



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101821876 B

(45) 授权公告日 2013.04.17

(21) 申请号 200880111285.9

(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

审查员 罗文辉

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.04.12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/068912 2008.10.10

(87) PCT申请的公布数据

W02009/048173 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 22 页

(54) 发明名称

微孔膜和此种膜的制造和使用方法

(57) 摘要

本发明涉及当用作电池隔板时具有优异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。这种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。本发明还涉及此种微孔膜的制备方法,包含此种微孔膜的电池隔板,和利用此种电池隔板的电池。

1. 微孔膜,其包含聚乙烯和聚丙烯并具有 $\geq 168^{\circ}\text{C}$ 的熔化温度,熔融状态下 $\leq 10\%$ 的最大TD热收缩率和 $\geq 80\%$ 的容量回收率,其中该膜包含(a)40-60%具有 $M_w < 1.0 \times 10^6$ 的第一聚乙烯,(b)20-40%具有 $M_w \geq 0.8 \times 10^6$ 和 $\Delta H_m \geq 80\text{J/g}$ 的第一聚丙烯,和(c)10-30%具有 $M_w < 0.8 \times 10^6$ 和 $\Delta H_m \geq 80\text{J/g}$ 的第二聚丙烯,该百分率基于该膜的质量,其中 M_w 表示重均分子量,和 ΔH_m 表示熔化热。

2. 权利要求1的微孔膜,其中该微孔膜具有当测量为该膜上两点间最大高度差的 $3 \times 10^2\text{nm}$ 或更高的表面粗糙度。

3. 权利要求1或2的微孔膜,其中该微孔膜包含(a)40-60%第一聚乙烯,该第一聚乙烯具有 4.5×10^5 - 6.5×10^5 的 M_w 和3-5的MWD,(b)20-40%具有 0.9×10^6 - 1.5×10^6 的重均分子量、2-6的MWD和 $105 \leq \Delta H_m \leq 125$ 的 ΔH_m 的第一聚丙烯,(c)10-30%具有 4×10^5 - 7×10^5 的 M_w 、2-20的MWD和 $90 \leq \Delta H_m < 105$ 的 ΔH_m 的第二聚丙烯,和(d)0-10%具有 1.1×10^6 - 5×10^6 的 M_w 和4-6的MWD的第二聚乙烯,该百分率基于该膜的质量,其中MWD等于重均分子量与数均分子量之比。

4. 权利要求3的微孔膜,其中:

- (a) 该第一聚乙烯是乙烯均聚物或乙烯/ α -烯烃共聚物中的一种或多种,
- (b) 该第一聚丙烯是丙烯均聚物或丙烯/ α -烯烃共聚物中的一种或多种,
- (c) 该第二聚丙烯是丙烯均聚物或丙烯/ α -烯烃共聚物中的一种或多种,和
- (d) 当存在时,该第二聚乙烯是乙烯均聚物或乙烯/ α -烯烃共聚物中的一种或多种。

5. 权利要求1或2的微孔膜,其中该膜具有 168°C 或更高的熔化温度和10%或更低的熔融状态下最大TD热收缩率和以下性能中的一种或多种:(1)空气透过性 $\leq 700\text{sec}/\text{cm}^3$, (2)25-80%的孔隙率, (3)在 $20\mu\text{m}$ 的膜厚度下1,500mN或更高的针刺穿强度, (4)40,000kPa或更高的拉伸强度, (5)140%或更高的MD拉伸伸长率,其中MD拉伸伸长率根据ASTMD-882测量, (6)12%或更低的热收缩比, (7)在热压缩后20%或更低的厚度变化比, (8)1000sec/100cm³或更低的在热压缩后的空气透过性,和(9) $3.2 \times 10^2\text{nm}$ 或更高的表面粗糙度。

6. 微孔膜的制备方法,包括:

(1) 将聚烯烃组合物和至少一种稀释剂结合以形成聚烯烃和稀释剂的混合物,该聚烯烃组合物包含(a)40-60%具有 $M_w < 1.0 \times 10^6$ 和 $MWD \leq 100$ 的第一聚乙烯树脂,(b)20-40%具有 $M_w \geq 0.8 \times 10^6$, $MWD \leq 100$ 和 $\Delta H_m \geq 80\text{J/g}$ 的第一聚丙烯树脂,和(c)10-30%具有 $M_w < 0.8 \times 10^6$, $MWD \leq 100$ 和 $\Delta H_m \geq 80\text{J/g}$ 的第二聚丙烯树脂,其中 M_w 表示重均分子量, ΔH_m 表示熔化热,和MWD等于重均分子量与数均分子量之比,

- (2) 将该混合物经过模头挤出以形成挤出物,
- (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) 从该拉伸片材中除去该稀释剂的至少一部分以形成膜,
- (6) 任选地沿至少一个方向拉伸该膜以形成拉伸膜,和
- (7) 将步骤(5)或任选的步骤(6)的膜产物热定形以形成该微孔膜。

7. 权利要求6的方法,还包括步骤(4)和(5)之间的热定形处理步骤(4i),其中将该拉伸片材在拉伸温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的温度下热定形,步骤(4i)之后且步骤(5)之前的热辊处理步骤

(4ii), 其中使该拉伸片材接触在该聚烯烃组合物的晶体分散温度至该聚烯烃组合物的熔点 +10°C 的温度下的受热辊, 和步骤 (4ii) 之后且步骤 (5) 之前的热溶剂处理步骤 (4iii), 其中让该拉伸片材与热溶剂接触。

8. 权利要求 6 或 7 的方法, 还包括步骤 (5) 之后的热定形处理步骤 (5i), 其中在拉伸温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的温度下将该膜热定形, 和步骤 (5i) 之后的交联步骤 (5ii), 其中通过选自 α -射线、 β -射线、 γ -射线和电子束中一种或多种的电离辐射射线使该热定形膜交联。

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优异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。这种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。本发明还涉及此种微孔膜的制备方法,包含此种微孔膜的电池隔板,和利用此种电池隔板的电池。

背景技术

[0002] 微孔膜可用作一次电池和二次电池例如锂离子二次电池、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-锌二次电池等的隔板。当微孔膜被用作电池隔板,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,微孔膜应当具有合适的渗透性、机械性能、耐热性、尺寸稳定性、关闭(shutdown)性能、融化性能等。对于改进的电池安全性能,尤其是对于在工作条件下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)和较高融化温度。对于高容量电池,希望高的隔板渗透性。对于改进的电池组装和制造,希望具有高机械强度的隔板。

[0003] 已经建议优化材料组成、拉伸条件、热处理条件等来改进用作电池隔板的微孔膜的性能。例如,JP6-240036A 公开了具有改进的孔隙直径和陡峭的孔隙直径分布的微孔聚烯烃膜。该膜由含 1 质量%或更多具有 7×10^5 或更高的重均分子量("Mw")的超高分子量聚乙烯的聚乙烯树脂制成,该聚乙烯树脂具有 10-300 的分子量分布(重均分子量/数均分子量),并且该微孔聚烯烃膜具有 35-95%的孔隙率,0.05-0.2 μm 的平均穿透孔隙直径,0.2kg 或更高的断裂强度(15mm 宽度)和 1.5 或更低的孔隙直径分布(最大孔隙直径/平均穿透孔隙直径)。这种微孔膜是如下制备的:将上面聚乙烯树脂和成膜溶剂的熔体共混物经过模头挤出,将通过在上述聚乙烯树脂的晶体分散温度("Tcd")至熔点 +10°C 的温度下冷却获得的凝胶状片材拉伸,从该凝胶状片材除去成膜溶剂,在上述聚乙烯树脂的熔点 -10°C 或更低的温度下将所得膜再拉伸至为面积放大倍数的 1.5-3 倍,和在上述聚乙烯树脂的晶体分散温度至熔点的温度下将它热定形。

