

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(10) 国际公布号

WO 2018/209794 A1

(43) 国际公布日

2018 年 11 月 22 日 (22.11.2018)

(51) 国际专利分类号:

C08L 23/06 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

市浦东新区南芦公路 155 号, Shanghai 201311 (CN)。

(21) 国际申请号:

PCT/CN2017/093654

(22) 国际申请日:

2017 年 7 月 20 日 (20.07.2017)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

201710338192.0 2017 年 5 月 15 日 (15.05.2017) CN

(72) 发明人: 程跃(CHENG, Yue); 中国上海市浦东新区南芦公路 155 号, Shanghai 201311 (CN)。熊磊(XIONG, Lei); 中国上海市浦东新区南芦公路 155 号, Shanghai 201311 (CN)。

(74) 代理人: 上海光华专利事务所(J.Z.M.C. PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国上海市杨浦区国定路 335 号 5022 室余明伟, Shanghai 200433 (CN)。

(71) 申请人: 上海恩捷新材料科技股份有限公司 (SHANGHAI ENERGY NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD) [CN/CN]; 中国上海

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

(54) Title: POLYMER COMPOSITION FOR FORMING BATTERY ISOLATION MEMBRANE, BATTERY ISOLATION MEMBRANE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 形成电池隔离膜的聚合物组合物、电池隔离膜及制备方法

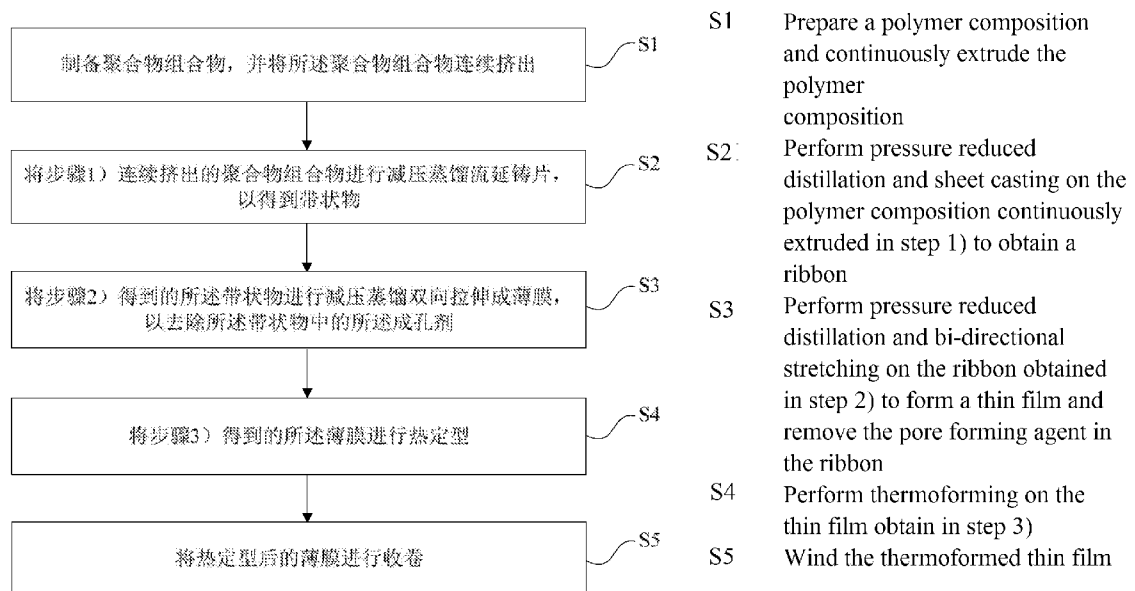


图 1

(57) Abstract: A polymer composition for forming a battery isolation membrane, a battery isolation membrane and a preparation method therefor. The polymer composition for forming the battery isolation membrane comprises: high molecular weight polyethylene with an average molecular weight of 1.0×10^5 - 10.0×10^6 and a density of 0.940 - 0.976 g/cm^3 , a pore forming agent, and an antioxidant. If the high molecular weight polyethylene is calculated in 100 parts by weight, the pore forming agent is 500-2000 parts by weight, and the antioxidant is 0.1-10 parts by weight. The polymer composition for forming a battery isolation membrane is used for forming a battery isolation

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

membrane. The battery isolation membrane formed by using the polymer composition has a low micro-pore aperture, uniform and centralized aperture distribution, and good porosity and membrane strength, and two surfaces of the formed battery isolation membrane have closer microscopic appearances.

(57) 摘要: 一种形成电池隔离膜的聚合物组合物、电池隔离膜及制备方法, 所述形成电池隔离膜的聚合物组合物包括: 平均分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^6$ 且密度为 $0.940 \sim 0.976 \text{g/cm}^3$ 的高分子量聚乙烯、成孔剂及抗氧化剂, 其中, 按所述高分子量聚乙烯的重量为100份计, 所述成孔剂的重量为500~2000份, 所述抗氧化剂的重量为0.1~10份。所述形成电池隔离膜的聚合物组合物用于形成电池隔离膜, 使用所述聚合物组合物形成的电池隔离膜具有较低的微孔孔径、均匀集中的孔径分布、良好的孔隙率和膜强度, 且形成的电池隔离膜两面具有更为接近的微观形貌。

形成电池隔离膜的聚合物组合物、电池隔离膜及制备方法

技术领域

本发明涉及锂电池技术领域，特别是涉及一种形成电池隔离膜的聚合物组合物、电池隔离膜及制备方法。

背景技术

锂离子电池通常主要由正极，负极，隔膜，电解液，电池外壳组成。锂离子电池结构中，隔膜是关键的内层组件之一。隔膜的主要作用是将电池的正、负极分隔开来，防止正负极直接接触而短路，同时还要使电解质离子能够在电池充放电过程中顺利通过，形成电流，在电池工作温度发生异常升高时，关闭电解质离子的迁移通道，切断电流保证电池安全。由此可见，隔膜的性能决定了电池的界面结构、内阻等，直接影响电池的容量、循环以及安全性能等特性，性能优异的隔膜对提高电池的综合性能具有重要的作用。目前市售的锂离子电池隔膜一般采用聚烯烃多孔膜。

电池隔离膜的主要性能参数包括厚度，孔隙率，孔径大小，孔径分布，强度，热收缩率，闭孔温度和破膜温度等。为了减少电池内阻，电极面积必须尽可能大，所以对于隔膜的厚度要求尽可能的薄。电池隔膜本身虽然不导电，但是导电离子需要通过隔膜进行迁移，这就要求隔膜本身需要存在一定数量的孔，即孔隙率，但是孔隙率过高势必导致隔膜强度降低，影响电池整体可靠性。除此之外，电解液在隔膜上的浸润性直接影响离子迁移的阻力，浸润性越好，离子通过隔膜进行迁移的阻力越小，电池内阻也就越小。通常，在孔径不是非常大的情况下，孔径分布越均匀，电解液的浸润性越好。电池组件在其生产组装过程中需要对隔膜进行牵引，在组装完成后还需要保证隔膜不会被电极材料刺穿，因此隔膜不仅需要足够的拉伸强度还需要一定的刺穿强度。聚合物隔离膜在一定的受热条件下会发生热收缩，为避免热收缩带来的正负极直接接触而造成的内部短路，对隔离膜的热收缩率也有一定的要求。锂离子电池在异常条件下，如外部线路发生短路时，由于电流过大，电池内部温度急剧升高，这就需要隔膜能够及时关闭导电离子的迁移通道。因此，将电池隔离膜的微孔发生熔融闭合的温度称为闭孔温度。当温度继续升高时，发生隔离膜熔断破裂，将此熔断破裂温度称为破膜温度。从锂离子电池的安全角度来考虑，隔膜的闭孔温度和破膜温度必须有一定的温度差，以保证隔膜闭孔切断电流后即使温度继续上升，也有足够温度缓冲区间不发生隔膜破裂。

