

(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

(43) 国际公布日
2017年9月14日 (14.09.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/152731 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 2/14 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/073087
- (22) 国际申请日: 2017年2月8日 (08.02.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610127268.0 2016年3月7日 (07.03.2016) 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]; 中国上海市浦东新区南芦公路155号, Shanghai 201399 (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 201399 (CN)。 张祖来 (ZHANG, Zulai); 中国上海市浦东新区南芦公路155号, Shanghai 201399 (CN)。 苏晓明 (SU, Xiaoming); 中国上海市浦东新区南芦公路155号, Shanghai 201399 (CN)。 王伟强 (WANG, Weiqiang); 中国上海市浦东新区南芦公路155号, Shanghai 201399 (CN)。 何方波 (HE, Fangbo); 中国上海市浦东新

区南芦公路155号, Shanghai 201399 (CN)。 陈永乐 (CHEN, Yongle); 中国上海市浦东新区南芦公路155号, Shanghai 201399 (CN)。

- (74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 (CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市西城区阜成门外大街2号万通新世界广场8层, Beijing 100037 (CN)。
- (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, 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,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LITHIUM-ION BATTERY SEPARATOR

(54) 发明名称: 一种锂离子电池隔膜的制备方法

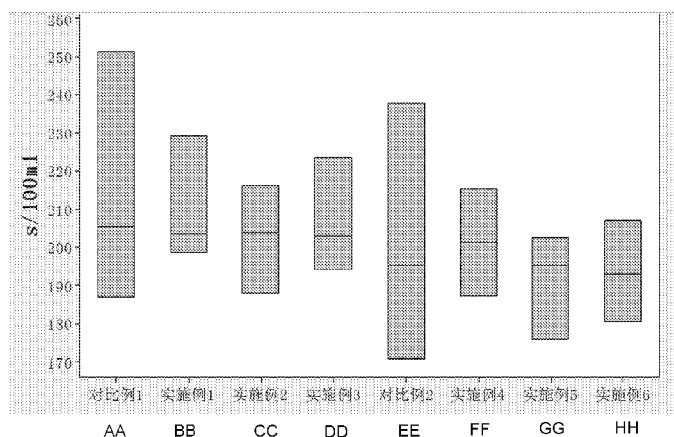


FIG. 1

- AA Comparison example 1
- BB Example 1
- CC Example 2
- DD Example 3
- EE Comparison example 2
- FF Example 4
- GG Example 5
- HH Example 6

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a lithium-ion battery separator. The method comprises: performing cooling, molding, stretching, and reaming on a liquid phase stable system that contains polyethylene, and then performing solvent extraction and thermoforming to obtain a lithium-ion battery separator, wherein the stretching and reaming processes comprise prestretching and simultaneous bidirectional stretching, and the prestretching is completed before the simultaneous bidirectional stretching.

(57) 摘要: 本发明公开了一种锂离子电池隔膜的制备方法。所述方法将含有聚乙烯的液相稳定体系冷却成型、拉伸扩孔, 然后通过溶剂萃取和热定型得到锂离子电池隔膜, 所述拉伸扩孔包括预拉伸和同步双向拉伸, 并且所述预拉伸在同步双向拉伸之前完成。



WO 2017/152731 A1

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))。

一种锂离子电池隔膜的制作方法

技术领域

本发明涉及电化学领域，尤其涉及一种锂离子电池隔膜的制备方法。

背景技术

较好的化学稳定性和优异的物理性能使微孔聚乙烯膜被广泛应用于二次锂离子电池。目前制备微孔聚乙烯膜的工艺主要有三种：工艺一为将聚烯烃加工成纤维状，再通过无纺布工艺加工为薄膜状的结构；工艺二为干法工艺，首先进行熔融挤出得到高结晶、高取向的聚烯烃薄膜，经退火得到规整的片晶机构，然后经过高温拉伸使得片晶分离得到微孔；工艺三为湿法工艺，即1981年由美国 A. J. Castro 提出的 TIPS (Thermally Induced Phase Separation) 方法，首先将聚烯烃在高温下与填充剂混合形成液相稳定体系，然后在冷却过程中聚烯烃形成固相，而填充剂仍保持液相，使用溶剂提取其中的液相填充剂而形成孔隙。

随着动力汽车在生活中的广泛应用，出现了包括较大数量串并联的锂离子电池的电池组，这些电池组要求锂离子电池具有较好的一致性。同时锂离子电池中包括用于分隔正负极材料的隔膜，对其安全性的要求也很高；另外隔膜厚度等物理性能的一致性和高强度也是其重要的品质衡量指标。

对于隔膜的机械强度，目前一般使用具有更高分子量的聚乙烯来进行改善。但聚乙烯分子量增加容易导致一些不利效果，例如双螺杆挤出载荷增大，聚乙烯和填充剂的混合不均匀，拉伸过程中拉伸器负荷大，拉伸不均匀，拉伸速度慢等；这些不利效果

