



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 430 772** (13) **C2**

(51) МПК
B01D 71/26 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
H01M 10/00 (2006.01)
C08J 9/26 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
H01M 2/14 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008125325/05, 22.11.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.11.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.11.2005 JP 2005-339450

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2009 Бюл. № 36

(45) Опубликовано: 10.10.2011 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2005098913 A1, 12.05.2005. JP
2004196870, 15.07.2004. JP 2002128942,
09.05.2002. WO 9723554 A1, 03.07.1997. RU
94028872 A1, 20.06.1996. RU 2140936 C1,
10.11.1999. JP 2005285688 A, 13.10.2005. RU
2107360 C1, 20.03.1998.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 24.06.2008

(86) Заявка РСТ:
JP 2006/323316 (22.11.2006)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/060990 (31.05.2007)

Адрес для переписки:

103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", пат.пов. О.И.Воль, рег. № 1101

(72) Автор(ы):

КИМИСИМА Котаро (JP),
КАЙМАЙ Норимицу (JP)

(73) Патентообладатель(и):

ТОРЕЙ ТОНЕН СПЕШИАЛТИ
СЕПАРЕЙТОР ГОДО КАЙСА (JP)

(54) МИКРОПОРИСТАЯ ПОЛИОЛЕФИНОВАЯ МЕМБРАНА, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ, СЕПАРАТОР АККУМУЛЯТОРА И АККУМУЛЯТОР

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения микропористых полиолефиновых мембран, используемых в сепараторах аккумуляторов. Мембрана включает полиэтиленовую смолу и обладает (а) температурой отключения 135°C или ниже, при которой воздушная проницаемость, измеренная при нагревании со скоростью повышения температуры 5°C/мин, достигает

1×10^5 с/100 см³, (b) максимальной степенью усадки при расплавлении 40% или менее в поперечном направлении в диапазоне температур 135-145°C, которую определяют термомеханическим анализом под нагрузкой в 2 грамм-силы и со скоростью повышения температуры 5°C/мин, и (с) температурой расплавления 150°C или выше, при которой воздушная проницаемость, измеренная при дальнейшем нагревании после достижения

температуры отключения, вновь становится равной 1×10^5 с/100 см³. Мембрану получают смешиванием расплава полиэтиленовой смолы с мембранообразующим растворителем в двухшнековом экструдере, экструдированием полученного раствора через фильеру. Проводят охлаждение для формирования

гелевого листа. Лист растягивают со скоростью 1-80%/с в расчете, что длина в направлении растяжения перед растяжением составляет 100%, и удаляют растворитель из листа. Мембрана обладает превосходным балансом свойств отключения, устойчивости к усадке при плавлении и свойствами расплавления. 4 н. и 2 з.п. ф-лы, 6 ил., 1 табл.

RU 2 4 3 0 7 2 2 C 2

RU 2 4 3 0 7 2 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B01D 71/26 (2006.01)**H01M 2/16** (2006.01)**H01M 10/00** (2006.01)**C08J 9/26** (2006.01)**C08L 23/04** (2006.01)**C08J 9/00** (2006.01)**H01M 2/14** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008125325/05, 22.11.2006**(24) Effective date for property rights:
22.11.2006

Priority:

(30) Priority:

24.11.2005 JP 2005-339450(43) Application published: **27.12.2009 Bull. 36**(45) Date of publication: **10.10.2011 Bull. 28**(85) Commencement of national phase: **24.06.2008**

(86) PCT application:

JP 2006/323316 (22.11.2006)

(87) PCT publication:

WO 2007/060990 (31.05.2007)

Mail address:

103735, Moskva, ul.II'inka, 5/2, OOO**"Sojuzpatent", pat.pov. O.I.Vol', reg. № 1101**

(72) Inventor(s):

KIMISIMA Kotaro (JP),**KAJMAJ Norimitsu (JP)**

(73) Proprietor(s):

TOREJ TONEN SPESHIALTI SEPAJEJTOR**GODO KAJSA (JP)****(54) MICROPOROUS POLYOLEFIN MEMBRANE, METHOD OF ITS PRODUCTION, STORAGE BATTERY SEPARATOR AND STORAGE BATTERY**

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to production of microporous polyolefin membranes to be used in storage battery separators. Membrane comprises polyethylene resin and features (a) trip temperature of 135°C or lower whereat air permeability on heating at 5°C/min rate reaches 1×10^{-5} s/100 cm³, (b) maximum shrinkage at 40%-smelting or less in crosswise direction at 135-145°C that is determined thermo mechanically at load of 2 gf at temperature increase rate of 5°C/min and (c) melting point of

150°C or higher whereat air permeability measured at subsequent heating after reaching trip temperature becomes, again, equal to 1×10^{-5} s/100 cm³ Membrane is produced by mixing polyethylene resin melt with membrane-forming solvent in two-screw extruder in extruding produced solution through die. Cooling is performed to produce gel sheet. Said sheet is stretched at 1-80%/s-rate to provide 100%-length before stretching, and solvent is removed from sheet.

EFFECT: better trip melting properties of proposed membrane.

4 cl, 6 dwg, 1 tbl, 9 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к микропористой полиолефиновой мембране, способу ее получения, сепаратору аккумулятора и аккумулятору, в частности к микропористой полиолефиновой мембране, с превосходным балансом свойств отключения, устойчивостью к усадке при плавлении, способу ее получения, сепаратору аккумулятора и аккумулятору.

Известный уровень техники

Микропористые полиэтиленовые мембраны в основном используются для сепараторов аккумулятора. В частности, для ионно-литиевых аккумуляторов требуются сепараторы, обладающие не только превосходными механическими свойствами и проницаемостью, но также свойством закрывания пор за счет тепла, выделяющегося в аккумуляторе (свойства отключения), свойством предотвращения разрыва мембраны при температурах, превышающих температуры отключения (свойства расплавления) и т.д.

В качестве способа улучшения свойств микропористой полиэтиленовой мембраны была предложена оптимизация композиций исходных материалов, условий изготовления и т.д. Например, патент JP 2132327 предлагает микропористую полиолефиновую мембрану с превосходными прочностью и проницаемостью, которая выполнена из полиолефиновой композиции, содержащей 1% мас., или более полиолефина сверхвысокой молекулярной массы и со средневесовой молекулярной массой (M_w), равной 7×10^5 или более и с распределением молекулярной массы [средневесовая молекулярная масса/среднечисленная молекулярная масса (M_w/M_n)] 10-300, микропористая полиолефиновая мембрана обладает пористостью 35-95%, средним диаметром пор 0,001-0,2 мкм, прочностью на разрыв 0,2 кг или более на 15-мм ширины.

JP 2004-196870 А предлагает микропористую полиолефиновую мембрану, включающую полиэтилен и полипропилен со средневесовой молекулярной массой 5×10^5 или более и теплотой плавления 90 Дж/г или более (определена дифференциальным сканирующим калориметром). JP 2004-196871 А предлагает микропористую полиолефиновую мембрану, включающую полиэтилен и полипропилен со средневесовой молекулярной массой 5×10^5 или более и точкой плавления 163°C или выше (определена дифференциальным сканирующим калориметром со скоростью повышения температуры 3-20°C/минуту).

Микропористые полиолефиновые мембраны JP 2004-196870 А и JP 2004-196871 А обладают температурой отключения 120-140°C и температурой расплавления 165°C или выше, наряду с превосходными механическими свойствами и проницаемостью.

WO 97/23554 раскрывает микропористую мембрану с высокой устойчивостью к короткому замыканию (свойствами отключения), которая выполнена из полиэтилена высокой плотности или линейного сополимера этилена с концентрацией концевых винильных групп 2 или более на 10000 атомов углерода, измеренной методом инфракрасной спектроскопии, и температурой расплавления (температура отключения) 131-136°C.

Однако, когда в аккумуляторе проходит неконтролируемая реакция, температура аккумулятора повышается даже после отключения сепаратора, вызывая усадку сепаратора. В результате происходит короткое замыкание на концевых частях, ускоряющее неконтролируемую реакцию. Однако микропористые мембраны, описанные в вышеуказанных ссылках, не обладают достаточным свойством предотвращения короткого замыкания при сохранения их формы даже при

температурах, превышающих их температуру отключения (устойчивость к усадке при плавлении).

Цель изобретения

Соответственно, целью настоящего изобретения является создание микропористой полиолефиновой мембраны с превосходным балансом свойств отключения, устойчивости к усадке при плавлении и свойствами расплавления, способа ее получения, сепаратора аккумулятора и аккумулятора.

Раскрытие изобретения

В результате интенсивного исследования в плане вышеуказанных целей заявители установили, что (1) микропористая полиолефиновая мембрана с превосходными свойствами отключения получается из полиолефиновой смолы, включающей полиэтиленовую смолу, с температурой 135°C или ниже, при которой теплота плавления кристаллов, измеренная дифференциальной сканирующей калориметрией с заданной скоростью повышения температуры, достигает 60% от полной теплоты плавления кристаллов; и что (2) микропористая полиолефиновая мембрана с превосходным балансом свойств отключения, устойчивостью к усадке при расплавлении и свойств расплавления получается смешиванием в расплаве полиолефиновой смолы, включающей вышеуказанную полиэтиленовую смолу, с мембранообразующим растворителем для получения раствора полиолефиновой смолы, с угловой частотой 0,1 рад/с или более, при которой модуль накопления и модуль потерь, полученные измерением вязкоупругости расплава, равны друг другу при заданной температуре, и комплексная вязкость составляет 1×10^4 Па·с или более при угловой частоте 0,01 рад/с при измерении вязкоупругости расплава, экструзией раствора полиолефиновой смолы через фильеру, ее охлаждением для формирования гелеобразного листа и удалением мембранообразующего растворителя из гелеобразного листа. Настоящее изобретение было выполнено на основании этих установленных данных.

Таким образом, микропористая полиолефиновая мембрана настоящего изобретения включает полиэтиленовую смолу и имеет (а) температуру отключения 135°C или ниже, при которой воздушная проницаемость, измеренная при нагревании со скоростью повышения температуры 5°C/мин, достигает 1×10^5 с/100 см³, (б) максимум коэффициента усадки при расплавлении 40% или менее в поперечном направлении в диапазоне температур 135-145°C, который измеряют термомеханическим анализом под нагрузкой в 2 грамм-силы и со скоростью повышения температуры 5°C/мин, и (с) температуру расплавления 150°C или выше, при которой воздушная проницаемость, измеренная при дальнейшем нагревании после достижения температуры отключения, вновь становится равной 1×10^5 с/100 см³.

Предпочтительно полиэтиленовая смола имеет температуру 135°C или ниже, при которой теплота плавления кристаллов, измеренная методом дифференциальной сканирующей калориметрии при постоянной скорости повышения температуры в диапазоне 3-20°C/минуту, достигает 60% от полной теплоты плавления кристаллов.

Предпочтительно полиэтиленовая смола содержит сополимер этилена и другого α -олефина. Более предпочтительно полиэтиленовая смола содержит сополимер этилена и другого α -олефина, при этом сополимер получают с использованием катализаторов с единым центром полимеризации на металле и его молекулярно-массовое распределение составляет 1×10^4 или более и менее 7×10^5 .

Способ получения микропористой полиолефиновой мембраны настоящего изобретения включает стадии (1) смешивания расплава полиолефиновой смолы,

включающей полиэтиленовую смолу с температурой 135°C или ниже, при которой теплота плавления кристаллов, измеренная дифференциальной сканирующей калориметрией при постоянной скорости повышения температуры в диапазоне 3-20°C/мин, достигает 60% от полной теплоты плавления кристаллов, с

5 мембранообразующим растворителем для получения раствора полиолефиновой смолы с угловой частотой 0,1 рад/с или более, при которой модуль накопления и модуль потерь, полученные измерением при постоянной температуре в диапазоне 160-220°C вязкоупругости расплава, равны друг другу, и комплексная вязкость

10 составляет 1×10^4 Па·с или более при угловой частоте 0,01 рад/с при измерении вязкоупругости расплава, (2) экструзии раствора полиолефиновой смолы через фильеру, (3) его охлаждения для формирования гелеобразного листа и (4) удаления мембранообразующего растворителя из гелеобразного листа.