常规湿法锂离子电池隔离膜在生产过程中需要经过有机溶剂的萃取过程，此过程往往是限制整个电池隔离膜生产速度的瓶颈，生产出来的隔离膜两面微观形貌也存在明显差距。同

时为了维持整个生产过程的连续性，所有加热部件都需要外部热能供给，能耗大，生产成本低。本发明的一个发明目的是提供一种半干半湿法电池隔离膜制造工艺及其产品，使其能够摒弃湿法工艺中的萃取工艺，同时使该电池隔离膜具有优异的综合性能，如具有较低的微孔孔径，均匀集中的孔径分布，良好的孔隙率和膜强度，该方法制备的隔离膜两面具有更为接近的微观形貌。

发明内容

鉴于以上所述现有技术的缺点，本发明的目的在于提供一种形成电池隔离膜的聚合物组合物、电池隔离膜及制备方法，用于解决现有技术中采用湿法工艺制备电池隔离膜需要萃取存在的限制整个电池隔离膜生产速度的瓶颈，生产出来的电池隔膜两面微观形貌存在明显差异的问题，以及为了维持整个生产过程的连续性，所有加热部件都需要外部热能供给而存在的能耗大、生产成本高的问题。

为实现上述目的及其他相关目的，本发明提供一种形成电池隔离膜的聚合物组合物，所述形成电池隔离膜的聚合物组合物包括：平均分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^6$ 且密度为 $0.940 \sim 0.976 \text{g/cm}^3$ 的高分子量聚乙烯、成孔剂及抗氧化剂，其中，

按所述高分子量聚乙烯的重量为 100 份计，所述成孔剂的重量为 500~2000 份，所述抗氧化剂的重量为 0.1~10 份。

作为本发明的形成电池隔离膜的聚合物组合物的一种优选方案，所述成孔剂包括：天然矿物油、 C_{6-15} 烷烃、 C_{8-15} 脂族羧酸 C_{1-4} 烷酯、 C_{2-6} 卤代烷烃、邻苯二甲酸酯、偏苯三酸酯、己二酸酯、癸二酸酯、马来酸酯、苯甲酸酯、环氧植物油、苯磺酰胺、磷酸三酯、二元醇醚、乙酰单酸甘油乙酯、柠檬酸酯或环己烷-1,2-二羧酸二异壬酯中的至少一种。

作为本发明的形成电池隔离膜的聚合物组合物的一种优选方案，所述成孔剂 40°C 运动粘度为 $10 \text{ mm}^2/\text{s} \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

作为本发明的形成电池隔离膜的聚合物组合物的一种优选方案，所述成孔剂的初馏点大于或等于 110°C 。

作为本发明的形成电池隔离膜的聚合物组合物的一种优选方案，所述抗氧化剂包括：4,4-硫代双(6-叔丁基间甲酚)、二丁基羟基甲苯、亚磷酸酯、特丁基对苯二酚、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁苯基)丁烷、2-特丁基-6-甲基苯酚、N, N'-二- β -萘基对苯二胺、硫代二丙酸双月桂酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯或亚磷酸三苯酯中的至少一种。

本发明还提供一种电池隔离膜的制备方法，所述电池隔离膜的制备方法包括：

- 1) 制备如上述任一方案中所述的聚合物组合物，并将所述聚合物组合物连续挤出；
- 2) 将步骤 1) 连续挤出的聚合物组合物进行减压蒸馏流延铸片，以得到带状物；
- 3) 将步骤 2) 得到的所述带状物进行减压蒸馏双向拉伸成薄膜，以去除所述带状物中的所述成孔剂；
- 4) 将步骤 3) 得到的所述薄膜进行热定型；
- 5) 将热定型后的薄膜进行收卷。

作为本发明的电池隔离膜的制备方法的一种优选方案，步骤 1) 包括如下步骤：

1-1) 将平均分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^6$ 且密度为 $0.940 \sim 0.976 \text{g/cm}^3$ 的所述高分子量聚乙烯、所述成孔剂及所述抗氧化剂按所需质量份加入连续配料加料釜中，搅拌混合均匀；

1-2) 将步骤 1-1) 得到的混合物加入挤出机中，待平均分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^6$ 且密度为 $0.940 \sim 0.976 \text{g/cm}^3$ 的所述高分子量聚乙烯及所述抗氧化剂溶解于所述成孔剂之后，由所述挤出机连续挤出。

作为本发明的电池隔离膜的制备方法的一种优选方案，步骤 2) 包括如下步骤：

2-1) 将步骤 1) 连续挤出的聚合物组合物置于减压蒸馏室内的狭缝模头内；

2-2) 通过所述狭缝模头将所述聚合物组合物挤出至流延冷却辊上，并于流延温度下流延呈带状物。

作为本发明的电池隔离膜的制备方法的一种优选方案，将步骤 2) 得到的所述带状物进行减压蒸馏双向拉伸成薄膜，以去除所述带状物中的所述成孔剂的具体方法为：将步骤 2) 得到的所述带状物置于减压蒸馏室中进行减压蒸馏，同时送入双向拉伸机将所述带状物进行拉伸。

作为本发明的电池隔离膜的制备方法的一种优选方案，步骤 4) 中，热定型的温度为 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ ；热定型的时间为 $10 \sim 20$ 分钟。

本发明还提供一种电池隔膜，所述电池隔膜由如上述任一方案中所述的制备方法制备而得到。

作为本发明的电池隔膜的一种优选方案，所述电池隔离膜的厚度为 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ ，微孔孔径为 $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ，孔隙率为 $30\% \sim 60\%$ 。

如上所述，本发明的形成电池隔离膜的聚合物组合物、电池隔离膜及制备方法，具有以下有益效果：

本发明的形成电池隔离膜的聚合物组合物用于形成电池隔离膜，使用所述聚合物组合物

形成的电池隔离膜具有较低的微孔孔径、均匀集中的孔径分布、良好的孔隙率和膜强度，且形成的电池隔离膜两面具有更为接近的微观形貌；

本发明的电池隔离膜的制备方法完全摒弃了现有湿法工艺中的萃取工艺，有效突破了现有电池隔离膜生产速度的瓶颈，且该方法制备的电池隔离膜具有优异的综合性能：譬如，具有较低的微孔孔径、均匀集中的孔径分布、良好的孔隙率和膜强度，同时，该方法制备的电池隔离膜形成的电池隔离膜两面具有更为接近的微观形貌。此外，本发明的电池隔离膜的制备方法相较于现有技术中的湿法工艺还具有能耗低、生产成本低的优点。

附图说明

图 1 显示为本发明提供的电池隔离膜的制备方法的流程图。

图 2 显示为本发明实施例 1 中制备的电池隔离膜的正面及反面显微照片，其中，a 为正面显微照片，b 为反面显微照片。

图 3 显示为本发明实施例 2 中制备的电池隔离膜的正面及反面显微照片，其中，a 为正面显微照片，b 为反面显微照片。

图 4 显示为本发明实施例 3 中制备的电池隔离膜的正面及反面显微照片，其中，a 为正面显微照片，b 为反面显微照片。

图 5 显示为本发明实施例 4 中制备的电池隔离膜的正面及反面显微照片，其中，a 为正面显微照片，b 为反面显微照片。

图 6 显示为本发明实施例 5 中制备的电池隔离膜的正面及反面显微照片，其中，a 为正面显微照片，b 为反面显微照片。

图 7 显示为本发明实施例 6 中制备的电池隔离膜的正面及反面显微照片，其中，a 为正面显微照片，b 为反面显微照片。

具体实施方式

以下由特定的具体实施例说明本发明的实施方式，熟悉此技术的人士可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点及功效。

