

公告本

89年 7 月 19 日

修正
89年 7 月 19 日
補充

申請日期：88.05.27

案號：88108744

類別：H01M 2/16

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

447161

一、 發明名稱	中文	用於電池分離器之聚丙烯微孔膜
	英文	POLYPROPYLENE MICROPOROUS MEMBRANE FOR BATTERY SEPARATOR
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 霍羅 M. 福雪 2. C. 格蘭 文斯里
	姓名 (英文)	1. HAROLD M. FISHER 2. C. GLEN WENSLEY
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國北卡羅萊納州夏洛特市巴莫羅路10115號 2. 美國南卡羅萊納州洛克坡市巴蘭朵斑路1573號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商希爾格得有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. CELGARD INC.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國麻薩諸塞州伯靈頓市伯靈頓廣場路20號325室
	代表人 姓名 (中文)	1. 詹姆士·鮑伊德
	代表人 姓名 (英文)	1. JAMES G. BOYD



447161

本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

1998/06/26 09/105,516

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



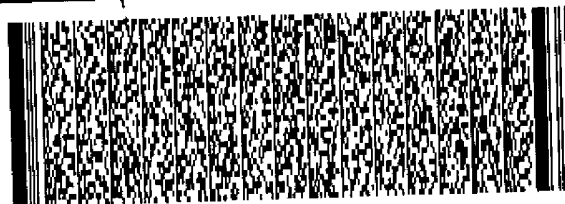
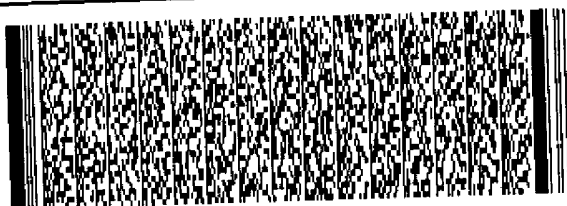
五、發明說明 (1)

發明範圍

本發明提出了一種以 β -核前體製造且用於電池分離器之微孔膜：

發明背景

我們已知由 β -核前體可製造聚丙烯微孔膜，如美國專利第5,134,174號、第5,231,126號、第5,317,035號以及第5,594,070號；EPO公布(EPO Publication)第632,095號；日本未審核申請專利(Japanese Kokai)第7-118429號；聚合物：1994, v34 n16, Chu, F等人的"於 β -型聚丙烯塑性變形期間形成微孔之方法"(Microvoid formation process during the plastic deformation of Beta-form polypropylene)；聚合物：1995, v36 n13, Chu, F.等人的"於 β -型聚丙烯膜的單軸拉伸期間之晶體轉化及微孔形成"(Crystal transformation and micropore formation during uniaxial drawing of Beta-form polypropylene film)；聚丙烯與世界討論會(Polypropylene & World Congress), 1996, 9, 18-20 愛克達等人(Ikeda)所作"NJ-Star NU-100：一種新穎的聚丙烯用 β -成核劑"(NJ-Star NU-100: A Novel Beta-Nucleator for Polypropylene)；聚合物先進工藝(Polymers For advanced Technologies), 1996, v7, zhu, w. 等人所作"一種新型聚丙烯微孔膜"(A New Polypropylene Microporous Film)：經建議：這種膜可用於電池分離器：如美國專利第5,134,174號；EPO公布第

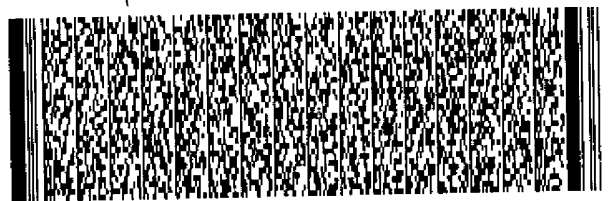
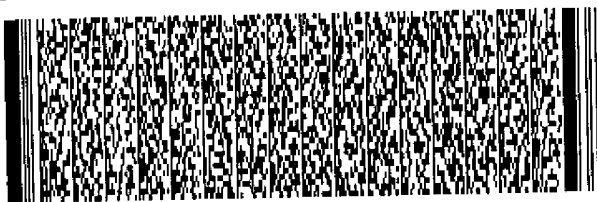


五、發明說明 (2)

