



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101855751 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 200880115599. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 10. 10

H01M 2/16 (2006. 01)

H01M 10/40 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11/871, 584 2007. 10. 12 US

11/934, 491 2007. 11. 02 US

11/937, 956 2007. 11. 09 US

(56) 对比文件

US 5480745 A, 1996. 01. 02,

W0 2007/010878 A1, 2007. 01. 25,

(85) PCT申请进入国家阶段日

审查员 周小沫

2010. 05. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/068915 2008. 10. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02009/048175 EN 2009. 04. 16

(73) 专利权人 东丽电池隔膜株式会社

地址 日本栃木县

(72) 发明人 菊地慎太郎 滝田耕太郎

(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 杨立芳

权利要求书2页 说明书27页

(54) 发明名称

微孔膜和此种膜的制造和使用方法

(57) 摘要

本发明涉及具有重要性能的良好平衡的特定多层微孔膜,包括优异的电化学稳定性和低的热收缩,同时维持高的渗透性和耐热性,与良好的机械强度、抗压缩性和电解溶液吸收性。本发明的多层微孔膜可以通过将一个或多个微孔膜第二层和一个或多个微孔膜第一层分层堆积,例如通过共挤出,例如在第二层的一侧或两侧上制备。本发明进一步涉及包括该多层微孔膜的电池隔板和利用该电池隔板的电池。

1. 多层微孔膜,其包含聚乙烯和聚丙烯并具有 $\geq 3500\text{mN}/20\mu\text{m}$ 的针刺穿强度、根据 JIS P8117 测量的在热压缩后 ≤ 700 秒/ 100cm^3 的空气透过性和熔融状态下 $\leq 20\%$ 的最大收缩率,熔融状态下的最大收缩率定义为在 23°C 下测量的卡盘间的样品长度 L_1 减去一般在 135°C – 145°C 的范围内测量的最小长度 L_2 除以 L_1 ,即 $[L_1-L_2]/L_1 \times 100\%$,其中 L_1 等于 10mm ,

其中所述多层微孔膜包括彼此平面接触的至少一个第一微孔膜层和至少一个第二微孔膜层,其中所述第一微孔膜层包含第一聚乙烯、不同于所述第一聚乙烯的第二聚乙烯、第一聚丙烯和不同于所述第一聚丙烯的第二聚丙烯;和其中所述第二微孔膜层包含第一聚乙烯和第二聚乙烯;

其中所述第一微孔膜层包含 (a) 30–50 重量%第一聚乙烯,所述第一聚乙烯具有 $M_w < 1.0 \times 10^6$, (b) 5–15 重量%第二聚乙烯,所述第二聚乙烯具有 $M_w \geq 1.0 \times 10^6$, (c) 20–40 重量%第一聚丙烯,所述第一聚丙烯具有 $M_w \geq 0.8 \times 10^6$ 和 $\Delta H_m \geq 80\text{J/g}$,和 (d) 10–30 重量%第二聚丙烯,所述第二聚丙烯具有 $M_w < 0.8 \times 10^6$ 和 $\Delta H_m \geq 80\text{J/g}$,所述重量%基于所述第一微孔膜层的重量;和

其中所述第二微孔膜层包含 (a) 60–90 重量%第一聚乙烯,所述第二微孔膜层的第一聚乙烯具有 $M_w < 1.0 \times 10^6$,和 (a') 10–40 重量%第二聚乙烯,所述第二聚乙烯具有 $M_w \geq 1.0 \times 10^6$,所述重量%基于所述第二微孔膜层的重量,

含第一层材料的层的厚度之和与含第二层材料的层的厚度之和的比例是 $10/90$ – $75/25$;

该多层微孔膜中的第一聚乙烯的总量是所述多层微孔膜重量的至少 $37.5\text{wt}\%$ 。

2. 权利要求1的多层微孔膜,其中所述第一微孔膜层包含 (a) 35–40 重量%第一聚乙烯,所述第一聚乙烯具有 4.5×10^5 – 6.5×10^5 的 M_w 和 2 – 10 的MWD, (b) 5–12 重量%第二聚乙烯,所述第二聚乙烯具有 1.1×10^6 – 5×10^6 的 M_w 和 2 – 10 的MWD, (c) 25–40 重量%第一聚丙烯,所述第一聚丙烯具有 0.9×10^6 – 2×10^6 的 M_w , 1.5 – 10 的MWD,和 $105\text{J/g} \leq \Delta H_m \leq 125\text{J/g}$ 的 ΔH_m ,和 (d) 10–25 重量%第二聚丙烯,所述第二聚丙烯具有 4×10^5 – 7.5×10^5 的 M_w 、 2 – 20 的MWD和 $90\text{J/g} \leq \Delta H_m < 105\text{J/g}$ 的 ΔH_m ,所述重量%基于所述第一微孔膜层的重量;和所述第二微孔膜层包含 (a) 70–85 重量%第一聚乙烯,所述第二微孔膜层的第一聚乙烯具有 4.5×10^5 – 6.5×10^5 的 M_w 和 2 – 10 的MWD,和 (a') 15–30 重量%第二聚乙烯,所述第二微孔膜层的第二聚乙烯具有 1.1×10^6 – 5×10^6 的 M_w 和 2 – 10 的MWD,所述重量%基于所述第二微孔膜层的重量。

3. 权利要求1或2的多层微孔膜,其中所述多层微孔膜还包括第三微孔膜层,所述第二微孔膜层位于所述第一和第三微孔膜层之间,并且所述第三微孔膜层包含 (a) 30–65 重量%第一聚乙烯,所述第一聚乙烯具有 $M_w < 1.0 \times 10^6$, (b) 5–15 重量%第二聚乙烯,所述第二聚乙烯具有 $M_w \geq 1.0 \times 10^6$, (c) 20–40 重量%第一聚丙烯,所述第一聚丙烯具有 $M_w \geq 0.8 \times 10^6$ 和 $\Delta H_m \geq 80\text{J/g}$,和 (d) 10–30 重量%第二聚丙烯,所述第二聚丙烯具有 $M_w < 0.8 \times 10^6$ 和 $\Delta H_m \geq 80\text{J/g}$,所述重量%基于所述第三微孔膜层的重量。

4. 权利要求1或2的多层微孔膜,所述多层微孔膜具有 $\geq 3\mu\text{m}$ 的厚度并具有以下性能中的一种或多种: $\geq 150^\circ\text{C}$ 的熔化温度, ≤ 400 秒/ 100cm^3 的空气透过性,25–80%的孔隙率,使用 10mm 宽的试件根据 ASTM D-882 测量的沿至少一个平面方向 $\geq 40,000\text{kPa}$ 的拉伸

强度,根据 ASTM D-882 测量的 $\geq 100\%$ 的拉伸伸长率,沿至少一个平面方向 $\leq 12\%$ 的热收缩率,在 90°C 在 2.2MPa 的压力下在热压缩 5 分钟后 $\leq 10\%$ 的厚度变化比, ≥ 1.5 的电解液吸收速度,或 $\geq 3 \times 10^2 \text{nm}$ 的表面粗糙度。

5. 权利要求 3 的多层微孔膜,所述多层微孔膜具有 $\geq 3 \mu\text{m}$ 的厚度并具有以下性能中的一种或多种: $\geq 150^{\circ}\text{C}$ 的熔化温度, ≤ 400 秒/ 100cm^3 的空气透过性,25-80%的孔隙率,使用 10mm 宽的试件根据 ASTM D-882 测量的沿至少一个平面方向 $\geq 40,000\text{kPa}$ 的拉伸强度,根据 ASTM D-882 测量的 $\geq 100\%$ 的拉伸伸长率,沿至少一个平面方向 $\leq 12\%$ 的热收缩率,在 90°C 在 2.2MPa 的压力下在热压缩 5 分钟后 $\leq 10\%$ 的厚度变化比, ≥ 1.5 的电解液吸收速度,或 $\geq 3 \times 10^2 \text{nm}$ 的表面粗糙度。

6. 权利要求 1 或 2 的多层微孔膜,其中所述多层微孔膜是双层或三层膜。

7. 权利要求 3 的多层微孔膜,其中所述多层微孔膜是双层或三层膜。

8. 权利要求 4 的多层微孔膜,其中所述多层微孔膜是双层或三层膜。

9. 权利要求 5 的多层微孔膜,其中所述多层微孔膜是双层或三层膜。

10. 权利要求 6 的多层微孔膜,其中所述第一微孔膜层和所述第二微孔膜层是按以下顺序彼此平面接触的:第一/第二;第一/第二/第一;第一/第二/第一/第二;或第一/第二/第一/第二/第一。

11. 权利要求 10 的多层微孔膜,其中所述第二微孔膜层含有比所述第一微孔膜层更大量的所述第一聚乙烯。

12. 包括至少一个阳极、至少一个阴极、电解质和位于所述阳极和所述阴极之间的电池隔板的电池,所述电池隔板包括权利要求 1-11 任一项的多层微孔膜。

微孔膜和此种膜的制造和使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及当用作电池隔板时具有重要性能的良好平衡的多层微孔膜,所述性能包括优异的电化学稳定性和低的热收缩,以及高的渗透性和耐热性。这种多层微孔膜还具有良好的机械强度、电解溶液吸收性和抗压缩性。本发明还涉及此种多层微孔膜的制备方法,包含此种多层微孔膜的电池隔板,和利用此种电池隔板的电池。

背景技术

[0002] 微孔聚烯烃膜可用作电池隔板,例如,一次和二次锂电池、锂聚合物电池、镍-氢电池、镍-镉电池、镍-锌电池、银-锌二次电池等中的电池隔板。当微孔聚烯烃膜被用作电池隔板,尤其是锂离子电池隔板时,膜的性能显著地影响电池的性能、生产率和安全性。因此,微孔聚烯烃膜应当具有适合的机械性能、耐热性、渗透性、尺寸稳定性、关闭(shutdown)性能、熔化性能等。众所周知,对于改进的电池安全性能,尤其是对于在制造、充电、再充电、应用和/或储存期间暴露于高温中的电池,希望此种电池具有较低关闭温度(shutdown temperature)和较高熔化温度。改进隔板渗透性一般导致电池储存容量的改善。对于改进的电池安全性,尤其是当电池在过量充电条件下工作时,希望高的关闭速度。改进针刺穿强度是希望的,因为电池电极的粗糙性在制造期间能刺穿隔板,而导致短路。改进的厚度均匀性是希望的,因为当将膜卷绕在芯上时,厚度变化导致制造困难。厚度变化还能导致电池的非各向同性温度变化,当隔板较薄时,这能导致电池过热点(较高温度的区域)。

[0003] 一般而言,仅含聚乙烯的微孔膜(即,该微孔膜由聚乙烯组成,或基本上由聚乙烯组成)具有低的熔化温度,而仅含聚丙烯的微孔膜具有高的关闭温度。因此,已经提出包含聚乙烯和聚丙烯作为主要组分的微孔膜作为改进的电池隔板。因此希望提供由聚乙烯树脂和聚丙烯树脂形成的微孔膜,和包含聚乙烯和聚丙烯的多层微孔膜。

[0004] 例如,JP7-216118A公开了具有适合的关闭温度和机械强度的电池隔板。该专利出版物公开了包括多层多孔膜的电池隔板,该多层多孔膜具有两个微孔层。两个层可以含有聚乙烯和聚丙烯,但是按不同的相对量。例如,聚乙烯的百分率在第一微孔层中是0-20wt%,在第二微孔层中是21-60wt%,基于聚乙烯和聚丙烯的总重量。两个微孔层中的聚乙烯的总量是2-40wt%,基于多层微孔膜的重量。

[0005] JP10-195215A公开了具有可接受的关闭和针牵引(pin-pulling)特性的较薄电池隔板。术语“针牵引”是指从隔板、阴极片和阳极片的层压体牵引金属针的相对容易性,该层压体缠绕该针,而形成环形层压体。该多层多孔膜含有聚乙烯和聚丙烯,但是按不同的相对量。聚乙烯的百分率在内层中是0-20wt%,在外层中是61-100wt%,基于聚乙烯和聚丙烯的总重量。

[0006] JP10-279718A公开了设计用来当将锂电池过量充电时防止该电池中的不可接受地大的温度增加的隔板。该隔板由采用聚乙烯和聚丙烯制成的多层多孔膜形成,其中每个层中具有不同的聚乙烯和聚丙烯的相对量。这种膜具有贫聚乙烯层,该层的聚乙烯含量是0-20wt%,基于该贫聚乙烯层的重量。该第二层是富聚乙烯层,它含0.5wt%或更多具有3

或更高的熔体指数的聚乙烯和 61-100wt% 的聚乙烯含量,基于该富聚乙烯层的重量。

[0007] 希望进一步改进微孔聚烯烃膜的渗透性、针刺穿强度和关闭速度。此外,希望进一步改进微孔聚烯烃膜的厚度均匀性以降低当用作电池隔板时短路的可能性。具体地说,希望提供当用作电池隔板时具有优异的电化学稳定性和低的热收缩,以及高的渗透性和耐热性的微孔膜。

发明内容

[0008] 发明概述

[0009] 在一个实施方案中,本发明涉及包含聚乙烯和聚丙烯并具有 $\geq 3500\text{mN}$ 的针刺穿强度、在热压缩后 $\leq 700\text{秒}/\text{cm}^3$ 的空气透过性和熔融状态下 $\leq 20\%$ 的最大收缩率的多层微孔膜。

[0010] 在另一个实施方案中,本发明涉及通过此种多层微孔膜形成的电池隔板。在另一个实施方案中,本发明涉及包括通过此种多层微孔膜形成的此种隔板的电池。

[0011] 在一个实施方案中,本发明涉及包括第一层和第二层的多层微孔膜。所述第一层包含可以由第一聚烯烃溶液制备的第一层材料。所述第二层包含可以由第二聚烯烃溶液制备的第二层材料。所述多层微孔膜包括至少两个这样的层并可以任选地包括附加层。例如,所述多层微孔膜可以进一步包括与所述第二层平面接触的第三层,所述第二层又与所述第一层平面接触。换言之,所述第二层可以是第一和第三层之间的中间层。在这个实施方案中,第一和第三层一般包含第一层材料,第二层一般包含第二层材料。在又一个实施方案中,多层微孔膜是三层膜,其中第一层(包含第一层材料)是中间层,而第二和第三层构成膜的外(或表皮)层。在这个实施方案中,第二和第三层可以都包含第二层材料。在其它实施方案中,所述膜含有包含第一层材料的一个或多个层和包含第二层材料的一个或多个层,例如在包含第二层材料的层的一侧或两侧上的包含第一层材料的层,其中所述第一层材料包含聚乙烯和聚丙烯,第二层材料包含聚乙烯。因此,在一个实施方案中,所述膜含有包含第一层材料的至少一个层和包含第二层材料的第二层,其中