请参阅图 1 至图 7。须知，本说明书所附图示所绘示的结构、比例、大小等，均仅用以配合说明书所揭示的内容，以供熟悉此技术的人士了解与阅读，并非用以限定本发明可实施的限定条件，故不具技术上的实质意义，任何结构的修饰、比例关系的改变或大小的调整，在不影响本发明所能产生的功效及所能达成的目的下，均应仍落在本发明所揭示的技术内容得能涵盖的范围内。同时，本说明书中所引用的如“上”、“下”、“左”、“右”、“中部”及“一”等

的用语，亦仅为便于叙述的明了，而非用以限定本发明可实施的范围，其相对关系的改变或调整，在无实质变更技术内容下，当亦视为本发明可实施的范畴。

本发明提供一种形成电池隔离膜的聚合物组合物，所述聚合物组合物用于制备电池隔离膜，所述形成电池隔离膜的聚合物组合物包括：平均分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^6$ 道尔顿且密度为 $0.940 \sim 0.976 \text{ g/cm}^3$ 的高分子量聚乙烯、成孔剂及抗氧化剂，其中，

按所述高分子量聚乙烯的重量为 100 份计，所述成孔剂的重量为 500~2000 份，所述抗氧化剂的重量为 0.1~10 份。

优选地，所述高分子量聚乙烯的平均分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^6$ 道尔顿；更为优选地，所述高分子量聚乙烯的平均分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ 道尔顿。

优选地，所述高分子量聚乙烯的密度为 $0.940 \sim 0.966 \text{ g/cm}^3$ ；更为优选地，所述高分子量聚乙烯的密度为 $0.950 \sim 0.966 \text{ g/cm}^3$ 。

需要说明的是，所述高分子量聚乙烯可以为一种平均分子量的高分子量聚乙烯，也可以为两种或多种平均分子量高分子量聚乙烯的混合物。

作为示例，所述成孔剂可以包括：天然矿物油、 C_{6-15} 烷烃、 C_{8-15} 脂族羧酸 C_{1-4} 烷酯、 C_{2-6} 卤代烷烃、邻苯二甲酸酯、偏苯三酸酯、己二酸酯、癸二酸酯、马来酸酯、苯甲酸酯、环氧植物油、苯磺酰胺、磷酸三酯、二元醇醚、乙酰单酸甘油乙酯、柠檬酸酯或环己烷-1,2-二羧酸二异壬酯中的至少一种。

作为示例，所述天然矿物油可以包括 CAS: 8020-83-5、8042-47-5; MDL: MFCD00131611; EINECS: 232-455-8 等。

作为示例，所述 C_{6-15} 烷烃可以包括萘烷、癸烷、十一烷或十二烷等。

作为示例，所述 C_{8-15} 脂族羧酸 C_{1-4} 烷酯可以包括癸酸甲酯、癸酸乙酯、癸酸丙酯、癸酸正丁酯、十一碳酸甲酯、十一碳酸乙酯、十一碳酸丙酯、十一碳酸正丁酯、十二碳酸甲酯、十二碳酸乙酯、十二碳酸丙酯或十二碳酸正丁酯等。

作为示例，所述 C_{2-6} 卤代烷烃可以包括二氯乙烷、二氯丙烷、氟氯乙烷或氟氯丙烷等。

作为示例，所述成孔剂 40°C 运动粘度为 $10 \text{ mm}^2/\text{s} \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ ；优选地，所述成孔剂 40°C 运动粘度为 $20 \text{ mm}^2/\text{s} \sim 80 \text{ mm}^2/\text{s}$ ；更为优选地，所述成孔剂 40°C 运动粘度为 $30 \text{ mm}^2/\text{s} \sim 70 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

作为示例，所述成孔剂的初馏点大于或等于 110°C 。

优选地，按所述高分子量聚乙烯的重量为 100 份计，所述成孔剂的重量为 700~1800 份；更为优选地，按所述高分子量聚乙烯的重量为 100 份计，所述成孔剂的重量为 800~1600 份。

作为示例，所述抗氧化剂可以包括：4,4-硫代双（6-叔丁基间甲酚）、二丁基羟基甲苯、亚磷酸酯、特丁基对苯二酚、 β -（3,5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸正十八碳酸酯、1,1,3-三（2-甲基-4-羟基-5-叔丁基）丁烷、2-特丁基-6-甲基苯酚、N，N'-二- β -萘基对苯二胺、硫代二丙酸双月桂酯、亚磷酸三（壬基苯基）酯或亚磷酸三苯酯中的至少一种。

优选地，按所述高分子量聚乙烯的重量为 100 份计，所述抗氧化剂的重量为 0.5~8 份；更为优选地，按所述高分子量聚乙烯的重量为 100 份计，所述抗氧化剂的重量为 1~6 份。

请参阅图 1，本发明还提供一种电池隔离膜的制备方法，所述电池隔离膜的制备方法包括：

- 1) 制备如上述任一方案中所述的聚合物组合物，并将所述聚合物组合物连续挤出；
- 2) 将步骤 1) 连续挤出的聚合物组合物进行减压蒸馏流延铸片，以得到带状物；
- 3) 将步骤 2) 得到的所述带状物进行减压蒸馏双向拉伸成薄膜，以去除所述带状物中的所述成孔剂；
- 4) 将步骤 3) 得到的所述薄膜进行热定型；
- 5) 将热定型后的薄膜进行收卷。

在步骤 1) 中，请参阅图 1 中的 S1 步骤，制备如上述任一方案中所述的聚合物组合物，并将所述聚合物组合物连续挤出。

作为示例，所述聚合物组合物的组分及特性详见上述关于所述聚合物组合物的内容，此处不再累述。

作为示例，制备所述聚合物组合物，并将所述聚合物组合物连续挤出包括如下步骤：

1-1) 将平均分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^6$ 且密度为 $0.940 \sim 0.976 \text{g/cm}^3$ 的所述高分子量聚乙烯、所述成孔剂及所述抗氧化剂按所需质量份加入连续配料加料釜中，搅拌混合均匀；搅拌的速度可以根据实际需要设定，在一示例中，搅拌的速度可以为 50 转/分；当然，在其他示例中，搅拌的速度还可以为其他任意数值；

1-2) 将步骤 1-1) 得到的混合物加入挤出机中，在所述挤出机中一定的温度条件下（譬如 180°C ），所述高分子量聚乙烯及所述抗氧剂在所述挤出机中连续溶解于所述成孔剂中；待平均分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^6$ 且密度为 $0.940 \sim 0.976 \text{g/cm}^3$ 的所述高分子量聚乙烯及所述抗氧化剂溶解于所述成孔剂之后，由所述挤出机连续挤出；所述挤出机连续挤出的速度可以根据实际需要进行设定，在一示例中，所述挤出机连续挤出的速度可以为 200 转/分；当然，在其他示例中，所述挤出机连续挤出的速度还可以为其他任意数值。

需要说明的是，所述挤出机可以为单螺杆挤出机、双螺杆挤出机或多螺杆挤出机，也可以为现有其他任意一种形式的挤出机。

在步骤 2) 中, 请参阅图 1 中的 S2 步骤, 将步骤 1) 连续挤出的聚合物组合物进行减压蒸馏流延铸片, 以得到带状物。

作为示例, 将步骤 1) 连续挤出的聚合物组合物进行减压蒸馏流延铸片包括如下步骤:

2-1) 将步骤 1) 连续挤出的聚合物组合物置于减压蒸馏室内的狭缝模头内;

