方向,而横向方向对应地定义为垂直于机器运行的方向。在相应的温度(100℃)下,经过60分钟的时间段使得10*10cm²的试样在循环空气炉中收缩。随后重新在纵向和横向上测定试样所保留的线性膨胀(L₁和Q₁)。所测得的线性膨胀与原始的长度L₀和Q₀相比的差乘以100就得到收缩%。

[0081] 纵向收缩 $L_s[\%] = \frac{L_0 - L_1}{L_0} * 100[\%]$

[0082] 横向收缩 $Q_s[\%] = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} * 100[\%]$

[0083] 纵向收缩和横向收缩的测定方法对应DIN 40634。

[0084] 弹性模量

[0085] 根据DIN-ISO 527(拉伸模量)测定弹性模量。

[0086] 耐击穿性(静态)

[0087] 根据ASTM F 1306测定静态耐击穿性。

[0088] 动态耐击穿性

[0089] 根据ASTM D3420测定动态耐击穿性。

[0090] 现在通过下列实施例说明本发明。

[0091] 实施例1

[0092] 在挤出方法之后,在分别为240℃至250℃的挤出温度下从宽缝喷嘴挤出单层的前体薄膜。首先将这种前体薄膜牵引在冷却辊上并冷却。随后,将前体薄膜升温至纵向拉伸温度,并在各种快速运转的辊上纵向拉伸。然后将薄膜运送到冷却辊上并冷却。随后薄膜被运送到横向拉伸架的加热弹簧中,加热至横向拉伸温度并在横向上定位。在所述的横向定位之后将薄膜进行热定型,在此期间将薄膜集中运送。所述薄膜具有以下组成:

[0093] 约80重量%的高等规丙烯均聚物(PP),其¹³C-NMR等规度为97%,可溶于正庚烷的比例为2.5重量%(以100%PP计),熔点为165℃;230℃时的熔流指数为2.5g/10分钟,和

2.16kg的负荷(DIN53 735),和

[0094] 约20重量%的丙烯-乙烯-嵌段共聚物,以嵌段聚合物计的乙烯比例为5重量%,MFI (230℃和2.16kg)为6g/10分钟,熔点(DSC)为165℃,和0.04重量%的庚二酸钙作为β-成核剂。

[0095] 所述薄膜在两个层中还额外包含通常少量的稳定剂和中和剂。

[0096] 更详细地说,在薄膜制造过程中选择以下条件和温度:

[0097] 挤出:挤出温度235℃

[0098] 牵引辊:温度125℃

[0099] 牵引速度:4m/分钟

[0100] 牵引辊上的停留时间:60秒

[0101] 纵向拉伸:拉伸辊T=90℃

[0102] 纵向拉伸系数:3.8

[0103] 横向拉伸:加热范围T=125℃

[0104] 拉伸范围:T=125℃

[0105] 横向拉伸系数:5.0

[0106] 定型:T=130℃

[0107] 收敛程度:10%

[0108] 在定型区域中停留时间:40秒

[0109] 如此制造的多孔薄膜厚度为约25μm。该薄膜的密度为0.35g/cm³并显示出均匀的白色不透明的外观。测定的耐击穿性值为8700mN,对应0.35N/μm。

[0110] 实施例2

[0111] 如实施例1所述制造薄膜。与实施例1不同的是,热定型中温度升高至145℃。定型中的停留时间降至25秒,收敛程度调至12.5%。此外,薄膜的组成不变且保留其余的方法条件。薄膜的密度为0.37g/cm³并显示出均匀的白色不透明的外观。测定的耐击穿性值为8900mN,对应0.36N/μm。

[0112] 实施例3

[0113] 如实施例1所述制造薄膜。与实施例1不同的是,热定型中温度升高至150℃。定型中的停留时间降至30秒,收敛程度调至8%。此外,薄膜的组成不变且保留其余的方法条件。薄膜的密度为0.41g/cm³并显示出均匀的白色不透明的外观。测定的耐击穿性值为8800mN,对应0.35N/μm。

[0114] 实施例4

[0115] 如实施例1所述制造薄膜。与实施例1不同的是,热定型中温度升高至155℃。定型中的停留时间降至30秒,收敛程度调至8%。此外,薄膜的组成不变且保留其余的方法条件。薄膜的密度为0.44g/cm³并显示出均匀的白色不透明的外观。测定的耐击穿性值为8900mN,对应0.37N/μm。

[0116] 实施例5

[0117] 如实施例1所述制造薄膜。与实施例1不同的是,牵引速度增加至4.5m/min,热定型中温度升高至150℃。定型中的停留时间增加至40秒,收敛程度调至10%。此外,薄膜的组成不变且保留其余的方法条件。薄膜厚度在此降至21μm。薄膜的密度为0.43g/cm³并显示出均

匀的白色不透明的外观。测定的耐击穿性值为8700mN,对应0.41N/ μm 。

[0118] 实施例6

[0119] 如实施例1所述制造薄膜。与实施例1不同的是,牵引速度增加至5m/min,热定型中温度升高至150℃。定型中的停留时间增加至40秒,收敛程度调至10%。此外,薄膜的组成不变且保留其余的方法条件。薄膜厚度在此降至18 μm 。薄膜的密度为0.43g/cm³并显示出均匀的白色不透明的外观。测定的耐击穿性值为8400mN,对应0.47N/ μm 。