[0012] (i) 所述第一层材料包含大约 30- 大约 65%,例如大约 35- 大约 60% 第一聚乙烯; 大约 5- 大约 15%,例如大约 5- 大约 12% 第二聚乙烯; 大约 20- 大约 40%,例如大约 25- 大约 40% 第一聚丙烯; 和大约 10- 大约 30%,例如大约 10% - 大约 25% 第二聚丙烯; 百分率基于第一层材料的重量;

[0013] (ii) 所述第二层材料包含大约 60- 大约 90%,例如大约 70- 大约 85% 第一聚乙烯; 和大约 10- 大约 40%,例如大约 15- 大约 30% 第二聚乙烯; 百分率基于第二层材料的重量。

[0014] 在一个实施方案中,第一层材料包含 (a) 大约 30- 大约 65%,例如大约 35- 大约 60% 具有 $< 1.0 \times 10^6$,例如大约 4.5×10^5 - 大约 6.5×10^5 的重均分子量("MW")和 ≤ 100 ,例如大约 2- 大约 10,或大约 3- 大约 5 的分子量分布("MWD" 定义为 M_w/M_n) 的第一聚乙烯, (b) 大约 5- 大约 15%,例如大约 5- 大约 12% 具有 $\geq 1.0 \times 10^6$,例如 1.1×10^6 - 大约 5×10^6 的 M_w 和 ≤ 100 ,例如大约 2- 大约 10,或大约 4- 大约 6 的 MWD 的第二聚乙烯, (c) 大约 20- 大约 40%,例如大约 25- 大约 40% 具有 $\geq 0.8 \times 10^6$,例如大约 0.9×10^6 - 大约 2×10^6 的 M_w , ≤ 100 ,例如大约 1.5- 大约 10 或大约 2- 大约 6 的 MWD 和 $\geq 80\text{J/g}$,例如

$105 \leq \Delta H_m \leq 125$, 或 110J/g - 120J/g 的 ΔH_m 的第一聚丙烯, 和 (d) 大约 10- 大约 30%, 例如大约 10- 大约 25% 具有 $< 0.8 \times 10^6$, 例如大约 4×10^5 - 大约 7.5×10^5 的 M_w , ≤ 100 , 例如大约 2- 大约 20 的 MWD 和 $\Delta H_m \geq 80\text{J/g}$, 例如大约 $90 \leq \Delta H_m < 105$ 的第二聚丙烯, 所述百分率基于第一层材料的重量; 和第二层材料包含 (a) 大约 60- 大约 90%, 例如大约 70- 大约 85% 具有 $< 1.0 \times 10^6$, 例如大约 4.5×10^5 - 大约 6.5×10^5 的 M_w 和 ≤ 100 , 例如大约 2- 大约 10, 或大约 3- 大约 5 的 MWD 的第一聚乙烯, 和 (b) 大约 10- 大约 40%, 例如大约 15- 大约 30% 具有 $\geq 1.0 \times 10^6$, 例如 1.1×10^6 - 大约 5×10^6 的 M_w 和 ≤ 100 , 例如大约 2- 大约 10, 或大约 4- 大约 6 的 MWD 的第二聚乙烯, 所述百分率基于第二层材料的重量。

[0015] 在本发明的另一个实施方案中, 本发明的多层微孔膜是通过包括分层堆积 (layering), 例如通过共挤出包含第一层材料的一个或多个层与包含第二层材料的一个或多个层的步骤制备的, 其中所述包含第一层材料的层位于所述包含第二层材料的层的一侧或两侧上。所述第一层材料是如下制备的: (1) 将第一聚烯烃组合物和至少一种稀释剂 (例如, 溶剂, 例如成膜溶剂) 结合以形成第一混合物 (例如, 聚烯烃溶液), 所述第一聚烯烃组合物包含 (a) 大约 30- 大约 65%, 例如大约 35- 大约 60% 具有 $< 1.0 \times 10^6$, 例如大约 4.5×10^5 - 大约 6.5×10^5 的 M_w 和 ≤ 100 , 例如大约 2- 大约 10, 或大约 3- 大约 5 的 MWD 的第一聚乙烯树脂, (b) 大约 5- 大约 15%, 例如大约 5- 大约 12% 具有 $\geq 1.0 \times 10^6$, 例如 1.1×10^6 - 大约 5×10^6 的 M_w 和 ≤ 100 , 例如大约 2- 大约 10, 或大约 4- 大约 6 的 MWD 的第二聚乙烯树脂, (c) 大约 20- 大约 40%, 例如大约 25- 大约 40% 具有 $\geq 0.8 \times 10^6$, 例如大约 0.9×10^6 - 大约 2×10^6 的 M_w , ≤ 100 , 例如大约 1.5- 大约 10 或大约 2- 大约 6 的 MWD 和 $\geq 80\text{J/g}$, 例如 $105 \leq \Delta H_m \leq 125$, 或 110J/g - 120J/g 的 ΔH_m 的第一聚丙烯树脂, 和 (d) 大约 10- 大约 30%, 例如大约 10- 大约 25% 具有 $< 0.8 \times 10^6$, 例如大约 4×10^5 - 大约 7.5×10^5 的 M_w , ≤ 100 , 例如大约 2- 大约 20 的 MWD 和 $\Delta H_m \geq 80\text{J/g}$, 例如大约 $90 \leq \Delta H_m < 105$ 的第二聚丙烯树脂, 所述百分率基于第一聚烯烃组合物的重量; (2) 经过模头将该第一混合物挤出以形成挤出物, (3) 将该挤出物冷却以形成冷却的挤出物, (4) 将该冷却的挤出物沿至少一个方向进行拉伸以形成拉伸片材, (5) 从该拉伸片材除去稀释剂或溶剂的至少一部分以形成第一膜, (6) 沿至少一个方向将该膜拉伸到高放大倍数以形成拉伸膜, 和 (7) 将步骤 (6) 的膜产物热定形而形成包含所述第一层材料的第一微孔膜。第二层材料通过包括以下的步骤制备: (1) 将第二聚烯烃组合物和至少一种稀释剂 (例如, 第二溶剂, 例如第二成膜溶剂) 结合以形成第二混合物 (例如, 聚烯烃溶液), 所述第二聚烯烃组合物包含 (a) 大约 60- 大约 90%, 例如大约 70- 大约 85% 具有 $< 1.0 \times 10^6$, 例如大约 4.5×10^5 - 大约 6.5×10^5 的 M_w 和 ≤ 100 , 例如大约 2- 大约 10, 或大约 3- 大约 5 的 MWD 的第一聚乙烯树脂, 和 (b) 大约 10- 大约 40%, 例如大约 15- 大约 30% 具有 $\geq 1.0 \times 10^6$, 例如 1.1×10^6 - 大约 5×10^6 的 M_w 和 ≤ 100 , 例如大约 2- 大约 10, 或大约 4- 大约 6 的 MWD 的第二聚乙烯树脂, 所述百分率基于所述第二聚烯烃组合物的重量, (2) 经过模头将所述第二混合物挤出以形成挤出物, (3) 将该挤出物冷却以形成冷却的挤出物, (4) 将该冷却的挤出物沿至少一个方向进行拉伸以形成拉伸片材, (5) 从该拉伸片材除去稀释剂或溶剂的至少一部分以形成第二膜, (6) 沿至少一个方向拉伸所述第二膜以形成拉伸膜, 和 (7) 将步骤 (6) 的膜产物热定形而形成包含所述第二层材料的第二微孔膜。为了形成多层膜, 可以在上述步骤 (7) 的下游将含第一层材料的膜层 (即, 第一膜层) 和含第二层材料的层 (即, 第二膜层) 彼此分层堆积, 或可以

在步骤 (3) 至 (7) 中任一个处将它们彼此分层堆积,或可以在步骤 (2) 经过单独的模头将它们共挤出,即同时挤出。将含第一层材料的微孔层标识为 " a " ,将含第二层材料的微孔层标识为 " b " ,则多层微孔膜可以具有例如, a/b、a/b/a、b/a/b、a/b/a/b、b/a/b/a/b、a/b/a/b/a 等的形式。含第一层材料的层的厚度之和与含第二层材料的层的厚度之和的比例可以是,例如,大约 10/90- 大约 75/25,例如大约 20/80- 大约 50/50。

[0016] 在其中通过共挤出将含第一层材料的层和含第二层材料的层彼此分层堆积的一个实施方案中,本发明的多层微孔膜可以例如通过以下步骤制备:(1a) 将第一聚烯烃组合物和至少一种稀释剂,例如成膜溶剂结合以形成第一混合物,例如聚烯烃溶液,所述第一聚烯烃组合物包含 (a) 大约 30- 大约 65%,例如大约 35- 大约 60% 具有 $< 1.0 \times 10^6$,例如大约 4.5×10^5 - 大约 6.5×10^5 的 Mw 和 ≤ 100 ,例如大约 2- 大约 10,或大约 3- 大约 5 的 MWD 的第一聚乙烯树脂, (b) 大约 5- 大约 15%,例如大约 5- 大约 12% 具有 $\geq 1.0 \times 10^6$,例如 1.1×10^6 - 大约 5×10^6 的 Mw 和 ≤ 100 ,例如大约 2- 大约 10,或大约 4- 大约 6 的 MWD 的第二聚乙烯树脂, (c) 大约 20- 大约 40%,例如大约 25- 大约 40% 具有 $\geq 0.8 \times 10^6$,例如大约 0.9×10^6 - 大约 2×10^6 的 Mw, ≤ 100 ,例如大约 1.5- 大约 10 或大约 2- 大约 6 的 MWD 和 $\geq 80\text{J/g}$,例如 $105 \leq \Delta H_m \leq 125$,或 110J/g - 120J/g 的 ΔH_m 的第一聚丙烯树脂,和 (d) 大约 10- 大约 30%,例如大约 10- 大约 25% 具有 $< 0.8 \times 10^6$,例如大约 4×10^5 - 大约 7.5×10^5 的 Mw, ≤ 100 ,例如大约 2- 大约 20 的 MWD 和 $\Delta H_m \geq 80\text{J/g}$,例如大约 $90 \leq \Delta H_m < 105$ 的第二聚丙烯树脂,所述百分率基于第一聚烯烃组合物的重量;(1b) 将第二聚烯烃组合物和至少一种第二稀释剂,例如第二成膜溶剂结合,以形成第二混合物(例如,第二聚烯烃溶液),所述第二聚烯烃组合物包含 (a) 大约 60- 大约 90%,例如大约 70- 大约 85% 具有 $< 1.0 \times 10^6$,例如大约 4.5×10^5 - 大约 6.5×10^5 的 Mw 和 ≤ 100 ,例如大约 2- 大约 10,或大约 3- 大约 5 的 MWD 的第一聚乙烯树脂,和 (b) 大约 10- 大约 40%,例如大约 15- 大约 30% 具有 $\geq 1.0 \times 10^6$,例如 1.1×10^6 - 大约 5×10^6 的 Mw 和 ≤ 100 ,例如大约 2- 大约 10,或大约 4- 大约 6 的 MWD 的第二聚乙烯树脂,所述百分率基于所述第二聚烯烃组合物的重量;(2) 经过模头将所述第一和第二聚烯烃溶液同时挤出以形成第一和第二挤出物以致它们彼此平面接触;(3) 冷却,例如同时地,所述第一和第二挤出物以形成冷却的挤出物;(4) 沿至少一个方向拉伸,例如同时地,所述冷却的挤出物以形成含第一层材料和第二层材料的拉伸片材;(5) 从所述拉伸片材除去所述稀释剂的至少一部分以形成含第一层材料和第二层材料的膜;(6) 沿至少一个方向将所述膜拉伸到高放大倍数以形成包括第一层和第二层的拉伸膜,该第一层含第一层材料,该第二层含第二层材料;和 (7) 将步骤 (6) 的拉伸膜产物热定形而形成微孔膜,该微孔膜包括含第一层材料的至少一个层和含第二层材料的至少一个层。

[0017] 当然,共挤出可用来制备三层或更多层的多层膜,例如包括多于一个含第一层材料的层和多于一个含第二层材料的层的膜。这可以例如如下达到:将包含相应聚烯烃组合物的任何数目的聚烯烃溶液挤出以致本发明方法的步骤 (2) 导致经过模头同时地挤出各种聚烯烃溶液以形成相应的挤出物以致它们彼此平面接触。例如,彼此平面接触的挤出物可以包括第一层和第二层;第一层、第二层和第一层;第一层、第二层、第一层和第二层;等。

[0018] 本发明还涉及通过上述实施方案中的任一个所述的多层微孔膜形成的电池隔板。

[0019] 本发明还涉及包括通过上述实施方案中任一个所述的多层微孔膜形成的隔板的电池,和此种电池作为电源,例如电动车辆和混合电动车辆的电源的用途。

[0020] 在相关实施方案中,本发明的多层微孔膜可以单独或组合地由以下独立选择的特征表征:

[0021] (1) 第一聚乙烯具有大约 4.5×10^5 – 大约 6.5×10^5 的 M_w 和大约 3– 大约 5 的 MWD。

[0022] (2) 第二聚乙烯具有 1.1×10^6 – 大约 5×10^6 的 M_w 和大约 4– 大约 6 的 MWD。

[0023] (3) 第一聚乙烯选自高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支化低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯中的一种或多种。

[0024] (4) 第一聚乙烯是 (i) 乙烯均聚物或 (ii) 乙烯和第三 α -烯烃的共聚物中的至少一种,所述第三 α -烯烃选自丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯和 1,9-癸二烯。

[0025] (5) 第二聚乙烯是超高分子量聚乙烯。

[0026] (6) 第二聚乙烯是 (i) 乙烯均聚物或 (ii) 乙烯和第三 α -烯烃的共聚物中的至少一种,所述第三 α -烯烃选自丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯和 1,9-癸二烯。

[0027] (7) 第一和第二聚丙烯是 (i) 丙烯均聚物或 (ii) 丙烯和第四烯烃的共聚物中的至少一种或多种:所述第四烯烃选自 α -烯烃例如乙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯和 1,9-癸二烯中的一种或多种。