[0004] W0 1999/48959 公开了具有适合的强度和渗透性,以及均匀多孔表面而没有局部渗透性偏差的微孔聚烯烃膜。该膜由具有 50,000 或更高且不到 5,000,000 的 Mw 和 1 或更高至小于 30 的分子量分布的聚烯烃树脂,例如,高密度聚乙烯制成,该聚烯烃树脂具有含细间隙的网络结构,该细间隙通过均匀分散的微原纤维形成,该微原纤维具有 20-100nm 的平均微原纤维尺寸和 40-400nm 的平均微原纤维距离。这种微孔膜是如下制备的:将上面聚烯烃树脂和成膜溶剂的熔体共混物经过模头挤出,将通过在该聚烯烃树脂的熔点以下 50°C 或更高且低于该熔点的温度下冷却获得的凝胶状片材拉伸,从该凝胶状片材除去成膜溶剂,在该聚烯烃树脂熔点以下 50°C 或更高且低于该熔点的温度下再将它拉伸至 1.1-5 倍,和在上述聚烯烃树脂的晶体分散温度至熔点的温度下将它热定形。

[0005] W0 2000/20492 公开了具有改进的渗透性的微孔聚烯烃膜,其特征在于具有 5×10^5 或更高的 Mw 的细聚乙烯原纤维,该组合物包含聚乙烯。该微孔聚烯烃膜具有

0.05–5 μm 的平均孔隙直径,并且相对于膜表面呈 80–100 度的角度 θ 的片晶的百分率沿纵向和横向截面是 40%或更高。这种聚乙烯组合物包含 1–69 重量%具有 7×10^5 或更高的 M_w 的超高分子量聚乙烯,1–98 重量%高密度聚乙烯和 1–30 重量%低密度聚乙烯。这种微孔膜是如下制备的:将上面聚乙烯组合物和成膜溶剂的熔体共混物经过模头挤出,拉伸通过冷却获得的凝胶状片材,在上述聚乙烯或其组合物的晶体分散温度至熔点 +30 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下将它热定形,和除去成膜溶剂。

[0006] WO 2002/072248 公开了具有改进的渗透性、颗粒阻滞性和强度的微孔膜。该膜是使用具有小于 380,000 的 M_w 的聚乙烯树脂制得的。该膜具有 50–95% 的孔隙率和 0.01–1 μm 的平均孔隙直径。这种微孔膜具有由微原纤维和开口形成的三维网络骨架,该微原纤维在整个微孔膜中彼此连接并具有 0.2–1 μm 的平均直径,该开口由该骨架界定而具有 0.1 μm 或更高且小于 3 μm 的平均直径。这种微孔膜是如下制备的:将上面聚乙烯树脂和成膜溶剂的熔体共混物经过模头挤出,从通过冷却获得的凝胶状片材中除去成膜溶剂,在 20–140 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下将它拉伸至 2–4 倍,和在 80–140 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下热处理该拉伸膜。

[0007] WO 2005/113657 公开了具有适合的关闭性能、熔化性能、尺寸稳定性和高温强度的微孔聚烯烃膜。该膜是使用聚烯烃组合物制得的,该聚烯烃组合物包含 (a) 含有 8–60 质量%具有 10,000 或更低的分子量和 11–100 的 M_w/M_n 比和 100,000–1,000,000 的粘均分子量 (" M_v ") 的组分的聚乙烯树脂,其中 M_n 是该聚乙烯树脂的数均分子量,和 (b) 聚丙烯。该膜具有 20–95% 的孔隙率,和在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下 10%或更低的热收缩比。这种微孔聚烯烃膜是如下制备的:将上面聚烯烃和成膜溶剂的熔体共混物经过模头挤出,拉伸通过冷却获得的凝胶状片材,除去成膜溶剂,和将该片材退火。

[0008] 至于隔板性能,不但渗透性、机械强度、尺寸稳定性、关闭性能和熔化性能,而且与电池生产率 (battery productivity) 相关的性能例如电解溶液吸收性,和电池可循环性,例如电解溶液保留性最近也认为是重要的。对电池制造商特别重要的是隔板具有改进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。具体来说,锂离子电池的电极根据锂的进入和离开膨胀和收缩,和电池容量的增加导致更大的膨胀比。因为当电极膨胀时隔板被压缩,所以希望当被压缩时隔板在电解溶液保留性方面的降低尽可能小。

[0009] 此外,尽管改进的微孔膜在 JP6-240036A、WO 1999/48959、WO2000/20492、WO 2002/072248 和 WO 2005/113657 中进行了公开,但是仍需要进一步改进,尤其是在膜的电化学稳定性和低的热收缩方面的改进,同时维持高的渗透性和耐热性。因此希望由以下微孔膜形成电池隔板:具有改进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。

发明内容

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及具有重要性能的良好平衡的微孔膜的发现,所述性能包括改进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。当用作电池隔板时,本发明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降低)具有特定重要性。本发明的微孔膜可以通过包括以下的步骤制备:(1) 将聚烯烃组合物和至少一种稀释剂或溶剂,例如成膜溶剂结

合,以形成混合物(例如,聚烯烃溶液),所述聚烯烃组合物包含(a)大约40-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1.5-10,或大约3-大约5的分子量分布("MWD")的第一聚乙烯树脂,(b)大约20-大约40%具有 $Mw \geq 0.8 \times 10^6$,例如 0.8×10^6 -大约 2×10^6 , $MWD \leq 100$,例如大约1-大约100,或大约1.5-10和 $\Delta Hm \geq 80J/g$ 的第一聚丙烯树脂,(c)大约10-大约30%具有 $Mw < 0.8 \times 10^6$,例如大约 4×10^5 -大约 7×10^5 , $MWD \leq 100$,例如大约2-大约100,和 $\Delta Hm \geq 80J/g$ 的第二聚丙烯树脂,和(d)大约0-大约10%具有 $Mw \geq 1.0 \times 10^6$,例如大约 1.1×10^6 -大约 5×10^6 和 $MWD \leq 100$,例如大约2-大约10,或大约4-大约6的第二聚乙烯树脂,该百分率基于聚烯烃组合物的质量,(2)经过模头将该聚烯烃溶液挤出以形成挤出物,(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)从该拉伸片材除去该稀释剂或溶剂的至少一部分以形成膜,(6)任选地,沿至少一个方向将该膜拉伸到大约1.1-大约1.8倍的放大倍数以形成拉伸膜,和(7)将步骤(5)或(6)的膜产物热定形以形成最终微孔膜。