导致隔膜生产效率降低和隔膜一致性下降。另外过高分子量的聚乙烯会导致隔膜闭孔温度的上升，从而在锂离子电池的使用过程中也带来安全隐患。

因此，本领域迫切需要寻找一些新的制备锂离子电池隔膜的方法，所述方法在保持良好的生产效率的同时，能够使制得的隔膜具有高的机械强度和优异的理化性能一致性，并且能满足锂离子电池使用过程中的安全性要求。

发明内容

本发明旨在提供一种锂离子电池隔膜的制备方法以及由此方法制得的锂离子电池隔膜。

在本发明的第一方面，提供了一种锂离子电池隔膜的制备方法，所述方法包括下列步骤：

第一步，形成含有聚乙烯和填充剂的液相稳定体系；

第二步，在冷却系统中使所述液相稳定体系形成带有液相填充剂的铸片膜；

第三步，对所述铸片膜进行预拉伸，并然后进行同步双向拉伸，从而形成中间膜；

第四步，使用有机溶剂将所述中间膜含有的填充剂提取出来，从而形成微孔聚乙烯膜；和

第五步，在聚乙烯近熔点温度范围内将所述微孔聚乙烯膜进行热定型，从而得到本发明的锂离子电池隔膜。

在一个实施方案中，所述预拉伸为纵向拉伸。

在另一实施方案中，所述预拉伸的温度在 80℃-130℃。

在另一实施方案中，所述预拉伸的拉伸倍率为 1.01-6 倍；更优选为 1.01-3 倍。

在另一实施方案中，所述同步双向拉伸包括横向拉伸和纵向拉伸，所述横向拉伸和纵向拉伸的拉伸倍率分别为 1.01-8 倍；更优选为 4-8 倍。

在另一实施方案中，所述液相稳定体系中含有 18~50wt%的聚乙烯和 50~82wt%的填充剂。在另一实施方案中，所述聚乙烯的重均分子量为 2×10^5 至 3×10^6 ；更优选为 8×10^5 至 2×10^6 ；所述填充剂的沸点高于 200℃。

在另一实施方案中，所述有机溶剂为与填充剂互溶的有机溶剂。

在另一实施方案中，所述填充剂选自液体石蜡油、邻苯二甲酸二辛脂、邻苯二甲酸二丁酯或它们的组合物。

在另一实施方案中，所述聚乙烯近熔点温度为 100-160℃，优选为 115-145℃。

在本发明的第二方面，提供了一种通过如上所述的本发明提供的制备方法获得的锂离子电池隔膜。

在本发明的第三方面，提供了一种如上所述的通过本发明提供的制备方法获得的锂离子电池隔膜的应用。

据此，本发明提供了一种新的制备锂离子电池隔膜的方法，该方法在保持良好的生产效率的同时，能够使制得的隔膜具有高的机械强度和优异的理化性能一致性，并且能满足锂电池使用过程中的安全性要求。

附图说明

图 1 是本发明实施例和对比例分别获得的锂离子电池隔膜的纵向透气度的箱线图。

图 2A 是未预拉伸而获得的锂离子电池隔膜(对比例 1)的 SEM

图；

图 2B 是进行了预拉伸而获得的锂离子电池隔膜（实施例 1）的 SEM 图。

具体实施方式

本发明人经过大量理论研究和生产试验，发现在采用湿法工艺制备锂离子电池隔膜时，拉伸方式和拉伸条件对于提升机械强度和解决理化性能一致性问题有重要的影响。在此基础上，完成了本发明。

具体地，本发明提供的锂离子电池隔膜的制备方法是将含有聚乙烯的液相稳定体系冷却成型、拉伸扩孔，然后通过溶剂萃取和热定型得到锂离子电池隔膜，所述拉伸扩孔包括预拉伸和同步双向拉伸，所述预拉伸在同步双向拉伸之前完成。