632,059號；日本未審核申請專利第7-118429號。用於聚丙烯的 β -成核劑亦為人所知。如美國專利第5,134,174號、第5,231,126號、第5,317,035號以及第5,594,070號；EPO公布第557,721號及第632,095號；日本未審核申請專利第7-118429號及第9-176352號；聚合物：1994, v34, n16 rsyu, Chu, F. 等人的"於 β -型聚丙烯塑性變形期間形成微孔之方法"；聚合物，1995, v36, n13, Chu, F. 等人的"於 β -型聚丙烯膜的單軸拉伸期間之結晶轉化及微孔形成"；聚丙烯與世界討論會，1996, 9, 18-20；愛克達等人所作"NJ-Star NU-100；一種新穎的聚丙烯用成核劑"；聚合物先進工藝，1996, v7, Zhu, W. 等人所作"一種新型聚丙烯微孔膜"。

商業上有前途的電池分離器需具有一種性能平衡：其中有兩種性能為電阻(ER)和強度；強度一般作為擊穿強度測量(PS)。電阻係測量電流在陰極和陽極之間以及越過分離器的阻力，一般以盡可能低為宜。電池分離器微孔形成了聯係陰極和陽極之間電解質的通過通道。擊穿強度係以抵抗電池於其它物之間產生的僵直力。電池分離器通常極薄(約1密耳或25微米)；且在陰極和陽極之間插入，過足的表面粗糙度會導致在卷繞或折疊夾層之間擊穿。分離器的擊穿可直接聯係陰極和陽極，使電池不再適用。

美國專利第5,134,174號、EPO公布第632,095號及日本未審核申請專利第7-118429號揭示了將 β -核前體製造之聚丙烯微孔膜用於電池分離器。雖然這些膜理論上用於分



五、發明說明(3)

離器，但卻受到了限制。例如，美國及日本參考中揭示了由抗擊穿強度不良產生的對膜的限制。擊穿強度表面上來自於伸長(伸拉)條件、孔徑大小及孔隙率。

因此，需要一種 β -核前體製造之聚丙烯多孔膜：以商業應用於電池分離器。

發明摘述

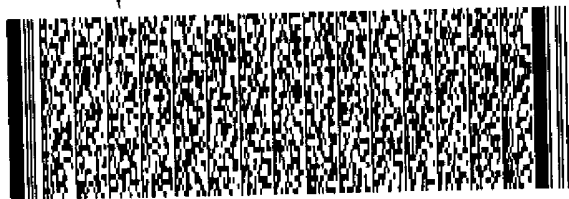
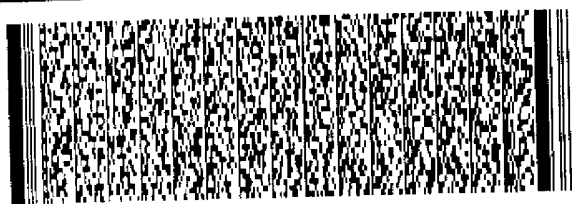
一種電池分離器，其係由 β -核前體製造之聚丙烯微孔膜，其電阻小於30歐姆-英寸/密耳；擊穿強度大於400克力/密耳。

發明詳述

一種電池或電化學電池，其係由陰極、陽極、電解液及分離器組成之裝置。電池可用於可攜帶裝置，如計算器、蜂窩電話或類似物，或者電媒介物。

本文中的電池分離器指用於分隔陰極和陽極之微孔膜，以防止它們直接相聯，且其微孔膜中含有電解液。分離器可為單層結構或多層結構(如夾層中具有相同或不同的單層)，其中所述膜可為那些層中的一種。其它層可增強安全性(如，低熔功能或關閉功能，美國專利第5,691,077號)或增強強度(如交叉合疊，美國專利第5,667,911號)。電池分離器厚度小於3密耳，較佳小於1.5密耳。

本文中揭示的電池分離器係由 β -核前體製造之微孔膜。聚丙烯指以丙烯單體為主的任何聚合物(如均聚物或共聚物)。聚丙烯較佳為具大熔體流動指數(MFI)小於(<)10之全同立構均聚物，MFI小於5更佳。聚丙烯實例包括：

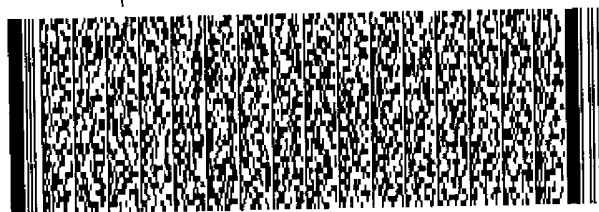
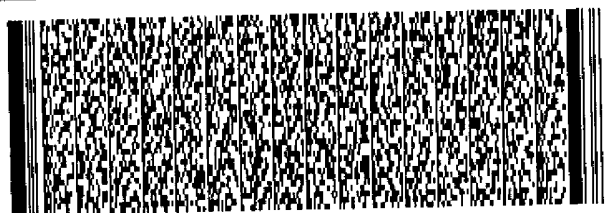