[0012] 在一个实施方案中,本发明微孔膜包含(a)大约40-大约60%具有 $Mw < 1.0 \times 10^6$,例如大约 4.5×10^5 -大约 6.5×10^5 和 $MWD \leq 100$,例如大约1.5-大约10的第一聚乙烯,(b)大约20-大约40%具有 $Mw \geq 0.8 \times 10^6$,例如大约 0.8×10^6 -大约 2×10^6 , $MWD \leq 100$,例如大约1-大约100和 ΔHm 为 $80J/g$ 或更高的第一聚丙烯,(c)大约10-大约30%具有 $MW < 0.8 \times 10^6$,例如大约 4×10^5 -大约 7×10^5 , $MWD \leq 100$,例如大约2-大约100和 ΔHm 为 $80J/g$ 或更高的第二聚丙烯,和(d)大约0-大约10%具有 $Mw \geq 1.0 \times 10^6$,例如大约 1.1×10^6 -大约 5×10^6 和 $MWD \leq 100$,例如大约2-大约10的第二聚乙烯,所述百分率基于膜的质量。

[0013] 在一个实施方案中,微孔膜包含聚乙烯和聚丙烯并具有 $\geq 168^\circ C$ 的熔化温度、熔融状态下 $\leq 10\%$ 的最大TD热收缩率和 $\geq 80\%$ 的容量回收率(capacity recovery ratio)。该膜可以具有 $3 \times 10^2 nm$ 或更高的为膜表面上任何两点间的最大高度差的表面粗糙度。在一个实施方案中,微孔膜的表面粗糙度的上限是 $3 \times 10^3 nm$ 。在表面粗糙度在这种范围内的情况下,微孔膜当用作电池隔板时与电解溶液具有大的接触面积,从而显示适合的电解溶液吸收特性。

[0014] 在一个实施方案中,用于形成该混合物的树脂包含(a)具有大约 4.5×10^5 -大约 6.5×10^5 ,例如大约 5×10^5 -大约 6.5×10^5 的Mw,和大约2-大约10,例如大约3-大约5的MWD的第一聚乙烯树脂,(b)具有 0.8×10^6 -大约 2×10^6 ,例如大约 0.9×10^6 -大约 1.5×10^6 的Mw,大约1-大约100,例如大约2-大约6的MWD和 $80J/g$ 或更高,例如大约 80 -大约 $120J/g$ 的 ΔHm 的第一聚丙烯树脂,(c)具有大约 4×10^5 -大约 7×10^5 ,例如大约 5.7×10^5 -大约 6.6×10^5 的Mw,大约2-大约100,例如大约3-大约15的MWD和 $80J/g$ 或更高,例如大约 80 -大约 $120J/g$ 的 ΔHm 的第二聚丙烯树脂,和(d)任选地,具有 1.1×10^6 -大约 5×10^6 ,例如 1.0×10^6 -大约 3×10^6 的Mw,大约2-大约100,例如大约4-大约6的MWD的第二聚乙烯树脂。微孔膜可以合适地包含50质量%或更少由聚丙烯树脂获得的聚丙烯和50质量%或更多由聚乙烯树脂获得的聚乙烯,基于微孔膜的质量。

[0015] 上述方法中,任选的步骤(6)中的微孔膜的拉伸可以称作"再拉伸",因为它在步骤(4)中的冷却的挤出物的拉伸之后进行。

[0016] 在又一个实施方案中,本发明涉及微孔膜,包括步骤(4)和(5)之间的热定形处理步骤(4i),其中将该拉伸片材在拉伸温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的温度下热定形,步骤(4i)之后且步骤(5)之前的热辊处理步骤(4ii)其中该拉伸片材接触在该聚烯烃组合物的晶体分散温度至该聚烯烃组合物的熔点 $+10^{\circ}\text{C}$ 的温度下的受热辊,和步骤(4ii)之后且步骤(5)之前的热溶剂处理步骤(4iii)其中让该拉伸片材与热溶剂接触。

[0017] 发明详述

[0018] 本发明部分地基于以下发现:包含如下所述的特定聚烯烃的微孔膜具有较低的热收缩和良好电化学稳定性。

[0019] 本发明涉及具有重要性能的良好平衡的微孔膜的制造方法,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。作为初始步骤,将某种特定的聚乙烯树脂和某些特定的聚丙烯树脂和任选的另一种特定的聚乙烯树脂结合,例如通过熔体共混,结合,以形成聚烯烃组合物。

[0020] [1] 熔体的制备

[0021] (1) 聚烯烃组合物

[0022] 在一个实施方案中,第一聚烯烃组合物包含(a)大约40-大约60%(例如,45-55%)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3-大约5的第一聚乙烯树脂,(b)大约20-大约40%(例如,30-40%)具有 $M_w \geq 0.8 \times 10^6$,例如 0.8×10^6 -大约 2×10^6 , $MWD \leq 100$,例如大约2-大约6和 ΔH_m 为80J/g或更高的第一聚丙烯树脂,(c)大约10-大约30%(例如,10-15%)具有 $M_w < 0.8 \times 10^6$,例如,大约 4×10^5 -大约 7×10^5 , $MWD \leq 100$,例如大约2-大约100和 ΔH_m 为80J/g或更高的第二聚丙烯树脂,和(d)大约0-大约10%具有 $M_w \geq 1.0 \times 10^6$,例如 1.1×10^6 -大约 5×10^6 和 $MWD \leq 100$,例如大约4-大约6的第二聚乙烯树脂,该百分率基于聚烯烃组合物的质量。

[0023] (a) 聚乙烯树脂

[0024] (i) 组成

[0025] 在一个实施方案中,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1.5-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 5×10^5 -大约 6×10^5 的 M_w 和 ≤ 100 ,例如大约2-大约6,或大约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。该第三 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。

[0026] 在一个实施方案中,第二聚乙烯树脂,例如超高分子量聚乙烯(UHMWPE)树脂是任选的并且具有 $MW \geq 1.0 \times 10^6$,例如大约 1.1×10^6 -大约 5×10^6 和 $MWD \leq 100$,例如大约2-大约100,例如大约4-大约6。在此使用的第二聚乙烯树脂的非限制性实例是具有大约 1.2×10^6 -大约 3×10^6 的 M_w 和大约3-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。该第三 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。

[0027] (ii) 聚乙烯 Mw 和 MWD 测定

[0028] MWD 等于 Mw 与数均分子量 (" Mn ") 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。

[0029] 使用配备有示差折光率检测器 (DRI) 的高温尺寸排阻色谱或 " SEC " (GPC PL 220, Polymer Laboratories) 测定聚乙烯的 Mw 和 Mn。使用三个 PL 凝胶混合 -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 的烘箱中装有输送管线、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。

[0030] 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。

[0031] 用使用十七个 Mp 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 Mp 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 ($\log\text{Mp}$ 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。

[0032] (a) 聚丙烯树脂

[0033] (i) 组成

[0034] 在此使用的第一聚丙烯树脂具有 $\text{Mw} \geq 0.8 \times 10^6$, 例如大约 0.8×10^6 - 大约 2×10^6 , 例如大约 0.9×10^6 - 大约 1.5×10^6 , 熔化热 (" ΔHm ") 为 80J/g 或更高, 对于非限制性实例, 大约 80 - 大约 120J/g , 或 $105 \leq \Delta\text{Hm} \leq 125$, 和 $\text{MWD} \leq 100$, 例如大约 1 - 大约 100 , 例如大约 1.5 - 10 , 或大约 2 - 大约 6 , 并且可以是丙烯均聚物或丙烯和其它烯烃, 即第四烯烃的共聚物, 但是均聚物是优选的。共聚物可以是无规或嵌段共聚物。所述第四烯烃 (它是不同于丙烯的烯烃) 包括 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。所述第四烯烃在丙烯共聚物中的百分率优选在不使微孔膜的性能例如耐热性、抗压缩性、抗热收缩性等退化的范围中, 并优选小于大约 10 摩尔%, 例如大约 0 至小于大约 10 摩尔%。

