(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201347992 A
(43)公開日： 中華民國 102 (2013) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：102114802 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 04 月 25 日
(51)Int. Cl.： *B32B27/30 (2006.01)* *B29C55/12 (2006.01)*
H01M2/16 (2006.01)
(30)優先權：2012/04/25 南韓 10-2012-0043256
(71)申請人：ＳＫＣ股份有限公司 (南韓) SKC CO., LTD. (KR)
南韓
(72)發明人：金秀姬 KIM, SOO HEE (KR) ；朱在石 JU, JAE SEOG (KR) ；孫楊受 SON, YANG SOO (KR)
(74)代理人：惲軼群；陳文郎
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 18 頁

(54)名稱

積層多孔膜、其製造方法及用於包含該多孔膜之二次電池的隔離件

LAMINATED POROUS FILM, PREPARATION METHOD THEREOF AND SEPARATOR FOR SECONDARY CELL COMPRISING SAME

(57)摘要

本發明係有關於一具有以下 2 或多層之積層結構的積層多孔膜，其中，第一樹脂層含一聚丙烯樹脂及一 β-晶體成核劑，而第二樹脂層含一聚乙烯樹脂及具有 90℃或更高之熔點與 80%或更高之結晶度的蠟，該積層多孔膜具有優異斷開及崩潰性質、以及高透氣性，且因此可有效率地施加至一用於二次電池之隔離件。

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201347992 A
(43)公開日： 中華民國 102 (2013) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：102114802 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 04 月 25 日
(51)Int. Cl.： *B32B27/30 (2006.01)* *B29C55/12 (2006.01)*
H01M2/16 (2006.01)
(30)優先權：2012/04/25 南韓 10-2012-0043256
(71)申請人：ＳＫＣ股份有限公司 (南韓) SKC CO., LTD. (KR)
南韓
(72)發明人：金秀姬 KIM, SOO HEE (KR) ；朱在石 JU, JAE SEOG (KR) ；孫楊受 SON, YANG SOO (KR)
(74)代理人：惲軼群；陳文郎
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 18 頁

(54)名稱

積層多孔膜、其製造方法及用於包含該多孔膜之二次電池的隔離件

LAMINATED POROUS FILM, PREPARATION METHOD THEREOF AND SEPARATOR FOR SECONDARY CELL COMPRISING SAME

(57)摘要

本發明係有關於一具有以下 2 或多層之積層結構的積層多孔膜，其中，第一樹脂層含一聚丙烯樹脂及一 β-晶體成核劑，而第二樹脂層含一聚乙烯樹脂及具有 90℃或更高之熔點與 80%或更高之結晶度的蠟，該積層多孔膜具有優異斷開及崩潰性質、以及高透氣性，且因此可有效率地施加至一用於二次電池之隔離件。

201347992

發明摘要

※ 申請案號：102114802

※ 申請日：102.4.25

※IPC 分類：B32B 27/30 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

積層多孔膜、其製造方法及用於包含該多孔膜之二次電池的隔離件
LAMINATED POROUS FILM, PREPARATION METHOD THEREOF AND SEPARATOR FOR SECONDARY CELL COMPRISING SAME

【中文】

本發明係有關於一具有以下2或多層之積層結構的積層多孔膜，其中，第一樹脂層含一聚丙烯樹脂及一β-晶體成核劑，而第二樹脂層含一聚乙烯樹脂及具有90℃或更高之熔點與80%或更高之結晶度的蠟，該積層多孔膜具有優異斷開及崩潰性質、以及高透氣性，且因此可有效率地施加至一用於二次電池之隔離件。

【英文】

A laminated porous film having a laminated structure of two or more layers comprising a first resin layer comprising a polypropylene resin and a β-crystal nucleating agent, and a second resin layer comprising a polyethylene resin and wax having a melting point of 90°C or more and a crystallinity of 80% or more exhibits superior shutdown and breakdown properties with high air permeability, and may thus be efficiently applied to a separator for a secondary cell.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（　　）圖。(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