2-2) 通过所述狭缝模头将所述聚合物组合物挤出至流延冷却辊上, 并于流延温度下流延呈带状物。

作为示例, 所述流延温度可以为 50~100℃, 优选地, 本实施例中, 所述流延温度为 80℃。

在步骤 3) 中, 请参阅图 1 中的 S3 步骤, 将步骤 2) 得到的所述带状物进行减压蒸馏双向拉伸成薄膜, 以去除所述带状物中的所述成孔剂。

作为示例, 将步骤 2) 得到的所述带状物进行减压蒸馏双向拉伸成薄膜, 以去除所述带状物中的所述成孔剂的具体方法为: 将步骤 2) 得到的所述带状物置于减压蒸馏室中进行减压蒸馏, 同时送入双向拉伸机将所述带状物进行拉伸, 即可得到去除了所述成孔剂的薄膜。

在步骤 4) 中, 请参阅图 1 中的 S4 步骤, 将步骤 3) 得到的所述薄膜进行热定型。

作为示例, 热定型的温度及热定型时间可以根据实际需要进行设定; 优选地, 热定型的温度为 100~150℃; 热定型的时间为 10~20 分钟; 更优选地, 热定型的温度为 120℃; 热定型的时间为 15 分钟。

在步骤 5) 中, 请参阅图 1 中的 S5 步骤, 将热定型后的薄膜进行收卷。

作为示例, 将热定型后的薄膜置于收卷设备中进行收卷即可得到所述电池隔离膜, 所述电池隔离膜为半干半湿法电池隔离膜。

作为示例, 将热定型后的薄膜进行收卷的速度可以根据实际需要进行设定, 优选地, 将热定型后的薄膜进行收卷的速度可以为 20~100 米/分; 更为优选地, 将热定型后的薄膜进行收卷的速度为 50 米/分。

上述的电池隔离膜的制备方法完全摒弃了现有湿法工艺中的萃取工艺, 有效突破了现有电池隔离膜生产速度的瓶颈, 且该方法制备的电池隔离膜具有优异的综合性能: 譬如, 具有较低的微孔孔径、均匀集中的孔径分布、良好的孔隙率和膜强度, 同时, 该方法制备的电池隔离膜形成的电池隔离膜两面具有更为接近的微观形貌。此外, 本发明的电池隔离膜的制备方法相较于现有技术中的湿法工艺还具有能耗低、生产成本低优点。

下面结合具体实施例, 对本发明进行进一步说明。在给出具体实施例之前, 为了便于理解后续的性能测试结构, 先将各性能测试所用到的测试仪器及测试方法说明如下:

1. 厚度

采用德国马尔薄膜测厚仪 1216 根据 GB/T6672-2001 塑料薄膜与薄片厚度的测定方法测定。

2.电阻

采用万用表在隔离膜相距 10cm 的两个点上测得，采用的结果为不同的测量点上 10 次测定的平均值。

3.透过率

采用 Gurley 透气度测试仪 4110 根据 GB/T1037 塑料薄膜和片材透水蒸汽性试验方法进行测定。

4.孔隙率

采用 PMI AAQ-3K-A-1 全自动压水仪测定。

5.孔径

采用 PMI AAQ-3K-A-1 全自动压水仪测定。

6.刺穿强度

采用上海倾技 QJ210A 万能试验机根据 GB/T 2679.7 纸板戳穿强度进行测定。

7.拉伸强度

采用上海倾技 QJ210A 万能试验机根据 ASTM d882-2002 塑料薄片的拉伸标准测试方法进行测定。

8.收缩率

在常温（23℃）试验环境下测量隔膜上两点之间的距离 L_0 ，将试样放置于 $120^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 烘箱中的不锈钢架上，保温 1h 后取出，待隔膜冷却到常温试验环境时，测量隔膜上两点之间的距离 L_1 ，收缩率 S 按以下公式计算： $S = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100\%$ 。

下面结合具体实施例对本发明进行进一步说明。

实施例 1

将 100 克密度为 0.957g/cm^3 的，平均分子量为 3.0×10^5 高分子量聚乙烯，0.5 克抗氧剂，700 克 40°C 运动粘度为 $50\text{mm}^2/\text{s}$ 的矿物油加入连续配料加料釜中，以 50 转/分的速度搅拌，将原料混合均匀。

将混合物连续加入挤出机，在 180°C 条件下，所述高分子量聚乙烯，抗氧剂在挤出机中连续溶解于矿物油中，再由挤出机以 200 转/分的速度连续挤出。

连续挤出的混合物进入到置于减压蒸馏室中的狭缝模头内，混合物通过狭缝模头挤出到流延冷却辊，在 80°C 条件下流延成带状物，将得到的带状物置入减压蒸馏室中进行减压蒸馏，

同时送入双向拉伸机进行拉伸，用以除去带状物中的矿物油。将所得薄膜在 120℃ 条件下热定型 15 分钟，将薄膜以 50 米/分的速度收卷，最终得到半干半湿法电池隔离膜。

将本实施例中得到的电池隔离膜采用上述测试仪器及测试方法进行测试，测试结果如下：

厚度	12μm
电阻（MacMullin）	8
透过率（Gurley 值）	182
孔隙率	48%
孔径	0.52μm
收缩率	纵向：5.2% 横向：4.6%
刺穿强度	420g
拉伸强度	纵向：156MPa 横向：138MPa

本实施例中得到的电池隔离膜的显微照片如图 2 所示。

实施例 2

将 100 克密度为 0.953g/cm³ 的，平均分子量为 5.0×10^5 高分子量聚乙烯，0.5 克抗氧剂，700 克 40℃ 运动粘度为 50mm²/s 的矿物油加入连续配料加料釜中，以 50 转/分的速度搅拌，将原料混合均匀。

将混合物连续加入挤出机，在 180℃ 条件下，所述高分子量聚乙烯，抗氧剂在挤出机中连续溶解于矿物油中，再由挤出机以 200 转/分的速度连续挤出。

连续挤出的混合物进入到置于减压蒸馏室中的狭缝模头内，混合物通过狭缝模头挤出到流延冷却辊，在 80℃ 条件下流延成带状物，将得到的带状物置入减压蒸馏室中进行减压蒸馏，同时送入双向拉伸机进行拉伸，用以除去带状物中的矿物油。将所得薄膜在 120℃ 条件下热定型 15 分钟，将薄膜以 50 米/分的速度收卷，最终得到半干半湿法电池隔离膜。

将本实施例中得到的电池隔离膜采用上述测试仪器及测试方法进行测试，测试结果如下：

厚度	12 μm
电阻 (MacMullin)	8
透过率 (Gurley 值)	178
孔隙率	49%
孔径	0.51 μm
收缩率	纵向: 4.8% 横向: 4.1%
刺穿强度	422g
拉伸强度	纵向: 169MPa 横向: 149MPa

本实施例中得到的电池隔离膜的显微照片如图 3 所示。

实施例 3

将 100 克密度为 0.951g/cm³ 的, 平均分子量为 1.0×10^6 高分子量聚乙烯, 0.5 克抗氧剂, 800 克 40℃ 运动粘度为 40mm²/s 的矿物油加入连续配料加料釜中, 以 50 转/分的速度搅拌, 将原料混合均匀。

将混合物连续加入挤出机, 在 180℃ 条件下, 所述高分子量聚乙烯, 抗氧剂在挤出机中连续溶解于矿物油中, 再由挤出机以 200 转/分的速度连续挤出。

连续挤出的混合物进入到置于减压蒸馏室中的狭缝模头内, 混合物通过狭缝模头挤出到流延冷却辊, 在 80℃ 条件下流延成带状物, 将得到的带状物置入减压蒸馏室中进行减压蒸馏, 同时送入双向拉伸机进行拉伸, 用以除去带状物中的矿物油。将所得薄膜在 120℃ 条件下热定型 15 分钟, 将薄膜以 50 米/分的速度收卷, 最终得到半干半湿法电池隔离膜。