在本发明的一种实施方式中，所述锂离子电池隔膜的制备方法包括下列步骤：

第一步，形成含有聚乙烯和填充剂的液相稳定体系；

第二步，使第一步得到的液相稳定体系在冷却系统中形成带有液相填充剂的铸片膜；

第三步，将第二步得到的铸片膜进行预拉伸，并然后进行同步双向拉伸，从而形成中间膜；

第四步，使用有机溶剂将第三步得到的中间膜中含有的填充剂提取出来，形成微孔聚乙烯膜；

第五步，在聚乙烯近熔点温度范围内将第四步得到的微孔聚乙烯膜进行热定型，从而得到本发明的锂离子电池隔膜。

上述第一步中，所述含有聚乙烯和填充剂的液相稳定体系以其总重量计，其中含有 18~50wt% 的聚乙烯和 50~82wt% 的填充

剂。所述聚乙烯的重均分子量为 2×10^5 至 3×10^6 ，优选为 8×10^5 至 2×10^6 ，更优选 8×10^5 至 1.6×10^6 。所述填充剂是一些分子结构和聚乙烯结构相似的液体低分子量有机物，并且其沸点高于 200°C ，例如但不限于，液体石蜡油、邻苯二甲酸二辛脂、邻苯二甲酸二丁酯等。在聚乙烯能够融化的温度下所述填充剂和聚乙烯形成热力学的单相体，即液相稳定体系。因此第一步形成液相稳定体系的温度一般是所使用的聚乙烯能够融化的温度范围，典型在 $140-260^\circ\text{C}$ 的范围内。可以使用本领域常规设备完成第一步，例如但不限于，使用双螺杆挤出机混炼挤出含有聚乙烯和填充剂的混合物，挤出温度典型为 $150-250^\circ\text{C}$ 。

在本发明的一种优选实施方式中，本发明提供的隔膜中还可以含有添加剂，例如但不限于：在加工过程中可使物料氧化减少甚至不氧化的抗氧化剂（例如抗氧剂 1010，用量为 0.1-0.5 重量%）、可以减少成品隔膜的静电的抗静电剂、以及 X-RAY 透视剂等。

上述第二步中，在冷却系统中使处于热力学单相状态的聚乙烯和填充剂的溶液（即第一步所得的液相稳定体系）冷却到常温（ $10-80^\circ\text{C}$ ，优选为 $10-60^\circ\text{C}$ ，更优选为 $10-40^\circ\text{C}$ ）从而形成带有液相填充剂的铸片膜；在所述铸片膜中聚乙烯和填充剂之间形成相分离，即前期形成的单相体分为主要由聚乙烯固化薄片形成的聚乙烯固相，和填充剂液相。形成的铸片膜厚度为 $400-1500 \mu\text{m}$ 。可以使用本领域常用的冷却系统，在本发明的一个实施例中使用含有压辊的冷却系统使挤出的熔融体形成铸片膜：使用双螺杆挤出机混炼挤出含有聚乙烯和填充剂的混合物，进入冷却系统，调整压辊的间隙并控制相应的压力和厚度，并通过控制接触辊和冷却辊的温度来调整冷却淬火的效果。

上述第二步得到的铸片膜中，聚乙烯固相的微孔结构中充满了填充剂液相，上述第三步是通过拉伸的方式扩大其内部微孔结构，以便于填充剂能够更好的从微孔结构中析出。

上述第三步中，首先是进行预拉伸，预拉伸倍率为 1.01-6 倍、优选 1.01-3 倍；然后进行包括横向拉伸和纵向拉伸的同步双向拉伸，所述横向拉伸和纵向拉伸的拉伸倍率分别为 1.01-8 倍；优选 4-8 倍；在一种优选实施方案中，横向拉伸和纵向拉伸的拉伸倍率相同或相差不大。

预拉伸的方向为纵向或横向，优选纵向。双向拉伸优选为同步双向拉伸，但纵向拉伸与横向拉伸的拉伸倍率可以相同或不同。

在本领域内，纵向拉伸通常是指沿膜前进方向的拉伸；横向拉伸是指垂直于膜前进方向的拉伸；同步双向拉伸是指在纵向和横向两个方向同时进行拉伸。

拉伸的温度根据要获得的薄膜的规格要求以及拉伸倍率可以在一定的范围内调整，一般用于调整的拉伸温度范围可以参照第二步获得的铸片膜进行的差热分析的 T_m 进行设定(可以有一定的上下偏差)。预拉伸温度范围为 80-130℃，优选为 90-120℃；同步双向拉伸的温度范围是 90-150℃，优选为 100-140℃。

预拉伸的生产速度范围为 1-8m/min；同步双向拉伸的生产速度范围为 10-80m/min。

可以采用本领域常用的设备进行拉伸，只要能够满足本发明的拉伸要求即可。即通过预拉伸和同步双向拉伸，使铸片膜通过预拉伸和同步双向拉伸之后，形成孔径均一的结构，同时通过预拉伸使得薄膜有了一定的分子取向，使得整体薄膜的强度得以提高；通过同步双向拉伸使得孔径均匀，可以提高其透气度和机械强度的一致性。

上述第三步中形成的中间膜厚度为 10-50 μm ，优选为 12-45 μm ，更优选为 14-40 μm 。使形成的中间膜进行上述第四步，即使用有机溶剂提取填充剂，以形成孔径均一的微孔聚乙烯膜。

所述有机溶剂可以为能够提取多孔膜中的填充剂的任何溶剂，例如但不限于，甲乙酮、二氯甲烷和异戊烯。

填充剂提取过程包括但不限于下述的一种或两种以上的结合：浸渍、超声波清洗、渗漉法等。提取后剩余填充剂的量越少越好，以获得的微孔聚乙烯膜的总重量计，最多能允许含有 0.8wt% 的剩余填充剂。