積層多孔膜、其製造方法及用於包含該多孔膜之二次電池的隔離件

LAMINATED POROUS FILM, PREPARATION METHOD THEREOF AND SEPARATOR FOR SECONDARY CELL COMPRISING SAME

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係有關於一具有優異斷開(SD)及崩潰(BD)性質、以及高透氣性的積層多孔膜、一用於製造該積層多孔膜的方法、及一用於含該多孔膜之二次電池的隔離件。

【先前技術】

發明背景

[0002]用於電池(電池組)之隔離件廣泛分類成聚丙烯(PP)單層隔離件、聚乙烯(PE)單層隔離件及PE/PP積層隔離件。就PP單層隔離件而言，斷開性質比較劣，但是崩潰性質良好。反之，就PE單層隔離件而言，係具有良好的斷開性質及劣崩潰性質。

[0003]另一方面，由於具有一PE/PP積層結構的隔離件兼具PP之崩潰性能及PE之斷開性能，所以近年來，其等業經主要用以增補上述兩種產物的缺點。日本專利公開案第2010-61973號、第2010-61974號及第2010-120217號揭示一

使用β-晶體成核劑之主要由一PP樹脂、及一PE樹脂所組成的積層多孔膜，且含至少一選自以下所組成的群組：經改質的聚烯烴樹脂、脂環族飽和烴樹脂或其等之經改質產物、乙烯共聚物及蠟。

[0004]然而，根據添加至該PE樹脂層的熱塑性樹膠，這些習知薄膜具有不同性質，因此當這些習知薄膜係以和習知方法相同的方式施用時，並不能充份地確保用於隔離件所需的透氣性，且會對該等製法造成限制。

【發明內容】

發明概要

[0005]因此，本發明之一目標爲提供一具有優異斷開及崩潰性質、以及高透氣性的積層多孔膜、一用於製造該積層多孔膜的方法、及一用於含該多孔膜之二次電池的隔離件。

[0006]根據本發明之一方面，係提供一具有含以下2或多層之積層結構的積層多孔膜：1)含一聚丙烯樹脂及一β-晶體成核劑的第一樹脂層；及2)含一聚乙烯樹脂及具有90℃或更高之熔點及80%或更高之結晶度的蠟。

[0007]根據本發明之另一方面，係提供一用於製造該積層多孔膜之方法，其包含以下步驟：a)添加一聚丙烯樹脂及一β-晶體成核劑，並使其等經熔態捏揉，藉此製成第一樹脂；b)添加一聚乙烯樹脂及具有90℃或更高的熔點及80%或更高之結晶度之蠟，並使其等經捏揉，因此製成第二樹脂；c)分別擠製該第一樹脂及第二樹脂，且使其等進行積層化，藉此形成一含經積層之第一樹脂層及第二樹脂層的

非拉製薄片；及d)拉製該非拉製薄片。

[0008]根據本發明之另一方面，係提供一用於含該積層多孔膜之二次電池的隔離件。

[0009]根據本發明該積層多孔膜可具有優異斷開及崩潰性質、以及高透氣性，且因此，可有效率地施用至一用於鋰二次電池等之隔離件。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

積層多孔膜

[0010]下文，係描述一根據本發明之積層多孔膜。

[0011]根據本發明該積層多孔膜具有一含以下2或多層的積層結構：1)由一含一β-晶體成核劑之聚丙烯樹脂所製成的第一樹脂層；及2)由一含具有90℃或更高之熔點及80%或更高之結晶度的蠟之聚乙烯樹脂所製成的第二樹脂層。

[0012]在本發明內，包含在該第一樹脂層內之該β-晶體成核劑可選自以下所組成的群組：N,N'-二環己基-2,6-萘二羧醯胺、N,N'-二環己基對苯二甲醯胺、N,N'-二環己烷羰基-對-苯二胺、N,N'-二苯甲醯基-1,5-二胺基萘、N,N'-二環己烷羰基-1,4-二胺基環己烷、N-環己基-4-苯甲醯胺及其等之混合物。較佳有用的β-晶體成核劑爲N,N'-二環己基-2,6-萘二羧醯胺。