将本实施例中得到的电池隔离膜采用上述测试仪器及测试方法进行测试, 测试结果如下:

厚度	12 μm
电阻 (MacMullin)	8
透过率 (Gurley 值)	181
孔隙率	47%
孔径	0.49 μm
收缩率	纵向: 4.6% 横向: 3.7%
刺穿强度	436g
拉伸强度	纵向: 176MPa 横向: 156MPa

本实施例中得到的电池隔离膜的显微照片如图 4 所示。

实施例 4

将 100 克密度为 0.947g/cm³ 的, 平均分子量为 2.0×10^6 高分子量聚乙烯, 1.0 克抗氧剂, 900 克 40℃ 运动粘度为 40mm²/s 的矿物油加入连续配料加料釜中, 以 50 转/分的速度搅拌, 将原料混合均匀。

将混合物连续加入挤出机, 在 180℃ 条件下, 所述高分子量聚乙烯, 抗氧剂在挤出机中连续溶解于矿物油中, 再由挤出机以 200 转/分的速度连续挤出。

连续挤出的混合物进入到置于减压蒸馏室中的狭缝模头内, 混合物通过狭缝模头挤出到流延冷却辊, 在 80℃ 条件下流延成带状物, 将得到的带状物置入减压蒸馏室中进行减压蒸馏, 同时送入双向拉伸机进行拉伸, 用以除去带状物中的矿物油。将所得薄膜在 120℃ 条件下热定型 15 分钟, 将薄膜以 50 米/分的速度收卷, 最终得到半干半湿法电池隔离膜。

将本实施例中得到的电池隔离膜采用上述测试仪器及测试方法进行测试, 测试结果如下:

厚度	12μm
电阻 (MacMullin)	8
透过率 (Gurley 值)	176
孔隙率	48%
孔径	0.53μm
收缩率	纵向: 4.2% 横向: 3.5%
刺穿强度	450g
拉伸强度	纵向: 186MPa 横向: 168MPa

本实施例中得到的电池隔离膜的显微照片如图 5 所示。

实施例 5

将 100 克密度为 0.948g/cm³ 的, 平均分子量为 5.0×10⁶ 高分子量聚乙烯, 1.0 克抗氧剂, 1000 克 40℃ 运动粘度为 40mm²/s 的矿物油加入连续配料加料釜中, 以 50 转/分的速度搅拌, 将原料混合均匀。

将混合物连续加入挤出机, 在 180℃ 条件下, 所述高分子量聚乙烯, 抗氧剂在挤出机中连续溶解于矿物油中, 再由挤出机以 200 转/分的速度连续挤出。

连续挤出的混合物进入到置于减压蒸馏室中的狭缝模头内, 混合物通过狭缝模头挤出到流延冷却辊, 在 80℃ 条件下流延成带状物, 将得到的带状物置入减压蒸馏室中进行减压蒸馏, 同时送入双向拉伸机进行拉伸, 用以除去带状物中的矿物油。将所得薄膜在 120℃ 条件下热定型 15 分钟, 将薄膜以 50 米/分的速度收卷, 最终得到半干半湿法电池隔离膜。

将本实施例中得到的电池隔离膜采用上述测试仪器及测试方法进行测试, 测试结果如下:

厚度	12 μ m
电阻 (MacMullin)	8
透过率 (Gurley 值)	210
孔隙率	40%
孔径	0.38 μ m
收缩率	纵向: 3.9% 横向: 3.1%
刺穿强度	460g
拉伸强度	纵向: 188MPa 横向: 171MPa

本实施例中得到的电池隔离膜的显微照片如图 6 所示。

实施例 6

将 100 克密度为 0.953g/cm³ 的, 平均分子量为 5.0×10^5 高分子量聚乙烯, 200 克密度为 0.940g/cm³ 的, 平均分子量为 8.0×10^6 高分子量聚乙烯, 1.0 克抗氧剂, 3600 克 40℃ 运动粘度为 40mm²/s 的矿物油加入连续配料加料釜中, 以 50 转/分的速度搅拌, 将原料混合均匀。

将混合物连续加入挤出机, 在 180℃ 条件下, 所述高分子量聚乙烯, 抗氧剂在挤出机中连续溶解于矿物油中, 再由挤出机以 200 转/分的速度连续挤出。

连续挤出的混合物进入到置于减压蒸馏室中的狭缝模头内, 混合物通过狭缝模头挤出到流延冷却辊, 在 80℃ 条件下流延成带状物, 将得到的带状物置入减压蒸馏室中进行减压蒸馏, 同时送入双向拉伸机进行拉伸, 用以除去带状物中的矿物油。将所得薄膜在 120℃ 条件下热定型 15 分钟, 将薄膜以 50 米/分的速度收卷, 最终得到半干半湿法电池隔离膜。

将本实施例中得到的电池隔离膜采用上述测试仪器及测试方法进行测试, 测试结果如下:

厚度	12 μ m
电阻 (MacMullin)	8
透过率 (Gurley 值)	215
孔隙率	41%
孔径	0.37 μ m
收缩率	纵向: 3.5% 横向: 3.0%
刺穿强度	460g
拉伸强度	纵向: 185MPa 横向: 169MPa

本实施例中得到的电池隔离膜的显微照片如图 7 所示。

比较例 1

将 100 克密度为 0.935g/cm³ 的, 平均分子量为 5.0×10^4 的聚乙烯, 0.5 克抗氧剂, 700 克 40℃ 运动粘度为 40mm²/s 的矿物油加入连续配料加料釜中, 以 50 转/分的速度搅拌, 将原料混合均匀。

将混合物连续加入挤出机, 在 180℃ 条件下, 所述高分子量聚乙烯, 抗氧剂在挤出机中连续溶解于矿物油中, 再由挤出机以 200 转/分的速度连续挤出。

连续挤出的混合物进入到置于减压蒸馏室中的狭缝模头内, 混合物通过狭缝模头挤出到流延冷却辊, 在 80℃ 条件下流延成带状物, 将得到的带状物置入减压蒸馏室中进行减压蒸馏, 同时送入双向拉伸机进行拉伸, 用以除去带状物中的矿物油。将所得薄膜在 120℃ 条件下热定型 15 分钟, 将薄膜以 50 米/分的速度收卷, 最终得到半干半湿法电池隔离膜。

将本实施例中得到的电池隔离膜采用上述测试仪器及测试方法进行测试, 测试结果如下:

厚度	12 μm
电阻 (MacMullin)	8
透过率 (Gurley 值)	185
孔隙率	50%
孔径	0.52 μm
收缩率	纵向: 5.5% 横向: 5.0%
刺穿强度	320g
拉伸强度	纵向: 105MPa 横向: 90MPa

比较例 2

将 100 克密度为 0.935g/cm³ 的, 平均分子量为 10.0 $\times 10^6$ 的聚乙烯, 1.0 克抗氧剂, 2500 克 40℃ 运动粘度为 30mm²/s 的矿物油加入连续配料加料釜中, 以 50 转/分的速度搅拌, 将原料混合均匀。

将混合物连续加入挤出机, 在 180℃ 条件下, 所述高分子量聚乙烯, 抗氧剂在挤出机中连续溶解于矿物油中, 再由挤出机以 200 转/分的速度连续挤出。

连续挤出的混合物进入到置于减压蒸馏室中的狭缝模头内, 混合物通过狭缝模头挤出到流延冷却辊, 在 80℃ 条件下流延成带状物, 将得到的带状物置入减压蒸馏室中进行减压蒸馏, 同时送入双向拉伸机进行拉伸, 用以除去带状物中的矿物油。将所得薄膜在 120℃ 条件下热定型 15 分钟, 将薄膜以 50 米/分的速度收卷, 最终得到半干半湿法电池隔离膜。