[0028] (8) 第一聚丙烯具有大约 0.9×10^6 – 大约 2×10^6 的 M_w 、大约 2– 大约 6 的 MWD 和 110J/g – 120J/g 的 ΔH_m 。

[0029] (9) 第二聚丙烯具有大约 4×10^5 – 大约 7.5×10^5 的 M_w 、大约 2– 大约 20 的 MWD 和大约 $90 \leq \Delta H_m < 105$ 的 ΔH_m 。

[0030] (10) 多层微孔膜由两个层构成,即由第一层材料构成的表皮层和由第二层材料构成的芯层。

[0031] (11) 多层微孔膜由三个层构成,例如含第一层材料具有厚度 T_1 的第一层,具有厚度 T_3 并包含第一层材料的第三层,该第一和第三层是具有厚度 T_2 并包含第二层材料的第二(或芯)层的相对的平面表面侧,满足比例 $(T_1+T_3)/T_2$ 在大约 10/90– 大约 75/25,例如大约 20/80– 大约 50/50 的范围内。

[0032] (12) 多层微孔膜显示大约 25%– 大约 80% 的孔隙率。

[0033] (13) 多层微孔膜显示大约 20 秒/ 100cm^3 – 大约 400 秒/ 100cm^3 的空气透过性(是指具有 $20\mu\text{m}$ 厚度的微孔聚烯烃膜的空气透过性值)。

[0034] (14) 多层微孔膜显示至少大约 $3,000\text{mN}/20\mu\text{m}$, 优选 $3,500\text{mN}/20\mu\text{m}$ 的针刺穿强度。

[0035] (15) 多层微孔膜显示至少大约 $40,000\text{kPa}$, 优选 $60,000\text{kPa}$ 的拉伸强度。

[0036] (16) 多层微孔膜显示至少大约 100% 的拉伸伸长率。

[0037] (17) 多层微孔膜显示在将微孔膜保持在大约 105°C 的温度下 8 小时后测量的大约 12% 或更低沿纵向和横向的热收缩比。

[0038] (18) 多层微孔膜在热压缩后显示不超过大约 20% 的厚度变化比。

[0039] (19) 多层微孔膜显示大约 140℃或更低的关闭温度。

[0040] (20) 多层微孔膜显示至少大约 150℃的熔化温度。

[0041] (21) 多层微孔膜显示在熔融状态（大约 140℃）下大约 20%或更低的最大收缩率。

[0042] 发明详述

[0043] 本发明涉及具有重要性能的良好平衡的特定多层微孔膜的发现，所述性能包括优异的电化学稳定性和低的热收缩，同时维持高的渗透性和耐热性，与良好的机械强度、抗压缩性和电解溶液吸收性。尤其重要的是，当用作电池隔板时，本发明多层微孔膜显示优异的热收缩、熔化温度和热机械性能（即在熔融状态下最大收缩率低）。本发明的多层微孔膜可以通过将一个或多个微孔膜第一层和一个或多个微孔膜第二层分层堆积（例如在第一层的一侧或两侧上），例如通过共挤出，制备。第一层一般包含第一层材料或由第一层材料组成或基本上由第一层材料组成。第二层一般包含第二层材料或由第二层材料组成或基本上由第二层材料组成。当膜包括三层或更多层时，层 3、4 等可以包含第一或第二层材料或由第一或第二层材料组成或基本上由第一或第二层材料组成。因此，在一个实施方案中，本发明涉及具有合适良好均衡的渗透性、针刺穿强度、关闭温度、关闭速度、熔化温度和厚度均匀性，连同提高的电化学稳定性和低的热收缩的多层微孔膜。在另一个实施方案中，本发明涉及多层微孔膜的制造方法。在本上下文中，“良好均衡”是指为了改进膜其它性能（例如，电化学稳定性和低的热收缩），膜的特定性能（例如，渗透性）不退化到不合需要的值。

[0044] [1] 多层微孔膜的组成和结构

[0045] 在一个实施方案中，多层微孔膜包括两个层。第一层包含第一微孔层材料，第二层包含第二微孔层材料。例如，当自上观察时，膜在大致垂直于膜的横向和纵向的轴上具有平面顶层，而平面底层被该顶层遮盖。在另一个实施方案中，多层微孔膜包括三层或更多层，其中外层（也称作“表面层”或“表皮层”）包含第一微孔层材料，至少一个中间层包含第二微孔层材料。在一个备选的实施方案中，多层微孔膜包括三层或更多层，其中外层包含第二微孔层材料，至少一个中间层包含第一微孔层材料。在其中多层微孔膜包括两个层的相关实施方案中，第一层基本上由第一微孔层材料组成，第二层基本上由第二微孔层材料组成。在其它相关实施方案中，例如多层微孔膜包括三层或更多层，其中外层基本上由第一（或第二）微孔层材料组成，至少一个中间层基本上由第二（或第一）微孔层材料组成。

[0046] 当多层微孔膜具有三层或更多层时，它具有至少一个包含第一微孔层材料的层和至少一个包含第二微孔层材料的层。

[0047] 包含第一层材料的膜的微孔层和包含第二层材料的微孔层一般含有第一聚乙烯和第二聚乙烯。第二层材料（在本上下文中还可以称作“第二微孔层材料”）含有比第一层材料（在本上下文中可以称作“第一微孔层材料”）更大量的第一聚乙烯，并且该多层微孔膜中的第一聚乙烯的总量是至少 37.5wt%，基于该多层微孔膜的重量。第一微孔层材料还含有第一聚丙烯和第二聚丙烯。

[0048] 在一个实施方案中，第一微孔层材料包含大约 30- 大约 65%，例如大约 35- 大约 60wt%第一聚乙烯；大约 5- 大约 15%，例如大约 5- 大约 12wt%第二聚乙烯；大约 20- 大约 40%，例如大约 25- 大约 40wt%第一聚丙烯；和大约 10- 大约 30%，例如大约 10- 大约 25wt%第二聚丙烯；百分率基于第一微孔层材料的重量。第一聚乙烯可以是，例如，高密度

聚乙烯 ("HDPE"), 第二聚乙烯可以是, 例如, 超高分子量聚乙烯 ("UHMWPE")。

[0049] 在一个实施方案中, 第二微孔层材料包含第一聚乙烯和第二聚乙烯。第二微孔层材料包含大约 60- 大约 90%, 例如大约 70- 大约 85wt% 第一聚乙烯, 和大约 10- 大约 40%, 例如大约 15- 大约 30% 第二聚乙烯, 百分率基于第二微孔层材料的重量。同样, 第一聚乙烯可以是, 例如, 高密度聚乙烯 ("HDPE"), 第二聚乙烯可以是, 例如, 超高分子量聚乙烯 ("UHMWPE")。

[0050] A. 第一聚乙烯

[0051] 第一聚乙烯具有 $M_w < 1.0 \times 10^6$, 例如大约 4.5×10^5 - 大约 6.5×10^5 和 $MWD \leq 100$, 例如大约 2- 大约 10 或大约 3- 大约 5。例如, 第一聚乙烯可以是 HPDE、中密度聚乙烯、支化低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯中的一种或多种。在一个实施方案中, 第一聚乙烯是 (i) 乙烯均聚物或 (ii) 乙烯和通常用量比乙烯量更少的第三 α - 烯烃例如丙烯、丁烯 -1、己烯 -1 等的共聚物中的至少一种。第三烯烃的用量可以小于 10 摩尔%, 基于整个共聚物的 100 摩尔%。此种共聚物可以使用单中心催化剂制备。

[0052] B. 第二聚乙烯

[0053] 第二聚乙烯具有 $\geq 1.0 \times 10^6$, 例如 1.1×10^6 - 大约 5×10^6 的 M_w 和 ≤ 100 , 例如大约 2- 大约 10, 或大约 4- 大约 6 的 MWD 。例如, 第二聚乙烯可以是 UHMWPE。在一个实施方案中, 第二聚乙烯是 (i) 乙烯均聚物或 (ii) 乙烯和第三 α - 烯烃的共聚物中的至少一种, 该第三 α - 烯烃通常按比乙烯的量更小的量存在。该第三 α - 烯烃可以是, 例如, 丙烯、丁烯 -1、戊烯 -1、己烯 -1、4- 甲基戊烯 -1、辛烯 -1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯中的一种或多种。第三烯烃的用量可以小于 10 摩尔%, 基于整个共聚物的 100 摩尔%。

[0054] C. 第一聚丙烯

[0055] 第一聚丙烯具有 $\geq 0.8 \times 10^6$, 例如大约 0.9×10^6 - 大约 2×10^6 的 M_w , ≤ 100 , 例如大约 1.5- 大约 10, 或大约 2- 大约 6 的 MWD 和 $\geq 80 \text{ J/g}$, 例如 $105 \leq \Delta H_m \leq 125$, 或 110 J/g - 120 J/g 的 ΔH_m 。第一聚丙烯可以是, 例如, (i) 丙烯均聚物或 (ii) 丙烯和第四烯烃的共聚物中的一种或多种。所述共聚物可以是无规或嵌段共聚物。所述第四烯烃可以是, 例如, α - 烯烃例如乙烯、丁烯 -1、戊烯 -1、己烯 -1、4- 甲基戊烯 -1、辛烯 -1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等, 和二烯烃例如丁二烯、1,5- 己二烯、1,7- 辛二烯、1,9- 癸二烯等中的一种或多种。该共聚物中第四烯烃的量优选在不会不利地影响多层微孔膜的性能例如耐热性、抗压缩性、抗热收缩性等的范围中。例如, 第四烯烃的用量可以小于 10 摩尔%, 基于整个共聚物的 100 摩尔%。任选地, 第一聚丙烯具有以下性能中的一种或多种: (i) 该聚丙烯是全同立构的; (ii) 该聚丙烯具有至少大约 90 J/g , 例如大约 90 - 大约 120 J/g 的熔化热; (iii) 该聚丙烯具有至少大约 160°C 的熔融峰 (二次熔融); (iv) 该聚丙烯具有当在大约 230°C 的温度和 25 sec^{-1} 的应变速率下测量时至少大约 15 的特劳顿比 (Trouton's ratio); 和 / 或 (v) 该聚丙烯在 230°C 的温度和 25 sec^{-1} 的应变速率下具有至少大约 $50,000 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 的拉伸粘度。

[0056] D. 第二聚丙烯

[0057] 第二聚丙烯具有 $< 0.8 \times 10^6$, 例如大约 4×10^5 - 大约 7.5×10^5 的 M_w , ≤ 100 , 例如大约 2- 大约 20, 或大约 3- 大约 15 的 MWD 和 $\geq 80 \text{ J/g}$ 的 ΔH_m , 例如大约 $90 \leq \Delta H_m < 105$ 。第二聚丙烯可以是, 例如, (i) 丙烯均聚物或 (ii) 丙烯和第四烯烃的共聚物中的一种或多

种。所述共聚物可以是无规或嵌段共聚物。所述第四烯烃可以是,例如, α -烯烃例如乙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等,和二烯烃例如丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等中的一种或多种。该共聚物中第四烯烃的量优选在不会不利地影响多层微孔膜的性能例如耐热性、抗压缩性、抗热收缩性等的范围中。例如,第四烯烃的用量可以小于10摩尔%,基于整个共聚物的100摩尔%。任选地,第二聚丙烯具有以下性能中的一种或多种:(i) 该聚丙烯是全同立构的;(ii) 该聚丙烯具有至少大约90J/g,例如大约90-大约120J/g的熔化热;(iii) 该聚丙烯具有至少大约160°C的熔融峰(二次熔融);(iv) 该聚丙烯具有当在大约230°C的温度和25sec⁻¹的应变速率下测量时至少大约15的特劳顿比;和/或(v) 该聚丙烯在230°C的温度和25sec⁻¹的应变速率下具有至少大约50,000Pa·sec的拉伸粘度。在一个实施方案中,第二聚丙烯具有的 ΔH_m 小于第一聚丙烯的 ΔH_m 。

[0058] [2] 材料

[0059] A. 用来制备第一聚烯烃组合物的聚合物树脂

[0060] 聚乙烯

[0061] 第一微孔层材料由第一聚烯烃溶液制成。第一聚烯烃溶液包含第一聚烯烃组合物和稀释剂或溶剂。因为本方法制备微孔膜,所以稀释剂或溶剂可以称为成膜溶剂。第一聚烯烃组合物包含第一聚乙烯树脂、第二聚乙烯树脂、第一聚丙烯树脂和第二聚丙烯树脂。第一聚烯烃组合物中的第一聚乙烯树脂的量是大约30-大约65%,例如大约35-大约60%,基于第一聚烯烃组合物的重量。第一聚烯烃组合物中的第二聚乙烯树脂的量是大约5-大约15%,例如大约5-大约12%,基于第一聚烯烃组合物的重量。第一聚烯烃组合物中的第一聚丙烯树脂的量是大约20-大约40%,例如大约25-大约40%,基于第一聚烯烃组合物的重量。第一聚烯烃组合物中的第二聚丙烯树脂的量是大约10-大约30%,例如大约10-大约25%,基于第一聚烯烃组合物的重量。

[0062] 第一聚乙烯树脂具有 $M_w < 1.0 \times 10^6$,例如大约 4.5×10^5 -大约 6.5×10^5 和 $MWD \leq 100$,例如大约2-大约10或大约3-大约5。在此使用的第一聚乙烯树脂的非限制性实例是具有大约 4.5×10^5 -大约 6.5×10^5 的 M_w 和大约3-大约5的MWD的聚乙烯树脂。第一聚乙烯树脂可以是乙烯均聚物,或乙烯/ α -烯烃共聚物,例如含少量,例如大约5摩尔%第三 α -烯烃的乙烯/ α -烯烃共聚物。所述第三 α -烯烃(它不是乙烯)优选是丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯或它们的组合。此种共聚物优选是使用单中心催化剂制备的。

[0063] 第二聚乙烯树脂,例如超高分子量聚乙烯(UHMWPE)树脂具有 $\geq 1.0 \times 10^6$,例如 1.1×10^6 -大约 5×10^6 的 M_w 和 ≤ 100 ,例如大约2-大约10,或大约4-大约6的MWD。在此使用的第二聚乙烯树脂的非限制性实例是具有 1.1×10^6 -大约 5×10^6 的 M_w 和大约4-大约6的MWD的聚乙烯树脂。第二聚乙烯树脂可以是乙烯均聚物,或乙烯/ α -烯烃共聚物,例如含少量,例如大约5摩尔%第三 α -烯烃的乙烯/ α -烯烃共聚物。所述第三 α -烯烃(它不是乙烯)可以是例如,丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯或它们的组合。此种共聚物优选是使用单中心催化剂制备的。虽然不是关键性的,但是第一聚乙烯对于该聚乙烯中的每10,000个碳原子可以具有例如,两个或更多个末端不饱和部分。可以例如,通过常规红外光谱或核磁共振法测量末端不饱