15 Смешивание расплава полиолефиновой смолы с мембранообразующим растворителем предпочтительно проводится в двухшнековом экструдере, отношение Q/N_s общей скорости загрузки Q (кг/ч) полиолефиновой смолы и мембранообразующего растворителя к скорости вращения шнека N_s (об/мин) двухшнекового экструдера составляет 0,1-0,55 кг/ч/об/мин. Гелеобразный лист

20 предпочтительно растягивают со скоростью 1-80%/с в расчете, что длина в направлении растяжения перед растяжением составляет 100%.

Сепаратор аккумулятора настоящего изобретения сформирован из вышеуказанной микропористой полиолефиновой мембраны.

25 Аккумулятор настоящего изобретения содержит сепаратор, сформированный из вышеуказанной микропористой полиолефиновой мембраны.

Краткое описание чертежей

Фиг.1 представляет график типичного примера эндотермической кривой плавления.

30 Фиг.2 представляет график температуры $T(60\%)$, при которой теплота плавления кристаллов достигает 60% от полной теплоты плавления кристаллов на той же эндотермической кривой плавления, что на фиг.1.

Фиг.3 представляет график, иллюстрирующий кривую $\log \omega - \log G'$ и кривую $\log \omega - \log G''$ для определения ω_0 .

35 Фиг.4 представляет типичный пример графика кривых зависимости температура T - (воздушная проницаемость p)⁻¹ для определения температуры начала отключения.

Фиг.5 представляет типичный пример графика кривых зависимости воздушной проницаемости p от температуры T для определения температуры отключения, степени изменения воздушной проницаемости и температуры расплавления.

40 Фиг.6 представляет типичный пример графика кривых зависимости от температуры степени изменения размеров для определения максимальной степени усадки при плавлении.

Описание предпочтительных осуществлений

45 [1] Полиолефиновая смола

Полиолефиновая смола, формирующая микропористую полиолефиновую мембрану настоящего изобретения, включает полиэтиленовую смолу, описанную ниже.

(1) Теплота плавления кристаллов полиэтиленовой смолы

50 Полиэтиленовая смола имеет температуру [далее обозначаемую как " $T(60\%)$ "] 135°C или ниже, при которой теплота плавления кристаллов ΔH_m , определяемая дифференциальной сканирующей калориметрией (DSC) при постоянной скорости повышения температуры в диапазоне 3-20°C/мин, достигает 60% от полной теплоты

плавления кристаллов. $T(60\%)$ является параметром, на который влияет первичная структура полиэтилена (гомополимер или сополимер этилен- α -олефин), например молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, степень разветвления, молекулярная масса боковых цепей, распределение точек разветвления, доля сополимеров и т.д., и структура полиэтилена более высокого порядка, например размер и распределение кристаллов, упорядоченность кристаллической решетки и т.д. $T(60\%)$ является мерой температуры отключения микропористой полиолефиновой мембраны. Когда $T(60\%)$ выше 135°C , сепаратор литиевого аккумулятора, образованный из микропористой полиолефиновой мембраны, демонстрирует высокую температуру отключения и низкую чувствительность к отключению при перегреве.

Теплоту плавления кристаллов ΔH_m полиэтиленовой смолы измеряют в соответствии со следующей процедурой согласно JIS K7122. А именно, образец полиэтиленовой смолы (0,5 мм толщины, отформованный из расплава при 210°C), помещают в держатель образца дифференциального сканирующего калориметра (Pyris Diamond DSC, поставляемый Perkin Elmer, Inc) подвергают термообработке при 230°C в течение 1 минуты в атмосфере азота, охлаждают до 30°C при $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, выдерживают при 30°C в течение 1 минуты и нагревают до 230°C со скоростью $3\text{--}20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Скорость повышения температуры предпочтительно составляет $5\text{--}15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, более предпочтительно $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Как показано на фиг.1, теплоту рассчитывают по площади S_1 области, ограниченной (показана заштрихованной) кривой DSC (эндотермическая кривая плавления), полученной при повышении температуры, и базовой линией. Значение теплоты плавления кристаллов ΔH_m (единица: Дж/г) получают делением теплоты (единица: Дж) на вес (единица: г) образца. $T(60\%)$ является температурой, при которой площадь S_2 более низкотемпературной области (показана заштрихованной), полученной делением вышеуказанной области прямой линией L_1 , перпендикулярной оси температуры, достигает 60% от площади S_1 , как показано на фиг.2.

(2) Компоненты полиэтиленовой смолы

Полиэтиленовая смола может быть одним веществом или композицией двух или более типов полиэтилена, пока ее $T(60\%)$ находится в вышеуказанном диапазоне. Полиэтиленовая смола предпочтительно является (а) полиэтиленом сверхвысокой молекулярной массы, (b) полиэтиленом, отличным от полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, или (с) смесью полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы и другого полиэтилена (полиэтиленовая композиция). В любом случае средневесовая молекулярная масса (M_w) полиэтиленовой смолы предпочтительно составляет $1 \times 10^4\text{--}1 \times 10^7$, более предпочтительно $5 \times 10^4\text{--}15 \times 10^6$, особенно $1 \times 10^5\text{--}5 \times 10^6$, хотя не особенно критично.

(a) Полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы

M_w полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы составляет 7×10^5 или более. Полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы может быть не только гомополимером этилена, но также и сополимером этилен- α -олефин, содержащим небольшое количество другого α -олефина. α -Олефины, отличные от этилена, предпочтительно являются пропиленом, бутеном-1, пентеном-1, гексеном-1, 4-метилпентеном-1, октеном-1, винилацетатом, метилметакрилатом и стиролом. M_w полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы составляет предпочтительно $1 \times 10^6\text{--}15 \times 10^6$, более предпочтительно $1 \times 10^6\text{--}5 \times 10^6$.

(b) Полиэтилен, отличный от полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы

Полиэтилен, отличный от полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы с M_w 1×10^4 или более и менее 7×10^5 , предпочтительно является полиэтиленом высокой плотности, полиэтиленом промежуточной плотности, разветвленным полиэтиленом низкой плотности и линейным полиэтиленом низкой плотности, более предпочтительно полиэтиленом высокой плотности. Полиэтилен с M_w 1×10^4 или более и менее 7×10^5 может быть не только гомополимером этилена, но также и сополимером, содержащим небольшое количество другого α -олефина, такого как пропилен, бутен-1, гексен-1 и т.д. Такие сополимеры предпочтительно получают с использованием катализаторов с единым центром полимеризации на металле. Полиэтилен, отличный от полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, может быть не только одним веществом, но также и смесью двух или более полиэтиленов, отличных от полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы.

(c) Полиэтиленовая композиция

Полиолефиновая композиция является смесью полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы с M_w 7×10^5 или более с другим полиэтиленом с M_w 1×10^4 или более и менее 7×10^5 (по меньшей мере, один, выбранный из группы, состоящей из полиэтилена высокой плотности, полиэтилена промежуточной плотности, разветвленного полиэтилена низкой плотности и линейного полиэтилена низкой плотности). Полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы и другой полиэтилен могут быть теми же, что описаны выше. Распределение молекулярной массы [средневесовая молекулярная масса/среднечисленная молекулярная масса (M_w/M_n)] этой полиэтиленовой композиции может легко регулироваться в зависимости от применений. Предпочтительная полиэтиленовая композиция включает вышеуказанный полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы и полиэтилен высокой плотности. Полиэтилен высокой плотности, используемый в полиэтиленовой композиции, имеет M_w предпочтительно 1×10^5 и менее 7×10^5 , более предпочтительно 1×10^5 - 5×10^5 , наиболее предпочтительно 2×10^5 - 4×10^5 . Количество полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы в полиэтиленовой композиции предпочтительно 1% мас. или более, более предпочтительно 2-50% мас., по отношению к 100% мас. всей полиэтиленовой композиции.

(d) Молекулярно-массовое распределение M_w/M_n

M_w/M_n является мерой распределения молекулярных масс, и чем выше это значение, тем более широкое распределение молекулярных масс. M_w/M_n полиэтиленовой смолы предпочтительно составляет 5-300, более предпочтительно 10-100, хотя не критично, в любом случае когда полиэтиленовая смола является одной из вышеуказанных (a)-(c). Когда M_w/M_n менее 5, присутствует избыток компонентов с высокой молекулярной массой, что приводит к затруднению при экструзии расплава. Когда M_w/M_n более 300, присутствует избыток компонентов с низкой молекулярной массой, что приводит к микропористой мембране с пониженной прочностью. M_w/M_n полиэтилена (гомополимер или сополимер этилен- α -олефин) может соответственно регулироваться многостадийной полимеризацией. Многостадийный способ полимеризации является предпочтительно способом полимеризации с двумя стадиями, включающими образование компонента полимера с высокой молекулярной массой на первой стадии и образование компонента полимера с низкой молекулярной массой на второй стадии. В случае полиэтиленовой композиции чем больше M_w/M_n , тем больше различие в M_w между полиэтиленом сверхвысокой молекулярной массы и другим

полиэтиленом, и наоборот. Mw/Mn полиэтиленовой композиции может соответственно регулироваться молекулярной массой и процентным содержанием каждого компонента.

(3) Другие смолы, которые можно добавлять

Полиолефиновая смола может содержать полиолефин, отличный от полиэтилена, или смолу, отличную от полиолефина, в диапазоне, не ухудшающем положительный эффект настоящего изобретения. Соответственно, следует отметить, что термин "полиолефиновая смола" включает не только полиолефин, но также и смолу, отличную от полиолефина. Полиолефин, отличный от полиэтилена, может быть, по меньшей мере, одним выбранным из группы, состоящей из полипропилена, полибутена-1, полипентена-1, полигексена-1, поли-4-метилпентена-1, полиоктена-1, поливинилацетата, полиметилметакрилата, полистирола и сополимеров этилен- α -олефин, каждый с Mw 1×10^4 - 4×10^6 , и полиэтиленового воска с Mw 1×10^3 - 1×10^4 . Полипропилен, полибутен-1, полипентен-1, полигексен-1, поли-4-метилпентен-1, полиоктен-1, поливинилацетат, полиметилметакрилат и полистирол могут быть гомополимерами или сополимерами, содержащими другие α -олефинами.

Смола, отличная от полиолефина, включает термостойкую смолу с точкой плавления или температурой стеклования (Tg) 150°C или выше. Термостойкая смола предпочтительно является кристаллической смолой (включая частично кристаллическую смолу) с точкой плавления 150°C или выше, или аморфной смолой с Tg 150°C или выше. Точка плавления и Tg могут быть измерены в соответствии с JIS K7121.

Поскольку сепаратор аккумулятора, сформированный из микропористой полиолефиновой мембраны, включает первую полиэтиленовую смолу, содержащую термостойкую смолу, имеет улучшенную температуру расплавления, аккумулятор обеспечен улучшенной стабильностью при хранении при высокой температуре. Хотя не особенно критично, верхний предел точки плавления или Tg термостойкой смолы предпочтительно составляет 350°C или ниже для легкого смешивания с первой полиэтиленовой смолой. Точка плавления или Tg термостойкой смолы более предпочтительно составляет 170 - 260°C .