将本实施例中得到的电池隔离膜采用上述测试仪器及测试方法进行测试, 测试结果如下:

厚度	12 μm
电阻 (MacMullin)	9
透过率 (Gurley 值)	580
孔隙率	23%
孔径	0.28 μm
收缩率	纵向: 3.5% 横向: 3.0%
刺穿强度	520g
拉伸强度	纵向: 190MPa 横向: 170MPa

从以上实验结果可以看出, 随着聚乙烯分子量的增加, 所述电池隔膜强度有所增加, 收缩率也在不断减小。但是过大的分子量不利于隔膜的开孔, 孔径和孔隙率相对较低, 进而导致透过率也相对较高; 较低的分子量虽然更容易使隔膜开孔, 但孔径和孔隙率相对较大, 强度较低, 收缩率也较高, 丧失了实际的应用优势。从附图 2 至附图 7 可以进一步看出, 所有实施例中隔膜两面的微观形貌均非常接近, 没有显著差异。

本发明还提供一种电池隔膜, 所述电池隔膜由如上述任一方案中所述的制备方法制备而得到。

作为本发明的电池隔膜的一种优选方案, 所述电池隔离膜的厚度为 5~30 μm , 微孔孔径为 0.3~0.8 μm , 孔隙率为 30%~60%。

综上所述, 本发明提供一种形成电池隔离膜的聚合物组合物、电池隔离膜及制备方法, 所述形成电池隔离膜的聚合物组合物包括: 平均分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^6$ 且密度为 $0.940 \sim 0.976 \text{g/cm}^3$ 的高分子量聚乙烯、成孔剂及抗氧化剂, 其中, 按所述高分子量聚乙烯的重量为 100 份计, 所述成孔剂的重量为 500~2000 份, 所述抗氧化剂的重量为 0.1~10 份。本发明的形成电池隔离膜的聚合物组合物用于形成电池隔离膜, 使用所述聚合物组合物形成的电池隔离膜具有较低的微孔孔径、均匀集中的孔径分布、良好的孔隙率和膜强度, 且形成的电池隔离膜两面具有更为接近的微观形貌; 本发明的电池隔离膜的制备方法完全摒弃了现有湿法工艺中的萃取工艺, 有效突破了现有电池隔离膜生产速度的瓶颈, 且该方法制备的电池隔离膜具有优异的综合性能: 譬如, 具有较低的微孔孔径、均匀集中的孔径分布、良好的孔隙率和膜强度, 同时, 该方法制备的电池隔离膜形成的电池隔离膜两面具有更为接近的微观形貌。此外, 本发明的电池隔离膜的制备方法相较于现有技术中的湿法工艺还具有能耗低、生

产成本低的优点。

上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效，而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下，对上述实施例进行修饰或改变。因此，举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变，仍应由本发明的权利要求所涵盖。

权利要求书

- 1、一种形成电池隔离膜的聚合物组合物，其特征在于，所述形成电池隔离膜的聚合物组合物包括：平均分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^6$ 且密度为 $0.940 \sim 0.976 \text{g/cm}^3$ 的高分子量聚乙烯、成孔剂及抗氧化剂，其中，

按所述高分子量聚乙烯的重量为 100 份计，所述成孔剂的重量为 500~2000 份，所述抗氧化剂的重量为 0.1~10 份。

- 2、根据权利要求 1 所述的形成电池隔离膜的聚合物组合物，其特征在于：所述成孔剂包括：天然矿物油、 C_{6-15} 烷烃、 C_{8-15} 脂族羧酸 C_{1-4} 烷酯、 C_{2-6} 卤代烷烃、邻苯二甲酸酯、偏苯三酸酯、己二酸酯、癸二酸酯、马来酸酯、苯甲酸酯、环氧植物油、苯磺酰胺、磷酸三酯、二元醇醚、乙酰单酸甘油乙酯、柠檬酸酯或环己烷-1,2-二羧酸二异壬酯中的至少一种。
- 3、根据权利要求 1 要求所述的形成电池隔离膜的聚合物组合物，其特征在于：所述成孔剂 40°C 运动粘度为 $10 \text{ mm}^2/\text{s} \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。
- 4、根据权利要求 1 要求所述的形成电池隔离膜的聚合物组合物，其特征在于：所述成孔剂的初馏点大于或等于 110°C 。
- 5、根据权利要求 1 要求所述的形成电池隔离膜的聚合物组合物，其特征在于：所述抗氧化剂包括：4,4-硫代双（6-叔丁基间甲酚）、二丁基羟基甲苯、亚磷酸酯、特丁基对苯二酚、 β -（3,5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸正十八碳酸酯、1,1,3-三（2-甲基-4-羟基-5-叔丁苯基）丁烷、2-特丁基-6-甲基苯酚、N，N'-二- β -萘基对苯二胺、硫代二丙酸双月桂酯、亚磷酸三（壬基苯基）酯或亚磷酸三苯酯中的至少一种。

- 6、一种电池隔离膜的制备方法，其特征在于，所述电池隔离膜的制备方法包括：

1) 制备如权利要求 1 至 5 中任一项所述的聚合物组合物，并将所述聚合物组合物连续挤出；

2) 将步骤 1) 连续挤出的聚合物组合物进行减压蒸馏流延铸片，以得到带状物；

3) 将步骤 2) 得到的所述带状物进行减压蒸馏双向拉伸成薄膜，以去除所述带状物中的所述成孔剂；

4) 将步骤 3) 得到的所述薄膜进行热定型；

5) 将热定型后的薄膜进行收卷。

7、根据权利要求6所述的电池隔离膜的制备方法，其特征在于：步骤1)包括如下步骤：

1-1)将平均分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^6$ 且密度为 $0.940 \sim 0.976 \text{g/cm}^3$ 的所述高分子量聚乙烯、所述成孔剂及所述抗氧化剂按所需质量份加入连续配料加料釜中，搅拌混合均匀；

1-2)将步骤1-1)得到的混合物加入挤出机中，待平均分子量为 $1.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^6$ 且密度为 $0.940 \sim 0.976 \text{g/cm}^3$ 的所述高分子量聚乙烯及所述抗氧化剂溶解于所述成孔剂之后，由所述挤出机连续挤出。

8、根据权利要求6所述的电池隔离膜的制备方法，其特征在于：步骤2)包括如下步骤：

2-1)将步骤1)连续挤出的聚合物组合物置于减压蒸馏室内的狭缝模头内；

2-2)通过所述狭缝模头将所述聚合物组合物挤出至流延冷却辊上，并于流延温度下流延呈带状物。

9、根据权利要求6要求所述的电池隔离膜的制备方法，其特征在于：将步骤2)得到的所述带状物进行减压蒸馏双向拉伸成薄膜，以去除所述带状物中的所述成孔剂的具体方法为：将步骤2)得到的所述带状物置于减压蒸馏室中进行减压蒸馏，同时送入双向拉伸机将所述带状物进行拉伸。

10、根据权利6要求所述的电池隔离膜的制备方法，其特征在于：步骤4)中，热定型的温度为 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ ；热定型的时间为10~20分钟。

11、一种电池隔离膜，其特征在于，所述电池隔离膜由如权利要求6至10中任一项所述的制备方法制备而得到。

12、根据权利11要求所述的电池隔离膜，其特征在于：所述电池隔离膜的厚度为 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ ，微孔孔径为 $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ，孔隙率为30%~60%。