[0120] 对比实施例1

[0121] 如实施例1所述制造薄膜。与实施例1不同的是,热定型中温度升高至140℃。定型中的停留时间为20秒。此外,薄膜的组成不变且保留其余的方法条件。薄膜厚度为25 μm ,密度为0.33g/cm³并显示出均匀的白色不透明的外观。测定的耐击穿性值仅为6200mN,对应0.25N/ μm 。

[0122] 对比实施例2

[0123] 如实施例1所述制造薄膜。与实施例1不同的是,热定型中温度升高至145℃。定型中的停留时间为20秒。此外,薄膜的组成不变且保留其余的方法条件。薄膜厚度为25 μm ,密度为0.34g/cm³并显示出均匀的白色不透明的外观。测定的耐击穿性值仅为6100mN,对应0.24N/ μm 。

[0124] 对比实施例3

[0125] 如实施例1所述制造薄膜。与实施例1不同的是,热定型中温度升高至140℃。定型中的停留时间为20秒,收敛程度为5%。此外,薄膜的组成不变且保留其余的方法条件。薄膜厚度为25 μm ,密度为0.26g/cm³并显示出均匀的白色不透明的外观。测定的耐击穿性值仅为5300mN,对应0.21N/ μm 。

[0126] 对比实施例4

[0127] 如实施例1所述制造薄膜。与实施例1不同的是,牵引速度降至2.5m/min,热定型中温度升高至140℃。定型中的停留时间提高到20秒,收敛程度调至5%。此外,薄膜的组成不变且保留其余的方法条件。薄膜厚度增加至40 μm ,密度为0.33g/cm³并显示出均匀的白色不透明的外观。测定的耐击穿性值为11300mN,对应0.28N/ μm 。

[0128] 对比实施例5

[0129] 如实施例1所述制造薄膜。与实施例1不同的是,热定型中温度降至110℃。定型中的停留时间降至20秒,收敛程度调至10%。此外,薄膜的组成不变且保留其余的方法条件。薄膜厚度在此降至25 μm ,密度为0.32g/cm³并显示出均匀的白色不透明的外观。测定的耐击穿性值为6400mN,对应0.26N/ μm 。

[0130] 对比实施例6

[0131] 如实施例1所述制造薄膜。与实施例1不同的是,牵引辊的温度降至110℃。热定型中温度调至110℃。但是定型中的停留时间降至20秒,收敛程度调至10%。此外,薄膜的组成不变且保留其余的方法条件。薄膜厚度为25 μm ,密度为0.6g/cm³并显示出均匀的白色不透明的外观。测定的耐击穿性值为9800mN,对应0.39N/ μm 。但测定的Gurley值为2400s对于使用薄膜作为隔膜来说是不可接受的。

[0132]

表 1

	厚度/ μm	密度/ g/cm^3	孔隙度 /%	Gurley /s	温度 定型 $T_F/^{\circ}\text{C}$	时间 定型 t_F/s	收敛 程度 /%	收缩 $\text{MD}/\%$ $1\text{h}@100^{\circ}\text{C}$	收缩 $\text{TD}/\%$ $1\text{h}@100^{\circ}\text{C}$	耐击穿性 静态 N	耐击穿性 静态 $\text{N}/\mu\text{m}$	T_{ext}
实施例 1	25	0,35	62	210	130	40	10	3,4	1,8	8,7	0,35	5200
实施例 2	25	0,37	59	263	145	25	12,5	2,5	0,6	8,9	0,36	3625
实施例 3	25	0,41	55	293	150	30	8	2,3	0,3	8,8	0,35	4500
实施例 4	24	0,44	52	384	155	30	8	1,8	0,2	8,9	0,37	4650
实施例 5	21	0,43	53	420	150	40	10	2,8	0,6	8,7	0,41	6000
实施例 6	18	0,43	53	400	150	40	10	2,7	0,4	8,4	0,47	6000
对比实施例 1	25	0,33	64	140	140	20	10	2,2	3,2	6,2	0,25	2800
对比实施例 2	25	0,34	63	158	145	20	10	2,0	2,5	6,1	0,24	2900
对比实施例 3	25	0,26	72	95	140	20	5	2,2	3,3	5,3	0,21	2800
对比实施例 4	40	0,33	64	160	140	20	5	3,7	3,6	11,3	0,28	2800
对比实施例 5	25	0,32	60	140	110	20	10	6,2	10,5	6,4	0,26	2200
对比实施例 6	25	0,6	36	2400	110	20	10	3,8	4,5	9,8	0,39	2200

[0133]

表 2

	厚度/ μm	密度/ g/cm^3	孔隙度 /%	Gurley /s	温度 定型 $T_F/^\circ\text{C}$	时间 定型 / t_F/s	耐击穿性 动态 N	耐击穿性 动态 N/ μm
实施例 1	25	0,35	62	210	130	40	6,5	0,26
实施例 2	25	0,37	59	263	145	25	7,2	0,288
实施例 3	25	0,41	55	293	150	30	7,5	0,3
实施例 4	24	0,44	52	384	155	30	7,9	0,32917
实施例 5	21	0,43	53	420	150	40	6,9	0,32857
实施例 6	18	0,43	53	400	150	40	7,4	0,41111
对比实施例 1	25	0,33	64	140	140	20	4,6	0,184
对比实施例 2	25	0,34	63	158	145	20	4,7	0,188
对比实施例 3	25	0,26	72	95	140	20	5,3	0,212
对比实施例 4	40	0,33	64	160	140	20	9,6	0,24
对比实施例 5	25	0,32	60	140	110	20	6,1	0,244
对比实施例 6	25	0,6	36	2400	110	20	8,3	0,332