[0035] 在此使用的第二聚丙烯树脂具有 $\text{Mw} < 0.8 \times 10^6$, 例如大约 4×10^5 - 大约 7×10^5 , 例如大约 5.7×10^5 - 大约 6.6×10^5 , ΔHm 为 80J/g 或更高, 对于非限制性实例, 大约 80 - 大约 120J/g , 或 $90 \leq \Delta\text{Hm} < 105\text{J/g}$, 和 $\text{MWD} \leq 100$, 例如大约 2 - 大约 20 , 例如大约 3 - 大约 15 , 并且可以是丙烯均聚物或丙烯和其它烯烃, 即第四烯烃的共聚物, 但是均聚物是优选的。共聚物可以是无规或嵌段共聚物。所述第四烯烃 (它是不同于丙烯的烯烃) 包括 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。所述第四烯烃在丙烯共聚物中的百分率优选在不使微孔膜的性能例如耐热性、抗压缩性、抗热收缩性等退化的范围中,并优选小于大约 10 摩尔%,例如大约 0 至小于大约 10 摩尔%。在一个实施方案中,第一聚丙烯的 ΔH_m 大于第二聚丙烯的 ΔH_m 。

[0036] 聚丙烯树脂在聚烯烃组合物中的量是 50 质量%或更低,基于 100%聚烯烃组合物的质量。当聚丙烯的百分率大于 50 质量%时,所得微孔膜具有较低强度和较差渗透性。聚丙烯树脂的百分率可以例如,是聚烯烃组合物的大约 35- 大约 50 质量%。

[0037] 通过差示扫描量热法 (DSC) 测定聚丙烯的 ΔH_m 。使用 TA 仪器 MDSC2920 或 Q1000Tzero DSC 进行 DSC 并使用标准分析软件分析数据。通常,将 3-10mg 聚合物封装在铝盘中并在室温下装入仪器。将样品冷却至 -130°C 或 -70°C 并按 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速率加热到 210°C 以评价样品的玻璃化转变和熔融表现。将样品保持在 210°C 下 5 分钟以破坏它的热历史。通过以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的冷却速度将样品从熔融温度冷却到低于环境温度来评价结晶行为。将样品保持在该低温下 10 分钟以完全地平衡在固态下并达到稳态。通过以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 加热这种熔融结晶的样品测量第二次加热数据。第二次加热数据因此提供在受控热历史条件下结晶的样品的相行为。分析吸热熔融转变 (第一和第二熔融) 和放热结晶转变的转变开始和峰值温度。使用曲线下方的面积根据 JIS K7122 测定 ΔH_m 。

[0038] 根据专利公开 US 2008/0057389 中描述的程序测量聚丙烯的 M_w 和 MWD,该文献在此整体引入作为参考。

[0039] (2) 其它组分

[0040] 除了上述组分之外,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 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。

[0041] (a) 附加的聚烯烃

[0042] 附加的聚烯烃可以是以下的至少一种:(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。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。

[0043] (b) 耐热树脂

[0044] 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。

[0045] (c) 含量

[0046] 附加的聚烯烃和耐热树脂的总量优选是 20 质量%或更低,例如大约 0- 大约 20 质

量%，根据 100 质量%聚烯烃溶液。

[0047] [2 微孔膜的制备

[0048] 本发明涉及微孔膜的制备方法，包括以下步骤：(1) 将某些特定聚烯烃（一般呈聚烯烃树脂形式）和至少一种稀释剂（例如，溶剂）结合以形成混合物（例如，聚烯烃溶液），(2) 将该混合物经过模头挤出以形成挤出物，(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除去稀释剂的膜，(6) 任选地，将该除去稀释剂的膜拉伸以形成拉伸膜，和 (7) 将步骤 (5) 或步骤 (6) 的膜产物热定形以形成微孔膜。如果需要的话，可以在步骤 (4) 和 (5) 之间进行热定形处理步骤 (4i)、热辊处理步骤 (4ii) 和 / 或热溶剂处理步骤 (4iii)。可以在步骤 (5) 和 (6) 之间进行热定形处理步骤 (5i)。如果需要的话，可以在步骤 (6) 之前进行在步骤 (5i) 之后的用电离辐射的交联步骤 (5ii)，和在步骤 (7) 后进行亲水化处理步骤 (7i) 和表面涂覆处理步骤 (7ii)。如下所述的工艺条件可以与例如 US2008/0057389 中描述的那些相同。

[0049] (1) 聚烯烃溶液的制备

[0050] 在一个实施方案中，将聚烯烃树脂与至少一种稀释剂（例如，溶剂）结合以制备聚烯烃和稀释剂的混合物（例如聚烯烃溶液）。或者，可以将聚烯烃树脂结合，例如，通过熔体共混、干燥混合等，以制备聚烯烃组合物，然后将该聚烯烃组合物与至少一种溶剂或稀释剂相结合以制备混合物。如果需要的话，这种混合物可以按不使本发明性能退化的量含有各种添加剂例如抗氧化剂、细硅酸盐粉末（造孔剂）等。

[0051] 为了能够按较高的放大倍数拉伸，所述稀释剂或溶剂，例如成膜溶剂优选在室温下是液体。所述液体溶剂可以是例如，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、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液体（例如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯等）。为了最有效地获得具有稳定的溶剂含量的挤出物，优选使用诸如液体石蜡之类的非挥发性液体溶剂。在一个实施方案中，可以将例如熔体共混期间可与聚烯烃组合物混容、但是在室温下是固体的一种或多种固体溶剂添加到所述液体溶剂中。此类固体溶剂优选是十八烷醇、二十六烷醇、石蜡等。在另一个实施方案中，可以使用固体溶剂而不使用液体溶剂。然而，当仅使用固体溶剂时，可能发生不均匀的拉伸等。

[0052] 当在 25°C 的温度下测量时，液体溶剂的粘度优选是大约 30- 大约 500cSt，更优选大约 30- 大约 200cSt。当在 25°C 下的粘度小于 30cSt 时，聚烯烃溶液可能发泡，导致共混困难。另一方面，当粘度大于 500cSt 时，液体溶剂的除去可能是困难的。

[0053] 虽然不是特别关键的，但是聚烯烃溶液的均匀熔体共混优选在双螺杆挤出机中进行以制备高浓度聚烯烃溶液。可以在启动熔体共混之前添加稀释剂或溶剂，例如成膜溶剂，或在共混期间的中间段将它们供给双螺杆挤出机，但是后一种情况是优选的。

[0054] 聚烯烃溶液的熔体共混温度优选在以下聚乙烯树脂的熔点（" T_m" ）的范围中，该聚乙烯树脂具有用来制备所述混合物的聚乙烯树脂的最低熔点。熔体共混温度可以是例如，+10°C 至 T_m+120°C。可以通过差示扫描量热法 (DSC) 根据 JIS K7121 测量熔点。在一个实施方案中，熔体共混温度是大约 140- 大约 250°C，更优选大约 170- 大约 240°C，尤其是当聚乙烯树脂具有大约 130- 大约 140°C 的熔点时。