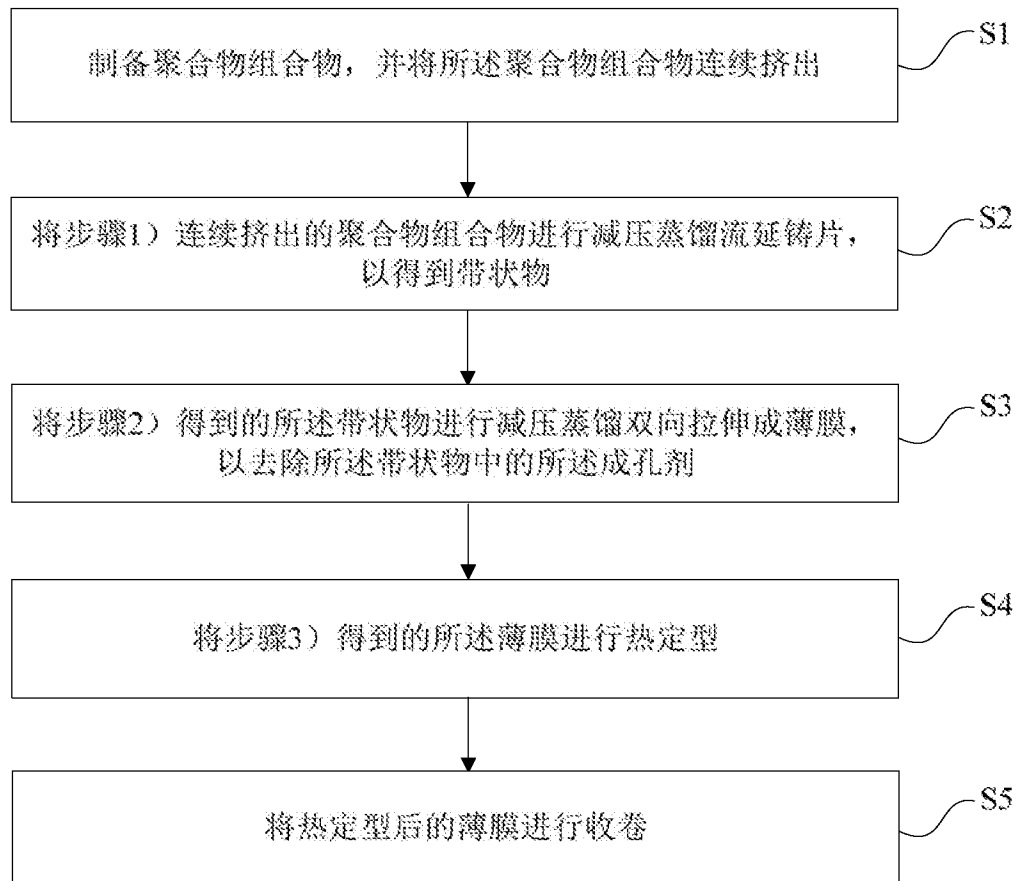


图 1

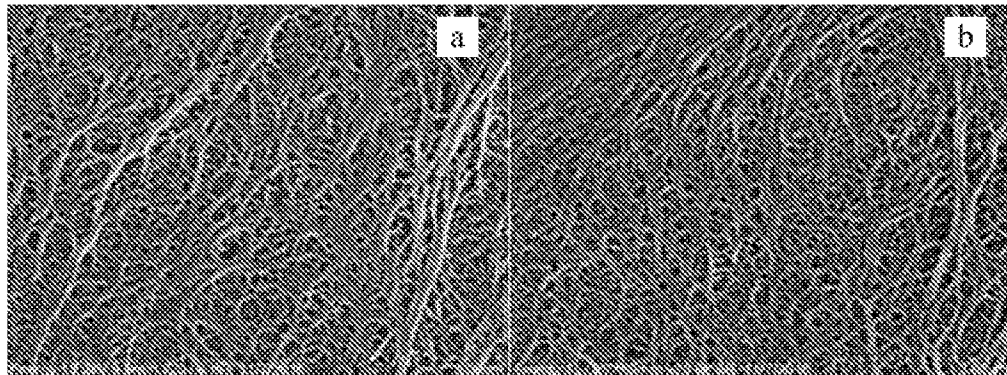


图 2

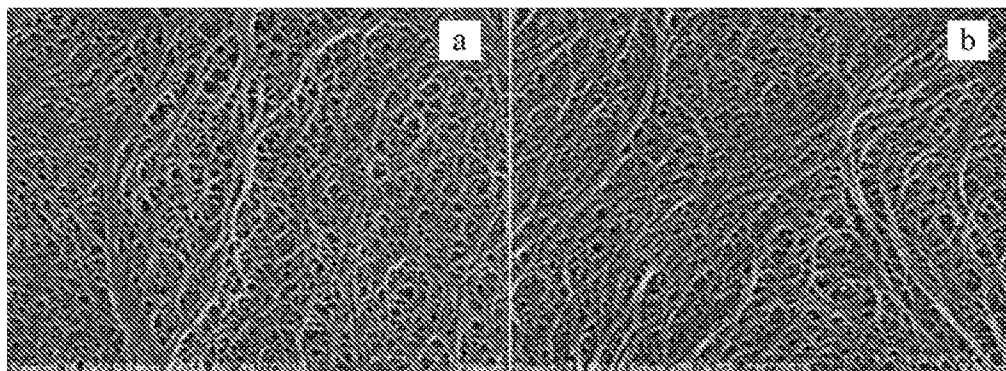


图 3

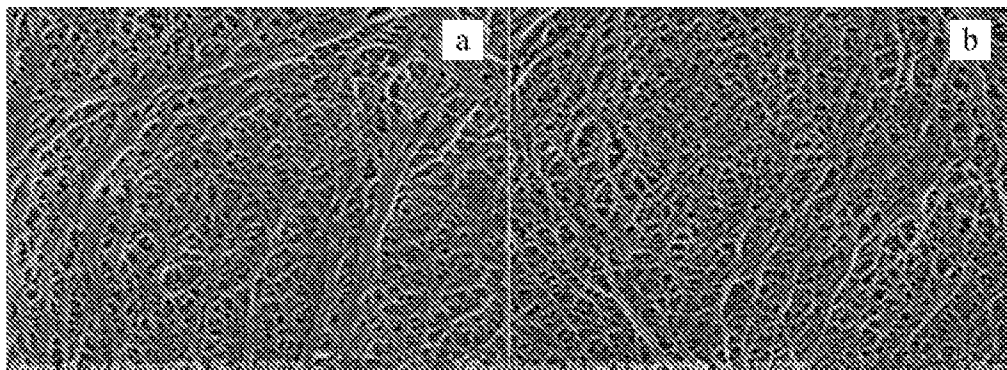


图 4

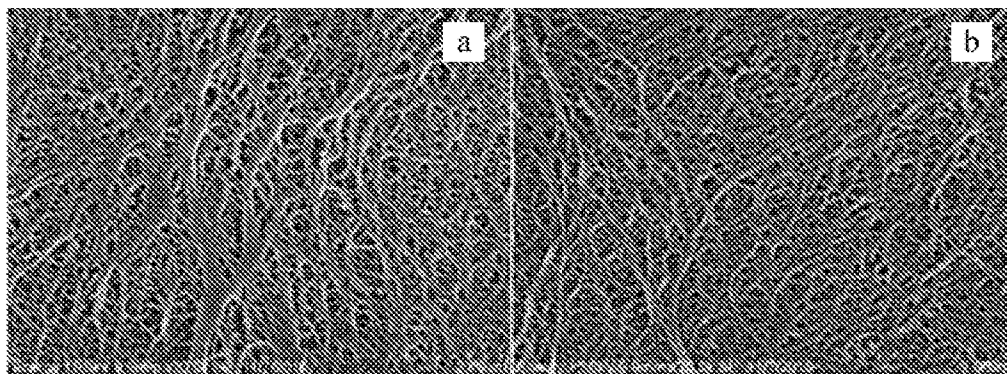


图 5

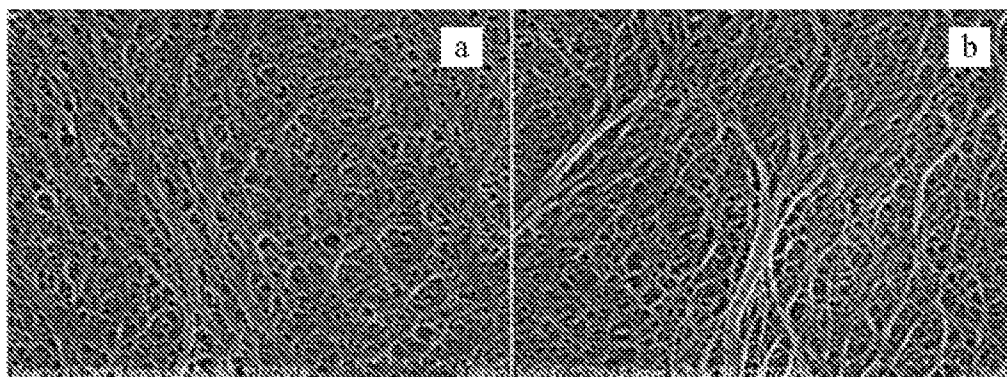


图 6

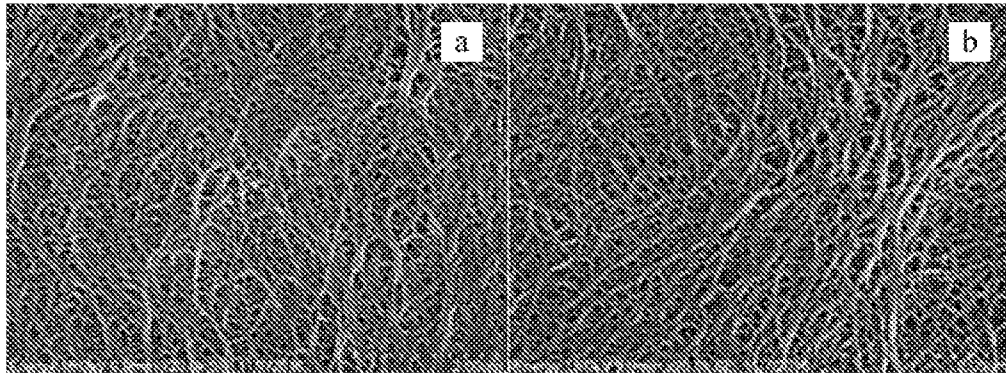


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/093654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 23/06 (2006.01) i; C08K 5/00 (2006.01) i; H01M 2/16 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L; C08K; H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: 隔膜, 隔离膜, 聚乙烯, 分子量, 密度, 成孔剂, 抗氧化剂, separator, polyethylene, molecular, weight, density, pore, antioxidant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102199320 A (SHANGHAI ENERGY NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.), 28 September 2011 (28.09.2011), description, paragraphs 0017-0042	1-5
Y	CN 106415885 A (TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.), 15 February 2017 (15.02.2017), description, paragraphs 0029-0041	1-5
Y	CN 102208587 A (SHANGHAI ENERGY NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.), 05 October 2011 (05.10.2011), description, paragraphs 0018-0043	1-5
Y	CN 102208588 A (SHANGHAI ENERGY NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.), 05 October 2011 (05.10.2011), description, paragraphs 0017-0042	1-5
A	US 2011223485 A1 (TORAY TONEN SPECIALTY SEPARATOR GODO KAISHA), 15 September 2011 (15.09.2011), entire document	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 29 December 2017	Date of mailing of the international search report 01 February 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Faxi Telephone No. (86-10) 62413969

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/093654

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102199320 A	28 September 2011	CN 102199320 B	08 May 2013
CN 106415885 A	15 February 2017	KR 20170019345 A	21 February 2017
		JP 5876629 B1	02 March 2016
		JP WO 2015190265 A1	20 April 2017
		WO 2015190265 A1	17 December 2015
CN 102208587 A	05 October 2011	CN 102208587 B	08 May 2013
CN 102208588 A	05 October 2011	CN 102208588 B	08 May 2013
US 2011223485 A1	15 September 2011	US 2013273434 A1	17 October 2013
		US 8710110 B2	29 April 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/093654