和部分。MWD 等于 M_w 与数均分子量 (M_n) 之比。可以控制用来制备微孔膜的聚合物的 MWD, 例如通过多阶段聚合控制。可以通过控制聚乙烯组分的分子量和混合比控制聚乙烯组合物的 MWD。

[0064] 使用配备有示差折光率检测器的高温尺寸排阻色谱或“SEC”(GPCPL 220, Polymer Laboratories) 测定聚乙烯的 M_w 和 MWD。使用三个 PLgel Mixed-B 柱(可以从 Polymer Laboratories 获得)。标称流量是 $0.5\text{cm}^3/\text{min}$, 标称注射体积是 300mL。在维持于 145°C 的烘箱中装输送管线、柱和 DRI 检测器。根据“Macromolecules, Vol. 34, No. 19, pp. 6812-6820 (2001)”中公开的程序进行测量。

[0065] 所使用的 GPC 溶剂是经过滤的含大约 1000ppm 丁基化羟基甲苯 (BHT) 的 Aldrich 试剂级 1,2,4-三氯苯 (TCB)。在引入 SEC 之前用在线脱气装置将该 TCB 脱气。通过将干燥聚合物放入玻璃容器中, 添加所需量的上述 TCB 溶剂, 然后在连续搅拌下将混合物在 160°C 加热约 2 小时来制备聚合物溶液。UHMWPE 溶液的浓度是 $0.25\text{--}0.75\text{mg/ml}$ 。在注射到 GPC 之前用 $2\mu\text{m}$ 过滤器使用型号 SP260 Sample Prep Station(可以从 Polymer Laboratories 获得) 离线将样品溶液过滤。

[0066] 用使用十七个 M_p 在大约 580- 大约 10,000,000 范围中的独立聚苯乙烯标准样品产生的校准曲线校准柱组的分离效率, 该 M_p 用来产生校准曲线。聚苯乙烯标准样品是从 Polymer Laboratories (Amherst, MA) 获得的。如下产生校准曲线 ($\log M_p$ 相对保留体积): 在每种 PS 标准样品的 DRI 信号中的峰处记录保留体积, 并将这种数据组与第二阶多项式拟合。使用可以从 Wave Metrics, Inc. 获得的 IGOR Pro 分析样品。

[0067] 聚丙烯

[0068] 第一聚丙烯树脂具有 $\geq 0.8 \times 10^6$, 例如大约 0.9×10^6 - 大约 2×10^6 的 M_w , ≤ 100 , 例如大约 1.5- 大约 10, 或大约 2- 大约 6 的 MWD 和 $\geq 80\text{J/g}$, 例如 $105 \leq \Delta H_m \leq 125$, 或 110J/g - 120J/g 的 ΔH_m 。第一聚丙烯树脂可以是, 例如, (i) 丙烯均聚物或 (ii) 丙烯和第四烯烃的共聚物中的一种或多种。所述共聚物可以是无规或嵌段共聚物。所述第四烯烃可以是, 例如, α -烯烃例如乙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等, 和二烯烃例如丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等中的一种或多种。该共聚物中第四烯烃的量优选在不会不利地影响多层微孔膜的性能例如耐热性、抗压缩性、抗热收缩性等的范围中。例如, 第四烯烃的用量可以小于 10 摩尔%, 基于整个共聚物的 100 摩尔%。

[0069] 第二聚丙烯树脂具有 $< 0.8 \times 10^6$, 例如大约 4×10^5 - 大约 7.5×10^5 的 M_w , ≤ 100 , 例如大约 2- 大约 20, 或大约 3- 大约 15 的 MWD 和 $\geq 80\text{J/g}$ 的 ΔH_m , 例如大约 $90 \leq \Delta H_m < 105$ 。第二聚丙烯树脂可以是, 例如, (i) 丙烯均聚物或 (ii) 丙烯和第四烯烃的共聚物中的一种或多种。所述共聚物可以是无规或嵌段共聚物。所述第四烯烃可以是, 例如, α -烯烃例如乙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等, 和二烯烃例如丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等中的一种或多种。该共聚物中第四烯烃的量优选在不会不利地影响多层微孔膜的性能例如耐热性、抗压缩性、抗热收缩性等的范围中。例如, 第四烯烃的用量可以小于 10 摩尔%, 基于整个共聚物的 100 摩尔%。

[0070] 可以通过专利申请 US2008/0057389 中公开的方法测定聚丙烯的 ΔH_m 、 M_w 和 MWD,

该文献在此整体引入作为参考。

[0071] B. 用来制备第二聚烯烃组合物的聚合物树脂

[0072] 第二微孔层材料可以由独立于第一聚烯烃溶液选择的第二聚烯烃溶液制备。第二聚烯烃溶液包含第二聚烯烃组合物和稀释剂或溶剂,该稀释剂或溶剂可以与第一聚烯烃溶液中使用的稀释剂或溶剂相同。如第一聚烯烃溶液的情况那样,这种稀释剂或溶剂可以称为成膜溶剂。第二聚烯烃组合物包含第一聚乙烯树脂和第二聚乙烯树脂。第二聚烯烃组合物中的第一聚乙烯树脂的量是大约 60- 大约 90%,例如大约 70- 大约 85%,基于第二聚烯烃组合物的重量。第二聚烯烃组合物中的第二聚乙烯树脂的量是大约 10- 大约 40wt%,例如大约 15- 大约 30wt%,基于第二聚烯烃组合物的重量。

[0073] 用于第二聚烯烃组合物的第一和第二聚乙烯树脂可以与上面对第一聚烯烃组合物描述的那些相同,但是这不作要求。换言之,第二聚烯烃组合物的第一和第二聚乙烯树脂独立地选自第一聚烯烃组合物的第一和第二聚乙烯树脂。因此,第二聚烯烃组合物的第一聚乙烯树脂选自对第一聚烯烃组合物的第一聚乙烯树脂描述的聚乙烯树脂。同样,第二聚烯烃组合物的第二聚乙烯树脂选自对第一聚烯烃组合物的第二聚乙烯树脂描述的聚乙烯树脂。

[0074] C. 其它组分

[0075] 除了上述组分之外,第一和第二聚烯烃溶液还可以按不使微孔膜性能退化的量,例如基于聚烯烃组合物的 10 质量%或更低,含有 (a) 附加的聚烯烃和 / 或 (b) 具有大约 170°C 或更高的熔点或玻璃化转变温度 (T_g) 的耐热聚合物树脂。

[0076] (a) 附加的聚烯烃

[0077] 附加的聚烯烃可以是 (a) 聚丁烯 -1、聚戊烯 -1、聚 -4- 甲基戊烯 -1、聚己烯 -1、聚辛烯 -1、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯和乙烯 / α - 烯烃共聚物,其中每一种可以具有 1×10^4 - 4×10^6 的 M_w ,和 (b) 具有 1×10^3 - 1×10^4 的 M_w 的聚乙烯蜡中的至少一种。聚丁烯 -1、聚戊烯 -1、聚 -4- 甲基戊烯 -1、聚己烯 -1、聚辛烯 -1、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯不局限于均聚物,但是可以是还含其它 α - 烯烃的共聚物。

[0078] (b) 耐热树脂

[0079] 耐热树脂可以是,例如, (a) 具有大约 170°C 或更高的熔点的无定形树脂,它们可以是部分结晶的,和 (b) 具有大约 170°C 或更高的 T_g 的完全无定形树脂和它们的混合物。通过差示扫描量热法 (DSC) 根据方法 JIS K7121 测定熔点和 T_g 。耐热树脂的具体实例包括聚酯例如聚对苯二甲酸丁二醇酯 (熔点: 大约 160-230°C)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (熔点: 大约 250-270°C) 等,氟树脂,聚酰胺 (熔点: 215-265°C),聚亚芳基硫醚,聚酰亚胺 (T_g : 280°C 或更高),聚酰胺酰亚胺 (T_g : 280°C),聚醚砜 (T_g : 223°C),聚醚醚酮 (熔点: 334°C),聚碳酸酯 (熔点: 220-240°C),乙酸纤维素 (熔点: 220°C),三乙酸纤维素 (熔点: 300°C),聚砜 (T_g : 190°C),聚醚酰亚胺 (熔点: 216°C) 等。

[0080] [3] 制造方法

[0081] 在一个实施方案中,本发明的多层微孔膜是双层膜。在另一个实施方案中,多层微孔膜具有至少三个层。为了简洁起见,将主要根据双层和三层膜描述微孔膜的制备,但是本领域技术人员将承认相同的技术可以应用于本发明的具有至少三个层的膜的制备。此种多层膜的非限制性实例将包括,自膜的顶部到底部看: 包含第一层材料的层、包含第二层材料

的层和包含第一层材料的层;包含第一层材料的层、包含第二层材料的层、包含第一层材料的层和包含第二层材料的层等。

[0082] 在一个实施方案中,三层微孔膜包括第二层材料的层与在第二层材料的层的每个表面上并与之平面接触的第一层材料的层。在一个实施方案中,第二层由第二聚烯烃溶液制备,第一层由第一聚烯烃溶液制备。

[0083] 本发明多层微孔膜中的聚乙烯的总量必须是至少大约 51wt%,基于多层微孔膜的重量。存在许多制造本发明多层微孔膜的方案。

[0084] 本发明多层微孔膜的制备方法包括将一个或多个包含第一层材料的层与一个或多个包含第二层材料的层分层堆积,例如共挤出,所述包含第一层材料的层在所述包含第二层材料的层的一侧或两侧上。所述第一层材料可以如下制备:(1) 将第一聚烯烃组合物和至少一种稀释剂结合以形成第一混合物,(2) 经过模头将该第一混合物挤出以形成挤出物,(3) 将该挤出物冷却以形成冷却的挤出物,(4) 将该冷却的挤出物沿至少一个方向进行拉伸以形成拉伸片材,(5) 从该拉伸片材除去稀释剂的至少一部分以形成膜,(6) 将该膜拉伸以形成拉伸膜,和(7) 将步骤(6)的拉伸膜产物热定形而形成所述第一微孔层材料。第二层材料可以通过包括以下的步骤制备:(1) 将第二聚烯烃组合物和至少一种第二稀释剂结合以形成第二混合物,(2) 经过模头将该第二混合物挤出以形成第二挤出物,(3) 将该第二挤出物冷却以形成冷却的第二挤出物,(4) 将该冷却的第二挤出物沿至少一个方向拉伸以形成拉伸片材,(5) 从该拉伸片材除去稀释剂或溶剂的至少一部分以形成膜,(6) 将该膜拉伸到高放大倍数以形成拉伸膜,和(7) 将步骤(6)的拉伸膜产物热定形而形成所述第二微孔层材料。可以在上述步骤(7)的下游将含第一微孔层材料的层和含第二层材料的层彼此分层堆积,或可以在步骤(3)至(7)中任一个处将它们彼此分层堆积,或可以在步骤(2)经过单独的模头将它们共挤出,即同时挤出。含第一层材料的层(一个或多个)的厚度之和与含第二层材料的层(一个或多个)的厚度之和的比例可以是,例如,大约 10/90- 大约 75/25,例如大约 20/80- 大约 50/50。这种比例可以例如,用在共挤出期间经过挤出机挤出的第一聚烯烃溶液的量(按重量计)相比经过挤出机挤出的第二聚烯烃溶液的量计算得到。

[0085] 当通过共挤出将含第一层材料的层和含第二层材料的层彼此分层堆积以形成多层膜时,该多层微孔膜可以通过以下步骤制备:(1a) 将第一聚烯烃组合物和至少一种稀释剂(例如,溶剂)结合以形成第一混合物(例如,聚烯烃溶液),(1b) 将第二聚烯烃组合物和至少一种第二稀释剂(例如,第二溶剂)结合以形成第二混合物(例如,聚烯烃溶液),(2) 经过模头将所述第一和第二聚烯烃溶液同时挤出以形成第一和第二挤出物以致它们彼此平面接触,(3) 同时冷却该第一和第二挤出物以形成具有高聚烯烃含量的冷却的挤出物,(4) 沿至少一个方向在高拉伸温度下同时拉伸该冷却的挤出物以形成含第一层材料和第二层材料的拉伸片材,(5) 从该拉伸片材除去该稀释剂或溶剂的至少一部分以形成含第一层材料和第二层材料的膜;(6) 沿至少一个方向将该膜拉伸到高放大倍数以形成包含第一层材料和第二层材料的拉伸膜,和(7) 将步骤(6)的拉伸膜产物热定形而形成共挤出微孔膜,该微孔膜包括含第一层材料的第一层和含第二层材料的第二层。

[0086] 当然,共挤出可以经由将包含相应聚烯烃组合物的任何数目的聚烯烃溶液挤出以致本发明方法的步骤(2)导致经过模头同时地挤出各种聚烯烃溶液以形成相应的挤出物

以致它们彼此平面接触而包括多于一个包含第一层材料的层和多于一个包含第二层材料的层。例如,彼此平面接触的挤出物可以包括第一层和第二层;第一层、第二层和第一层;第一层、第二层、第一层和第二层;等。

[0087] 1a. 第一混合物的制备

[0088] 第一聚烯烃组合物包含上述聚烯烃树脂,可以将上述聚烯烃树脂与合适的第一稀释剂或溶剂,例如成膜溶剂结合,例如通过干燥混合或熔体共混,以制备第一混合物。任选地,该第一混合物可以含有各种添加剂,例如一种或多种抗氧化剂、细硅酸盐粉末(造孔剂)等,只要它们按不会显著地使多层微孔膜的所需性能退化的浓度范围使用。