[0013]以100重量份該聚丙烯樹脂計，該β-晶體成核劑

的添加量較佳自0.0001至5重量份，且更佳0.001至1重量份。

[0014]用於本發明之該聚丙烯樹脂較佳具有一自1至20克/10分鐘的熔化指數。

[0015]在本發明內，可藉添加蠟至該聚乙烯樹脂而提供呈多孔結構形式之該第二樹脂層，該蠟具有90℃或更高，且較佳95℃或更高的熔點，且，例如該蠟之熔點可在自90至150℃之範圍內。而且，該蠟具有80%或更高，且較佳85%或更高的結晶度，因此使其可具有適於一用於鋰二次電池之隔離件的透氣性。

[0016]若該蠟的熔點小於90℃，則在一拉製法期間以縱向(MD)熔化該蠟，因此會阻礙鄰近該蠟之聚丙烯樹脂表面的多孔結構之形成，所以不能確保該積層多孔膜得到充份的透氣性。在本情況下，爲了確保充份的透氣性，雖然該MD拉製溫度應該被設定於小於90℃，但是於小於90℃之溫度下，該薄膜的崩潰性能會增加，其會非所欲地使生產率及膜形成安定性變質。因此，用於本發明之該蠟的熔點應該是90℃或更高。

[0017]而且，若該蠟的結晶度小於80%，則在該拉製法內，此蠟係連同該聚乙烯層經拉製，使其不可能形成該聚乙烯層的合適多孔結構，且因此不能得到充份的透氣性。所以，用於本發明之該蠟的結晶度應該是80%或更高。可使用IR光譜學、X射線繞射、密度測定法、量熱法等測定該結晶度。例如可使用差示掃描式量熱法(DSC)，且明確地說，可測定一試樣的熔化焓(ΔH_f)，然後與一完全結晶狀材

料之熔化焓(ΔH_f)比較以計算該試樣之結晶度。

[0018]該具有在上述範圍內之熔點及結晶度的蠟可以是極性蠟或非極性蠟，且其等之特定實例可包括聚丙烯蠟、聚乙烯蠟、蓖麻油蠟、微晶狀蠟、石蠟、褐煤蠟、純地蠟、經取代之醯胺蠟、或其等之混合物。特別有用的蠟爲微晶狀蠟。該微晶狀蠟爲藉在石油精煉方法中進行石蠟酯的去油而製成的蠟類型。與主要含直鏈烷烴之廣泛已知的石蠟比較，微晶狀蠟含有較高比率之以異烷烴爲主之分支鏈烴及環烷烴。不像具有大晶體之石蠟，該微晶狀蠟具有微細晶體，且係含具有高分子量的飽和脂肪族烴。與石蠟比較，該微晶狀蠟顯示較暗的色彩，且具有較高黏度、密度、黏著性、及彈性以及較高分子量及熔點。該微晶狀蠟之彈性與黏著性係與其所含的非直鏈組份有關。由於該微晶狀蠟的晶體結構小且細緻，因此比石蠟更具可撓性。

[0019]以該第二樹脂層的重量計，此蠟的添加量較佳爲自5至30重量%，且更佳5至20重量%。

[0020]該用於本發明的聚乙烯樹脂較佳具有一自1至20克/10分鐘的熔化指數(MI)，且可選自以下所組成的群組：低密度聚乙烯、直鏈低密度聚乙烯、直鏈超低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、超高密度聚乙烯、主要含乙烯的共聚物、及其等之樹脂摻合物。較佳有用的聚乙烯樹脂爲高密度聚乙烯樹脂。