Отдельные примеры термостойкой смолы включают полиэфиры, например терефталат полибутилена (точка плавления: около 160 - 230°C) и терефталат полиэтилена (точка плавления: около 250 - 270°C), фторированные смолы, полиамиды (точка плавления: 215 - 265°C), полиарилен сульфиды, стереорегулярный полистирол (точка плавления: 230°C), полиимиды (Tg: 280°C или выше), полиамидимиды (Tg: 280°C), полиэфирсульфон (Tg: 223°C), полиэфирэфиркетон (точка плавления: 334°C), поликарбонаты (точка плавления: 220 - 240°C), ацетат целлюлозы (точка плавления: 220°C), триацетат целлюлозы (точка плавления: 300°C), полисульфон (Tg: 190°C), полиэфиримиды (точка плавления: 216°C) и т.д. Термостойкая смола может состоять из единственного или нескольких компонентов смолы.

Содержание термостойкой смолы предпочтительно составляет 3-30% мас., более предпочтительно 5-25% мас., по отношению к 100% мас. общей скорости загрузки полиэтиленовой смолы и термостойкой смолы. Когда это содержание более 30% мас., мембрана имеет низкую прочность при прокалывании, растяжение до разрыва и плоскостность.

[2] Неорганические наполнители

Неорганические наполнители могут быть добавлены к полиолефиновой смоле в количестве, не ухудшающем положительный эффект настоящего изобретения.

Неорганические наполнители могут быть диоксидом кремния, оксидом алюминия, диоксидом кремния-оксидом алюминия, цеолитом, слюдой, глиной, каолином, тальком, карбонатом кальция, оксидом кальция, сульфатом кальция, карбонатом бария, сульфатом бария, карбонатом магния, сульфатом магния, оксидом магния, кизельгуром, порошком стекла, гидроксидом алюминия, диоксидом титана, оксидом цинка, сатинитом, кислой глиной и т.д. Неорганические наполнители могут использоваться по отдельности или в комбинации. Среди них предпочтительно используются диоксид кремния или карбонат кальция.

[3] Способ изготовления микропористой полиолефиновой мембраны

Способ изготовления микропористой полиолефиновой мембраны настоящего изобретения включает стадии (1) смешивания расплава вышеуказанной полиолефиновой смолы и мембранообразующего растворителя для получения раствора полиолефиновой смолы, (2) экструзии раствора полиолефиновой смолы через фильеру, (3) охлаждения получаемого экструдата для формирования гелеобразного листа, (4) удаления мембранообразующего растворителя и (5) высушивания мембраны. Между стадиями (3) и (4) при необходимости могут быть проведены стадия растяжения (6) стадия обработки горячим роликом (7), стадия обработки горячим растворителем (8) и стадия термообработки (9). После стадии (5) могут быть проведены стадия (10) растяжения микропористой мембраны, стадия термообработки (11), стадия сшивки (12) ионизирующим излучением, стадия гидрофилизации (13), стадия покрытия поверхности (14) и т.д.

(1) Получение раствора полиолефиновой смолы

Полиолефиновую смолу и подходящий мембранообразующий растворитель смешивают в расплаве для получения раствора полиолефиновой смолы. Раствор полиолефиновой смолы может содержать различные добавки, такие как вышеуказанные наполнители, антиоксиданты, поглотители ультрафиолетового света, антиадгезив, пигменты, красители и т.д. при необходимости, в количествах, не ухудшающих положительные эффекты настоящего изобретения. Тонкий порошок силиката, например, можно добавить в качестве порообразующего средства.

Мембранообразующий растворитель может быть жидкостью или твердым веществом. Жидкие растворители могут быть алифатическими или циклическими углеводородами, такими как нонан, декан, декалин, р-ксилол, ундекан, додекан, жидкий парафин и т.д.; дистилляты минерального масла с точками кипения, соответствующими точкам кипения вышеуказанных углеводородов. Для получения гелеобразного листа со стабильным содержанием жидкого растворителя предпочтительно использовать нелетучие жидкие растворители, такие как жидкий парафин. Температура плавления твердого растворителя предпочтительно равна 80°C или ниже. Такими твердыми растворителями являются парафиновый воск, цериловый спирт, стеариловый спирт, дициклогексилфталат и т.д. Жидкий и твердый растворители могут использоваться в комбинации.

Вязкость жидкого растворителя предпочтительно составляет 30-500 сСт, более предпочтительно 30-200 сСт при 25°C. Когда вязкость при 25°C менее 30 сСт, легко происходит вспенивание, приводящее к трудности при смешивании. Вязкость более 500 сСт затрудняет удаление жидкого растворителя.

Раствор полиолефиновой смолы готовят так, чтобы он имел угловую частоту ω_0 0,1 рад/с или более, при которой модуль накопления (G') и модуль потерь (G''), полученные измерением вязкоупругости расплава при постоянной температуре в диапазоне 160-220°C, равны друг другу, и комплексную вязкость $\eta^*(0,01) \times 10^4$ Па·с

или более при угловой частоте 0,01 рад/с в измерениях вязкоупругости расплава.

Когда ω_0 раствора полиолефиновой смолы менее 0,1 рад/с, сепаратор литиевого аккумулятора, сформированный из микропористой полиолефиновой мембраны, имеет настолько низкую температуру расплавления, что это может вызвать короткое замыкание между электродами из-за повышения температуры после отключения. Раствор полиолефиновой смолы предпочтительно имеет ω_0 1-20 рад/с.

ω_0 раствора полиолефиновой смолы является параметром, на который влияют такие характеристики полиэтиленовой смолы, как средневесовая молекулярная масса (M_w), молекулярно-массовое распределение, степень разветвления, молекулярная масса боковых цепей, распределение точек разветвления, степень переплетения молекул, молекулярная масса между точками переплетения молекул и т.д. На ω_0 также влияет отношение полиолефиновой смолы к мембранообразующему растворителю. Обычно в случае линейного полиэтилена с нормальным логарифмическим распределением молекулярной массы чем шире M_w , тем меньше ω_0 . Полиэтилен с линейными боковыми цепями имеет низкую ω_0 .

ω_0 измеряют при следующих условиях, используя коммерчески доступный прибор для измерения вязкоупругости расплава (RheoStress-300, поставляемый Haake).

Температура измерения: постоянная в диапазоне 160-220°C.

Фиксирующий держатель: параллельная пластина (диаметр: 8 мм).

Промежуток (толщина образца): 0,3 мм.

Предел измерения угловой частоты: 0,01-100 рад/с.

Деформирование (γ): 0,5%.

Образец: плоский диск с диаметром 8 мм и толщиной 0,5 был отрезан от гелеобразного листа, полученного экструзией раствора полиолефиновой смолы через фильеру и его охлаждением, стабилизированный при температуре измерения и затем сжатый до толщины 0,3 мм.

Влияние G' и G'' на угловую частоту ω измеряют при вышеуказанных условиях для регистрации кривых $\log\omega$ - $\log G'$ и $\log\omega$ - $\log G''$, как показано на фиг.3. Угловая частота при пересечении этих кривых рассматривается как ω_0 .

Когда $\eta^*(0,01)$ раствора полиолефиновой смолы менее 1×10^4 Па·с, сепаратор литиевого аккумулятора, сформированный из микропористой полиолефиновой мембраны, имеет низкую устойчивость к усадке при расплавлении и свойства расплавления и низкое сопротивление разрыву при повышении температуры после отключения. $\eta^*(0,01)$ раствора полиолефиновой смолы предпочтительно составляет $1,5 \times 10^4$ Па·с или более. Хотя не особенно критично, верхний предел $\eta^*(0,01)$ раствора полиолефиновой смолы предпочтительно составляет 40000 Па·с или менее для получения хорошей устойчивости к усадке при расплавлении.

С использованием $G'(0,01)$ и $G''(0,01)$, полученных вышеуказанным измерением вязкоупругости расплава при угловой частоте 0,01 рад/с, $\eta^*(0,01)$ раствора полиолефиновой смолы рассчитывают по следующей формуле (1):

$$\eta^*(0,01) = [G'(0,01)^2 + G''(0,01)^2]^{1/2} / 0,01. \quad (1)$$

Для того чтобы раствор полиолефиновой смолы имел ω_0 0,1 рад/с или более и $\eta^*(0,01)$ 1×10^4 Па·с или более, проводят смешивание расплава в двухшнековом экструдере, и отношение Q/N_s общего количества Q (кг/ч) полиолефиновой смолы и мембранообразующего растворителя, загружаемого в двухшнековый экструдер со скоростью вращения шнека N_s (об/мин), составляет 0,1-0,55 кг/ч/об/мин. Когда Q/N_s менее 0,1 кг/ч/об/мин, полиолефиновая смола обладает слишком высоким усилием

сдвига, дающим раствор полиолефиновой смолы с ω_0 менее 0,1 рад/с и $\eta^*(0,01)$ менее 1×10^4 Па·с, что приводит к снижению прочности и температуры расплавления. Когда Q/Ns более 0,55 кг/ч/об/мин, не достигается однородное смешивание.

Отношение Q/Ns более предпочтительно составляет 0,2-0,5 кг/ч/об/мин. Скорость вращения шнека Ns предпочтительно составляет 180 об/мин или более, более предпочтительно 250 об/мин или более. Верхний предел скорости вращения шнека Ns предпочтительно составляет 500 об/мин, хотя не особенно критично.

Двухшнековый экструдер может быть двухшнековым экструдером сопряженного типа с вращением в одном направлении, двухшнековым экструдером сопряженного типа с противоположным направлением вращения, двухшнековым экструдером несопряженного типа с вращением в одном направлении или двухшнековым экструдером несопряженного типа с вращением в противоположном направлении.

Предпочтительным является двухшнековый экструдер сопряженного типа с вращением в одном направлении из-за функции самоочистки и более высокой скорости вращения с меньшей загрузкой, чем двухшнековый экструдер с вращением в противоположном направлении.

Отношение (L/D) длины шнека L к диаметру шнека D в двухшнековом экструдере предпочтительно составляет 20-100, более предпочтительно 35-70. Когда L/D менее 20, не может быть достигнуто достаточное смешивание расплава. Когда L/D превышает 100, время нахождения раствора полиолефиновой смолы в экструдере слишком велико. Форма шнека особенно не ограничена, но может быть известной формой. Цилиндр двухшнекового экструдера предпочтительно имеет внутренний диаметр 40-100 мм.

Температура смешивания расплава раствора полиолефиновой смолы может быть соответственно определена в зависимости от компонентов полиолефиновой смолы и обычно находится в диапазоне от точки плавления T_m полиолефиновой смолы $+10^\circ\text{C}$ до $T_m +110^\circ\text{C}$. Точка плавления T_m полиолефиновой смолы является точкой плавления (а) полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, (б) полиэтилена, отличного от полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, или (с) полиэтиленовой композиции, когда полиолефиновая смола одна из них. Когда полиолефиновая смола является композицией, включающей полиолефин, отличный от полиэтилена, или термостойкую смолу, это точка плавления полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, полиэтилена, отличного от полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, или полиэтиленовой композиции, которые содержатся в вышеуказанной композиции. Полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы, полиэтилен, отличный от полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, и полиэтиленовая композиция имеют точки плавления около $130-140^\circ\text{C}$. Соответственно, температура смешивания расплава предпочтительно составляет $140-250^\circ\text{C}$, более предпочтительно $170-240^\circ\text{C}$.

Мембранообразующий растворитель может быть добавлен перед началом смешивания или загружен в двухшнековый экструдер в промежуточном положении в ходе смешивания в расплаве, хотя последнее предпочтительно. При смешивании в расплаве предпочтительно добавляется антиоксидант для предотвращения окисления полиолефиновой смолы.