[0089] 第一稀释剂或溶剂优选是在室温下是液体的稀释剂或溶剂。虽然不希望受任何理论或模型的束缚,但是据信使用液体稀释剂或溶剂形成第一混合物使在较高拉伸放大倍数下拉伸凝胶状片材成为可能。在一个实施方案中,第一稀释剂或溶剂可以是以下的一种或多种:脂族、或脂环族或芳族的烃,例如壬烷、癸烷、十氢化萘、对二甲苯、十一碳烷、十二碳烷、液体石蜡等;沸点与上述烃的沸点相当的矿物油馏出物;在室温下是液体的邻苯二甲酸酯(例如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯等)。在其中希望获得具有稳定液体溶剂含量的多层凝胶状片材的一个实施方案中,可以单独或与其它溶剂结合地使用不挥发性液体溶剂例如液体石蜡。任选地,可以单独或与液体溶剂结合地使用在熔体共混状态下可与聚乙烯混溶但是在室温下是固体的溶剂。此类固体溶剂可以包括,例如硬脂醇、蜡醇、石蜡等。虽然不是关键性的,但是当溶液不包含液体溶剂时可能更难以均匀地拉伸凝胶状片材或所得的膜。

[0090] 液体溶剂的粘度不是关键性的。例如,液体溶剂的粘度在 25℃下可以是大约 30- 大约 500cSt,或大约 30cSt- 大约 200cSt。当在 25℃下的粘度小于大约 30cSt 时,可能更难以防止使聚烯烃溶液起泡,这可能导致共混困难。另一方面,当粘度大于大约 500cSt 时,可能更难以从多层微孔聚烯烃膜除去液体溶剂。

[0091] 在一个实施方案中,在例如,双螺杆挤出机或混合器中将用来制备第一聚烯烃组合物的树脂等熔体共混。例如,可以使用常规挤出机(或混合器或混合器-挤出机)例如双螺杆挤出机将树脂等结合,以形成第一聚烯烃组合物。可以在本方法的这一步骤中的任何适宜的点将稀释剂或溶剂添加到聚烯烃组合物中(或者添加到用来制备聚烯烃组合物的树脂中)。例如,在其中将第一聚烯烃组合物和第一稀释剂或溶剂熔体共混的一个实施方案中,可以在(i)启动熔体共混之前,(ii)第一聚烯烃组合物的熔体共混期间,或(iii)熔体共混之后的任一情况下将稀释剂或溶剂添加到聚烯烃组合物(或其组分)中,例如通过在用来将聚烯烃组合物熔体共混的挤出机区段下游的第二挤出机或挤出机区段中将第一稀释剂或溶剂供给熔体共混或部分熔体共混的聚烯烃组合物。

[0092] 当使用熔体共混时,熔体共混温度不是关键性的。例如,第一聚烯烃溶液的熔体共混温度可以从比第一聚烯烃组合物中的聚乙烯树脂的熔点 T_{m1} 高大约 10℃至比 T_{m1} 高大约 120℃。为了简便起见,此种范围可以表示为 $T_{m1}+10^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{m1}+120^{\circ}\text{C}$ 。在其中第一聚烯烃组合物中的聚乙烯树脂具有大约 130℃- 大约 140℃的熔点的一个实施方案中,熔体共混温度可以为大约 140℃- 大约 250℃,或大约 170℃- 大约 240℃。

[0093] 当挤出机例如双螺杆挤出机用于熔体共混时,螺杆参数不是关键性的。例如,螺杆可以由双螺杆挤出机中的螺杆长度 L 与螺杆直径 D 之比 L/D 表征,该比例 L/D 可以例如,为

大约 20– 大约 100, 或大约 35– 大约 70。虽然这种参数不是关键性的, 但是当 L/D 小于大约 20 时, 熔体共混可能是更困难的, 并且当 L/D 大于大约 100 时, 可能需要更快的挤出机速度来防止聚烯烃溶液在双螺杆挤出机中的过多的停留时间 (这可能导致不合需要的分子量降低)。双螺杆挤出机的机筒 (或料筒) 可以具有例如大约 40mm– 大约 100mm 的内直径。

[0094] 在一个实施方案中, 第一聚烯烃溶液中的第一聚烯烃组合物的量可以为大约 1– 大约 75wt%, 例如大约 20– 大约 70wt%, 基于聚烯烃溶液的重量。虽然第一聚烯烃溶液中的第一聚烯烃组合物的量不是关键性的, 但是当该量小于大约 1wt% 时, 可能更难以按可接受的有效速率制备多层微孔聚烯烃膜。此外, 当该量小于 1wt% 时, 可能更难以防止在挤出期间在模头出口处的溶胀或缩幅, 这可能使得更难以形成和支撑多层凝胶状片材, 该多层凝胶状片材是在该制造方法期间形成的膜的前体。另一方面, 当第一聚烯烃组合物溶液的该量大于大约 75wt% 时, 可能更难以形成多层凝胶状片材。

[0095] 1b. 第二混合物的制备

[0096] 可以通过用来制备所述混合物的相同方法制备第二混合物。例如, 可以通过将第二聚烯烃组合物与第二稀释剂或溶剂熔体共混制备第二混合物。第二稀释剂或溶剂可以选自与第一稀释剂或溶剂相同的溶剂。虽然可以独立于第一稀释剂或溶剂选择第二稀释剂或溶剂, 但是第二稀释剂或溶剂可以与第一稀释剂或溶剂相同, 并且可以按与第一聚烯烃溶液中使用的第一稀释剂或溶剂相同的相对浓度使用。任选地, 第二聚烯烃溶液可以含有各种添加剂, 例如一种或多种抗氧化剂、细硅酸盐粉末 (造孔剂) 等, 只要它们按不会显著地使多层微孔膜的所需性能退化的浓度范围使用。

[0097] 第二聚烯烃组合物一般独立于第一聚烯烃组合物进行选择。如第一聚烯烃组合物中使用的那样, 第二聚烯烃组合物也包含第一和第二聚乙烯树脂。因为第一和第二微孔层材料不具有相同组成, 所以用来制备第二聚烯烃组合物的树脂和聚乙烯树脂的相对量与用来制备第一聚烯烃组合物的第一和第二聚乙烯树脂的量不同。

[0098] 虽然不是关键性的, 但是第二聚烯烃溶液的熔体共混条件很可能不同于对制备第一聚烯烃组合物描述的条件, 因为第二聚烯烃溶液的熔体共混温度可以从大约第二聚烯烃组合物中的聚乙烯树脂的熔点 $T_{m2}+10^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{m2}+120^{\circ}\text{C}$ 。

[0099] 2. 挤出

[0100] 在一个实施方案中, 将第一混合物从第一挤出机引导至第一模头, 将第二混合物从第二挤出机引导至第二模头。可以从第一和第二模头挤出片材形式的层状挤出物 (即, 侧向比厚度方向大得多的型体)。任选地, 从第一和第二模头共挤出第一和第二混合物, 让由第一混合物形成的第一挤出物层的平面表面与由第二混合物形成的第二挤出物层的平面表面接触。挤出物的平面表面可以由沿挤出物纵向的第一向量和沿挤出物横向的第二向量界定。

[0101] 在一个实施方案中, 使用模头组件, 其中该模头组件包括第一和第二模头, 例如当该第一模头和第二模头在该模头组件中的含第一混合物的第一区域和该模头组件中的含第二混合物的第二区域之间共用共同的隔离物 (partition) 时。

[0102] 在另一个实施方案中, 使用多个模头, 每个模头连接到挤出机以便将第一或第二混合物引导至相应的模头。例如, 在一个实施方案中, 将含第一混合物的第一挤出机与第一模头和第三模头连接, 并将含第二混合物的第二挤出机与第二模头连接。如上述实施方案

中的情况那样,可以从第一、第二和第三模头将所得的层状挤出物同时地共挤出以形成三层挤出物,该三层挤出物包括由第一混合物制备的构成表面层(例如,顶层和底层)的第一和第三层;和构成挤出物的中央或中间层的位于两个表面层之间并与这两个表面层平面接触的第二层,其中该第二层由第二混合物制备。

[0103] 在又一个实施方案中,使用相同模头组件,但是第一和第二混合物反向,即将含第二混合物的第二挤出机与第一模头和第三模头连接,并将含第一混合物的挤出机与第二模头连接。

[0104] 在上述实施方案中的任一个中,可以使用常规模头挤出设备进行模头挤出。例如,可以由扁平模头或吹胀模头进行挤出。在一个可用于共挤出呈多层凝胶状片材形式的挤出物的实施方案中,可以使用多集料管(multi-manifold)挤出,其中将第一和第二混合物引导至多层挤出模头中的单独集料管并在模唇入口处进行层压。在另一个这样的实施方案中,可以使用块体挤出(block extrusion),其中首先将第一和第二混合物结合成层流(即,预先),然后将该层流与模头连接。因为多集料管和块体方法是聚烯烃膜加工领域技术人员已知的(例如 JP06-122142A、JP06-106599A 中公开那样),所以认为它们是常规的,并因此将不再详细地描述它们的操作。

[0105] 模头选择不是关键性的,并且可以使用常规的形成多层片材的扁平模头或吹胀模头。模头间隙不是关键性的。例如,形成多层片材的扁平模头可以具有大约 0.1mm- 大约 5mm 的模头间隙。模头温度和挤出速度也不是关键性参数。例如,可以在挤出期间将模头加热到大约 140℃ - 大约 250℃ 的模头温度。挤出速度可以为例如,大约 0.2m/ 分钟 - 大约 15m/ 分钟。层状挤出物的层的厚度可以是独立选择的。虽然已经根据制备两和三层挤出物的实施方案描述了挤出,但是挤出步骤不限于此。例如,可以使用上述实施方案的挤出方法使用多个模头和 / 或模头组件来制备具有四层或更多层的多层挤出物。在此种层状挤出物中,可以使用第一混合物和 / 或第二混合物制备每个表面层或中间层。

[0106] 3. 多层冷却的挤出物的形成

[0107] 可以通过例如冷却将挤出物,例如多层挤出物形成高聚烯烃含量多层凝胶状片材。冷却速率和冷却温度不是特别关键性的。例如,可以按至少大约 50℃ / 分钟的冷却速率冷却该多层凝胶状片材直到该多层凝胶状片材的温度(冷却温度)与该多层凝胶状片材的胶凝温度近似相等(或更低)。在一个实施方案中,为了形成多层凝胶状片材,将该挤出物冷却至大约 25℃ 或更低的温度。虽然不希望受任何理论或模型的束缚,但是据信将层状挤出物冷却定形了第一和第二聚烯烃溶液的被稀释剂或溶剂隔离的聚烯烃微相。已经注意到,一般而言,较慢的冷却速率(例如,小于 50℃ / 分钟)给多层凝胶状片材提供了较大的准泡孔单元(pseudo-cell unit),从而得到较粗糙的高级结构。另一方面,较快的冷却速率(例如,80℃ / 分钟)导致较致密的泡孔单元。虽然不是关键性的参数,但是当挤出物的冷却速率小于 50℃ / 分钟时,可能导致层中增加的聚烯烃结晶度,这可能使得更难以在随后的拉伸步骤中加工该多层凝胶状片材。冷却方法的选择不是关键性的。例如,可以使用常规片材冷却方法。在一个实施方案中,冷却方法包括让层状挤出物与冷却介质例如冷却空气、冷却水等接触。或者,可以经由与通过冷却介质等冷却的辊接触将挤出物冷却。

[0108] 高聚烯烃含量是指冷却的挤出物包含至少大约 15%,例如大约 15- 大约 50% 衍生自聚烯烃组合物的树脂的聚烯烃,基于冷却的挤出物的质量。我们相信,冷却的挤出物的小

于大约 15% 的聚烯烃含量使得更难以形成本发明的显示优异性能组的微孔膜结构。大于大约 50% 的聚烯烃含量导致更高的粘度,这使得更难以形成所需的膜结构。冷却的挤出物优选具有至少与聚烯烃溶液一样高的聚烯烃含量。

[0109] 4. 拉伸冷却的挤出物

[0110] 然后将冷却的挤出物(一般呈高聚烯烃含量凝胶状模制品或片材形式)沿至少一个方向拉伸。虽然不希望受任何理论或模型的束缚,但是据信凝胶状片材可以被均匀地拉伸,原因在于这种片材含有稀释剂或溶剂。优选在加热后通过,例如,拉幅机方法、辊压法(roll method)、吹胀法或它们的组合将凝胶状片材拉伸至预定的放大倍数。拉伸可以单轴或双轴进行,但是双轴拉伸是优选的。在双轴拉伸情况下,可以使用同时双轴拉伸、顺次拉伸或多级拉伸(例如,同时双轴拉伸和顺次拉伸的组合)中的任一种,但是同时双轴拉伸是优选的。沿任一方向拉伸的量不必相同。

[0111] 这种第一拉伸步骤的拉伸放大倍数在单轴拉伸的情况下可以是,例如,2 倍或更多,优选 3-30 倍。在双轴拉伸的情况下,拉伸放大倍数可以是,例如,沿任何方向 3 倍或更高,即在面积放大倍数方面是 9 倍或更高,优选 16 倍或更高,更优选 25 倍或更高,例如 49 倍或更高。这种第一拉伸步骤的实例将包括拉伸大约 9 倍到大约 400 倍。另一个实例将是拉伸大约 16- 大约 49 倍。同样,沿任一方向拉伸的量不必相同。采用 9 倍或更高的面积放大倍数,微孔膜的针刺穿强度得到改进。当面积放大倍数大于 400 倍时,拉伸设备,拉伸操作等包括大尺寸拉伸设备,它们可能难以操作。

[0112] 为了获得本发明多层膜的良好微孔结构,这种第一拉伸步骤的拉伸温度较高,优选大约经冷却的挤出物的总聚乙烯内容物的晶体分散温度("Tcd")至大约 Tcd+30°C,例如在该总聚乙烯内容物的 Tcd 至 Tcd+25°C 的范围中,更具体地说,在 Tcd+10°C 至 Tcd+25°C,最具体地, Tcd+15°C 至 Tcd+25°C 的范围中。当拉伸温度低于 Tcd 时,据信总聚乙烯内容物软化得不足够以致凝胶状片材容易由于拉伸而破裂,而不能达到高放大倍数拉伸。

[0113] 通过根据 ASTM D 4065 测量动态粘弹性的温度特性测定晶体分散温度。因为总聚乙烯内容物在此具有大约 90-100°C 的晶体分散温度,所以拉伸温度是大约 90-130°C;例如大约 100-125°C,更具体地说 105-125°C。

[0114] 上述拉伸引起聚烯烃(例如聚乙烯)片晶之间的分裂,而使聚烯烃相更细并形成许多原纤维。该原纤维形成三维网络结构。认为拉伸改进微孔膜的机械强度并使其孔隙膨胀,而使得该微孔膜适合用作电池隔板。