[0055] 为了在本发明中获得良好的膜结构,聚烯烃组合物在聚烯烃溶液中的浓度优选是大约 15- 大约 50 质量%,更优选大约 20- 大约 45 质量%,基于聚烯烃溶液的质量。

[0056] 双螺杆挤出机中的螺杆长度 L 与螺杆直径 D 之比 L/D 优选地在大约 20- 大约 100 的范围内,更优选在大约 35- 大约 70 的范围内。当 L/D 小于 20 时,熔体共混可能是低效的。当 L/D 大于 100 时,聚烯烃溶液在双螺杆挤出机中的停留时间可能太长。在这种情况下,膜的分子量由于过度的剪切和加热而降低,这是不合需要的。双螺杆挤压机的机筒优选地具有大约 40- 大约 100mm 的内径。

[0057] 在双螺杆挤出机中,进料的聚烯烃溶液的量 Q(kg/h) 与螺杆的转数 Ns (rpm) 之比 Q/Ns 优选是大约 0.1- 大约 0.55kg/h/rpm。当 Q/Ns 小于 0.1kg/h/rpm 时,聚烯烃可能受剪切损坏,导致强度和熔化温度降低。当 Q/Ns 大于 0.55kg/h/rpm 时,均匀共混可能达不到。Q/Ns 更优选是大约 0.2- 大约 0.5kg/h/rpm。螺杆的转数 Ns 优选是 180rpm 或更高。虽然不是特别关键的,但是螺杆转数 Ns 的上限优选是大约 500rpm。

[0058] (2) 挤出

[0059] 可以在挤出机中将聚烯烃溶液的组分熔体共混并从模头挤出。在另一个实施方案中,可以将聚烯烃溶液的组分挤出,然后造粒。在这个实施方案中,可以将所述粒料熔体共混并在第二挤出中挤出以制备凝胶状模制品或片材。在任一实施方案中,模头可以是具有矩形孔的片材成型模头,双圆筒状的中空模头、吹胀模头等。虽然在片材成型模头的情况下模头间隙不是关键的,但是模隙优选是大约 0.1- 大约 5mm。挤出温度优选是大约 140- 大约 250°C,挤出速度优选是大约 0.2- 大约 15m/ 分钟。

[0060] (3) 冷却的挤出物的形成

[0061] 将出自模头的挤出物冷却以形成冷却的挤出物,一般呈高聚烯烃含量的凝胶状模制品或片材形式。优选按大约 50°C / 分钟或更高的冷却速度进行冷却至少至胶凝温度。冷却优选进行至大约 25°C 或更低。这样的冷却使得聚烯烃的由于成膜溶剂而分离的微相定形。通常,较慢的冷却速度给凝胶状片材提供了较大的准泡孔单元 (pseudo-cellunit),从而得到较粗糙的高级结构。另一方面,较高的冷却速度导致较致密的泡孔单元。小于 50°C / 分钟的冷却速度可能导致结晶度上升,使得它更难以给凝胶状片材提供合适的可拉伸性。可用的冷却方法包括:使挤出物与冷却介质例如冷却空气、冷却水等接触;使挤出物与冷却辊接触;等。

[0062] 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。

[0063] (4) 拉伸冷却的挤出物

[0064] 然后将冷却的挤出物(一般呈高聚烯烃含量的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(rollmethod)、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。

[0065] 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 - 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。

[0066] 为了获得本发明膜的良好微孔结构，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的拉伸。

[0067] 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 90-125°C；优选大约 100-125°C，更优选 105-125°C。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] (5) 溶剂或稀释剂的除去

[0071] 在一个实施方案中，使用洗涤溶剂除去（冲刷、置换或溶解）至少一部分稀释剂。因为使聚烯烃组合物相与稀释剂相发生相分离，所以稀释剂的除去提供微孔膜。可以通过使用一种或多种适合的洗涤溶剂，即能够置换膜中的液体稀释剂的洗涤溶剂进行稀释剂的除去。洗涤溶剂的实例包括挥发性溶剂，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、C₆F₁₄ 等，环状氢氟烃，例如 C₅H₃F₇ 等，氢氟醚 (hydrofluoroethers)，例如 C₄F₉OCH₃、C₄F₉OC₂H₅ 等，全氟醚，例如 C₄F₉OCF₃、C₄F₉OC₂F₅ 等，和它们的混合物。

[0072] 拉伸膜的洗涤可以通过浸渍在洗涤溶剂中和 / 或用洗涤溶剂淋浴来进行。所使用的洗涤溶剂优选是大约 300 - 大约 30,000 质量份 / 100 质量份拉伸膜。洗涤温度通常是大约 15 - 大约 30°C，如果需要的话，可以在洗涤期间进行加热。洗涤期间的加热温度优选是大约 80°C 或更低。优选进行洗涤直到液体稀释剂或溶剂的残留量变得小于在挤出之前存在于聚烯烃溶液中的液体溶剂的量的 1 质量%。

[0073] 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，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 Tcd，更优选比 Tcd 低 5°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。

[0074] (6) 拉伸干燥膜

[0075] 任选地在第二拉伸步骤中以高放大倍数至少单轴拉伸干燥膜(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)中的拉伸应该在大约 1.1- 大约 1.8 的范围内较高。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)中的拉伸应该在大约 1.1- 大约 1.8 的范围内较低。

[0076] 在优选等于 T_m 或更低,更优选在 $T_{cd}-T_m$ (聚乙烯的 T_m) 的范围中的第二温度下进行任选的第二拉伸或再拉伸。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- 大约 135°C,优选大约 95- 大约 130°C。

[0077] 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,只要两个方向上的拉伸放大倍数在 1.1-1.8 倍的范围之内。

[0078] 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更优选是 1.2-1.6 倍。

[0079] 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,拉伸速率沿纵向和横向都是 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。

[0080] (7) 热处理

[0081] 热处理(热定形)步骤(5)或步骤(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。

[0082] 退火处理可以在热定形步骤后进行。退火是不向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 $T_m-5^\circ\text{C}$ 的范围内。认为退火为微孔膜提供高渗透性和强度。任选地,在没有预先热定形的情况下将膜退火。在一个实施方案中,步骤 (7) 的热定形是任选的。

[0083] (8) 拉伸片材的热定形处理

[0084] 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微孔膜的性能退化。可以用和上面对步骤 (7) 描述的一样方法进行该热定形方法。

[0085] (9) 热辊处理

[0086] 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。

[0087] (10) 热溶剂处理

[0088] 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。

[0089] (11) 含洗涤溶剂的膜的热定形

[0090] 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。

[0091] (12) 交联

[0092] 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。交联处理提高微孔膜的熔化温度。

[0093] (13) 亲水化处理

[0094] 所述热定形微孔膜可以经受亲水化处理(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。

[0095] 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。

[0096] (14) 表面涂覆处理

[0097] 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 M_w ,

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。

[0098] [3] 微孔膜的结构、性能和组成

[0099] 最终膜的厚度一般在 3 μm -200 μm 的范围内。例如,膜可以具有大约 5 μm - 大约 50 μm ,例如大约 15 μm - 大约 30 μm 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。