Содержание полиолефиновой смолы составляет 10-50% мас., предпочтительно 20-45% мас., по отношению к 100% мас. общей скорости загрузки полиолефиновой смолы и мембранообразующего растворителя. Содержание полиолефиновой смолы менее 10% мас. нежелательно снижает производительность. Кроме того, происходит значительное разбухание и сужение на выходе фильеры при экструзии, приводящее к

снижению формуемости и собственной прочности экструдата. Содержание полиолефиновой смолы более 50% мас. ухудшает формуемость экструдата.

(2) Экструзия

Смешанный в расплаве раствор полиолефиновой смолы extrudуют через фильеру непосредственно или опосредованно из экструдера. Альтернативно он может быть охлажден до гранул, снова загружен в экструдер и затем повторно extrudирован через фильеру. Хотя обычно используют для формирования листа фильеру с прямоугольным отверстием, также могут быть применены фильеры с двойными цилиндрическими отверстиями, цилиндрическая фильера, фильера с раздувом. Фильера для формования листа обычно имеет просвет 0,1-5 мм и нагрета до 140-250°C во время экструзии. Скорость экструзии нагретого раствора предпочтительно составляет 0,2-15 м/мин.

(3) Формирование гелеобразного листа

Экструдат, выходящий из фильеры, охлаждают для получения гелеобразного листа. Охлаждение предпочтительно проводится, по меньшей мере, до температуры гелеобразования при скорости 50°C/мин или более. Такое охлаждение фиксирует микрофазное разделение между полиолефиновой смолой и мембранообразующим растворителем, создавая таким образом фиксированную структуру геля, включающую фазу полиолефиновой смолы и фазу мембранообразующего растворителя. Охлаждение предпочтительно проводится до 25°C или ниже. Обычно низкая скорость охлаждения дает гелеобразный лист грубозернистой высокоорганизованной структуры и с большими элементарными псевдокамерами, составляющими высокоорганизованную структуру, в то время как высокая скорость охлаждения дает плотные элементарные ячейки. Скорость охлаждения менее 50°C/мин увеличивает кристаллизацию, что затрудняет формирование растяжимого гелеобразного листа. Способом охлаждения может быть способ приведения в прямой контакт с охлаждающей средой, такой как охлаждающий воздух, охлаждающая вода и т.д., способ приведения экструдата в контакт с охлаждающим роликом и т.д. и предпочтительным является способ с использованием охлаждающего ролика.

(4) Удаление мембранообразующего растворителя

Жидкий растворитель удаляют (смывают) с применением моющего растворителя. Поскольку фаза полиолефиновой смолы отделена от фазы мембранообразующего растворителя в гелеобразном листе, удаление жидкого растворителя дает микропористую мембрану. Удаление (смывание) жидкого растворителя может быть проведено известным моющим растворителем. Моющие растворители могут быть летучими растворителями, например насыщенные углеводороды, такие как пентан, гексан, гептан и т.д.; хлорированные углеводороды, такие как метилхлорид, тетрахлорид углерода и т.д.; эфиры, такие как диэтиловый эфир, диоксан и т.д.; кетоны, такие как этилметилкетон и т.д.; линейные фторуглероды, такие как трифторэтан, C_6F_{14} , C_7F_{16} и т.д.; циклические фторуглеводороды, такие как $C_5H_3F_7$ и т.д.; гидрофторэфиры, такие как $C_4F_9OCH_3$, $C_4F_9OC_2H_5$ и т.д.; и перфторэфиры, такие как $C_4F_9OCF_3$, $C_4F_9OC_2F_5$ и т.д. Эти моющие растворители обладают низким поверхностным натяжением, например 24 мН/м или менее при 25°C. Применение моющего растворителя с низким поверхностным натяжением подавляет усадку порообразующей сетчатой структуры из-за поверхностного натяжения на границах раздела фаз газ-жидкость в ходе высушивания после промывки, обеспечивая таким образом микропористую мембрану с высокой пористостью и проницаемостью.

Промывка мембраны может быть осуществлена способом погружения в

растворитель, способом орошения моющим растворителем или их комбинацией. Количество моющего растворителя предпочтительно составляет 300-30000 мас.ч. на 100 мас.ч. мембраны до промывки. Промывка моющим растворителем предпочтительно проводится, пока количество остающегося мембранообразующего растворителя не становится менее 1% мас. от добавленного.

(5) Высушивание мембраны

Микропористая полиолефиновая мембрана, полученная удалением мембранообразующего растворителя, затем высушивается способом нагрева или способом обдува и т.д. Температура высушивания предпочтительно равна или ниже температуры дисперсии кристаллов T_{cd} полиолефиновой смолы, в частности ниже T_{cd} на 5°C или более.

Температура дисперсии кристаллов T_{cd} полиолефиновой смолы является температурой дисперсии кристаллов (а) полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, (б) полиэтилена, отличного от полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, или (с) полиэтиленовой композиции, когда полиолефиновая смола одна из них. Когда полиолефиновая смола является композицией, содержащей полиолефин, отличный от полиэтилена, или термостойкую смолу, это температура дисперсии кристаллов полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, другого полиэтилена или полиэтиленовой композиции, которые содержатся в вышеуказанной композиции. Температуру дисперсии кристаллов определяют измерением температурных характеристик динамической вязкоупругости в соответствии с ASTM D4065. Температура дисперсии кристаллов полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, полиэтилена, отличного от полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, или полиэтиленовой композиции составляет около 90-100°C.

Высушивание проводят, пока процентное содержание остающегося моющего растворителя не станет предпочтительно 5% мас. или менее, более предпочтительно 3% мас. или менее по отношению к 100% мас. микропористой мембраны (сухой вес). Недостаточное высушивание нежелательно снижает пористость микропористой мембраны на последующей стадии термообработки, приводя таким образом к низкой проницаемости.

(6) Растяжение

Гелеобразный лист перед промывкой предпочтительно растягивают, по меньшей мере, в одном направлении. После нагревания гелеобразный лист предпочтительно растягивают с заданной кратностью на раме для растяжения, каландрированием, выдуванием, прокаткой или их комбинацией. Поскольку гелеобразный лист содержит мембранообразующий растворитель, он может быть равномерно растянут. Из-за того что растяжение улучшает механическую прочность и расширяет поры, оно особенно предпочтительно при использовании в качестве сепараторов аккумулятора. Хотя растяжение может быть одноосным или двуосным, двуосное растяжение предпочтительно. Двуосное растяжение может быть одновременным двуосным растяжением, последовательным растяжением или многоступенчатым растяжением (например, комбинация одновременного двуосного растяжения и последовательного растяжения), хотя одновременное двуосное растяжение особенно предпочтительно.

Кратность растяжения предпочтительно составляет 2 или более, более предпочтительно 3-30 в случае одноосного растяжения. В случае двуосного растяжения кратность растяжения составляет, по меньшей мере, 3 в обоих направлениях, с кратностью увеличения площади предпочтительно 9 или более. Увеличение площади менее чем в 9 раз приводит к недостаточному растяжению, не

позволяющему получить высокомодульную, высокопрочную микропористую мембрану. Когда увеличение площади более чем в 400 раз, возникают ограничения в оборудовании, выполнении операций по растяжению и т.д. Верхний предел увеличения площади предпочтительно составляет 50 раз.

Температура растяжения предпочтительно равна или ниже точки плавления T_m полиолефиновой смолы $+10^\circ\text{C}$, более предпочтительно она находится в диапазоне от температуры дисперсии кристаллов T_{cd} или выше и до температуры ниже точки плавления T_m . Когда эта температура растяжения превышает точку плавления $T_m + 10^\circ\text{C}$, полиэтиленовая смола расплавляется, так что растяжение не ориентирует молекулярные цепи. Когда она ниже температуры дисперсии кристаллов T_{cd} , полиэтиленовая смола недостаточно размягчена, что делает возможным разрыв при растяжении, что не позволяет достичь высокой кратности растяжения. Как описано выше, температура дисперсии кристаллов полиэтиленовой смолы составляет около $90-100^\circ\text{C}$. Соответственно, температура растяжения обычно находится в диапазоне $90-140^\circ\text{C}$, предпочтительно в диапазоне $100-130^\circ\text{C}$.

Скорость растяжения предпочтительно составляет $1-80\%/с$. В случае одноосного растяжения, она составляет $1-80\%/с$ в продольном направлении (MD) или поперечном направлении (TD). В случае двуосного растяжения она составляет $1-80\%/с$ и в MD, и в TD. Скорость растяжения ($\%/с$) является удлинением в процентах гелеобразного листа за 1 секунду по отношению к длине (100%) перед растяжением. Когда скорость растяжения менее $1\%/с$, не может быть проведено стабильное растяжение. Когда скорость растяжения более $80\%/с$, снижается устойчивость к усадке при расплавлении. Скорость растяжения более предпочтительно составляет $2-70\%/с$. В случае двуосного растяжения, скорость может быть различной в MD и TD, пока она находится в пределах $1-80\%/с$ в каждом из MD и TD, хотя предпочтительна одинаковая скорость растяжения.

Вышеуказанное растяжение вызывает расщепление между пластинками полиэтиленовых кристаллов, делая таким образом полиэтиленовую фазу (полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы, другой полиэтилен или полиэтиленовая композиция) более мелкозернистой с образованием большого числа тонких волокон. Тонкие волокна составляют сетчатую структуру (трехмерную и нерегулярно связанную сетчатую структуру).

В зависимости от желательных свойств растяжение может быть проведено с температурным градиентом по толщине для получения микропористой мембраны с более высокой механической прочностью. Детали указанного способа описаны в патенте JP 3,347,854.

(7) Обработка горячим роликом

По меньшей мере, одна поверхность гелеобразного листа может быть приведена в контакт с горячим роликом для создания микропористой мембраны с улучшенным сопротивлением сжатию. Указанный способ, в частности, описан, например, в патентной заявке JP 2005-271046.

(8) Обработка горячим растворителем

Гелеобразный лист может быть обработан горячим растворителем для создания микропористой мембраны с улучшенной механической прочностью и проницаемостью. Указанный способ, в частности, описан в WO 2000/20493.

(9) Термоусадка

Может быть проведена термоусадка растянутого гелеобразного листа. Указанный способ, в частности, описан, например, в JP 2002-256099 A.

(10) Растяжение микропористой мембраны

Высушенная микропористая полиолефиновая мембрана может быть растянута, по меньшей мере, одноосно в диапазоне, не ухудшающем положительный эффект настоящего изобретения. Это растяжение может проводиться способом на раме и т.д. при нагревании мембраны так же, как описано выше.

Температура растяжения микропористой мембраны предпочтительно равна или ниже точки плавления T_m полиолефиновой смолы, более предпочтительно в диапазоне от T_{cd} до T_m . В частности, в диапазоне 90-135°C, предпочтительно в диапазоне 95-130°C. В случае двуосного растяжения предпочтительно в 1,1-2,5 раза, более предпочтительно в 1,1-2,0 раза, по меньшей мере одноосно. Когда кратность более 2,5 раз, может быть ухудшена температура отключения.

(11) Термообработка

Высушенную мембрану предпочтительно подвергают термоусадке и/или отжигу известными способами. Они могут быть соответственно выбраны в зависимости от необходимых свойств микропористой полиолефиновой мембраны. Термообработка стабилизирует кристаллы и делает пластинки однородными.

(12) Сшивка мембраны

Высушенная микропористая полиолефиновая мембрана может быть сшита ионизирующим излучением α -лучей, β -лучей, γ -лучей, электронного пучка и т.д. Облучение электронным пучком предпочтительно проводят при 0,1-100 Мрад и с ускоряющим напряжением 100-300 кВ. Сшивка повышает температуру расплавления микропористой мембраны.

(13) Гидрофилизация

Высушенная микропористая полиолефиновая мембрана может быть гидрофилизована известными способами - обработкой прививкой мономера, обработкой поверхностно-активным веществом, обработкой коронным разрядом, плазменной обработкой и т.д.