[0115] 取决于所需性能,可以沿厚度方向进行具有温度分布的拉伸,而提供具有进一步改进的机械强度的微孔膜。这种方法的详细描述由日本专利 3347854 给出。

[0116] 5. 稀释剂或溶剂的除去

[0117] 为了形成除去溶剂的凝胶状片材,至少部分地从凝胶状片材,例如多层凝胶状片材除去(或置换)第一和第二稀释剂。可以使用置换(或"洗涤")溶剂除去(冲走,或置换)第一和第二稀释剂或溶剂的至少一部分。虽然不希望受任何理论或模型的束缚,但是据信,因为将由第一聚烯烃溶液和第二聚烯烃溶液制备的多层凝胶状片材中的聚烯烃相与稀释剂或溶剂相分离,所以稀释剂或溶剂的除去提供由原纤维构成的多孔膜,该原纤维形成细三维网络结构并具有三维且不规则连通的孔隙。洗涤溶剂的选择不是关键性的,只

要它能够溶解或置换第一和 / 或第二稀释剂或溶剂的至少一部分。适合的洗涤溶剂包括例如,挥发性溶剂,例如饱和烃,如戊烷、己烷、庚烷等,氯代烃,例如二氯甲烷、四氯化碳等,醚,例如二乙醚、二噁烷等,酮,例如甲基乙基酮等,直链氟烃,例如三氟乙烷、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 等,环状氢氟烃,例如 $C_5H_3F_7$ 等,氢氟醚 (hydrofluoroethers),例如 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 等,全氟醚,例如 $C_4F_9OCF_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_5$ 等中的一种或多种。

[0118] 除去稀释剂或溶剂的方法不是关键性的,并且可以使用能够除去显著量稀释剂或溶剂的任何方法,包括常规方法。例如,可以通过将多层凝胶状片材浸渍在洗涤溶剂中和 / 或用洗涤溶剂淋浴来洗涤该片材。所使用的洗涤溶剂的量不是关键性的,并且一般将取决于为除去稀释剂或溶剂所选的方法。例如,所使用的洗涤溶剂的量可以是大约 300– 大约 30,000 质量份,基于凝胶状片材的质量。虽然除去的稀释剂或溶剂的量不是特别关键性的,但是一般而言,当从凝胶状片材至少除去主要量的第一和第二稀释剂或溶剂时,将得到更高质量 (更多孔的) 膜。在一个实施方案中,从凝胶状片材 (例如,通过洗涤) 除去稀释剂或溶剂直到多层凝胶状片材中的残留稀释剂或溶剂的量变得小于 1wt%, 基于该凝胶状片材的重量。

[0119] 可以通过热干燥法、风干燥 (例如,使用流动空气的空气干燥) 法等干燥失去了稀释剂或溶剂的微孔膜,例如多层微孔膜,以从该膜除去残留挥发性组分,例如洗涤溶剂。可以使用能够除去显著量洗涤溶剂的任何干燥法。优选地,在干燥期间除去基本上所有洗涤溶剂。干燥温度优选等于或低于 T_{cd} , 更优选比 T_{cd} 低 $5^{\circ}C$ 或更多。进行干燥直到残留洗涤溶剂优选变为 5 质量% 或更低,更优选 3 质量% 或更低,根据 100 质量% (基于干重) 微孔膜。不充分干燥不希望地可能导致后续热处理所致的微孔膜的孔隙率降低,从而导致了差的渗透性。

[0120] 6. 拉伸溶剂失去和 / 或干燥的膜

[0121] 在第二拉伸步骤中以高放大倍数至少单轴拉伸该稀释剂或溶剂失去和 / 或干燥的膜 (再拉伸)。可以通过拉幅机法等进行膜的再拉伸,例如,在加热的同时进行,如第一拉伸步骤中那样。再拉伸可以是单轴的或双轴的拉伸。在双轴拉伸的情况下可以使用同时双轴拉伸或顺次拉伸中任一种,但是同时双轴拉伸是优选的。因为通常对从拉伸的凝胶状片材获得的长片材形式的膜进行再拉伸,所以再拉伸中的 MD 和 TD 的方向 (其中 MD 是指“纵向”,即在加工期间膜行进的方向,TD 是指“横向”,即与膜的 MD 和水平面都正交的方向) 通常与冷却的挤出物的拉伸中的那些相同。然而,在本发明中,再拉伸实际上略微比冷却的挤出物的拉伸中使用的更大。这一步骤中的拉伸放大倍数沿至少一个方向是大约 1.1– 大约 1.8 倍,例如大约 1.2– 大约 1.6 倍。拉伸不必沿每个方向具有相同放大倍数。如果本发明方法的步骤 (4) 中的拉伸在大约 9– 大约 400 的范围内较低,则本发明方法的步骤 (6) 中的拉伸在大约 1.1– 大约 1.8 的范围内应该较高。同样,如果本发明方法的步骤 (4) 中的拉伸在大约 9– 大约 400 的范围内较高,则本发明方法的步骤 (6) 中的拉伸在大约 1.1– 大约 1.8 的范围内应该较低。

[0122] 在优选等于 T_m 或更低,更优选在 T_{cd} – T_m 的范围中的第二温度下进行第二拉伸或再拉伸。当第二拉伸温度高于 T_m 时,据信熔体粘度一般太低而不能进行良好的拉伸,导致低渗透性。当第二拉伸温度低于 T_{cd} 时,据信聚烯烃软化不足以致膜可能由于拉伸而破裂,即不能达到均匀拉伸。在一个实施方案中,第二拉伸温度通常是大约 $90^{\circ}C$ – 大约 $135^{\circ}C$, 例如

大约 95– 大约 130°C。

[0123] 如上所述,这一步骤中的膜的单轴拉伸放大倍数优选是大约 1.1– 大约 1.8 倍。1.1–1.8 倍的放大倍数一般为本发明的膜提供具有大的平均孔隙尺寸的结构。在单轴拉伸的情况下,放大倍数可以沿纵向或横向是 1.1–1.8 倍。在双轴拉伸情况下,膜可以沿每个拉伸方向按相同或不同的放大倍数拉伸,但是优选放大倍数相同,只要双向上拉伸放大倍数在 1.1–1.8 倍的范围之内。

[0124] 当膜的第二拉伸放大倍数小于 1.1 倍时,据信本发明的膜结构在膜中具有较差的渗透性、电解溶液吸收性和抗压缩性。当第二拉伸放大倍数大于 1.8 倍时,形成的原纤维太细,并且据信膜的抗热收缩性和电解溶液吸收性降低。这种第二拉伸放大倍数优选是大约 1.2– 大约 1.6 倍。

[0125] 沿拉伸方向的拉伸速率优选是 3% / 秒或更高。在单轴拉伸的情况下,拉伸速率纵向或横向是 3% / 秒或更高。在双轴拉伸的情况下,拉伸速率纵向和横向都是 3% / 秒或更高。小于 3% / 秒的拉伸速率降低膜的渗透性,并当沿横向拉伸时为膜沿宽度方向提供性能(尤其空气透过性)的较大不均匀性。拉伸速率优选是 5% / 秒或更高,更优选 10% / 秒或更高。虽然不是特别关键的,但是拉伸速率的上限优选是 50% / 秒以防止膜的破裂。

[0126] 7. 热处理

[0127] 热处理(热定形)本发明方法的步骤(6)的膜产物以使晶体稳定并在膜中形成均匀片晶。优选通过拉幅机法或辊压法进行热定形。热定形温度优选在 T_{cd} – T_m 的范围内。据信,太低的热定形温度降低膜的针刺穿强度、拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率和抗热收缩性,同时太高的热定形温度降低膜渗透性。

[0128] 退火处理可以在热定形步骤后进行。退火是不向多层微孔膜施加载荷的热处理,并且可以通过使用例如,具有传送带的加热室或空气漂浮型加热室进行。还可以在用拉幅机的热定形减缓后连续地进行退火。退火温度优选是 T_m 或更低,更优选在大约 60°C 至大约 T_m –5°C 的范围内。认为退火为多层微孔膜提供高的渗透性和强度。任选地,在没有预先热定形的情况下将多层膜退火。在一个实施方案中,步骤(7)的热定形是任选的。

[0129] 8. 拉伸片材的热定形处理

[0130] 可以将步骤(4)和(5)之间的拉伸片材热定形,只要这种热定形不使多层微孔膜的性能退化。可以用和上面对步骤(7)描述的相同方法进行该热定形方法。

[0131] 9. 热辊处理

[0132] 可以让得自步骤(4)的拉伸片材的至少一个表面与在步骤(4)–(7)中任一个之后的一个或多个热辊接触。辊子温度优选在 $T_{cd}+10^\circ\text{C}$ – T_m 的范围中。热辊与拉伸片材的接触时间优选是大约 0.5 秒– 大约 1 分钟。热辊可以具有平或粗糙表面。热辊可以具有抽吸功能以除去溶剂。虽然不是特别关键的,但是辊子加热系统的一个实例可以包括与辊子表面接触的保持热的油。

[0133] 10. 热溶剂处理

[0134] 拉伸片材可以与步骤(4)和(5)之间的热溶剂接触。热溶剂处理使通过拉伸形成的原纤维转变成具有较厚纤维主干的叶脉形式,从而提供具有大孔隙尺寸和适合的强度和渗透性的多层微孔膜。术语“叶脉形式”是指原纤维具有厚纤维主干,和从该主干以复杂网络结构延伸的薄纤维。热溶剂处理方法的细节在 WO 2000/20493 中进行了描述。

[0135] 11. 含洗涤溶剂的膜的热定形

[0136] 步骤 (5) 和 (6) 之间的含洗涤溶剂的微孔膜可以被热定形到不使多层微孔膜性能退化的程度。热定形方法可以与上面步骤 (7) 中描述的相同。

[0137] 12. 交联

[0138] 可以通过电离辐射射线例如 α -射线、 β -射线、 γ -射线、电子束等使热定形多层微孔膜交联。在辐射电子束的情况下, 电子束的量优选是大约 0.1- 大约 100Mrad, 加速电压优选是大约 100- 大约 300kV。交联处理提高多层微孔膜的熔化温度。

[0139] 13. 亲水化处理

[0140] 热定形多层微孔膜可以经历亲水化处理 (使膜变得更亲水性的处理)。亲水化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。单体接枝处理优选在交联处理后进行。

[0141] 在表面活性剂处理使热定形微孔膜亲水化的情况下, 可以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, 非离子表面活性剂是优选的。可以在水或低级醇如甲醇、乙醇、异丙醇等中的表面活性剂溶液中浸泡微孔膜或通过刮刀法 (doctor blade method) 对其涂覆所述溶液。

[0142] 14. 表面涂覆处理

[0143] 虽然不要求, 但是可以用多孔聚丙烯, 多孔氟树脂例如聚偏二氟乙烯和聚四氟乙烯, 多孔聚酰亚胺, 多孔聚苯硫醚等涂覆得自步骤 (7) 的热定形微孔膜, 以改进当该膜用作电池隔板时的熔化性能。用于涂覆的聚丙烯优选具有大约 5,000- 大约 500,000 的 Mw, 和在 25°C 下大约 0.5 克或更高的在 100 克甲苯中的溶解度。此种聚丙烯更优选具有大约 0.12- 大约 0.88 的外消旋二单元组分数, 所述外消旋二单元组是其中两个相邻的单体单元彼此是镜像异构体的结构单元。可以例如, 如下施加表面涂层: 将上述涂层树脂在良溶剂中的溶液施涂到微孔膜上, 除去一部分溶剂以提高树脂浓度, 从而形成其中树脂相和溶剂相分离的结构, 并除去其余溶剂。对于这一目的良溶剂的实例包括芳族化合物, 例如甲苯或二甲苯。

[0144] [4] 层压

[0145] 层压技术或方法的选择不是特别关键性的, 并且可以使用常规层压方法例如热诱导层压来层压多层凝胶状片材。适合的层压方法包括, 例如, 热封、脉冲密封、超声波粘结等, 单独或组合地使用。可以使用例如, 一对或多对热辊进行热封, 其中引导凝胶状片材经过至少一对热辊。虽然热封温度和压力不是特别关键性的, 但是应该施加足够的加热和压力持续足够时间以确保凝胶状片材适当地粘结来提供具有较均匀性能且脱层倾向小的多层微孔膜。在一个实施方案中, 热封温度可以是, 例如, 大约 90°C - 大约 135°C, 或大约 90°C - 大约 115°C。在一个实施方案中, 热封压力可以是大约 0.01MPa- 大约 -50MPa。当使用一个或多个拉伸步骤时, 可以通过调节第一和第二凝胶状片材的厚度和通过拉伸的量 (拉伸放大倍数和干燥拉伸放大倍数) 控制由第一和第二聚烯烃溶液形成的层 (即, 包含第一或第二微孔层材料的层) 的厚度。任选地, 可以通过让凝胶状片材穿过热辊的多个阶段来将层压步骤与拉伸步骤结合。

[0146] [5] 多层微孔膜的性能

[0147] 最终微孔膜一般包含用来制备挤出物的聚合物。还可以存在在加工期间引入的少

量稀释剂或其它物质,一般按少于 1wt% 的量,基于微孔聚烯烃膜的重量。少量聚合物分子量降低可能在加工期间发生,但是这是可接受的。在一个实施方案中,在加工期间的分子量降低(如果有的话)使膜中的聚合物的 MWD 的值与用来制备该膜的聚合物的 MWD 相差至多,例如大约 10%,或至多大约 1%,或至多大约 0.1%。

[0148] 最终膜的厚度一般在 $3\mu\text{m}$ – $200\mu\text{m}$ 的范围内。例如,膜可以具有大约 $5\mu\text{m}$ – 大约 $50\mu\text{m}$,例如大约 $15\mu\text{m}$ – 大约 $30\mu\text{m}$ 的厚度。可以测量微孔膜的厚度,例如在 10cm 的宽度内按 1cm 纵向间隔通过接触厚度计测量,然后平均化而获得膜厚度。厚度计例如可以从 Mitsutoyo Corporation 获得的 Litematic 是适合的。无接触厚度测量法也是适合的,例如光学厚度测量法。

[0149] 在一个实施方案中,多层微孔膜具有以下性能中的一种或多种:

[0150] (a) 空气透过性 ≤ 700 秒 / 100cm^3 (转换成在 $20\mu\text{m}$ 厚度时的值)