[0100] (1) 结构

[0101] 本发明的微孔膜具有衍生自聚乙烯树脂的结构。本文所使用的术语“孔隙尺寸”类似于孔隙大致是圆柱形情形下的孔隙直径。当第一,和任选的,第二聚乙烯在膜中的百分率基于膜中聚烯烃的总质量大于大约 70 质量%时,或第一和第二聚丙烯在膜中的百分率基于膜中聚烯烃的总质量大于大约 50 质量%时,所需的膜结构更难以形成,导致对用作电池隔板重要的性能较差。

[0102] 因为本发明的微孔膜具有由于粗糙区域引起的较大的内部空间和开口,所以它具有适合的渗透性和电解溶液吸收性,当被压缩时几乎没有空气透过性改变。这种微孔膜还具有较小的内部空间和开口,该内部空间和开口影响膜当用作电池隔板时的安全性能,例如关闭温度和关闭速度。因此,包括通过此种微孔膜形成的隔板的锂离子电池例如,锂离子二次电池具有适合的生产率和可循环性,同时保留它们的高安全性能。

[0103] (2) 性能

[0104] 本发明的微孔膜显示较高熔化温度、较高热稳定性(例如,熔融状态下的低收缩率)和较高电化学稳定性,这使得它成为优异的电池隔板,特别是例如,用于锂离子电池。

[0105] 一种具体的工业级电池隔板具有 148°C 的熔化温度。本发明的微孔膜优选具有 148°C 或更高的熔化温度。一种具体的工业级电池隔板在大约 140°C 下具有 30% 的在熔融状态下的热力学分析最大收缩率,所以那种或比那种更低的百分率是优选的,即 30% 或更低。

[0106] 在优选的实施方案中,本发明的微孔膜还具有以下性能中至少一种。

[0107] (a) 700 秒 /100cm³ 或更低的空气透过性(转换成在 20 μm 厚度时的值)

[0108] 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 20-400 秒 /100cm³ 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 μm 下的空气透过性 P_2 。在一个实施方案中,膜的空气透过性在 200 秒 /100cm³-600 秒 /100cm³,或 270 秒 /100cm³-420 秒 /100cm³ 的范围内。

[0109] (b) 大约 25- 大约 80% 的孔隙率

[0110] 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。

[0111] (c) 1500mN 或更高的针刺穿强度 (转换成具有 20 μ m 厚度的膜的等效值)

[0112] 当用直径为 1mm 具有球形端表面 (曲率半径 R :0.5mm) 的针以 2mm/秒速度刺微孔膜时,膜的针刺穿强度 (转换成 20 μ 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 μ m) 在 1850mN-5,000mN 的范围内。

[0113] 当用直径为 1mm 具有球形端表面 (曲率半径 R :0.5mm) 的针以 2mm/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 μ m 下的最大载荷 L_2 ,并定义为针刺穿强度。

[0114] (d) 40,000kPa 或更高的 MD 和 TD 拉伸强度

[0115] 沿纵向和横向的 40,000kPa 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 80,000-150,000kPa 的范围内,TD 拉伸强度例如,在 90,000-150,000kPa 的范围内。

[0116] (e) 100% 或更高的拉伸伸长率

[0117] 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。在一个实施方案中,膜的 MD 拉伸伸长率 $\geq 140\%$,例如在 140% -180% 的范围内。

[0118] (f) 在 105°C 下 TD 热收缩比 $\leq 12\%$ 和在 105°C 下 MD 热收缩比 $\leq 12\%$

[0119] 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。

[0120] 在一个实施方案中,微孔膜在 105°C 下具有 $\leq 6\%$,例如 2.5% -5.6% 的 TD 热收缩比,和在 105°C 下具有 $\leq 3\%$,例如 1.5% -2.9% 的 MD 热收缩比。

[0121] (g) 在热压缩后 20% 或更低的厚度变化比 (表示为绝对值)

[0122] 在 90°C 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,膜的厚度变化比在 10% -20% 的范围内。

[0123] 为了测量在热压缩后的厚度变化比,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°C 下热压缩 5 分钟,以测定平均厚度。通过公式 (在压缩后的平均厚度 - 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。

[0124] 在一个实施方案中,在热压缩后的厚度变化在 5-17% 的范围内。

[0125] (h) 1000sec/100cm³ 或更低的在热压缩后的空气透过性

[0126] 当在上述条件下热压缩时,微孔聚烯烃膜一般具有 1000sec/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 $970\text{sec}/100\text{cm}^3$ 或更低, 例如 $970\text{sec}/100\text{cm}^3-500\text{sec}/\text{cm}^3$ 。

[0127] 根据 JIS P8117 测量在热压缩后的空气透过性。

[0128] (i) $3 \times 10^2\text{nm}$ 或更高的表面粗糙度

[0129] 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 $3.2 \times 10^2\text{nm}$ 或更高, 例如 $320\text{nm}-700\text{nm}$ 。

[0130] (j) 1.5 或更大的电解溶液吸收速度

[0131] 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°C 下的电解溶液中 600 秒 (电解质: 1mol/L LiPF_6 , 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 [在浸渍后的微孔膜的重量 (克) / 在浸渍前的微孔膜的重量 (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 6 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 1.5-4 的范围内。

[0132] (k) 140°C 或更低的关闭温度

[0133] 膜的关闭温度 $\leq 140^\circ\text{C}$, 例如在 $130^\circ\text{C}-139^\circ\text{C}$ 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 $3\text{mm} \times 50\text{mm}$ 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°C 开始, 以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 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°C 。"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。

[0134] (l) 168°C 或更高的熔化温度

[0135] 通过以下程序测量熔化温度: 从微孔膜切下 $3\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的矩形样品使得该样品的长轴与微孔膜的当在该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°C 开始, 以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 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°C 。样品的熔化温度定义为样品破裂时的温度, 一般在大约 $145^\circ\text{C}-\text{大约 } 200^\circ\text{C}$ 的温度。

[0136] 在一个实施方案中, 熔化温度在 $168^\circ\text{C}-175^\circ\text{C}$ 的范围内。

[0137] (m) 熔融状态下小于 10% 的最大 TD 收缩率

[0138] 通过以下程序测量熔融状态下的最大收缩率: 使用对熔化温度的测量进行描述的 TMA 程序, 记录在 $135^\circ\text{C}-145^\circ\text{C}$ 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°C 下测量的卡盘间的样品长度 ($L1$ 等于 10mm) 减去一般在大约 $135^\circ\text{C}-\text{大约 } 145^\circ\text{C}$ 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 $3\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的矩形样品使得样品的

长轴与微孔膜的当在该方法中制备它时的横向对齐,短轴与纵向对齐。

[0139] 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°C 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% -10% 的范围内。

[0140] (n) ≥ 80% 的容量回收率

[0141] 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电池储存容量损失的量有关。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,≥ 80% 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。

[0142] 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。

[0143] 如下测量充电容量回收率:在 23°C 的温度下将电池充电然后放电并记录在放电期间通过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°C 的温度中 30 天,然后冷却至 23°C。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%。