[0021]該第二樹脂層可進一步包含一α-晶體成核劑。一旦冷卻呈熔態之該聚乙烯時，該α-晶體成核劑可作爲晶體

成長的晶核，因此可快速地形成晶體，藉此產生許多小且均勻的晶體。以100重量份該聚乙烯樹脂計，該α-晶體成核劑之添加量較佳可以是0.0001至5重量份，且更佳爲0.001至1重量份。該α-晶體成核劑可選自以下所組成的群組：二亞苄山梨糖醇；羧酸，其包括脂肪族羧酸、脂環族羧酸、芳香族羧酸等；脂肪族醯胺；無機顆粒，其包括氧化矽、滑石、高嶺土、碳化鈣等；甘油；高碳脂肪酸酯，諸如甘油單酯等；及其等之混合物。

[0022]根據本發明之該積層多孔膜具有2或多層，例如2至5層。

用於製造該薄膜的方法

[0023]下文爲根據本發明之一用於製造該積層多孔膜的方法之說明文。

[0024]該根據本發明的積層多孔膜係藉以下步驟而製成：a)添加一聚丙烯樹脂及一β-晶體成核劑，並使其等經熔態捏揉，藉此製成第一樹脂；b)添加一聚乙烯樹脂及具有90℃或更高的熔點及80%或更高之結晶度之蠟，並使其等經捏揉，因此製成第二樹脂；c)分別擠製該第一樹脂及第二樹脂，且使其等進行積層化，藉此形成一含經積層之第一樹脂層及第二樹脂層的非拉製薄片；及d)拉製該非拉製薄片。

[0025]明確地說，在步驟a)內，係添加100重量份一具有熔化指數爲1至20克/10分鐘的聚丙烯樹脂、以及0.0001至5重量份一β-晶體成核劑(例如N,N'-二環己基-2,6-奈二羧醯胺)，然後使其等經熔化捏揉，藉此製成一第一樹脂。因

此，該熔化捏揉溫度較佳設定於250℃或較低，例如200至230℃，且冷卻並粒化所製成之該第一樹脂。

[0026]在步驟b)內，係添加一具有熔化指數爲1至20克/10分鐘的聚乙烯樹脂、及具有熔點爲90℃或更高及結晶度爲80%或更高的蠟、以及一α-晶體成核劑，然後使其等經熔化捏揉，藉此製成一第二樹脂。該熔化捏揉溫度較佳設定於230℃或較低，例如180至220℃，並冷卻且粒化所製成之該第二樹脂。

[0027]在步驟c)內，係分別使步驟a)及b)內所製成的第一樹脂及第二樹脂經熔化捏揉且冷卻以便使用一鑄軋輥進行鑄造，藉此獲得一含積層之第一及第二樹脂層的非拉製薄片。該熔化擠裝溫度較佳設定於小於250℃，例如200至230℃，且該鑄軋輥的溫度較佳設定至100℃或更低，例如110至130℃。

[0028]在步驟d)內，係連續雙軸向拉製步驟c)內所獲得的積層薄片以形成一薄膜。可以在90℃或更高的溫度範圍內，以2至10倍的抽拉比及縱向(MD)及橫向(TD)中之各方向進行該拉製法。若該拉製溫度小於90℃，則會增加崩潰性能，且膜形成安定性會變得明顯有問題。因此，在根據本發明之該方法中的拉製溫度較佳設定至不會超過該第二樹脂內所含之蠟的熔點之溫度，亦即90℃或更高，例如90℃或更高。例如該積層薄片係於95℃下以2至10倍的抽拉比經拉製，然後於100℃下以TD及2至10倍的抽拉比經拉製，藉以形成一所欲薄膜。

[0029]藉此獲得之該積層多孔膜可以於100℃或更高的溫度下經熱處理，藉此得到尺寸安定性。

該薄膜的性質

[0030]根據本發明之該積層多孔膜可顯示小於或等於500秒/100毫升之25℃葛利(Gurley)透氣性，其係指根據ASTM D726，於25℃下使100毫升空氣通過一具有645毫米^{2}之面積之薄膜所需的時間。

[0031]而且，於135℃下加熱30秒後，根據本發明之該積層多孔膜可顯示大於40,000秒/100毫升之葛利透氣性，其係指根據ASTM D726，於135℃下在一烘箱內經熱處理30秒後，使100毫升空氣通過一具有645毫米^{2}面積的薄膜所需之時間。因此，根據本發明之該薄膜可顯示優異的斷開性質。