[0151] 根据 JIS P8117 测量膜的空气透过性。在一个实施方案中,膜空气透过性在 20 – 600 秒 / 100cm^3 的范围内。如果需要的话,可以将根据 JIS P8117 对厚度 T_1 的微孔膜测量的空气透过性 P_1 通过方程式 $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$ 转换成在厚度 $20\mu\text{m}$ 下的空气透过性 P_2 。在一个实施方案中,膜的空气透过性 ≤ 400 秒 / 100cm^3 ,例如 100 秒 / 100cm^3 – 400 秒 / 100cm^3 ,或 150 秒 / 100cm^3 – 300 秒 / 100cm^3 。

[0152] (b) 大约 25– 大约 80% 的孔隙率

[0153] 通常通过比较膜的实际重量与 100% 聚乙烯的等效无孔膜的重量测量膜的孔隙率(等效是具有相同的长度、宽度和厚度)。然后使用公式:孔隙率% = $100 \times (w_2 - w_1) / w_2$ 测定孔隙率,其中“ w_1 ”是微孔膜的实际重量,“ w_2 ”是具有相同尺寸和厚度的 100% 聚乙烯的等效无孔膜的重量。

[0154] (c) 针刺穿强度 $\geq 3500\text{mN}$ (转换成具有 $20\mu\text{m}$ 厚度的膜的等效值)

[0155] 当用直径为 1mm 具有球形端表面(曲率半径 $R:0.5\text{mm}$)的针以 $2\text{mm}/\text{秒}$ 速度刺微孔膜时,膜的针刺穿强度(转换成 $20\mu\text{m}$ 膜厚度下的值)由测量的最大载荷表示。在一个实施方案中,膜的针刺穿强度(转换成 $20\mu\text{m}$) 在 3800mN – $5,000\text{mN}$ 的范围内。

[0156] 当用直径为 1mm 具有球形端表面(曲率半径 $R:0.5\text{mm}$)的针以 $2\text{mm}/\text{秒}$ 的速度刺厚度 T_1 的每个微孔膜时,测量最大载荷。通过方程式 $L_2 = (L_1 \times 20) / T_1$ 将测量的最大载荷 L_1 转换成在厚度 $20\mu\text{m}$ 下的最大载荷 L_2 ,并定义为针刺穿强度。

[0157] (d) MD 和 TD 拉伸强度 $\geq 40,000\text{kPa}$

[0158] 沿纵向和横向的 $40,000\text{kPa}$ 或更高的拉伸强度(使用 10mm 宽的试件根据 ASTM D-882 测量)是适合的耐用微孔膜的特征,尤其是当用作电池隔板时。MD 拉伸强度例如,在大约 $80,000$ – $150,000\text{kPa}$ 的范围内,TD 拉伸强度例如,在 $80,000$ – $150,000\text{kPa}$ 的范围内。

[0159] (e) 拉伸伸长率 $\geq 100\%$

[0160] 沿纵向和横向的 100% 或更高的拉伸伸长率(根据 ASTM D-882 测量)是合适耐用微孔膜的特征,尤其是当用作电池隔板时。

[0161] (f) 在 105°C 下 TD 热收缩比 $\leq 12\%$ 和在 105°C 下 MD 热收缩比 $\leq 12\%$

[0162] 如下测量在 105°C 下微孔膜正交平面方向(例如,纵向或横向)的收缩比:(i) 在环境温度下沿纵向和横向测量微孔膜的试件的尺寸,(ii) 在没有施加载荷下使微孔膜的试件在 105°C 的温度下平衡 8 小时,然后 (iii) 沿纵向和横向测量膜的尺寸。可以如下获得沿

纵向或横向的热收缩比：用测量 (i) 的结果除以测量 (ii) 的结果并将所得的商表示为百分率。

[0163] 在一个实施方案中，微孔膜在 105℃ 下具有 $\leq 10\%$ ，例如 1% -9.5% 的 TD 热收缩比，和在 105℃ 下具有 $\leq 8\%$ ，例如 1% -7.5% 的 MD 热收缩比。

[0164] (g) 在热压缩后 $\leq 20\%$ 的厚度变化比（表示为绝对值）

[0165] 在 90℃ 在 2.2MPa 的压力下热压缩 5 分钟后的厚度变化比一般是 20% 或更低，根据 100% 在压缩之前的厚度。包括具有 20% 或更低的厚度变化比的微孔膜隔板的电池具有合适大的容量和良好的可循环性。在一个实施方案中，膜在热压缩后的厚度变化比在 10% -20% 的范围内。

[0166] 为了测量在热压缩后的厚度变化比，用和上面一样的方法将微孔膜样品设置在一对高度平坦的板之间，并通过压机在 2.2MPa (22kgf/cm²) 的压力下在 90℃ 下热压缩 5 分钟，以测定平均厚度。通过公式（在压缩之后的平均厚度 - 在压缩之前的平均厚度）/（在压缩之前的平均厚度） $\times 100$ 计算厚度变化比。

[0167] 在一个实施方案中，在热压缩后的厚度变化 $\leq 10\%$ ，例如 1% -10%。

[0168] (h) 在热压缩后 $\leq 700\text{sec}/100\text{cm}^3$ 的空气透过性

[0169] 当在上述条件下热压缩时，微孔聚烯烃膜一般具有 700sec/100cm³ 或更低的空气透过性 (Gurley 值)。使用此种膜的电池合适地具有大容量和可循环性。这种空气透过性优选是 600sec/100cm³ 或更低，例如 200sec/100cm³-550sec/cm³。

[0170] 根据 JIS P8117 测量在热压缩后的空气透过性。

[0171] (i) $3 \times 10^2\text{nm}$ 或更高的表面粗糙度

[0172] 原子力显微镜 (AFM) 以动态力模式测量的膜的表面粗糙度一般是 $3 \times 10^2\text{nm}$ 或更高（测量为横穿膜的平均最大高度差）。膜的表面粗糙度优选是 $3.5 \times 10^2\text{nm}$ 或更高，例如 400nm-700nm。

[0173] (j) 1.5 或更大的电解溶液吸收速度

[0174] 使用动态表面张力测量设备（具有高精度电子天平的 DCAT21，可以从 Eko Instruments Co., Ltd. 获得），将微孔膜样品浸在保持在 18℃ 下的电解溶液中 600 秒（电解质：1mol/L LiPF₆，溶剂：按 3/7 的体积比的碳酸亚乙酯 / 碳酸二甲基酯），以通过公式 [在浸渍之后的微孔膜的重量（克）/ 在浸渍之前的微孔膜的重量（克）] 测定电解溶液吸收速度。通过相对值表示电解溶液吸收速度，假定对比实施例 8 的微孔膜中的电解溶液吸收速率是 1。在一个实施方案中，膜的电解溶液吸收速度在 2.5-6 的范围内。

[0175] (k) 140℃ 或更低的关闭温度

[0176] 膜的关闭温度 $\leq 140^\circ\text{C}$ ，例如在 130℃ -139℃ 的范围内。通过热机械分析仪 (TMA/SS6000，可以从 Seiko Instruments, Inc. 获得) 如下测量微孔膜的关闭温度：从微孔膜切下 3mm $\times$ 50mm 的矩形样品使得该样品的长轴与微孔膜的横向对齐，短轴与纵向对齐。以 10mm 的卡盘距离（即上卡盘与下卡盘的距离是 10mm）将该样品设置在该热机械分析仪中。固定下卡盘并将 19.6mN 的载荷施加于在上卡盘处的样品上。将卡盘和样品装入可以被加热的管子中。在 30℃ 开始，以 5℃ / 分钟的速率提高该管子内的温度，并以 0.5 秒的间隔测量在 19.6mN 载荷下的样品长度改变并随着温度提高作记录。将温度提高到 200℃。“关闭温度”定义为大致在用来制备膜的聚合物当中具有最低熔点的聚合物的熔点处观察到的

拐点的温度。

[0177] (1) 150℃或更高的熔化温度

[0178] 通过以下程序测量熔化温度：从微孔膜切下 3mm×50mm 的矩形样品使得该样品的长轴与微孔膜的当在所述方法中制备它时的横向对齐，短轴与纵向对齐。以 10mm 的卡盘距离（即上卡盘与下卡盘的距离是 10mm）将该样品设置在该热机械分析仪（TMA/SS6000，可以从 Seiko Instruments, Inc. 获得）中。固定下卡盘并将 19.6mN 的载荷施加于在上卡盘处的样品上。将卡盘和样品装入可以被加热的管子中。在 30℃ 开始，以 5℃ / 分钟的速率提高该管子内的温度，并以 0.5 秒的间隔测量在 19.6mN 载荷下的样品长度改变并随着温度提高作记录。将温度提高到 200℃。样品的熔化温度定义为样品破裂时的温度，一般在大约 145℃ - 大约 200℃ 的温度。

[0179] 在一个实施方案中，熔化温度在 168℃ -185℃，或 170℃ -190℃ 或 174℃ -185℃ 的范围内。

[0180] (m) 熔融状态下 ≤ 20% 的最大收缩率

[0181] 通过以下程序测量熔融状态下沿膜的平面方向的最大收缩率：使用对熔化温度的测量描述的 TMA 程序，记录在 135℃ -145℃ 的温度范围中测量的样品长度。膜收缩，并且卡盘之间的距离随着膜收缩减小。熔融状态下的最大收缩率定义为在 23℃ 下测量的卡盘间的样品长度（L1 等于 10mm）减去一般在大约 135℃ - 大约 145℃ 的范围内测量的最小长度（等于 L2）除以 L1，即 $[L1-L2]/L1 \times 100\%$ 。从微孔膜切下所使用的 3mm×50mm 的矩形样品使得样品的长轴与微孔膜的当在所述方法中制备它时的横向对齐，短轴与纵向对齐。

[0182] 在一个实施方案中，观察到在熔融状态下的膜的最大 TD 收缩率在大约 140℃ 下出现（上述 TMA 方法）。在一个实施方案中，熔融状态下的最大 TD 收缩率在 2% -15% 的范围内。

[0183] (n) ≥ 75% 的容量回收率

[0184] 当将膜用作锂离子电池中的电池隔板时，容量回收率是膜的与膜的电化学稳定性相关的性能。容量回收率表示为百分率并且与在高温下储存电池三十天之后损失的电池储存容量的量有关。对于汽车电池，例如用于启动或为电动机装置供电以使电动车辆或混合电动车辆移动的那些电池，和对于动力工具电池，≥ 75% 的容量回收率是希望的，因为那些较高电力、高容量应用尤其对电池储存电荷的能力的任何损失敏感。术语“大容量”电池一般是指能够供应 1 安培小时 (1Ah) 或更高，例如 2.0Ah-3.6Ah 的电池。

[0185] 为了测量膜的容量回收率，将具有长度 (MD) 70mm 和宽度 (TD) 60mm 的膜设置在具有与膜相同平面尺寸的阳极和阴极之间。阳极由天然石墨制成，阴极由 LiCoO₂ 制成。通过将 LiPF₆ 溶解到碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸甲基乙基酯 (EMC) 的混合物 (4/6, V/V) 中为 1M 溶液制备电解质。使该电解质浸渍到在阳极和阴极之间的区域中的膜中以完成电池。

[0186] 如下测量充电容量回收率：在 23℃ 的温度下将电池充电然后放电并记录通过在放电期间电池供应的电荷的量（“初始充电容量”）。然后将该电池暴露于 80℃ 的温度中 30 天，然后冷却至 23℃。在冷却后，再测量充电容量（“最终充电容量”）。容量回收率定义为最终充电容量除以初始充电容量 × 100%。

[0187] 在一个实施方案中，膜的容量回收率 ≥ 77%，例如 78% -100%，或 79% -85%。

[0188] [6] 电池隔板

[0189] 在一个实施方案中,由本发明上述多层微孔膜中的任一种形成的电池隔板具有大约 3- 大约 200 μm , 大约 5- 大约 50 μm , 或大约 7- 大约 35 μm 的厚度,但是取决于待制造的电池的类型适当地选择最适合的厚度。

[0190] [7] 电池

[0191] 在一个实施方案中,本发明的多层微孔膜可以用作一次和二次电池,例如锂离子电池、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,尤其是锂离子电池的隔板。下面将对锂离子电池进行解释。

[0192] 锂离子二次电池包括阴极、阳极和位于该阳极和阴极之间的隔板。该隔板一般含有电解溶液(电解质)。电极结构不是关键性的,并且可以使用常规电极结构。电极结构可以是例如,其中相对设置盘状的阴极和阳极的硬币(coin)型;其中平面阴极和阳极与位于该阳极和阴极之间的至少一个隔板交替层压的层压体型;其中带形阴极和阳极被卷绕的环型。

[0193] 阴极一般包括集电体和在该集电体上形成的、能够吸收和释放锂离子的阴极活性材料层。该阴极活性材料可以是,例如,无机化合物例如过渡金属氧化物、锂与过渡金属的复合氧化物(锂复合氧化物)、过渡金属硫化物等。过渡金属可以是例如,V、Mn、Fe、Co、Ni等。在一个实施方案中,锂复合氧化物是镍酸锂、钴酸锂、锰酸锂、基于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的层状锂复合氧化物等。阳极一般包括集电体和形成在该集电体上的负性电极活性材料层。负性电极活性材料可以是例如,碳质材料,例如天然石墨、人造石墨、焦炭、炭黑等。

[0194] 电解溶液可以通过将锂盐溶解于有机溶剂而获得的溶液。溶剂和/或锂盐的选择不是关键性的,并且可以使用常规溶剂和盐。锂盐可以是例如, LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、低级脂族羧酸锂盐、 LiAlCl_4 等。该锂盐可以单独使用或组合使用。有机溶剂可以是具有较高沸点(与电池的关闭温度相比)和高介电常数的有机溶剂。适合的有机溶剂包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸乙基甲基酯、 γ -丁内酯等;和/或具有低沸点及低粘度的有机溶剂,例如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二氧戊环、碳酸二甲酯、碳酸二乙基酯等,包括它们的混合物。因为具有高介电常数的有机溶剂一般还具有高的粘度,反之亦然,所以可以使用高和低粘度溶剂的混合物。

[0195] 在组装电池时,一般用电解溶液浸渍隔板,以致该隔板(多层微孔膜)拥有离子渗透性。浸渍法的选择不是关键性的,并且可以使用常规浸渍法。例如,可以通过在室温下将多层微孔膜浸入电解溶液中进行浸渍处理。