(14) Покрытие поверхности

Высушенная микропористая полиолефиновая мембрана может быть покрыта пористой фторированной смолой, такой как поливинилиденфторид и политетрафторэтилен, пористым полиимидом, пористым полифениленсульфидом и т.д., для улучшения свойств расплавления при использовании в качестве сепаратора аккумулятора. Слой покрытия, включающий полипропилен, может быть сформирован, по меньшей мере, на одной поверхности высушенной микропористой полиолефиновой мембраны. Слой, содержащий полипропилен, описан, например, в WO2005-054350.

[4] Свойства микропористой полиолефиновой мембраны

Микропористая полиолефиновая мембрана обладает следующими свойствами.

(1) Температура отключения 135°C или ниже

Когда температура отключения выше 135°C, сепаратор литиевого аккумулятора, образованный микропористой полиолефиновой мембраной, обладает медленным отключением при перегреве.

(2) Максимум степени усадки при расплавлении 40% или менее

Когда максимум степени усадки при расплавлении (максимум степени изменения размеров), измеренный термомеханическим анализом в диапазоне температур 135-145°C под нагрузкой 2 грамм-силы и со скоростью повышения температуры 5°C/мин, превышает 40% в поперечном направлении, сепаратор литиевого аккумулятора, сформированный из микропористой полиолефиновой мембраны, усаживается под

действием тепла, выделяющегося в аккумуляторе, так, что высока вероятность короткого замыкания на ее концах. Максимум степени усадки при расплавлении предпочтительно составляет 35% или менее.

(3) Температура расплавления 150°C или выше

Когда температура расплавления ниже 150°C, микропористая мембрана имеет низкое сопротивление разрыву при повышении температуры после отключения.

Микропористая полиолефиновая мембрана в соответствии с предпочтительным осуществлением настоящего изобретения обладает также следующими свойствами.

(4) Воздушная проницаемость 20-800 с/100 см³ (в пересчете на толщину в 20 мкм)

Когда воздушная проницаемость находится в диапазоне 20-800 с/100 см³ (в пересчете на толщину в 20 мкм), аккумуляторы с сепараторами из микропористой полиолефиновой мембраны обладают большой емкостью и подходящими

характеристиками цикла. Когда воздушная проницаемость менее 20 с/100 см³, не происходит полного отключения при повышении температуры в аккумуляторах.

(5) Пористость 25-80%

С пористостью менее 25%, микропористая полиолефиновая мембрана не обладает хорошей воздушной проницаемостью. Когда пористость превышает 80%,

микропористая полиолефиновая мембрана, применяемая в качестве сепаратора аккумулятора, не обладает достаточной прочностью, что приводит к высокой вероятности короткого замыкания между электродами.

(6) Прочность при прокалывании 3000 мН/20 мкм или более

С прочностью при прокалывании менее 3000 мН/20 мкм у аккумулятора, содержащего микропористую полиолефиновую мембрану в качестве сепаратора, вероятно короткое замыкание между электродами.

(7) Прочность на разрыв 60000 кПа или более

С прочностью на разрыв 60000 кПа или более и в MD, и в TD низка вероятность разрыва микропористой мембраны при использовании в качестве сепаратора аккумулятора.

(8) Удлинение до разрыва 60% или более

С удлинением до разрыва 60% или более и в MD, и в TD низка вероятность разрыва сепаратора, сформированного таким образом.

(9) Температура начала отключения 130°C или ниже

Когда температура начала отключения выше 130°C, сепаратор литиевого аккумулятора, сформированный из микропористой полиолефиновой мембраны, имеет низкую скорость отключения при перегреве.

(10) Степень изменения воздушной проницаемости 9000 с/100 см³/°C или более

Степень изменения воздушной проницаемости после начала отключения составляет 9000 с/100 см³/°C или более. Когда степень изменения воздушной проницаемости менее 9000 с/100 см³/°C, сепаратор литиевого аккумулятора, сформированный из микропористой полиолефиновой мембраны, обладает медленным отключением при перегреве. Степень изменения воздушной проницаемости предпочтительно составляет 12000 с/100 см³/°C или более.

Таким образом, микропористая полиолефиновая мембрана в соответствии с предпочтительным осуществлением настоящего изобретения имеет превосходный баланс свойств отключения, устойчивости к усадке при расплавлении и свойств расплавления, так же как превосходной проницаемости и механических свойств.

[5] Сепаратор аккумулятора

Толщина сепаратора аккумулятора, сформированного из микропористой полиолефиновой мембраны настоящего изобретения, предпочтительно составляет 5-50 мкм, более предпочтительно 7-35 мкм, хотя соответственно выбирается в зависимости от типа аккумулятора.

[6] Аккумулятор

Микропористая полиолефиновая мембрана настоящего изобретения может предпочтительно использоваться в качестве сепаратора вторичных аккумуляторов, таких как никель-водородные, никель-кадмиевые, никель-цинковые, серебряно-цинковые аккумуляторы, литиевые вторичные аккумуляторы, литиевые полимерные вторичные аккумуляторы и т.д., в частности в качестве сепараторов для литиевых вторичных аккумуляторов. В качестве примера далее будет описан литиевый вторичный аккумулятор.

Литиевый вторичный аккумулятор включает катод и анод, разделенные сепаратором, и сепаратор, содержащий электролитический раствор (электролит). Электрод может быть любой известной структуры, что не особенно критично. Структура электрода может быть, например, типа монеты, в которой противоположные катод и анод находятся в форме диска, слоистого типа, при котором плоские катод и анод наслоены поочередно, тороидального типа, в котором лентообразные катод и анод навиваются и т.д.

Катод обычно включает (а) токосъемник и (b) слой активного катодного материала, способного к абсорбции и разряду ионов лития, который сформирован на токосъемнике. Активные катодные материалы могут быть неорганическими соединениями, такими как оксиды переходных металлов, композитные оксиды лития и переходных металлов (литиевые композитные оксиды), сульфиды переходных металлов и т.д. Переходными металлами могут быть V, Mn, Fe, Co, Ni и т.д.

Предпочтительными примерами литиевых композитных оксидов являются никелат, кобальтат, манганат лития, ламинарные литиевые композитные оксиды со структурой α -NaFeO₂ и т.д. Анод включает (а) токосъемник и (b) слой активного анодного материала, сформированного на токосъемнике. Активные анодные материалы могут быть углеродными материалами, такими как природный графит, искусственный графит, кокс, газовая сажа и т.д.

Электролитические растворы могут быть получены растворением солей лития в органических растворителях. Солями лития могут быть LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiC(CF₃SO₂)₃, Li₂B₁₀Cl₁₀, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiPF₄(CF₃)₂, LiPF₃(C₂F₅)₃, низшие алифатические карбоксилаты лития, LiAlCl₄ и т.д. Соли лития могут быть использованы отдельно или в комбинации. Органические растворители могут быть органическими растворителями с высокой точкой кипения и высокой диэлектрической проницаемостью, такими как этилен карбонат, пропилен карбонат, этилметил карбонат, γ -бутиролактон и т.д.; органическими растворителями с низкой точкой кипения и низкой вязкостью, такими как тетрагидрофуран, 2-метилтетрагидрофуран, диметоксиэтан, диоксалан, диметилкарбонат, диэтилкарбонат и т.д. Эти органические растворители могут быть использованы отдельно или в комбинации. Поскольку органические растворители с высокой диэлектрической проницаемостью обладают высокой вязкостью, в то время как растворители с низкой вязкостью имеют низкую диэлектрическую проницаемость, предпочтительно используются их смеси.

При сборке аккумулятора сепаратор может быть пропитан электролитическим раствором, так что сепаратор (микропористая полиолефиновая мембрана)

приобретает ионную проницаемость. Пропитку обычно проводят погружением микропористой полиолефиновой мембраны в электролитический раствор при комнатной температуре. При сборке цилиндрического аккумулятора, например, лист катода, сепаратор из микропористой полиолефиновой мембраны и лист анода
 5 складываются в указанном порядке и полученный ламинат скручивают в электродную сборку тороидального типа. Полученную электродную сборку можно загрузить в корпус аккумулятора и пропитать вышеуказанным электролитическим раствором. Крышка аккумулятора, действующую как окончание катода,
 10 оборудованную предохранительным клапаном, может быть герметично присоединена к корпусу аккумулятора с использованием уплотнения для получения аккумулятора.

Настоящее изобретение будет описано более подробно со ссылкой на нижеприведенные примеры без намерения ограничить объем притязаний изобретения.

Пример 1

15 100 мас.ч. полиэтиленовой (PE) композиции, включающий 30% мас. полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы (UHMWPE) со средневесовой молекулярной массой (M_w) $2,5 \times 10^6$ и 70% мас. полиэтилена высокой плотности (HDPE) с M_w $2,8 \times 10^5$ смешивают в сухом виде с 0,375 мас.ч. тетраakis[метилден-3-(3,5-дитрет-бутил-4-
 20 гидроксифенил)-пропионат]метана. Измерение показывает, что PE композиция, включающая UHMWPE и HDPE, имеет $T(60\%)$ 134,3°C, точку плавления 135°C и температуру дисперсии кристаллов 100°C.

M_w s UHMWPE и HDPE измеряют методом гелипроникающей хроматографии (GPC) при следующих условиях.

25 Прибор: GPC-150C, поставляемый Waters Corporation.

Колонка: Shodex UT806M, поставляемая Showa Denko K.K.

Температура колонки: 135°C.

Растворитель (подвижная фаза): о-дихлорбензол.

30 Скорость потока растворителя: 1,0 мл/мин.

Концентрация образца: 0,1% мас. (растворенного при 135°C в течение 1 часа).

Впрыскиваемое количество: 500 мкл.

Детектор: Дифференциальный Рефрактометр, поставляемый Waters Corp.

35 Калибровочная кривая: полученная из калибровочной кривой монодисперсного, стандартного образца полистирола с использованием заданного переводного коэффициента.

30 мас.ч. полученной смеси загружают в двухшнековый экструдер с интенсивным перемешиванием (внутренний диаметр 58 мм, $L/D=42$) и 70 мас.ч. жидкого парафина
 40 подают в двухшнековый экструдер через его боковой дозатор. Общая скорость загрузки Q полиэтиленовой композиции и жидкого парафина составляет 90 кг/ч. Смешивание расплава проводят при температуре 210°C при скорости вращения N_s шнека 300 об/мин (Q/N_s : 0,3 кг/ч/об/мин) для получения раствора полиэтилена в экструдере. Измерение показывает, что раствор полиэтилена имеет ω_0 9,8 рад/с и
 45 $\eta^*(0,01)$ 26000 Па·с при 180°C.

Раствор полиэтилена подают из двухшнекового экструдера в Т-фильеру и экструдировать в форме листа 1,0 мм толщиной. Экструдат охлаждают охлаждающим роликом, выдерживаемым при 50°C для формирования гелеобразного листа.

50 Гелеобразный лист одновременно дуосно растягивают в 5 раз со скоростью 20%/с и в MD, и в TD растяжной машиной периодического действия при 116°C. Закрепленный на алюминиевой раме 30 см × 30 см растянутый гелеобразный лист погружают в промывочную ванну с метилхлоридом при 25°C, промывают вибрацией при 100

об/мин в течение 3 минут для удаления жидкого парафина. Промытую мембрану высушивают на воздухе при комнатной температуре. Закрепленную в растяжной машине мембрану подвергают термоусадке при 125°C в течение 10 минут для

Пример 2

Микропористую полиэтиленовую мембрану изготавливают так же, как в примере 1, за исключением того, что раствор полиэтилена с ω_0 12 рад/с и $\eta^*(0,01)$ 18000 Па·с, получают так, чтобы отношение общей скорости загрузки Q полиэтиленовой

Пример 3

Микропористую полиэтиленовую мембрану изготавливают так же, как в примере 1, за исключением того, что раствор полиэтилена с ω_0 8,5 рад/с и $\eta^*(0,01)$ 32000 Па·с получают так, чтобы отношение общей скорости загрузки Q полиэтиленовой

Пример 4

Раствор полиэтилена с ω_0 13 рад/с и $\eta^*(0,01)$ 17000 Па·с получают так же, как в примере 1, за исключением использования полиэтиленовой композиции, включающей 20% мас. UHMWPE и 80% мас. HDPE с T(60%) 133,9°C. Микропористую полиэтиленовую мембрану изготавливают из раствора полиэтилена так же, как в примере 1.