在本发明的一种优选实施方式中，采用超声波清洗的方式提取填充剂，那么剩余填充剂的量在很大程度上取决于提取的超声波的频率和时间。考虑厚度和有机溶剂残留问题，一般均采用蒸汽压较高的有机溶剂，另外有机溶剂挥发容易带走热量，故一般较难通过温度的改善来加快分子运动速度以改善提取效率，故一般采用超声的原理和增加时间来改善提取的效率，但由于超声波波动容易产生热量，带来安全隐患，故一般通过加长经过提取段的距离来改善提取效率。提取时间取决于膜的厚度，以制备厚度为 10~30 μm 的微孔膜为例，提取时间优选为 2~4 分钟。

上述第五步中，对上述第四步得到的微孔聚乙烯膜进行热定型处理以除去残余应力，并减少最终膜的收缩。通过热定型处理，可将膜的孔隙结构固定，然后加热以强制保持膜的原始形状，以消除残余应力，当热定型温度高时，热定型时间相对较短，而热定型温度低时热定型时间相对较长。但热定型温度较高时容易造成聚乙烯的熔化，较低时加工时间过长。优选的，在聚乙烯结晶温度范围内，热定型时间为 20~120s。热定型温度的范围典型为 100-160 $^{\circ}\text{C}$ ，优选为 115-145 $^{\circ}\text{C}$ 。

本发明提到的上述特征，或实施例提到的特征可以任意组合。本申请说明书所揭示的所有特征可与任何组合物形式并用，说明书中所揭示的各个特征，可以任何可提供相同、均等或相似目的的替代性特征取代。因此除有特别说明，所揭示的特征仅为均等或相似特征的一般性例子。

本发明的主要优点在于：

1、通过本发明提供的制备方法获得的锂离子电池隔膜产品具有高的机械强度，并且隔膜中的微孔大小均匀且可控。

2、本发明不通过更高分子量的聚乙烯来提供更高机械强度的锂离子电池隔膜，而是配合聚乙烯特性粘度的控制，更加有效地实现高速生产。

3、本发明制得的锂离子电池隔膜用于锂离子电池，可有效降低加工过程中产生的短路，减少使用过程中存在的自放电及微短路等安全隐患。

下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明，否则所有的百分数、比率、比例、或份数按重量计。

本发明中的重量体积百分比的单位是本领域技术人员所熟知的，例如是指指在 100 毫升的溶液中溶质的重量。

除非另行定义，文中所使用的所有专业与科学用语与本领域熟练人员所熟悉的意义相同。此外，任何与所记载内容相似或均

等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。文中所述的较佳实施方法与材料仅作示范之用。

本发明下述实施例中涉及的聚乙烯的特性粘度采用《EN ISO 1628-3-2010 Plastics - Determination of the viscosity of polymers in dilute solution using capillary viscometers - Part 3: Polyethylenes and polypropylenes》的标准进行测试

下述实施例中涉及的步骤、方法和材料有：

使用双螺杆挤出机（ $\phi=30\text{mm}$ ）混合聚乙烯和填充剂，挤出温度为 150~250 摄氏度，滞留时间为 3 分钟，用含有压辊的冷却系统将梯形模头挤出的熔融体形成厚度为 400~1500 μm 的薄片（即铸片膜）。

采用 DSC 分析薄片，以评估其结晶部分在不同温度条件下的熔化情况，分析设备为梅特勒生产的差热扫描分析仪（DSC），样品重量为 $10\text{mg} \pm 2\text{mg}$ ，升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

本发明主要通过改善拉伸系统部分，控制其拉伸倍率、温度和速度，其中拉伸温度可参照 DSC 测试的结果。

填充剂的提取可以直接采用实验用超声波清洗器：将拉好的 15cm*15cm 大小的中间膜样品放入清洗器并使用二氯甲烷进行填充剂提取；进行多次超声波清洗且每次清洗持续 10min，并在每次清洗后测量样品中的填充剂残留量；直至连续两次清洗后的样品中的填充剂残留量相差不超过 10%，这时认为填充剂的提取完成，并将所述连续两次清洗中前一次清洗完成时的总清洗时间作为实际提取时间。