[0144] 在一个实施方案中,膜的容量回收率 ≥ 80%,例如 80% -100%,或 80% -85%。

[0145] (3) 微孔膜组成

[0146] (1) 聚烯烃

[0147] 本发明的微孔膜的一个实施方案包含 (a) 大约 40- 大约 60% 具有 < 1.0 × 10⁶, 例如大约 4.5 × 10⁵- 大约 6.5 × 10⁵, 例如大约 5 × 10⁵- 大约 6 × 10⁵ 的 Mw 和 ≤ 100, 例如大约 1.5- 大约 10, 例如大约 3- 大约 5 的 MWD 的第一聚乙烯, (b) 大约 20- 大约 40% 具有 ≥ 0.8 × 10⁵, 例如 0.8 × 10⁶- 大约 2 × 10⁶, 例如大约 0.9 × 10⁶- 大约 1.5 × 10⁶ 的 Mw 和 ≤ 100, 例如大约 1.5- 大约 10, 例如大约 2- 大约 6 的 MWD 和 80J/g 或更高, 例如 80- 大约 120J/g 的 ΔHm 的第一聚丙烯, (c) 大约 10- 大约 30% 具有 < 0.8 × 10⁶, 例如大约 4 × 10⁵- 大约 7 × 10⁵, 例如大约 5.7 × 10⁵- 大约 6.6 × 10⁵ 的 Mw, ≤ 100, 例如大约 2- 大约 100, 例如大约 3- 大约 15 的 MWD 和 80J/g 或更高, 例如 80- 大约 120J/g ΔHm 的第二聚丙烯, 和 (d) 大约 0- 大约 10% 具有 ≥ 1.0 × 10⁶, 例如 1.1 × 10⁶- 大约 5 × 10⁶, 例如 1.2 × 10⁶- 大约 3 × 10⁶ 的 Mw 和 ≤ 100, 例如大约 2- 大约 10, 例如大约 4- 大约 6 的 MWD 的第二聚乙烯, 所述百分率基于膜的质量。

[0148] 微孔膜一般按一般相同的相对量包含用来制备聚合组合物的相同聚合物。还可以存在洗涤溶剂和 / 或工艺溶剂 (稀释剂), 基于微孔膜的重量一般按小于 1 重量% 的量。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, 当聚合物是聚烯烃并以湿法制备膜时, 在加工期间 (如果有的化) 分子量降低使膜中聚烯烃的 MWD 值与用来制备聚烯烃组合物的聚合物的 MWD 相差至多大约 5%, 或至多大约 1%, 或至多大约 0.1%。

[0149] [4] 电池隔板

[0150] 在一个实施方案中,由本发明上述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,但是根据待制造的电池的类型适当地选择最适合的厚度。

[0151] [5] 电池

[0152] 虽然不是特别关键的,但是本发明的微孔膜可以用作一次和二次电池,尤其是例如锂离子二次电池、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,尤其是锂离子二次电池的隔板。

[0153] 锂离子二次电池包括经由隔板层压的正极和负极,并且该隔板含有电解质,通常呈电解溶液形式("电解质")。电极结构不是关键的。常规结构是适合的。电极结构可以是例如,其中相对设置盘状的正极和负极的硬币(coin)型;其中交替层压平面正极和负极的层压型;其中带形正极和负极被卷绕的环形等。

[0154] 阴极通常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 V、Mn、Fe、Co、Ni 等。锂复合氧化物的优选实例是镍酸锂、钴酸锂、锰酸锂、基于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的层状锂复合氧化物等。阳极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碳质材料,例如天然石墨、人造石墨、焦炭、炭黑等。

[0155] 电解溶液可以通过将锂盐溶解于有机溶剂获得的溶液。锂盐可以是 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。这些锂盐可以单独使用或组合使用。有机溶剂可以是具有高沸点和高介电常数的有机溶剂,例如碳酸亚乙酯、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、碳酸二甲基酯等。这些有机溶剂可以单独使用或组合使用。因为具有高介电常数的有机溶剂一般具有高的粘度,而具有低粘度的那些有机溶剂具有低的介电常数,所以优选地使用它们的混合物。

[0156] 在组装电池时,用电解溶液浸渍隔板,以致该隔板(微孔膜)拥有离子渗透性。通常通过在室温下将微孔膜浸入在电解溶液中进行浸渍处理。例如,当组装圆柱电池,例如,阴极片时,将微孔膜隔板和阳极片依此顺序层压,并且所得到的层压体被缠绕至环型的电极组件上。将所得到的电极组件插入/形成于电池罐中,然后,用上述的电解溶液浸渍,设置有安全阀的用作阴极端的电池盖经由垫片压紧到电池罐上,从而制作出电池。

[0157] 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。

[0158] 实施例 1

[0159] 通过干燥共混制备包含 (a) 50% 具有 5.6×10^5 的 Mw 和 4.05 的 MWD 的第一聚乙烯树脂, (b) 37.5% 具有 1.1×10^6 的 Mw, 114J/g 的 ΔHm 和 5 的 MWD 的第一聚丙烯树脂, (c) 12.5% 具有 6.6×10^5 的 Mw, 103.3J/g 的 ΔHm 和 11.4 的 MWD 的第二聚丙烯树脂和 (d) 没有添加第二聚乙烯树脂的聚烯烃组合物,百分率按聚烯烃组合物的质量计。该组合物中的聚乙烯树脂具有 135°C 的熔点, 100°C 的晶体分散温度。

[0160] 将 25 质量份所得聚烯烃组合物加入具有 58mm 的内径和 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聚乙烯溶液。从安装到双螺杆挤出机的 T-模头挤出这种聚乙烯溶液。将该挤出物冷却,同时穿过控制在 40℃下的冷却辊,以形成冷却的挤出物,即凝胶状片材。

[0161] 使用拉幅机拉伸机器,在 115℃下沿纵向和横向双轴拉伸该凝胶状片材至 5 倍。将该拉伸凝胶状片材固定到 20cm×20cm 的铝制框架上,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 129℃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 分钟而制得微孔膜。

[0162] 实施例 2

[0163] 重复实施例 1,不同在于第一和第二聚丙烯树脂按 25 质量%存在于聚烯烃组合物中。

[0164] 实施例 3

[0165] 用包含 50 质量%具有 5.6×10^5 的 Mw 和 4.05 的 MWD 的第一聚乙烯树脂;25 质量%具有 1.1×10^6 的 Mw 和 5 的 MWD 的第一聚丙烯树脂和 25 质量%具有 6.6×10^5 的 Mw 和 11.4 的 MWD 的第二聚丙烯树脂的聚烯烃组合物重复实施例 2。然而,在这一实施例中,在热定形之前没有再拉伸。

[0166] 实施例 4

[0167] 重复实施例 1,不同在于聚烯烃组合物包含 60 质量%具有 5.6×10^5 的 Mw 和 4.05 的 MWD 的第一聚乙烯树脂;25 质量%具有 1.1×10^6 的 Mw 和 5 的 MWD 的第一聚丙烯树脂和 15 质量%具有 6.6×10^5 的 Mw 和 11.4 的 MWD 的第二聚丙烯树脂。

[0168] 实施例 5

[0169] 重复实施例 1,不同在于聚烯烃组合物包含 12.5 质量%具有 5.7×10^5 的 Mw、5.9 的 MWD 和 94.6J/g 的 ΔH_m 的第二聚丙烯树脂。

[0170] 实施例 6

[0171] 重复实施例 1,不同在于聚烯烃组合物包含 37.5 质量%具有 0.9×10^6 的 Mw、4.5 的 MWD 和 106J/g 的 ΔH_m 的第一聚丙烯树脂。