用於二次電池的隔離件

[0032]根據本發明之該多孔聚丙烯膜可具有優異的崩潰及斷開性質、以及高透氣性，因此可有效率地施用於二次電池等之隔離件。

[0033]因此，本發明提供一用於含該積層多孔膜之二次電池的隔離件。該二次電池較佳爲鋰二次電池。

[0034]根據本發明之該積層多孔膜較佳具有10至50微米的總厚度，因此可用於一適於二次電池的隔離件中。

試驗試樣的實例

[0035]下文，係藉以下實例而更詳細描述本發明，但是其等僅用於闡明，並無意限制本發明。

實例1：積層多孔膜的製法

[0036]添加100重量份之聚丙烯樹脂(MI：3.0克/10分鐘)、與0.2重量份作爲β-晶體成核劑之N,N'-二環己基-2,6-萘二羧醯胺，藉此製成一聚丙烯樹脂組成物，然後於220℃下使其經熔化捏揉，並於室溫下冷卻且粒化，藉以製造薄片A。

[0037]此外，添加100重量份聚乙烯樹脂(MI 5.5克/10分鐘)、及10重量份具有91℃熔點及85%結晶度的微晶狀蠟、與0.3重量份α-晶體成核劑，藉此製成一聚乙烯樹脂組成物，然後於220℃下使其經熔化捏揉，並於室溫下冷卻且粒化，藉以製造薄片B。

[0038]於220℃下使用一熔態擠製機將該等薄片A及B分別熔態擠製成一層A及層B，其後使用一進料裝置使這些層體積層成爲一種三層結構(A/B/A＝3：1：3厚度比)，且冷卻以便於120℃下使用一鑄軋輥進行鑄製，藉此製成一積層薄片。

[0039]於95℃下以MD及4倍之抽拉比拉製該積層薄片，然後於100℃下以TD及3倍之抽拉比進行拉製，藉此製成一積層多孔膜。

實例2：積層多孔膜的製法

[0040]除了使用具有101℃熔點及90%結晶度之微晶狀蠟製成該聚乙烯樹脂組成物不同外，以如同實例1的方法製造一積層多孔膜。

實例3：積層多孔膜的製法

[0041]除了使用具有116℃熔點及92%結晶度之微晶狀

蠟製成該聚乙烯樹脂組成物不同外，以如同實例1的方法製造一積層多孔膜。

實例4：積層多孔膜的製法

[0042]除了使用具有128℃熔點及87%結晶度之微晶狀蠟製成該聚乙烯樹脂組成物不同外，以如同實例1的方法製造一積層多孔膜。

比較例1：積層多孔膜的製造

[0043]除了使用具有84℃熔點及87%結晶度的微晶狀蠟製成該聚乙烯樹脂組成物不同外，以如實例1的方法製造一積層多孔膜。

比較例2：積層多孔膜的製造

[0044]除了使用具有109℃熔點及65%結晶度的微晶狀蠟製成該聚乙烯樹脂組成物不同外，以如實例1的方法製造一積層多孔膜。

[0045]實例1至4、及比較例1及2內所製成之該等薄膜的性能之評估如下。結果示於下表1內。

試驗實例1：透氣性(於25℃下)

[0046]根據ASTM D726，使用一葛利型密度計(G-B3C Toyoseiki)，於25℃下測定使100毫升空氣通過一具有645毫米^{2}的面積之薄膜所需的時間。

試驗實例2：透氣性(於135℃下)

[0047]於135℃下在一烘箱內經熱處理30秒後，根據ASTM D726，使用一葛利型密度計(G-B3C Toyoseiki)，測定使100毫升空氣通過一具有645毫米^{2}之面積的薄膜所需