将提取填充剂后的薄膜（微孔聚乙烯膜）放入多段温度设置烘箱中，按照正式生产的要求，设置不同段的烘烤温度和时间，

从而完成热定型过程。

测量隔膜的理化性能，如：拉伸强度、针刺强度、吸液率、保液率、孔隙率、透气度、热收缩率、厚度。

吸液率的测试方法为：将一片 40mm*60mm 的本发明制备得到的锂离子电池隔膜完全浸渍在电解液中一小时，通过称量浸渍前后的重量计算得到。

保液率的测试方法为：将浸泡过电解液的本发明制备得到的锂离子电池隔膜放置在常温常湿一小时，通过称量放置前后的重量计算得到。

厚度：GB/T 6672-2001 ISO 4593: 1993。使用马尔测厚仪进行厚度测试。

拉伸强度：GB 6672-2001。使用万能拉伸仪，在 200mm/min 的速度下对宽度为 15mm 的样条进行拉伸。

针刺强度：用 ϕ 1mm 的针在一定速度下针破产品所需要的力。

透气度：用 Curley 试验 100ml 空气通过 ϕ 1 英寸圆截面所需要的时间。

孔隙率：采用重量法测量样品隔膜的孔隙率：《（原材料密度*样品面积*样品厚度）-样品重量》/（原材料密度*样品面积*样品厚度）。

热收缩：依照 GB/T 2027-2004 进行。

实施例 1

使用重均分子量为 1.4×10^6 至 1.6×10^6 的聚乙烯作为组份 I，100℃运动黏度为 $(7 \sim 8) \text{mm}^2/\text{s}$ 的石蜡油作为组份 II（填充剂）。组份 I 和组份 II 的含量分别为 30 重量百分比和 70 重量百分比。

预拉伸的拉伸温度为 103℃，拉伸倍率为 1.2 倍；同步双向

拉伸的拉伸温度为 125℃，纵向拉伸倍率为 5 倍、横向拉伸倍率为 6 倍。

实施例 2

使用重均分子量为 1.4×10^6 至 1.6×10^6 的聚乙烯作为组份 I，100℃运动黏度为 (7~8) mm²/s 的石蜡油作为组份 II (填充剂)。组份 I 和组份 II 的含量分别为 30 重量百分比和 70 重量百分比。

预拉伸的拉伸温度为 98℃，拉伸倍率为 1.5 倍；同步双向拉伸的拉伸温度为 120℃，纵向拉伸倍率为 4 倍、横向拉伸倍率为 6 倍。

实施例 3

使用重均分子量为 1.4×10^6 至 1.6×10^6 的聚乙烯作为组份 I，100℃运动黏度为 (7~8) mm²/s 的石蜡油作为组份 II (填充剂)。组份 I 和组份 II 的含量分别为 30 重量百分比和 70 重量百分比。

预拉伸的拉伸温度为 88℃，拉伸倍率为 2 倍；同步双向拉伸的拉伸温度为 115℃，纵向拉伸倍率为 3 倍、横向拉伸倍率为 6 倍。

实施例 4

使用重均分子量为 8×10^5 至 1×10^6 的聚乙烯作为组份 I，100℃运动黏度为 (7~8) mm²/s 的石蜡油作为组份 II (填充剂)。组份 I 和组份 II 的含量分别为 30 重量百分比和 70 重量百分比。

预拉伸的拉伸温度为 103℃，拉伸倍率为 1.2 倍；同步双向拉伸的拉伸温度为 125℃，纵向拉伸倍率为 5 倍、横向拉伸倍率为 7.5 倍。

实施例 5

使用重均分子量为 8×10^5 至 1×10^6 的聚乙烯作为组份 I， 100°C 运动黏度为 $(7 \sim 8) \text{ mm}^2/\text{s}$ 的石蜡油作为组份 II（填充剂）。组份 I 和组份 II 的含量分别为 30 重量百分比和 70 重量百分比。

预拉伸的拉伸温度为 98°C ，拉伸倍率为 1.5 倍；同步双向拉伸的拉伸温度为 120°C ，纵向拉伸倍率为 4 倍、横向拉伸倍率为 7.5 倍。

实施例 6

使用重均分子量为 8×10^5 至 1×10^6 的聚乙烯作为组份 I， 100°C 运动黏度为 $(7 \sim 8) \text{ mm}^2/\text{s}$ 的石蜡油作为组份 II（填充剂）。组份 I 和组份 II 的含量分别为 30 重量百分比和 70 重量百分比。

预拉伸的拉伸温度为 88°C ，拉伸倍率为 2 倍；同步双向拉伸的拉伸温度为 115°C ，纵向拉伸倍率为 3 倍、横向拉伸倍率为 7.5 倍。

对比例 1

使用重均分子量为 1.4×10^6 至 1.6×10^6 的聚乙烯作为组份 I， 100°C 运动黏度为 $(7 \sim 8) \text{ mm}^2/\text{s}$ 的石蜡油作为组份 II（填充剂）。组份 I 和组份 II 的含量分别为 30 重量百分比和 70 重量百分比。

铸片膜通过预拉伸辊但不进行任何预拉伸，直接进行同步双向拉伸；同步双向拉伸的拉伸温度为 130°C ，纵向拉伸倍率为 6 倍、横向拉伸倍率为 6 倍。

对比例 2

使用重均分子量为 8×10^5 至 1×10^6 的聚乙烯作为组份 I， 100°C 运动黏度为 $(7 \sim 8) \text{ mm}^2/\text{s}$ 的石蜡油作为组份 II（填充剂）。组份 I 和组份 II 的含量分别为 30 重量百分比和 70 重量百分比。