[0196] 选择用于组装电池的方法不是关键性的,并且可以使用常规电池组装方法。例如,当组装圆柱电池时,依照这个顺序层压阴极片、由多层微孔膜形成的隔板和阳极片,并且将所得到的层压体卷绕至环型电极组件上。可能需要第二隔板来防止该环形绕组(winding)的短路。将所得到的电极组件插入电池罐中,然后,用上述的电解溶液浸渍,将设置有安全阀的用作阴极端电池盖经由垫片压紧到电池罐上,从而制作出电池。隔板的电解溶液吸收速度应该在 3.0 或更高,或 3.5 或更高的范围内,其中相对于为对比实施例 8 的隔板测量的电解溶液吸收速度,将电解溶液吸收速度的值归一化(即,对比实施例 1 的隔板的电解溶液吸收速度的值定义为 1.0)。

[0197] [8] 实施例

[0198] 将参照下面的实施例更详细地阐明本发明,但是这些实施例无意限制本发明的范围。

[0199] 实施例 1

[0200] (1) 第一聚烯烃溶液的制备

[0201] 通过干燥共混制备包含 (a) 40% 具有 5.6×10^5 的 Mw 和 4.05 的 MWD 的第一聚乙烯树脂, (b) 10% 具有 1.9×10^6 的重均分子量和 5.09 的分子量分布的第二聚乙烯树脂, (c) 37.5% 具有 1.1×10^6 的重均分子量、114J/g 的熔化热和 5 的分子量分布的第一聚丙烯树脂和 (d) 12.5% 具有 6.6×10^5 的重均分子量、103.3J/g 的熔化热和 11.4 的分子量分布的第二聚丙烯树脂的第一聚烯烃组合物,百分率按第一聚烯烃组合物的重量计。该组合物中的聚乙烯树脂具有 135℃ 的熔点和 100℃ 的晶体分散温度。

[0202] 将 25 重量份所得第一聚烯烃组合物加入具有 58mm 的内直径和 42 的 L/D 的强共混双螺杆挤出机中,并经由侧供料器将 75 质量份液体石蜡 (50cst, 在 40℃ 下) 供给该双螺杆挤出机。在 210℃ 和 200rpm 下进行熔体共混以制备第一聚烯烃溶液。

[0203] (2) 第二聚烯烃溶液的制备

[0204] 用和上面一样的方法制备第二聚烯烃溶液,不同在于以下。通过干燥共混制备包含 (a) 80% 具有 5.6×10^5 的 Mw 和 4.05 的 MWD 的第一聚乙烯树脂和 (b) 20% 具有 1.9×10^6 的 Mw 和 5.09 的 MWD 的第二聚乙烯树脂的第二聚烯烃组合物,百分率按第二聚烯烃组合物的重量计。该组合物中的聚乙烯树脂具有 135℃ 的熔点和 100℃ 的晶体分散温度。

[0205] 将 30 重量份所得第二聚烯烃组合物加入具有 58mm 的内直径和 42 的 L/D 的强共混双螺杆挤出机中,并经由侧供料器将 70 质量份液体石蜡 (50cst, 在 40℃ 下) 供给该双螺杆挤出机。在 210℃ 和 200rpm 下进行熔体共混以制备第二聚烯烃溶液。

[0206] (3) 膜的制备

[0207] 将第一和第二聚烯烃溶液从它们相应的双螺杆挤出机提供给三层挤出 T-模头,并由其挤出而形成按 10/80/10 的层厚度比的第一聚烯烃溶液层 / 第二聚烯烃溶液层 / 第一聚烯烃溶液层的挤出物 (也称作层压体)。让该挤出物穿过控制在 20℃ 下的冷却辊的同时将该挤出物冷却,而形成三层凝胶状片材,通过拉幅机 - 拉伸机,在 115℃ 下沿纵向和横向同时地双轴拉伸该凝胶状片材至 5 倍的放大倍数。将该拉伸三层凝胶状片材固定到 20cm×20cm 的铝框架上,浸于控制在 25℃ 下的二氯甲烷浴中以用 3 分钟的 100rpm 振动除去液体石蜡,并通过空气流在室温下干燥。通过间歇拉伸机在 125℃ 下沿横向再拉伸该干燥膜到 1.4 倍的放大倍数。在 125℃ 下将保持固定到该间歇拉伸机上的再拉伸膜热定形 10 分钟而制得三层微孔膜。

[0208] 实施例 2

[0209] 重复实施例 1,不同在于按第一微孔膜 / 第二微孔膜 / 第一微孔膜的顺序以 25/50/25 的层厚度比层压第一和第二微孔聚烯烃膜。

[0210] 实施例 3

[0211] 重复实施例 1,不同在于第一聚烯烃溶液的第一聚烯烃组合物包含 50% 第一聚乙烯树脂、5% 第二聚乙烯树脂、30% 第一聚丙烯树脂和 15% 第二聚丙烯树脂,百分率按第一聚烯烃组合物的重量计。

[0212] 实施例 4

[0213] 重复实施例 1, 不同在于第一聚烯烃溶液的第一聚烯烃组合物包含 40% 第一聚乙烯树脂、15% 第二聚乙烯树脂、25% 第一聚丙烯树脂和 20% 第二聚丙烯树脂, 百分率按第一聚烯烃组合物的重量计。

[0214] 实施例 5

[0215] 重复实施例 1, 不同在于第一聚烯烃组合物中的第二聚丙烯树脂具有 5.7×10^5 的重均分子量、94.6J/g 的熔化热和 5.9 的分子量分布。

[0216] 实施例 6

[0217] 重复实施例 1, 不同在于第一聚烯烃组合物中的第一聚丙烯树脂具有 0.9×10^6 的重均分子量、106J/g 的熔化热和 4.5 的分子量分布。

[0218] 对比实施例 1

[0219] 重复实施例 1, 不同在于第一聚烯烃溶液的第一聚烯烃组合物包含 50% 第一聚乙烯树脂, 不附加第二聚乙烯树脂, 37.5% 第一聚丙烯树脂和 12.5% 第二聚丙烯树脂, 百分率按第一聚烯烃组合物的重量计, 并且按第一微孔膜 / 第二微孔膜 / 第一微孔膜的顺序以 40/20/40 的层厚度比层压第一和第二微孔聚烯烃膜。

[0220] 对比实施例 2

[0221] 重复对比实施例 1, 不同在于按第二微孔膜 / 第一微孔膜 / 第二微孔膜的顺序以 10/80/10 的层厚度比层压第一和第二微孔聚烯烃膜。

[0222] 对比实施例 3

[0223] 重复对比实施例 1, 不同在于按第一微孔膜 / 第二微孔膜 / 第一微孔膜的顺序以 10/80/10 的层厚度比层压第一和第二微孔聚烯烃膜, 并且不存在干燥膜的再拉伸。

[0224] 对比实施例 4

[0225] 重复实施例 1, 不同在于第一聚烯烃溶液的第一聚烯烃组合物包含 50% 第一聚乙烯树脂和 50% 第一聚丙烯树脂, 百分率按第一聚烯烃组合物的重量计。该第一聚烯烃组合物中不存在第二聚丙烯树脂或第二聚乙烯树脂。

[0226] 对比实施例 5

[0227] 重复实施例 1, 不同在于第一聚烯烃溶液的第一聚烯烃组合物包含 50% 第一聚乙烯树脂和 50% 第二聚丙烯树脂, 百分率按第一聚烯烃组合物的重量计。该第一聚烯烃组合物中不存在第一聚丙烯树脂或第二聚乙烯树脂。

[0228] 对比实施例 6

[0229] 重复实施例 1, 不同在于第一聚烯烃溶液的第一聚烯烃组合物包含 12.5% 第一聚丙烯树脂和 37.5% 第二聚丙烯树脂连同 50% 第一聚乙烯树脂, 百分率按第一聚烯烃组合物的重量计。该第一聚烯烃组合物中不存在第二聚乙烯树脂。

[0230] 对比实施例 7

[0231] 重复实施例 1, 不同在于第一聚烯烃溶液的第一聚烯烃组合物包含 25% 第一聚乙烯树脂和 25% 具有 2.0×10^6 的重均分子量和 8 的分子量分布的第二聚乙烯树脂, 百分率按第一聚烯烃组合物的重量计。

[0232] 对比实施例 8

[0233] 重复实施例 1, 不同在于第一聚烯烃溶液的第一聚烯烃组合物包含 80% 第一聚乙烯树脂和 20% 第二聚乙烯树脂, 百分率按第一聚烯烃组合物的重量计, 并且不将干燥的三

层膜再拉伸。该第一聚烯烃组合物中不存在第一或第二聚丙烯树脂。

[0234] 性能

[0235] 实施例 1-6 和对比实施例 1-8 的多层微孔膜的性能示于表 1 和 2 中。

[0236] 表 1

[0237]

性能	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
厚度 μm	18.0	18.1	17.9	18.0	18.2	18.1
空气透过性	250	240	230	240	250	240
孔隙率%	53.6	54.9	55.1	54.6	53.8	53.5
针刺穿强度	4018	4195	3826	4203	4000	4025
拉伸强度 MD//TD	111720 112700	115100 116200	110000 109000	112000 113000	111000 112000	111900 112900
拉伸伸长率 MD//TD	140 140	130 135	130 130	140 145	140 140	140 140
热收缩率 MD//TD	6.0 8.9	6.5 9.3	5.5 8.3	5.8 8.7	6.0 8.8	5.9 8.8
表面粗糙度 ($\times 10^2\text{nm}$)	4.2	4.1	4.0	4.1	4.2	4.2
电解溶液吸收速度	3.5	3.9	4.2	4.3	3.6	3.6
在热压缩后的厚度 变化%	-9	-7	-6	-6	-10	-9
在热压缩后的空气 透过性	500	480	460	480	500	480
熔化温度 $^{\circ}\text{C}$	177	179	176	175	176	177
最大收缩率% *	14.2	14.9	12.3	14.9	14.3	14.4
容量回收率%	80	82	83	81	80	79
关闭温度 $^{\circ}\text{C}$	135	135	135	135	135	135

[0238] * 熔融状态下的最大收缩率(%, 大约 140°C 下)

[0239] 表 2

[0240]

性能	对比 实施 例 1	对比 实施 例 2	对比实 施例 3	对比实 施例 4	对比 实施 例 5	对比 实施 例 6	对比 实施 例 7	对比实 施例 8
厚度 μm	17.8	18.2	18.3	18.4	18.2	18.0	18.1	18.2
空气透过性	420	440	360	280	230	250	270	490
孔隙率%	56.7	57.3	45.2	50.3	55.2	54.8	54.2	38.3
针刺穿强度	2842	2646	3724	4214	2842	3136	3724	5292
拉伸强度 MD//TD	72520 73500	68600 69580	78400 116620	117600 118580	73500 74480	75460 77420	98000 98980	179340 141120
拉伸伸长率 MD//TD	125 125	125 125	190 140	150 145	130 130	130 130	140 140	140 240
热收缩率 MD//TD	5.3 8.2	3.3 5.9	8.0 5.0	7.1 10.1	6.2 8.9	6.5 8.7	6.3 9.4	6.0 5.5
表面粗糙度 ($\times 10^2\text{nm}$)	3.3	2.3	3.3	3.2	33	15	3.4	2.2
电解溶液吸收速度	4	1.1	2.9	2.3	4.8	4.6	3.4	1
在热压缩后的厚度 变化%	-6	-15	-15	-8	-16	-8	-8	-20
在热压缩后的空气 透过性	800	1210	1010	780	550	630	520	1020
熔化温度 $^{\circ}\text{C}$	179	175	173	179	162	169	177	148
最大收缩率% *	11.1	8.8	4.8	15.8	4.3	5.2	35.1	32.0
容量回收率%	81	70	79	79	80	80	77	63
关闭温度 $^{\circ}\text{C}$	135	135	135	135	135	135	135	135

[0241] * 熔融状态下的最大收缩率(%,大约 140 $^{\circ}\text{C}$ 下)

[0242] 从表 1 可以看出,本发明的多层微孔膜具有良好均衡的性能,包括空气透过性、针刺穿强度、拉伸强度、拉伸伸长率、关闭温度和熔化温度,以及优异的电解溶液吸收,与在热压缩后小的厚度和空气透过性变化。包括本发明的多层微孔膜的锂离子二次电池具有 75% 或更高的容量回收率,这表明合乎需要的高温保留性。

[0243] 另一方面,对比实施例的微孔膜产物显示较差的性能平衡。在 105℃下测量的 TD 热收缩率(常规测量)和在熔融状态下的最大 TD 热收缩率的平衡方面尤其是这样,在熔融状态下的最大 TD 热收缩率认为是熔化温度下或熔化温度附近的膜的尺寸稳定性的更好量度的参数。

[0244] 一种电池失效模式涉及用作电池隔板薄膜的膜的高温软化,这导致尺寸稳定性的损失,尤其是膜边缘附近(特别是 TD 边缘)的尺寸稳定性损失。如果膜的宽度(TD)在膜的关闭温度以上的温度(一般远高于 105℃)减小,则阳极、阴极和隔板之间的紧密间隔可能导致电池中的内部短路。棱形电池中的情况尤其是这样,其中甚至膜宽度的小改变也能导致在电池相对侧处或在电池相对侧附近的阳极-阴极接触。因为膜在 105℃下一般不足够软化到显示这种影响,所以膜在 105℃下的热收缩性能并不总是这种失效模式的可能性的可靠指标。相对照而言,在膜的关闭温度以上的温度下测量膜在熔融状态下的最大 TD 热收缩率,并且该最大 TD 热收缩率因此是这种类型的内部短路的更好指标。从表 1 和表 2 可以看出,根据在 105℃下的膜的热收缩性能不能预测在熔融状态下的最大 TD 热收缩率。在 105℃下具有 12%或更低的 TD 热收缩率的膜可以具有大于 30%的在熔融状态下的最大 TD 热收缩率。参见例如对比实施例 7 和 8。本发明部分地基于一类膜的发现,如本文所描述的那样,它们具有热收缩性能的改进的平衡。

[0245] 本文引用的所有专利、试验程序和其它文件(包括优先权文件)在此公开物与本发明一致并且针对允许这种引入的所有权限的程度上充分引入供参考。

[0246] 尽管已经详细描述了本文公开的示例性形式,但是应当理解不脱离本公开内容精神和范围的各种其它修改对本领域技术人员来说是显而易见且可容易达到的。因此,不认为本说明书所附的权利要求的范围限于本文给出的实施例和叙述,而是权利要求被认为包括本文存在的可以取得专利权的新颖性的所有特征,其中包括由本公开内容所属技术领域的技术人员认为是这些特征的等同物的所有其它特征。

[0247] 当多个下限和多个上限在此列出时,从任一下限到任一上限的范围应考虑。