五、發明說明 (4)

伍德伯利漢茲曼化學公司，NJ 產品 5550 (Huntsman Chemical Corp. of Woodbury, NJ Product 5550) (MFI-5.5); 休斯頓艾克森化學公司：TX 產品艾斯考靈 PP 5432 FI (MFI-約 3) 及 PP 4292 (MFI-1.5) (Exxon Chemical Co. of Houston, TX product Escorene); 斐斯伯阿瑞斯泰化學公司，DA 產品 BEPOL (Aristrech Chemical Corp. of Pittsburgh, PA product BEPOL) (MFI-0.7)。

β -核前體指具有 β -結晶體結構之預拉伸聚丙烯膜。 β -晶體為亞穩態，在經加熱和伸張時，將恢復到 α -晶體。 β -晶體可通過幾種已知技術於聚丙烯中形成；但較佳應使用 β -成核劑。參閱美國專利第 5,134,174 號、第 5,231,126 號、第 5,317,035 號以及第 5,594,070 號；EPO 公布第 632,095 號；日本未審核申請專利第 7-118429 號和第 9-176352 號；聚合物，1994，v34，n16，Chu，F. 等人的 "於 β -型聚丙烯塑性變形期間形成微孔之方法"；聚合物，1995，v36，n13，Chu，F. 等人的 "於 β -型聚丙烯膜的單軸拉伸期間之晶體轉化及微孔形成"；聚丙烯與世界討論會，1996，9，18-20：愛克達等人所作 "NJ-Star NU-100：一種新穎的聚丙烯用 β -成核劑"；聚合物先進工藝，1996，v7，Zhu，w. 等人所作 "一種新型聚丙烯微孔膜"；可分別以參考之方式併於本文。

β -成核劑係由商業上得到，如 NJ-STAR NU-100 係日本大阪 (Osaka) 新日本化學公司得到。前體中 β -晶體總量以差示掃描量熱計 (DSC) 技術測定 [樣品大小-10 毫克，加熱



五、發明說明 (5)

速率 $-10^{\circ}/\text{分}$ ；加熱範圍 -25°C 至 200°C ，使用塞克儀器公司的220C型(Seiko Instrument Inc.'s model 220C)]，應位於45至70%等級上：通過這項技術報告出的 β -晶體數量，係以 β -晶體(DSC痕量 β -晶體峰下的面積測定)對 α -晶體及 β -晶體的總數之比率之形式作出：前體之 β -晶體含量以非最高極限較佳。

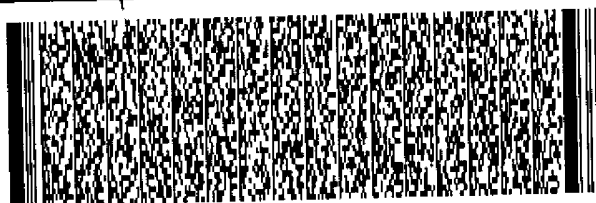
前述膜之孔隙率應介於40至65%範圍之間，較佳45至60%，47至57%更佳。孔隙率(%)即： $[1-(\text{膜之表觀密度}/\text{樹脂密度})]\times 100$ 。

平均孔徑大小以掃描電子顯微鏡(SEM)相片放大20,000倍測定，應位於0.03至0.25微米等級上。平均孔徑大小較佳介於0.04-0.10範圍之間；且其分布傾向於低尾範圍。

分離器電阻應小於30歐姆-英寸/密耳厚度。電阻之更佳範圍小於20歐姆-英寸/密耳。電阻(或電阻率)係如下測量：

即使用A.R.A.I.(自動量程自動轉換)AC(復位)毫歐電阻計2401型及R.A.I.測量電池電極(自紐約郝伯格RAI研究公司得到)(RAI Research Corp. Hauppauge, NY)：用31%氫氧化鉀溶液濕潤樣品(測量前將樣品以甲醇浸足，以確保完全濕潤，然後浸入溶液中8至24小時)。對樣品測量時不應乾燥：對三個樣品材料測量，求平均值。其結果以毫歐-英寸報告，然後除以材料厚度且以歐姆-英寸²/密耳形式報告：