[0172] 实施例 7

[0173] 重复实施例 1,不同在于聚烯烃组合物包含 45 质量%第一聚乙烯树脂和 5 质量%具有 1.9×10^6 的 Mw 和 5.09 的 MWD 的第二聚乙烯树脂。

[0174] 实施例 8

[0175] 重复实施例 1,不同在于聚烯烃组合物包含 50 质量%具有 6×10^5 的 Mw 和 11.9 的 MWD 的第一聚乙烯树脂。

[0176] 对比实施例 1

[0177] 重复实施例 1,不同在于聚烯烃组合物包含 50 质量%具有 5.6×10^5 的 Mw 和 4.05 的 MWD 的第一聚乙烯树脂;和 50 质量%具有 1.1×10^6 的 Mw 和 5 的 MWD 的第一聚丙烯树脂。这种聚烯烃组合物不包含第二聚丙烯树脂或第二聚乙烯树脂。

[0178] 对比实施例 2

[0179] 重复对比实施例 1, 不同之处在于在热定形之前没有再拉伸。

[0180] 对比实施例 3

[0181] 重复实施例 1, 不同在于聚烯烃组合物包含 50 质量%具有 5.6×10^5 的 M_w 和 4.05 的 MWD 的第一聚乙烯树脂和 50 质量%具有 3×10^5 的 M_w 、8.6 的 MWD 和 103.3J/g 的 ΔH_m 的第二聚丙烯树脂。这种聚烯烃组合物不包含第一聚丙烯树脂或第二聚乙烯树脂。

[0182] 对比实施例 4

[0183] 再一次重复实施例 1, 不同在于聚烯烃组合物包含 50 质量%具有 5.6×10^5 的 M_w 和 4.05 的 MWD 的第一聚乙烯树脂; 12.5 质量%具有 1.1×10^6 的 M_w 和 5 的 MWD 的第一聚丙烯树脂和 37.5 质量%具有 3×10^5 的 M_w 、8.6 的 MWD 和 103.3J/g 的 ΔH_m 的第二聚丙烯树脂。

[0184] 对比实施例 5

[0185] 重复实施例 7, 不同在于聚烯烃组合物包含 30 质量%具有 5.6×10^5 的 M_w 和 4.05 的 MWD 的第一聚乙烯树脂; 37.5 质量%具有 1.1×10^6 的 M_w 、5 的 MWD 和 114J/g 的 ΔH_m 的第一聚丙烯树脂; 12.5 质量%具有 6.6×10^5 的 M_w 、11.4 的 MWD 和 103.3J/g 的 ΔH_m 的第二聚丙烯树脂和 20 质量%具有 1.9×10^6 的 M_w 和 5.06 的 MWD 的第二聚乙烯树脂。

[0186] 对比实施例 6

[0187] 重复实施例 1, 不同在于聚烯烃组合物包含 80 质量%具有 5.6×10^5 的 M_w 和 4.05 的 MWD 的第一聚乙烯树脂; 和 20 质量%具有 1.9×10^6 的 M_w 和 5.06 的 MWD 的第二聚乙烯树脂。这种聚烯烃组合物不包含第一或第二聚丙烯树脂。

[0188] 如上所述测量实施例和对比实施例中获得的微孔膜的性能。结果示于表 1 中。

[0189] 表 1

[0190]

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	实施例 7	实施例 8
厚度 μm	20.0	19.9	19.9	20.1	20.3	20.2	20.1	19.8
空气透过性	420	290	580	320	290	270	310	370
孔隙率	40.6	43.1	39.4	43.4	40.7	41.1	41.3	38.6
针刺穿强度	2803	2254	1862	2450	2744	2744	2646	2548
拉伸强度 MD//TD	89180 123480	78400 117600	79380 93100	83300 118580	88200 120540	87220 118580	84280 115640	83300 112700
拉伸伸长率 MD//TD	140 150	140 140	140 150	160 160	150 150	150 140	140 140	140 140
热收缩率 MD//TD	2.6 4.7	2.5 4.6	2.4 2.7	2.7 5.3	2.4 5.2	2.3 4.9	2.6 5.6	2.5 5.3
表面粗糙度 ($\times 10^2 \text{nm}$)	3.2	3.3	3.5	3.4	3.6	3.3	4.2	4.4
电液溶液吸收速度	3.7	3.8	3.1	2.9	3.5	2.9	1.5	1.6
在热压缩后的厚度变化%	-9	-13	-15	-10	-8	-9	-8	-17
在热压缩后的空气透过性	830	570	970	630	580	540	600	750
熔化温度 $^{\circ}\text{C}$	173	170	170	168	170	174	173	172
最大收缩率%*	4.0	3.9	2.3	4.4	3.8	4.1	9.6	4.0

容量回收率%	82	81	81	80	80	80	81	80
--------	----	----	----	----	----	----	----	----

[0191]

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
----	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

厚度 μm	19.9	20.1	20.2	20.3	20.0	20.4
空气透过性	460	900	10	250	400	325
孔隙率	40.3	35.7	45.3	46.1	40.6	43.6
针刺穿强度	3528	3234	490	1862	2940	4366
拉伸强度 MD//TD	107800 127400	112700 96040	49980 61740	71540 78400	93100 102900	132300 110250
拉伸伸长率	130	130	120	130	130	150

[0192]

MD//TD	140	150	120	130	120	230
热收缩率 MD//TD	3.0 5.7	3.4 3.6	2.2 3.9	2.2 4.8	2.3 5.5	5.5 4.8
表面粗糙度 ($\times 10^2\text{nm}$)	3.0	3.1	35	9.3	7.2	2.1
电解溶液吸收速度	2.2	0.9	3.2	2.8	2.4	1
在热压缩后的厚度变化%	-7	-10	-20	-20	-15	-22
在热压缩后的空气透过性	1250	2300	30	510	850	951
熔化温度 $^{\circ}\text{C}$	175	175	162	164	169	148
最大收缩率%*	12.1	6.8	4.4	4.2	22.4	31.0
容量回收率%	80	79	76	80	81	64

[0193] * 熔融状态下的最大收缩率(%, 大约 140°C 下)

[0194] 从表 1 可以看出, 本发明的微孔膜显示低的热收缩率、高熔化温度和低的在熔融状态下的收缩率, 以及优异的电解溶液吸收性和容量回收率, 在热压缩后厚度和空气透过性的改变小, 和作为最大高度差的表面粗糙度是 $3 \times 10^2\text{nm}$ 或更高。本发明的微孔膜具有适合的空气透过性、针刺穿强度、拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率和抗热收缩性, 以及优异的电解溶液吸收性, 与小的在热压缩后的厚度和空气透过性改变。另一方面, 对比实施例的微孔膜产物一般显示更高的热收缩率, 更低的熔化温度和更高的在熔融状态下的收缩率, 以及更差的性能平衡。

[0195] 通过本发明微孔聚烯烃膜形成的电池隔板为电池提供适合的安全性、耐热性、储存性能和生产率。

[0196] 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。

[0197] 尽管已经详细描述了本文公开的示例性形式, 但是应当理解在不脱离本公开内容

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中的技术人员认为是这些特征的等同物的所有其它特征。

[0198] 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被考虑。