Пример 5

Раствор полиэтилена с ω_0 2,1 рад/с и $\eta^*(0,01)$ 35000 Па·с получают так же, как в примере 1, за исключением использования полиэтиленовой композиции, включающей 20% мас. UHMWPE и 80% мас. HDPE с Mw $3,0 \times 10^5$ и T(60%) 132,9°C. Микропористую полиэтиленовую мембрану изготавливают из раствора полиэтилена так же, как в примере 1.

Сравнительный пример 1

Раствор полиэтилена с ω_0 21 рад/с и $\eta^*(0,01)$ 15000 Па·с получают так же, как в примере 1, за исключением использования полиэтиленовой композиции, включающей 30% мас. UHMWPE с Mw $2,2 \times 10^6$ и 70% мас. HDPE с Mw $3,0 \times 10^5$ и с T(60%) 135,9°C. Микропористую полиэтиленовую мембрану изготавливают из раствора полиэтилена так же, как в примере 1.

Сравнительный пример 2

Микропористую полиэтиленовую мембрану изготавливают так же, как в примере 5, за исключением того, что скорость двусосного растяжения составляет 100%/с и в MD, и в TD и температура термоусадки составляет 122°C.

Сравнительный пример 3

Раствор полиэтилена с ω_0 55 рад/с и $\eta^*(0,01)$ 8000 Па·с получают так же, как в примере 5, за исключением того, что отношение общей скорости загрузки Q полиэтиленовой композиции и жидкого парафина к скорости вращения шнека Ns составляет 0,05. Микропористую полиэтиленовую мембрану изготавливают из раствора полиэтилена так же, как в примере 5, за исключением того, что температура термоусадки составляет 122°C.

Сравнительный пример 4

Раствор полиэтилена получают так же, как в примере 5, за исключением того, что отношение общей скорости загрузки Q полиэтиленовой композиции и жидкого парафина к скорости вращения шнека Ns составляет 0,6, но эта смесь не является однородной.

Свойства микропористых полиэтиленовых мембран, полученных в примерах 1-5 и сравнительных примерах 1-4, измеряют следующими способами. Результаты представлены в таблице.

(1) Средняя толщина (мкм)

Толщину многослойной, микропористой полиэтиленовой мембраны измеряют с 5 мм интервалом на 30 см по ширине контактным толщиномером и полученную толщину усредняют.

(2) Воздушная проницаемость (с/100 см³/20 мкм)

Воздушную проницаемость P_1 микропористой мембраны с толщиной T_1 измеряют прибором Океп-типа для определения воздушной проницаемости (EGO IT, поставляемый Asahi Seiko Co., Ltd.) и пересчитывают на воздушную проницаемость P_2 для толщины 20 мкм по формуле $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$.

(3) Пористость (%)

Пористость измеряют массовым методом.

(4) Прочность при прокалывании (мН/20 мкм)

Максимальную нагрузку измеряют, когда микропористую мембрану с толщиной T_1 прокалывают иглой 1 мм в диаметре со сферической поверхностью конца (радиус R кривизны: 0,5 мм) со скоростью 2 мм/с. Измеренную максимальную нагрузку L_a пересчитывают на максимальную нагрузку L_b при толщине 20 мкм по формуле $L_b = (L_a \times 20) / T_1$, которая принимается за прочность при прокалывании.

(5) Прочность и удлинение до разрыва

Их измеряют с использованием прямоугольных образцов 10 мм шириной в соответствии с ASTM D882.

(6) Температура отключения

Воздушную проницаемость микропористой полиэтиленовой мембраны измеряют прибором Океп-типа для определения воздушной проницаемости (EGO IT, поставляемый Asahi Seiko Co., Ltd.) при нагревании со скоростью повышения температуры 5°С/мин для нахождения температуры, при которой воздушная проницаемость достигает предела обнаружения 1×10^5 с/100 см³, которая рассматривается как температура отключения (T_{SD}).

(7) Температура начала отключения (T_s)

Данные зависимости воздушной проницаемости p от температуры T , которые получают при вышеуказанном измерении температуры отключения, используют для построения кривой, представляющей зависимость обратной величины воздушной проницаемости p от температуры (представленной на фиг.4), и температуру начала отключения (T_s) определяют по кривой при пересечении продления прямой части L_2 кривой после начала повышения температуры от комнатной температуры и до начала отключения и продления прямой части L_3 кривой после начала отключения и до достижения температуры отключения (T_{SD}).

(8) Степень изменения воздушной проницаемости после начала отключения

Кривую зависимости температура - воздушная проницаемость, как показано на фиг.5, получают из данных по зависимости воздушной проницаемости p от температуры T , полученных вышеуказанным измерением температуры отключения, для определения градиента кривой ($\Delta p / \Delta T$, тангенс угла наклона L_4 на фиг.5) при температуре, при которой воздушная проницаемость составляет 1×10^4 с/100 см³, который рассматривается как степень изменения воздушной проницаемости.

(9) Максимум степени усадки при расплавлении

С использованием термомеханического анализатора (ТМА/SS6000, поставляемый Seiko Instruments, Inc) испытываемый образец 10 мм (TD)×3 мм (MD) нагревают со скоростью 5°С/мин от комнатной температуры во время растяжения под действием груза в 2 г в продольном направлении для измерения относительного изменения размера по отношению к размеру при 23°С, получая таким образом кривую степени изменения температура-размер, представленную на фиг.6. Максимум степени усадки Р в температурном диапазоне 135-145°С рассматривается как максимум степени усадки при расплавлении.

(10) Температура расплавления

После достижения вышеуказанной температуры отключения нагревание продолжают со скоростью повышения температуры 5°С/мин, находят температуру, при которой воздушная проницаемость снова становится равной 1×10^5 с/100 см³, которая рассматривается как температура расплавления (Т_{MD}) (см. фиг.5).

No.	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
Композиция смолы				
РЕ Композиция				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2,5×10 ⁶	2,5×10 ⁶	2,5×10 ⁶	2,5×10 ⁶
% мас.	30	30	30	20
HDPE Mw ⁽¹⁾	2,8×10 ⁵	2,8×10 ⁵	2,8×10 ⁵	2,8×10 ⁵
% мас.	70	70	70	80
T (60%) ⁽²⁾ (°C)	134,3	134,3	134,3	133,9
Условия получения				
РЕ Раствор				
РЕ Концентрация (% мас.)	30	30	30	30
Условия смешивания				
Q ⁽³⁾ (кг/ч)	90	45	135	90
Ns ⁽⁴⁾ (об/мин)	300	300	300	300
Q/Ns (кг/ч/об/мин)	0,3	0,15	0,45	0,3
ω ₀ ⁽⁵⁾ (рад/с)	9,8	12	8,5	13
η*(0,01) ⁽⁶⁾ (Па·с)	26000	18000	32000	17000
Растяжение				
Температура (°C)	116	116	116	116
Кратность (MD×TD)	5×5	5×5	5×5	5×5
Скорость (%/с)	20	20	20	20
Термоусадка				
Температура (°C)	125	125	125	125
Время (мин)	10	10	10	10
Свойства микропористой мембраны				
Средняя толщина (мкм)	19,7	20,3	19,6	21
Воздушная проницаемость (с/100 см ³)	429	462	469	388
Пористость (%)	41	40	40	42
Прочность при прокалывании (г/20 мкм)	516	524	511	464
(мН/20 мкм)	5056,8	5135,2	5007,8	4547,2
Прочность до разрыва (кг/см ²)MD	1490	1480	1510	1250
(кПа) MD	146020	145040	147980	122500
(кг/см ²) TD	1220	1230	1210	1090
(кПа) TD	119560	120540	118580	106820
Удлинение до разрыва (%) MD	130	100	110	160
(%) TD	220	220	210	270
Температура начала отключения (°C)	125,2	124,9	125,5	129,1
Степень изменения воздушной проницаемости (с/100 см ³ /°C)	17800	16200	16400	20010

	Температура отключения (°C)	134,3	134,2	134,7	134
	Максимум степени усадки при расплавлении (%) TD	30	27	35	26
	Температура расплавления (°C)	158,6	156,9	158,9	156,9
Продолжение таблицы					
5	No.	Пример 5	Сравнит. пример 1	Сравнит. пример 2	Сравнит. пример 3
10	Композиция смолы				
	РЕ Композиция				
	UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2,5×10 ⁶	2,2×10 ⁶	2,5×10 ⁶	2,5×10 ⁶
	% мас.	20	30	20	20
	HDPE Mw ⁽¹⁾	3,0×10 ⁵	3,0×10 ⁵	3,0×10 ⁵	3,0×10 ⁵
	% мас.	80	70	80	80
	T(60%) ⁽²⁾ (°C)	132,9	135,9	132,9	132,9
Условия получения					
15	РЕ Раствор				
	РЕ Концентрация (% мас.)	30	30	30	30
20	Условия смешивания				
	Q ⁽³⁾ (кг/ч)	90	90	90	20
	Ns ⁽⁴⁾ (об/мин)	300	300	300	400
	Q/Ns (кг/ч/об/мин)	0,3	0,3	0,3	0,05
	ω ₀ ⁽⁵⁾ (рад/с)	2,1	21	2,1	55
	η*(0,01) ⁽⁶⁾ (Па·с)	35000	15000	35000	8000
25	Растяжение				
	Температура (°C)	116	116	116	116
	Кратность (MD×TD)	5×5	5×5	5×5	5×5
	Скорость (%/с)	20	20	100	20
30	Термоусадка				
	Температура (°C)	125	125	122	122
	Время (мин)	10	10	10	10
	Свойства микропористой мембраны				
35	Средняя толщина (мкм)	20,5	19,5	19,7	20,5
	Воздушная проницаемость (с/100 см ³)	509	483	441	509
	Пористость (%)	38	39	41	38
	Прочность при прокалывании (г/20 мкм)	332	477	512	332
40	(мН/20 мкм)	3253,6	4674,6	5017,6	3253,6
	Прочность до разрыва (кг/см ²) MD	820	1270	1320	820
	(кПа) MD	80360	124460	129360	80360
	(кг/см ²) TD	660	1,130	1200	660
45	(кПа) TD	64680	110740	117600	64680
	Удлинение до разрыва (%) MD	70	200	170	70
	(%) TD	110	310	250	110
	Температура начала отключения (°C)	125,3	126,9	124, 3	121,5
	Степень изменения воздушной проницаемости (с/100 см ³ /°C)	9700	8300	14000	9700
	Температура отключения (°C)	132,8	136,2	133,4	132,8
	Максимум степени усадки при расплавлении (%) TD	31	22	53	28
	Температура расплавления (°C)	152,4	158,7	160,4	144,4
Продолжение таблицы					
	No.	Сравнительный пример 4			
50	Композиция смолы				
	РЕ Композиция				
	UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2,5×10 ⁶			
	% мас.	20			
	HDPE Mw ⁽¹⁾	3,0×10 ⁵			
	% мас.	80			
	T(60%) ⁽²⁾ (°C)	132,9			

Условия получения		
5	РЕ Раствор	0,6
	РЕ Концентрация (% мас.)	30
	Условия смешивания	
	$Q^{(3)}$ (кг/ч)	60
	$Ns^{(4)}$ (об/мин)	100
	Q/Ns (кг/ч/об/мин)	-
10	$\omega_0^{(5)}$ (рад/с)	-
	$\eta^*(0,01)^{(6)}$ (Па·с)	-
	Растяжение	
	Температура (°C)	-
15	Кратность (MD×TD)	-
	Скорость (%/с)	-
	Термоусадка	
	Температура (°C)	-
20	Время (мин)	-
	Свойства микропористой мембраны	
	Средняя толщина (мкм)	-
	Воздушная проницаемость (с/100 см ³)	-
25	Пористость (%)	-
	Прочность при прокалывании (г/20 мкм)	-
	(мН/20 мкм)	-
	Прочность до разрыва (кг/см ²) MD	-
30	(кПа) MD	-
	(кг/см ²) TD	-
	(кПа) TD	-
	Удлинение до разрыва (%) MD	-
35	(%) TD	-
	Температура начала отключения (°C)	
	Степень изменения воздушной проницаемости (с/100 см ³ /°C)	-
	Температура отключения (°C)	-
40	Максимум степени усадки при расплавлении (%) TD	-
	Температура расплавления (°C)	-

Сноска: (1) Mw представляет средневесовую молекулярную массу.