擊穿強度較佳大於400克力/密耳厚度。擊穿強度在實際



五、發明說明 (6)

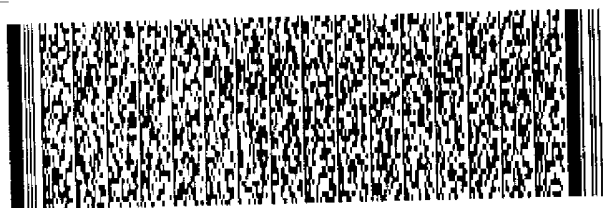
實施中沒有上限，強度愈大，分離器愈佳。測量方法如下：使用具針（直徑1.65毫米，0.5毫米半徑尖端）米泰齊史蒂文(Mitech Stevens)LFRA結構分析儀(Texture Analyzer)。下降速率為2毫米/秒，最大偏移為6毫米。膜在具中心開口直徑11.3毫米之夾緊裝置中保持拉緊。測量10個，取平均值，且正規化為1密耳厚度。

分離器製造較佳通過以下"乾燥拉伸"或OPP(定向聚丙烯)技術：聚丙烯樹脂添加成核劑；將樹脂擠出；形成前體；將前體拉伸(拉)成電池分離器。為獲得物理性能的均衡(如孔隙率：平均孔徑大小、電阻及擊穿強度)，前體之 β -晶體含量較佳為45-70%；46-60%更佳；且較佳能經受至少 16 ± 7 至 36 ± 7 之總伸拉，至少 16 ± 4 至 36 ± 7 更佳， 16 ± 4 至 20 ± 4 最佳。

β -成核劑可於聚合期間加入，可經混合或在擠出機中進行。成核劑應足量加入，以保證在拉伸前得到前體所需含量之 β -晶體：

前體擠出後：必須給予充足的時間使 β -晶體在前體內形成。時間量決定於數個因素，其包括但非限定於：成核劑用量及類型、聚丙烯類型、逗留時間/溫度以及設備類型。 β -晶體生長引發高於 α -晶體生長的溫度。理想方法為，使聚合物在低於 α -晶體生長引發溫度及高於 β -晶體生長引發溫度之間保持最大時間。前體可於拉伸前視需情形退火。

拉伸可為單軸或雙軸，但以雙軸為佳。雙軸拉伸包括軸



五、發明說明 (7)

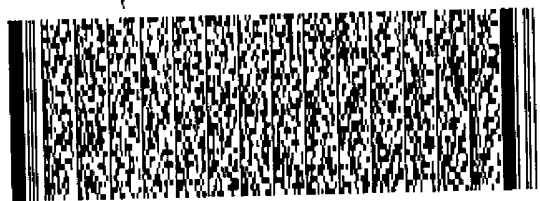
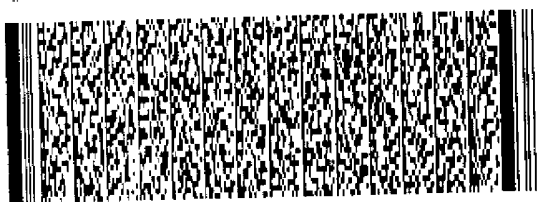
向(MD)伸拉、橫向(TD)拉伸以及(視需要)鬆馳(或拉伸放鬆)步驟。MD拉伸條件包括：溫度較佳 70°C - 110°C ，最佳 90°C ；拉伸比值較佳1.5-6.0，4更佳。TD拉伸條件包括：溫度較佳 110°C - 140°C ，最佳 120°C ；拉伸比為1.5-6.0，最佳為4-5。拉伸期間，使聚合物於或接近狀態溫度。

以下實例進一步闡述了方法細節。

實例

以下實例在代表習用BOPP(雙軸定向聚丙烯)線之實驗設備上進行：其主要組件包括：擠出機、晶體形成區(如具有溫度控制的變速輥)及拉伸構架(具有軸向(MD)拉伸、橫向(TD)拉伸及放鬆(或應力消除)之溫度控制)：晶體形成區域中的逗留時間(即輥上時間)對所有樣品均約為30秒。聚丙烯樹脂為艾克森的艾斯考靈PP 4352FI(MFI-約3)， β 成核劑為NJ Star NU-100；且用量佔樹脂重量0.2%。其它條件及性能於表1中說明。

雖然前述發明以說明及實例方法對某些細節作了描述，用以清楚了解本發明之意圖。但在附加申請專利範圍內實施的變更及改良將使這種意圖更加明顯。



五、發明說明 (8)