铸片膜通过预拉伸辊但不进行任何预拉伸，直接进行同步双向拉伸；同步双向拉伸的拉伸温度为 130°C ，纵向拉伸倍率为 6 倍、横向拉伸倍率为 7.5 倍。

表 1. 实施例 1-6

制备条件及测试结果		单位	1	2	3	4	5	6
预拉伸 (纵向)	拉伸 温度	$^\circ\text{C}$	103	98	88	103	98	88
	拉伸 倍率	-	1.2	1.5	2	1.2	1.5	2
同步双拉	拉伸 温度	$^\circ\text{C}$	115	110	105	120	115	110
	纵向 倍率	-	5	4	3	5	4	3
	横向 倍率	-	6	6	6	7.5	7.5	7.5
厚度		μm	12	12	12	12	12	12
厚度 Cpk		-	1.92	1.87	1.83	1.96	1.82	1.71
拉伸强度	MD	kgf/cm^2	1671	1715	1770	1692	1735	1816
	TD	kgf/cm^2	1542	1530	1523	1687	1576	1627
针刺强度		gf	415	448	476	424	457	483
透气度		$\text{sec}/100\text{ml}$	209	203	207	202	192	194
孔隙率		%	40	41	43	41	42	44
吸液率		%	95	108	110	94	109	115
保液率		%	85	88	90	87	91	93
105 $^\circ\text{C}$ 热收缩率	MD	%	2.76	2.82	2.75	2.82	2.75	2.62
	TD	%	0.09	0.12	0.13	0.13	0.15	0.14

表 2. 对比例 1-2

对比例				
制备条件及测试结果		单位	1	2
预拉伸	温度	℃	108	108
	倍率	-	无	无
同步双向拉	温度	℃	120	125
	纵向倍率	-	6	6
	横向		6	7.5
厚度		μm	12	12
厚度 Cpk		-	1.76	1.85
拉伸强度	MD	kgf/cm ²	1430	1493
	TD	kgf/cm ²	1365	1461
针刺强度		gf	397	390
透气度		sec/100ml	206	196
孔隙率		%	38	39
吸液率		%	88	92
保液率		%	82	83
105℃热收缩率	MD	%	2.89	2.73
	TD	%	0.14	0.15

从表 1 和表 2 的结果可以看出，实施例 1-6 中得到的隔膜具有比对比例 1-2 中得到的隔膜显著更高的拉伸强度和针刺强度。表 1 和表 2 的结果表明，本发明由于通过在同步双向拉伸之前增加预拉伸，控制预拉伸和拉伸的拉伸倍率和拉伸温度（实施例中的隔膜规格为 12 μm），使得通过预拉伸和同步双向拉伸之后，更容易形成外观平整，厚度均一的薄膜，同时有助于形成更高机械强度的薄膜，可以用于各种锂离子电池。

表 3. 实施例和对比例透气度箱线图数据

	对比例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 2	实施例 4	实施例 5	实施例 6
样本量	100	100	100	100	100	100	100	100
最大值	251	229	216	224	238	215	203	207
最小值	187	199	188	195	171	187	176	181
极差	64	30	28	29	67	28	27	26
CPK	1.34	1.64	1.58	1.55	1.36	1.61	1.56	1.52
平均值	206	209	203	207	196	202	192	194

图 1 和表 3 示出了实施例和对比例中得到的隔膜的透气度的结果（其中的矩形条高度表明了各实施例和对比例的透气度结果的分布情况）。从图 1 和表 3 中可以看出，实施例 1-6 中的隔膜具有比对比文件 1-2 的隔膜显著更小的透气度分布极差；因此图 1 和表 3 的结果表明，通过进行预拉伸，产品的特性一致性得到了显著提高。

图 2A 是未经预拉伸而获得的锂离子电池隔膜（对比例 1）的 SEM 图；图 2B 是经过预拉伸而获得的锂离子电池隔膜（实施例 1）的 SEM 图。通过比较图 2A 和 2B 可以看出，进行预拉伸的隔膜的孔隙尺寸的一致性显著改善。

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并非用以限定本发明的实质技术内容范围，本发明的实质技术内容是广义地定义于申请的权利要求范围中，任何他人完成的技术实体或方法，若是与申请的权利要求范围所定义的完全相同，也或是一种等效的变更，均将被视为涵盖于该权利要求范围之内。

权 利 要 求

1. 一种锂离子电池隔膜的制备方法，所述方法包括下列步骤：
 第一步，形成含有聚乙烯和填充剂的液相稳定体系；
 第二步，在冷却系统中使所述液相稳定体系形成带有液相填充剂的铸片膜；
 第三步，对所述铸片膜进行预拉伸，并然后进行同步双向拉伸，从而形成中间膜；
 第四步，使用有机溶剂将所述中间膜含有的填充剂提取出来，从而形成微孔聚乙烯膜；和
 第五步，在聚乙烯结晶部分熔化温度范围内将所述微孔聚乙烯膜进行热定型，从而得到所述锂离子电池隔膜。
2. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述预拉伸为纵向拉伸。
3. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述预拉伸的温度在 80℃-130℃。
4. 如权利要求 1-3 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述预拉伸的拉伸倍率为 1.01-6 倍；优选 1.01-3 倍。
5. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述同步双向拉伸包括横向拉伸和纵向拉伸，其中横向拉伸和纵向拉伸的拉伸倍率分别为 1.01-8 倍；优选 4-8 倍。

6. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述液相稳定体系中含有 18 ~ 50wt% 的聚乙烯和 50 ~ 82wt% 的填充剂。
7. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述聚乙烯的重均分子量为 2×10^5 至 3×10^6 ; 优选为 8×10^5 至 2×10^6 。
8. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述填充剂的沸点高于 200℃。
9. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述填充剂选自液体石蜡油、邻苯二甲酸二辛脂、邻苯二甲酸二丁酯或它们的组合物。
10. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述有机溶剂为与填充剂互溶的有机溶剂。
11. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述有机溶剂选自甲乙酮、二氯甲烷、异戊烯或它们的组合物。
12. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述聚乙烯近熔点温度为 100-160℃, 优选为 115-145℃。
13. 一种通过如权利要求 1-12 任一项所述的制备方法获得的锂离子电池隔膜。

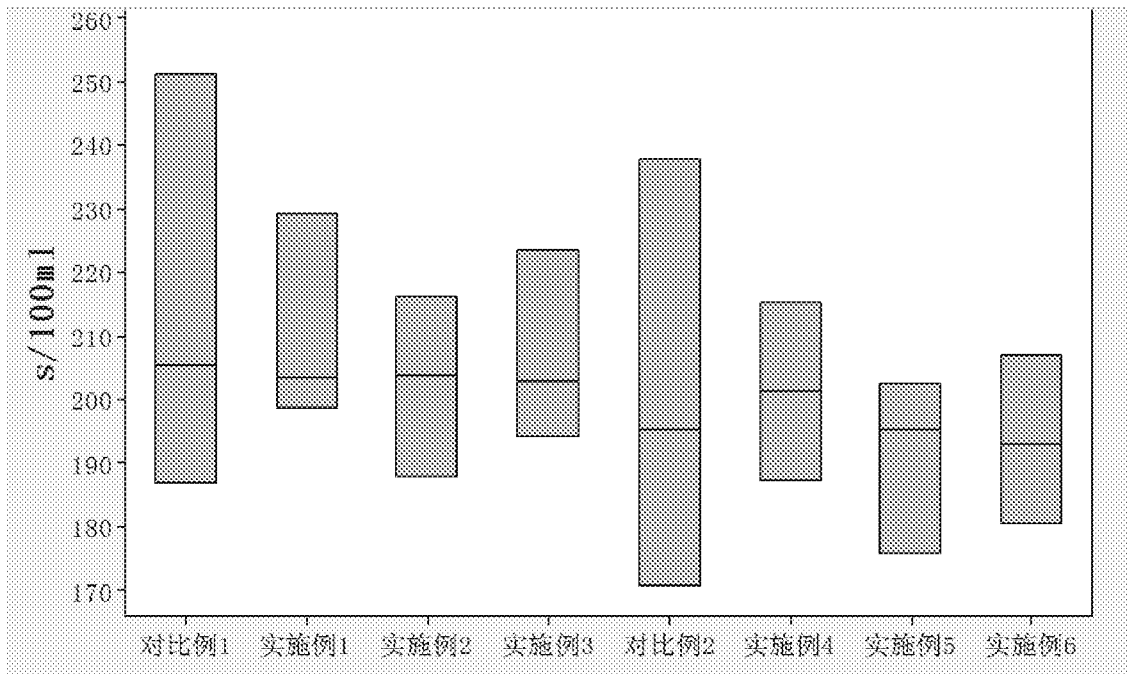


FIG. 1

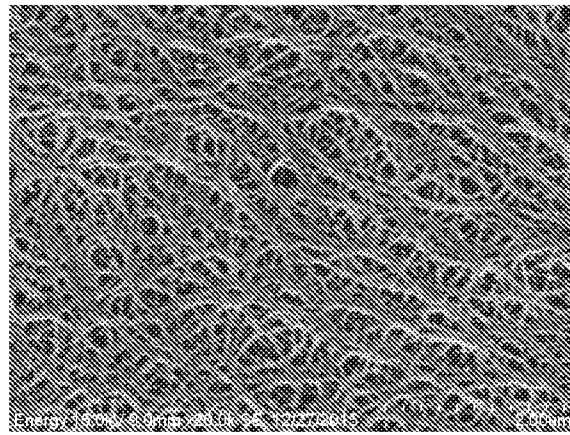


FIG. 2A

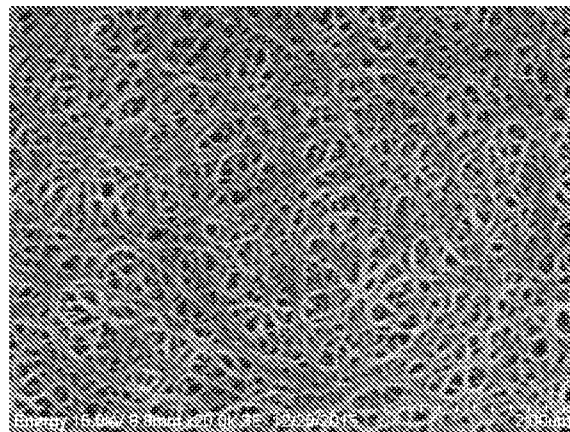


FIG. 2B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/073087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/14 (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)