(2) Температура, при которой теплота плавления кристаллов ΔH_m , измеренная DSC со скоростью повышения температуры 10°C/минуту, достигает 60% общего количества ΔH_m .

(3) Q представляет общую скорость загрузки полиэтиленовой композиции и жидкого парафина в двухшнековый экструдер.

(4) Ns представляет скорость вращения шнека.

(5) ω_0 представляет угловую частоту, при которой модуль накопления (G') и модуль потерь (G''), полученные измерением вязкоупругости расплава при 180°C, равны друг другу.

(6) $\eta^*(0,01)$ представляет комплексную вязкость, полученную измерением вязкоупругости расплава при угловой частоте 0,01 рад/с.

Из таблицы ясно, что микропористые полиэтиленовые мембраны примеров 1-5 имеют температуры отключения 135°C или ниже, максимум степени усадки 40% или менее и температуру расплавления 150°C или выше, демонстрируя низкие температуры отключения и превосходную устойчивость к усадке при расплавлении и высокие температуры расплавления. Кроме того, они обладают превосходной проницаемостью и механической прочностью. С T(60%) выше 135°C мембрана

сравнительного примера 1 имеет более высокую температуру отключения и более низкую степень изменения воздушной проницаемости менее $9000 \text{ с/100 см}^3/\text{°C}$ после начала отключения, чем указанные свойства примеров 1-5. При скорости растяжения более 80%/с мембрана сравнительного примера 2 имеет меньшую устойчивость к усадке при расплавлении, чем мембраны примеров 1-5. Поскольку отношение общей скорости загрузки Q полиэтиленовой композиции и жидкого парафина к скорости вращения шнека N_s менее 0,1 кг/ч/об/мин в сравнительном примере 3, раствор полиэтилена имеет $\eta^*(0,01)$ менее 10000 Па·с, так что мембрана имеет более низкую температуру расплавления, чем мембраны примеров 1-5.

Положительный эффект изобретения

Настоящее изобретение предлагает микропористую полиолефиновую мембрану с превосходным балансом свойств отключения, устойчивости к усадке при расплавлении и свойств расплавления, а также превосходной проницаемостью и механическими свойствами. Сепараторы, сформированные из микропористой полиолефиновой мембраны настоящего изобретения, обеспечивают батареи превосходной стабильностью, термостойкостью, стабильностью при хранении и производительностью.

Формула изобретения

1. Микропористая полиолефиновая мембрана для использования в сепараторе аккумулятора, содержащая полиэтиленовую смолу и обладающая (а) температурой отключения 135°C или ниже, при которой воздушная проницаемость, измеренная при нагревании со скоростью повышения температуры 5°C/мин , достигает $1 \times 10^5 \text{ с/100 см}^3$, (б) максимальной степенью усадки при расплавлении 40% или менее в поперечном направлении в диапазоне температур $135\text{--}145^\circ\text{C}$, которую определяют термомеханическим анализом под нагрузкой в 2 г-силы и со скоростью повышения температуры 5°C/мин , и (с) температурой расплавления 150°C или выше, при которой воздушная проницаемость, измеренная при дальнейшем нагревании после достижения температуры отключения, вновь становится равной $1 \times 10^5 \text{ с/100 см}^3$, где полиэтиленовая смола имеет температуру 135°C или ниже, при которой теплота плавления кристаллов, измеренная дифференциальной сканирующей калориметрией при постоянной скорости повышения температуры в диапазоне $3\text{--}20^\circ\text{C/мин}$, достигает 60% от полной теплоты плавления кристаллов, при этом полиэтиленовая смола содержит полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы, имеющий средневесовую молекулярную массу от 1×10^6 до 5×10^6 , и полиэтилен высокой плотности, имеющий средневесовую молекулярную массу 1×10^5 или более и менее чем 7×10^5 , и молекулярно-массовое распределение (отношение средневесовой молекулярной массы к среднечисленной молекулярной массе, M_w/M_n) в полиэтилене составляет 10-100.

2. Микропористая полиолефиновая мембрана по п.1, в которой полиэтиленовая смола содержит сополимер этилена и другого α -олефина.

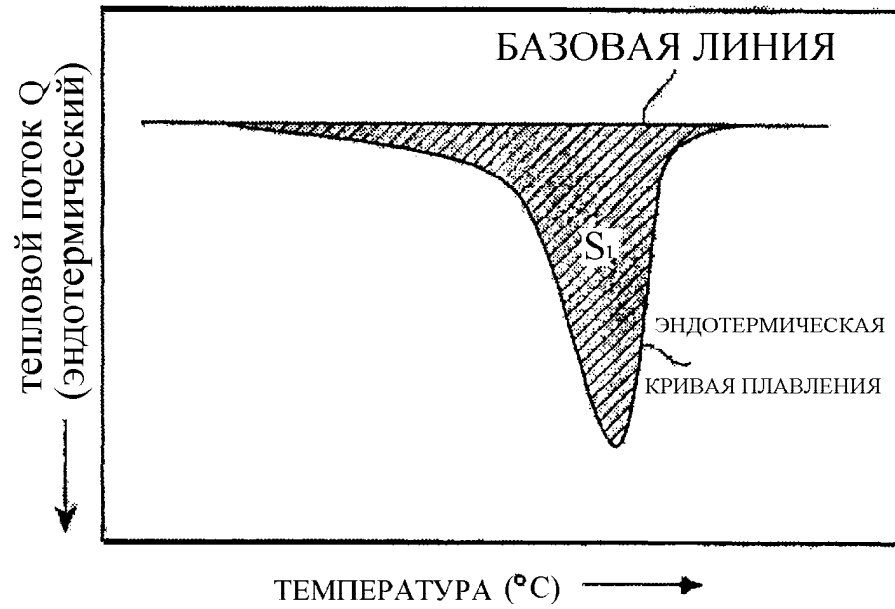
3. Микропористая полиолефиновая мембрана по п.1, в которой полиэтиленовая смола содержит сополимер этилена и другого α -олефина, при этом сополимер получают с использованием катализаторов с единым центром полимеризации на металле и его молекулярно-массовое распределение составляет 1×10^4 или более и менее 7×10^5 .

4. Способ изготовления микропористой полиолефиновой мембраны для

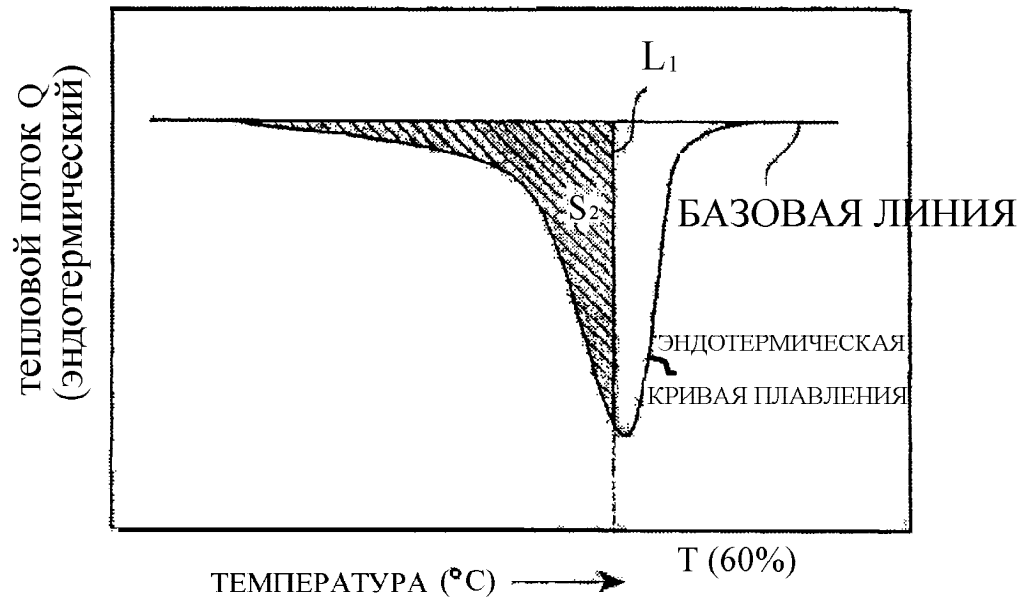
использования в сепараторе аккумулятора по пп.1-3, включающий стадии (1) смешивания расплава полиолефиновой смолы, включающей полиэтиленовую смолу с температурой 135°C или ниже, при которой теплота плавления кристаллов, измеренная дифференциальной сканирующей калориметрией при постоянной скорости повышения температуры в диапазоне 3-20°C/мин, достигает 60% от полной теплоты плавления кристаллов, с мембранообразующим растворителем для получения раствора полиолефиновой смолы с угловой частотой 0,1 рад/с или более, при которой модуль накопления и модуль потерь, полученные измерением вязкоупругости расплава при постоянной температуре в диапазоне 160-220°C, равны друг другу, и комплексной вязкостью 1×10^4 Па·с или более при угловой частоте 0,01 рад/с при измерении вязкоупругости расплава, (2) экструзии раствора полиолефиновой смолы через фильеру, (3) его охлаждения для формирования гелеобразного листа, (4) растяжения гелеобразного листа со скоростью 1-80%/с в расчете, что длина в направлении растяжения перед растяжением составляет 100%, и (5) удаления мембранообразующего растворителя из гелеобразного листа, смешивание расплава полиолефиновой смолы с мембранообразующим растворителем проводят в двухшнековом экструдере, отношение Q/N_s общей скорости загрузки Q (кг/ч) полиолефиновой смолы и мембранообразующего растворителя к скорости вращения шнека N_s (об/мин) двухшнекового экструдера составляет 0,1-0,55 кг/ч/об/мин, при этом полиэтиленовая смола содержит полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы, имеющий средневесовую молекулярную массу от 1×10^6 до 5×10^6 , и полиэтилен высокой плотности, имеющий средневесовую молекулярную массу 1×10^5 или более и менее чем 7×10^5 , и молекулярно-массовое распределение (отношение средневесовой молекулярной массы к среднечисленной молекулярной массе, M_w/M_n) в полиэтилене составляет 10-100.

5. Сепаратор аккумулятора, сформированный из микропористой полиолефиновой мембраны по пп.1-3.