表 1

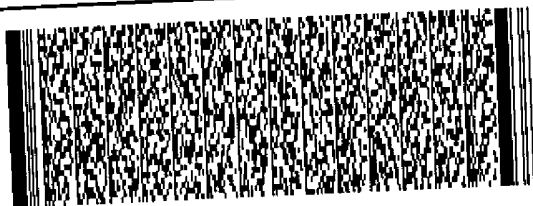
樣品	驟冷觀濕 °C	MD 溫度°C	MD 拉伸比	TD 溫度°C	TD 拉伸比	總拉伸	厚度密耳	平均孔 徑大小 微米	孔隙率 %	PS/mil 克/密耳	ER/Mil 歐姆-英寸	PS/ER
1	120	95	4.0	140	3.0	12.0	1.2	0.05	50.4	522	11.2	47
2	120	90	3.0	135	3.2	9.6	2.1	—	45.1	381	16.6	23
3	120	90	4.0	135	3.2	12.8	1.5	0.05	44.6	499	10.2	49
4	120	90	3.5	120	3.0	11.2	1.6	—	47.6	402	14.6	28
5	125	90	3.0	120	3.0	9.0	2.2	—	48.5	350	12.4	28
6	125	90	4.0(?)	120	4.0	16.0	1.7	0.03	51.6	418	11.9	35
7	125	90	3.0(?)	120	3.8-4.0	11.7	1.6	0.03	48.5	425	7.8	55
8	120	90	4.0	120	4.5	18.0	1.6	0.03	49.4	527	11.7	45
9	120	90	4.0	120	3.8-4.0	15.2	1.1	0.03	47.8	569	12.7	45
10	120	90	4.0	120	3.8-4.0	15.2	1.3	0.04	46.5	490	12.5	39

四、中文發明摘要 (發明之名稱：用於電池分離器之聚丙烯微孔膜)

一種電池分離器，其係由 β -核前體製造之聚丙烯微孔膜，其電阻小於30 歐姆-英寸/密耳(ohms-inches per mil)，且擊穿強度大於400 克力/密耳。

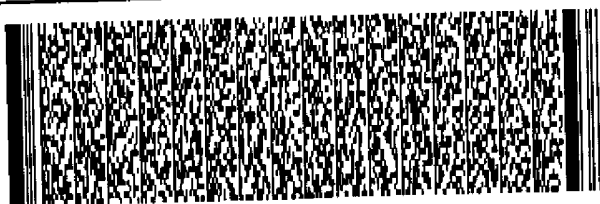
英文發明摘要 (發明之名稱：POLYPROPYLENE MICROPOROUS MEMBRANE FOR BATTERY SEPARATOR)

A battery separator is a polypropylene microporous membrane, made from a beta-nucleated precursor, and having an electrical resistance of less than 30 ohms-inches per mil, and a puncture strength of greater than 400 grams-force per mil.



六、申請專利範圍

1. 一種電池分離器，其包括以 β -核前體製造之聚丙烯微孔膜，且具有小於30歐姆-英寸/密耳之電阻，以及大於400克力/密耳之沖擊強度。
2. 根據申請專利範圍第1項之電池分離器，進一步包括40-65%之孔隙率。
3. 根據申請專利範圍第1項之電池分離器，進一步包括0.03至0.25微米之平均孔徑大小。
4. 根據申請專利範圍第1項之電池分離器，進一步包括小於3密耳之厚度。
5. 一種電池分離器，其包括以 β -核前體製造之微孔聚丙烯膜，且具有：小於30歐姆-英寸/密耳之電阻；大於400克力/密耳之沖擊強度；40-65%之孔隙率；0.03至0.25微米之平均孔徑大小；以及小於3密耳之厚度。
6. 一種電池，其包括陰極、陽極以及根據申請專利範圍第1至5項之分離器。
7. 一種多層電池分離器，包括超過一層，其中該層包括以 β -核前體製造之聚丙烯微孔膜，且具有小於30歐姆-英寸/密耳之電阻，以及大於400克力/密耳之沖擊強度。
8. 如申請專利範圍第7項之多層電池分離器，進一步包括40-65%之孔隙率。
9. 如申請專利範圍第7項之多層電池分離器，進一步包括0.03至0.25微米之平均孔徑大小。
10. 如申請專利範圍第7項之多層電池分離器，進一步包括小於3密耳之厚度。