A. 主题的分类 C08L 23/06(2006.01)i; C08K 5/00(2006.01)i; H01M 2/16(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08L; C08K; H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: 隔膜, 隔离膜, 聚乙烯, 分子量, 密度, 成孔剂, 抗氧化剂, separator, polyethylene, molecular, weight, density, pore, antioxidant																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102199320 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2011年 9月 28日 (2011 - 09 - 28) 说明书第0017-0042段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106415885 A (东丽电池隔膜株式会社) 2017年 2月 15日 (2017 - 02 - 15) 说明书第0029-0041段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102208587 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2011年 10月 5日 (2011 - 10 - 05) 说明书第0018-0043段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102208588 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2011年 10月 5日 (2011 - 10 - 05) 说明书第0017-0042段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2011223485 A1 (TORAY TONEN SPECIALTY SEPARATOR GODO KAISHA) 2011年 9月 15日 (2011 - 09 - 15) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 102199320 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2011年 9月 28日 (2011 - 09 - 28) 说明书第0017-0042段	1-5	Y	CN 106415885 A (东丽电池隔膜株式会社) 2017年 2月 15日 (2017 - 02 - 15) 说明书第0029-0041段	1-5	Y	CN 102208587 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2011年 10月 5日 (2011 - 10 - 05) 说明书第0018-0043段	1-5	Y	CN 102208588 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2011年 10月 5日 (2011 - 10 - 05) 说明书第0017-0042段	1-5	A	US 2011223485 A1 (TORAY TONEN SPECIALTY SEPARATOR GODO KAISHA) 2011年 9月 15日 (2011 - 09 - 15) 全文	1-12
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
Y	CN 102199320 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2011年 9月 28日 (2011 - 09 - 28) 说明书第0017-0042段	1-5																		
Y	CN 106415885 A (东丽电池隔膜株式会社) 2017年 2月 15日 (2017 - 02 - 15) 说明书第0029-0041段	1-5																		
Y	CN 102208587 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2011年 10月 5日 (2011 - 10 - 05) 说明书第0018-0043段	1-5																		
Y	CN 102208588 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2011年 10月 5日 (2011 - 10 - 05) 说明书第0017-0042段	1-5																		
A	US 2011223485 A1 (TORAY TONEN SPECIALTY SEPARATOR GODO KAISHA) 2011年 9月 15日 (2011 - 09 - 15) 全文	1-12																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																				
国际检索实际完成的日期 2017年 12月 29日		国际检索报告邮寄日期 2018年 2月 1日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 李发喜 电话号码 (86-10)62413969																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/093654

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102199320	A	2011年 9月 28日	CN	102199320	B	2013年 5月 8日
CN	106415885	A	2017年 2月 15日	KR	20170019345	A	2017年 2月 21日
				JP	5876629	B1	2016年 3月 2日
				JP	W02015190265	A1	2017年 4月 20日
				WO	2015190265	A1	2015年 12月 17日
CN	102208587	A	2011年 10月 5日	CN	102208587	B	2013年 5月 8日
CN	102208588	A	2011年 10月 5日	CN	102208588	B	2013年 5月 8日
US	2011223485	A1	2011年 9月 15日	US	2013273434	A1	2013年 10月 17日
				US	8710110	B2	2014年 4月 29日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)