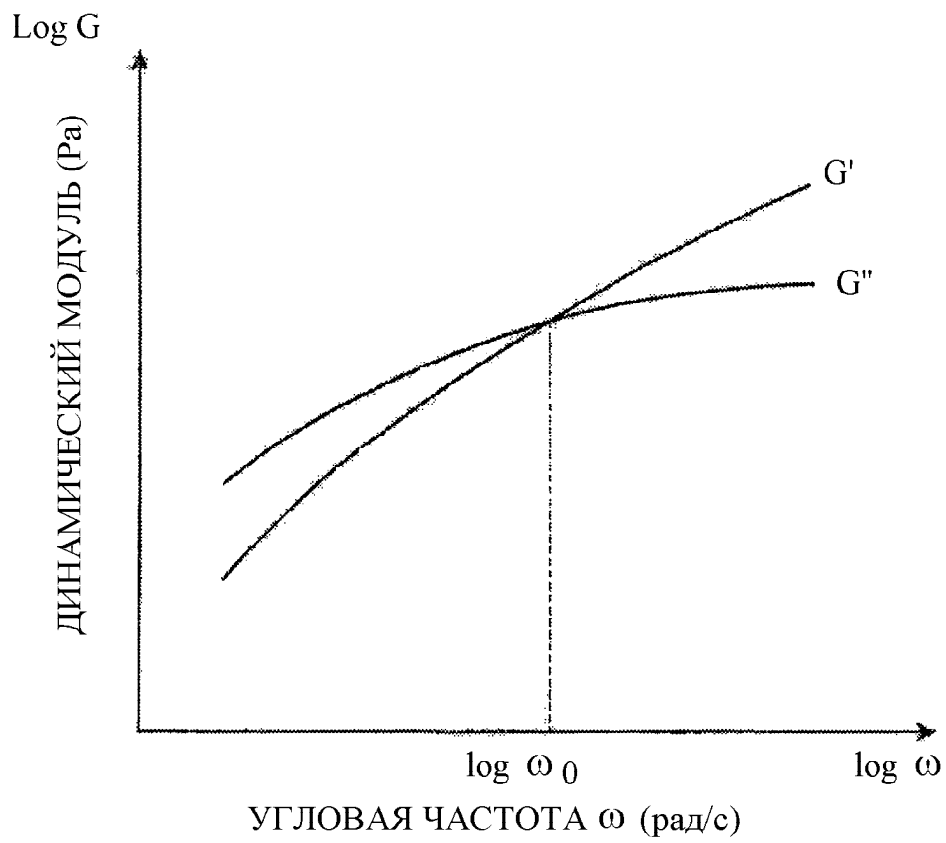
6. Аккумулятор, включающий сепаратор, сформированный из микропористой полиолефиновой мембраны по пп.1-3.



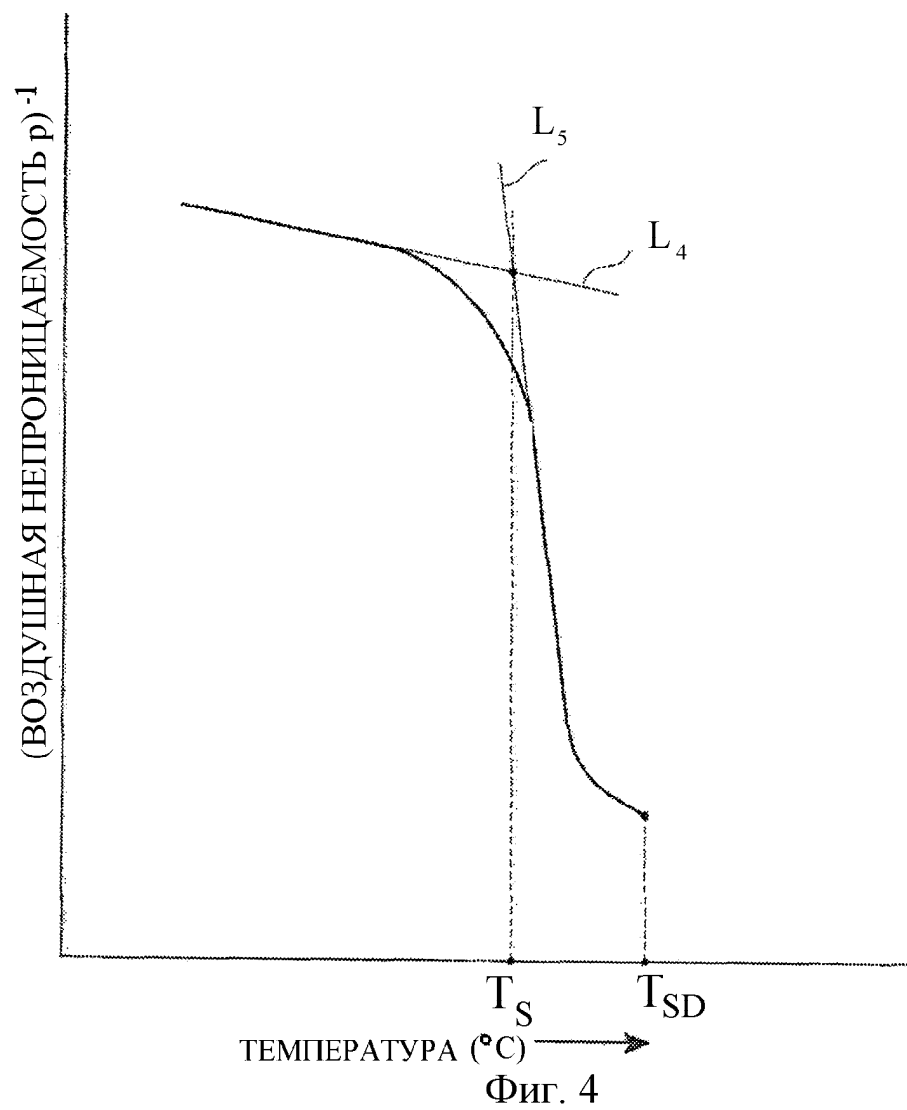
Фиг. 1

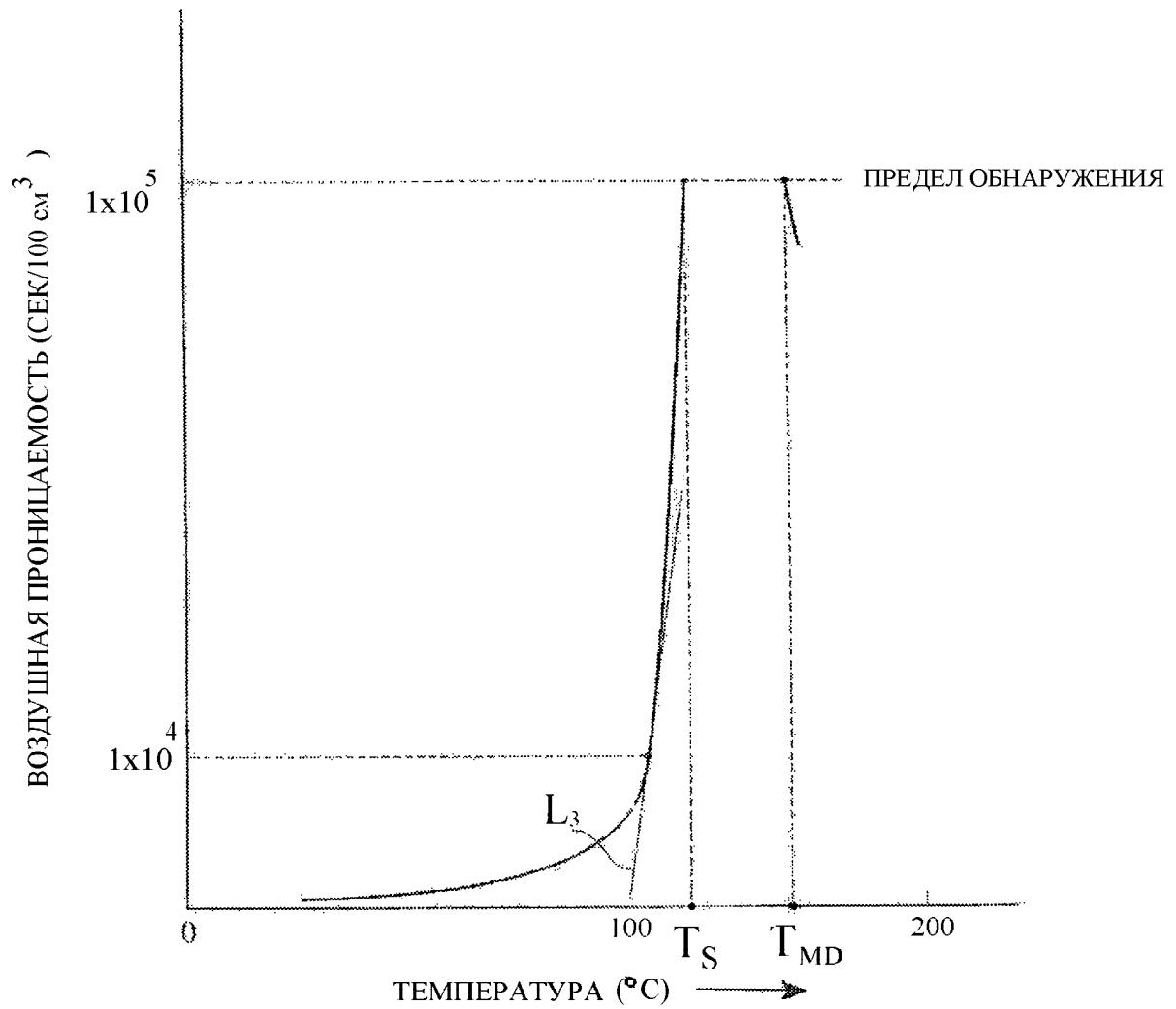


Фиг. 2

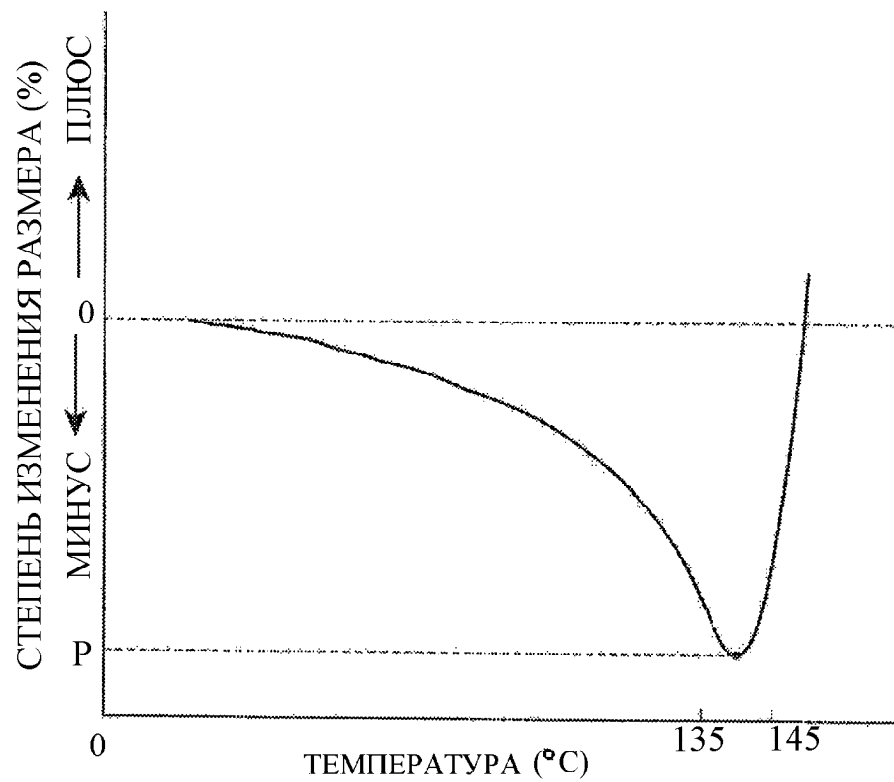


Фиг. 3





Фиг. 5



Фиг. 6