六、申請專利範圍

11. 一種多層電池分離器，包括超過一層，其中該層包括以 β -核前體製造之微孔聚丙烯膜，且具有：小於30歐姆-英寸/密耳之電阻；大於400克力/密耳之沖擊強度；40-65%之孔隙率；0.03至0.25微米之平均孔徑大小；以及小於3密耳之厚度。

12. 一種製造電池分離器之方法，該電池分離器具有小於30歐姆-英寸/密耳之電阻及大於400克力/密耳之沖擊強度，其步驟包括：

提供具有 β -晶體含量45-70%之前體；及

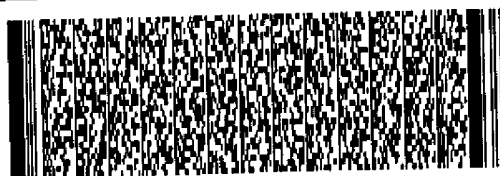
拉伸該前體，其總拉伸範圍自至少 16 ± 7 至 36 ± 7 。

13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該 β 晶體含量為46至60%。

14. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該總拉伸範圍自至少 16 ± 4 至 36 ± 7 。

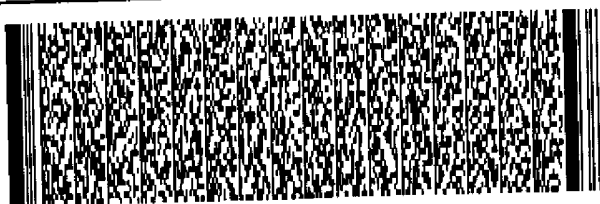
15. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該拉伸進一步包括雙軸拉伸。

16. 一種做為薄膜(membrane)之膜：包括：以 β 核前體製造之定向聚丙烯膜；該膜具有小於3密耳之厚度；0.03至0.25微米之平均孔徑大小；40至65%之孔隙率；以及大於400克力/密耳之沖擊強度。



六、申請專利範圍

1. 一種電池分離器，其包括以 β -核前體製造之聚丙烯微孔膜，且具有小於30歐姆-英寸/密耳之電阻，以及大於400克力/密耳之沖擊強度。
2. 根據申請專利範圍第1項之電池分離器，進一步包括40-65%之孔隙率。
3. 根據申請專利範圍第1項之電池分離器，進一步包括0.03至0.25微米之平均孔徑大小。
4. 根據申請專利範圍第1項之電池分離器，進一步包括小於3密耳之厚度。
5. 一種電池分離器，其包括以 β -核前體製造之微孔聚丙烯膜，且具有：小於30歐姆-英寸/密耳之電阻；大於400克力/密耳之沖擊強度；40-65%之孔隙率；0.03至0.25微米之平均孔徑大小；以及小於3密耳之厚度。
6. 一種電池，其包括陰極、陽極以及根據申請專利範圍第1至5項之分離器。
7. 一種多層電池分離器，包括超過一層，其中該層包括以 β -核前體製造之聚丙烯微孔膜，且具有小於30歐姆-英寸/密耳之電阻，以及大於400克力/密耳之沖擊強度。
8. 如申請專利範圍第7項之多層電池分離器，進一步包括40-65%之孔隙率。
9. 如申請專利範圍第7項之多層電池分離器，進一步包括0.03至0.25微米之平均孔徑大小。
10. 如申請專利範圍第7項之多層電池分離器，進一步包括小於3密耳之厚度。



六、申請專利範圍

11. 一種多層電池分離器，包括超過一層，其中該層包括以 β -核前體製造之微孔聚丙烯膜，且具有：小於30歐姆-英寸/密耳之電阻；大於400克力/密耳之沖擊強度；40-65%之孔隙率；0.03至0.25微米之平均孔徑大小；以及小於3密耳之厚度。

12. 一種製造電池分離器之方法，該電池分離器具有小於30歐姆-英寸/密耳之電阻及大於400克力/密耳之沖擊強度，其步驟包括：

提供具有 β -晶體含量45-70%之前體；及

拉伸該前體，其總拉伸範圍自至少 16 ± 7 至 36 ± 7 。

13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該 β 晶體含量為46至60%。

14. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該總拉伸範圍自至少 16 ± 4 至 36 ± 7 。

15. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該拉伸進一步包括雙軸拉伸。

16. 一種做為薄膜(membrane)之膜：包括：以 β 核前體製造之定向聚丙烯膜；該膜具有小於3密耳之厚度；0.03至0.25微米之平均孔徑大小；40至65%之孔隙率；以及大於400克力/密耳之沖擊強度。