的時間，並評估斷開(SD)性質。

表1

	(單位)	實例1	實例2	實例3	實例4	比較例1	比較例2
薄膜之總厚度	微米	36	38	39	38	35	32
蠟之熔點	℃	91	101	116	128	84	109
蠟之結晶度	%	85	90	92	87	87	65
於25℃下之透氣性	秒/100毫升	493	299	342	365	1,060	6,375
於135℃(SD)下之透氣性	秒/100毫升	40,000 < SD	40,000 < SD	40,000 < SD	40,000 < SD	40,000 < SD	40,000 < SD

[0048]如自表1所知，實例及比較例之所有薄膜顯示有效的斷開(SD)性能。然而，僅使用該具有90℃或更高之熔點及80%或更高之結晶度的蠟之實例1至4的薄膜顯示適用於隔離件的透氣性。

[0049]雖然本發明業經參考上述特定實施例加以說明，但是應該瞭解藉熟悉本項技藝者而進行之本發明的各種修飾及改變亦屬於如附加申請專利範圍所定義的本發明範圍。

【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種具有一含二或多層的積層結構之積層多孔膜，其含：

1)含一聚丙烯樹脂及一β-晶體成核劑的第一樹脂層；及

2)含一聚乙烯樹脂及具有90℃或更高之熔點(mp)及80%或更高之結晶度之蠟的第二樹脂層。

2. 如申請專利範圍第1項之積層多孔膜，其中該β-晶體成核劑係選自以下所組成的群組：N,N'-二環己基-2,6-萘二羧醯胺、N,N'-二環己基對苯二甲醯胺、N,N'-二環己烷羰基-對-苯二胺、N,N'-二苯甲醯基-1,5-二胺基萘、N,N'-二環己烷羰基-1,4-二胺基環己烷、N-環己基-4-苯甲醯胺及其等之混合物。

3. 如申請專利範圍第1項之積層多孔膜，其中該β-晶體成核劑之添加量，以100重量份該聚丙烯樹脂計，係爲0.0001至5重量份。

4. 如申請專利範圍第1項之積層多孔膜，其中該聚丙烯樹脂具有一自1至20克/10分鐘的熔化指數(MI)。

5. 如申請專利範圍第1項之積層多孔膜，其中該蠟係選自以下所組成的群組：聚丙烯蠟、聚乙烯蠟、蓖麻油蠟、微晶狀蠟、石蠟、褐煤蠟、純地蠟、經取代之醯胺蠟及其等之混合物。

6. 如申請專利範圍第1項之積層多孔膜，其中該蠟之添加

量，以該第二樹脂層的重量計，係爲自5至30重量%。

7. 如申請專利範圍第1項之積層多孔膜，其中該聚乙烯樹脂具有1至20克/10分鐘的熔化指數(MI)。

8. 如申請專利範圍第1項之積層多孔膜，其中該第二樹脂層進一步包含一選自以下所組成之群組的α-晶體成核劑：二亞苄山梨糖醇、脂肪族羧酸、脂環族羧酸、芳香族羧酸、脂肪族醯胺、氧化矽、滑石、高嶺土、碳化鈣、甘油、高碳脂肪酸酯及其等之混合物。

9. 如申請專利範圍第1項之積層多孔膜，其中當於25℃下根據ASTM D726進行測定時，該薄膜顯示小於或等於500秒/100毫升之透氣性。

10. 一種用於製造如申請專利範圍第1項之積層多孔膜的方法，其包含以下步驟：

a)添加一聚丙烯樹脂及一β-晶體成核劑，且使其等經熔化捏揉，藉以製造一第一樹脂；

b)添加一聚乙烯樹脂及具有90℃或更高之熔點及80%或更高之結晶度的蠟，且使其等經熔化捏揉，藉以製造一第二樹脂；

c)分別擠製該第一樹脂及第二樹脂，且進行其等之積層化，藉以形成一含經積層之第一樹脂層及第二樹脂層的非拉製薄片；及

d)拉製該非拉製薄片。

11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中在步驟d)內之該拉製法係在90℃或更高的溫度範圍內，以縱向及橫向中之

各方向及2至10倍的抽拉比進行。

12. 一種用於二次電池的隔離件，其含一如申請專利範圍第1至9項中任一項之積層多孔膜。