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)
CNABS, CNKI, DWPI, SIPOABS: many times, twice, separator, prestretch, double, two, stretch

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105552280 A (SHANGHAI ENERGY NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.), 04 May 2016 (04.05.2016), description, paragraphs [0006]-[0044]	1-13
Y	CN 104327351 A (SHANGHAI ENERGY NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.), 04 February 2015 (04.02.2015), description, paragraphs [0005]-[0052], and embodiment 1	1-13
Y	CN 102241832 A (SINOMA SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.), 16 November 2011 (16.11.2011), description, paragraphs [0006]-[0047], and embodiments 1-3	1-13
A	CN 102850573 A (CHINA LUCKY FILM GROUP CORPORATION), 02 January 2013 (02.01.2013), the whole document	1-13
A	WO 2009084719 A1 (TONEN CHEM. CORP.), 09 July 2009 (09.07.2009), the whole document	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
18 April 2017 (18.04.2017)

Date of mailing of the international search report
28 April 2017 (28.04.2017)

Name and mailing address of the ISA/CN:
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
LUO, Wenhui
Telephone No.: (86-10) **62809920**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/073087

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105552280 A	04 May 2016	None	
CN 104327351 A	04 February 2015	None	
CN 102241832 A	16 November 2011	CN 102241832 B	28 August 2013
CN 102850573 A	02 January 2013	CN 102850573 B	13 August 2014
WO 2009084719 A1	09 July 2009	US 2010316902 A1	16 December 2010

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 2/14(2006.01)i; H01M 2/16(2006.01)i</p> <p>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</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS, CNKI, DWPI, SIPOABS, 隔膜, 预拉, 多次, 二次, 两次, 拉伸, separator, prestretch, double, two, stretch</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <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>PX</td> <td>CN 105552280 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 说明书第[0006]-[0044]段</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104327351 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 说明书第[0005]-[0052]段, 实施例1</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102241832 A (中材科技股份有限公司) 2011年 11月 16日 (2011 - 11 - 16) 说明书第[0006]-[0047]段, 实施例1-3</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102850573 A (中国乐凯胶片集团公司) 2013年 1月 2日 (2013 - 01 - 02) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2009084719 A1 (TONEN CHEM. CORP.) 2009年 7月 9日 (2009 - 07 - 09) 全文</td> <td>1-13</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	PX	CN 105552280 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 说明书第[0006]-[0044]段	1-13	Y	CN 104327351 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 说明书第[0005]-[0052]段, 实施例1	1-13	Y	CN 102241832 A (中材科技股份有限公司) 2011年 11月 16日 (2011 - 11 - 16) 说明书第[0006]-[0047]段, 实施例1-3	1-13	A	CN 102850573 A (中国乐凯胶片集团公司) 2013年 1月 2日 (2013 - 01 - 02) 全文	1-13	A	WO 2009084719 A1 (TONEN CHEM. CORP.) 2009年 7月 9日 (2009 - 07 - 09) 全文	1-13
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 105552280 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 说明书第[0006]-[0044]段	1-13																		
Y	CN 104327351 A (上海恩捷新材料科技股份有限公司) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 说明书第[0005]-[0052]段, 实施例1	1-13																		
Y	CN 102241832 A (中材科技股份有限公司) 2011年 11月 16日 (2011 - 11 - 16) 说明书第[0006]-[0047]段, 实施例1-3	1-13																		
A	CN 102850573 A (中国乐凯胶片集团公司) 2013年 1月 2日 (2013 - 01 - 02) 全文	1-13																		
A	WO 2009084719 A1 (TONEN CHEM. CORP.) 2009年 7月 9日 (2009 - 07 - 09) 全文	1-13																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2017年 4月 18日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2017年 4月 28日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>罗文辉</p> <p>电话号码 (86-10)62809920</p>																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/073087

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	105552280	A	2016年 5月 4日	无			
CN	104327351	A	2015年 2月 4日	无			
CN	102241832	A	2011年 11月 16日	CN	102241832	B	2013年 8月 28日
CN	102850573	A	2013年 1月 2日	CN	102850573	B	2014年 8月 13日
WO	2009084719	A1	2009年 7月 9日	US	2010316902	A1	2010年 12月 16日