



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101511588 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 200780032139. 2

(22) 申请日 2007. 08. 31

(30) 优先权数据

11/513, 527 2006. 08. 31 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 02. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/067453 2007. 08. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02008/026782 EN 2008. 03. 06

(73) 专利权人 东丽电池隔膜株式会社

地址 日本栃木县

(72) 发明人 尾崎裕之 君岛康太郎 河野公一

帕特里克·布兰特

杰弗里·L·布里南 塞龙·林

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int. Cl.

B32B 27/32(2006. 01)

H01M 2/16(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2004-196870 A, 2004. 07. 15, 权利要求 1-3、说明书第 [0011] [0017] [0022] [0023] [0056] [0057] 段。

JP 2002-284918 A, 2002. 10. 03, 权利要求 1-5、说明书第 [0013] [0014] [0016] [0057] - [0066]、表 1。

JP 2002-321323 A, 2002. 11. 05, 权利要求 1-3、说明书第 [0007] - [0009] [0012] [0020] - [0026] 段。

审查员 靳艳英

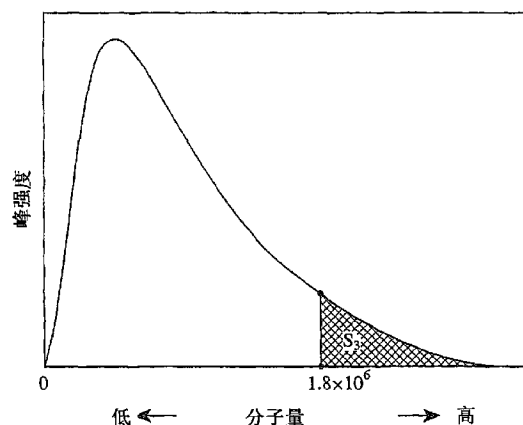
权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图 2 页

(54) 发明名称

多层微孔膜、电池隔板和电池

(57) 摘要

在本发明中公开了一种多层微孔聚烯烃膜，所述多层微孔聚烯烃膜包括聚乙烯的第一多孔层和含有聚乙烯和聚丙烯的第二多孔层，所述聚丙烯具有 6×10^5 以上的重均分子量，以及 10 质量% 以上的具有 1.8×10^6 以上的分子量的部分。



1. 一种多层微孔膜,所述多层微孔膜包括第一多孔层和第二多孔层,所述第一多孔层包含含有重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯和具有 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的重均分子量的高密度聚乙烯的聚乙烯组合物,所述第二多孔层包含 0.1 至 99.9 重量%的含有重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯和具有 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的重均分子量的高密度聚乙烯的聚乙烯组合物和 0.1 至 99.9 重量%的聚丙烯,所述聚丙烯具有:(1) 6×10^5 以上的重均分子量;(2) 分子量为 1.8×10^6 以上的部分,所述部分为所述聚丙烯的 10 质量%以上;以及(3) 90J/g 以上的熔化热,其中所述多层微孔膜包括三层,外层包括所述第一多孔层且中间层包括所述第二多孔层。

2. 根据权利要求 1 所述的多层微孔膜,其中所述第二层的聚丙烯具有 6.5×10^5 以上的重均分子量和 95J/g 以上的熔化热,所述聚丙烯中分子量为 1.8×10^6 以上的部分为所述聚丙烯的 10 质量%以上。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的多层微孔膜,其中所述聚丙烯具有 100J/g 以上的熔化热,并且分子量为 1.8×10^6 以上的部分为所述聚丙烯的 10 质量%以上。

4. 根据权利要求 1 所述的多层微孔膜,其中所述第一层的聚乙烯组合物与所述第二层的聚乙烯组合物相同,或者与所述第二层的聚乙烯组合物不同,并且其中所述第一和/或第二多孔层的聚乙烯具有 2×10^5 以上的重均分子量。

5. 根据权利要求 1 所述的多层微孔膜,其中所述第二层的聚丙烯含量为包含所述第二聚乙烯和所述聚丙烯的整个聚烯烃组合物的 30 至 80 质量%。

6. 一种用于制备多层微孔膜的方法,所述方法包括以下步骤:

(1) 将第一聚乙烯组合物和第一稀释剂组合以形成第一聚烯烃溶液,所述第一聚乙烯组合物包含重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯和具有 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的重均分子量的高密度聚乙烯;

(2) 将第二稀释剂、第二聚乙烯组合物和重均分子量为 6×10^5 以上的聚丙烯组合,以形成第二聚烯烃溶液,所述第二聚乙烯组合物包含重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯和具有 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的重均分子量的高密度聚乙烯,所述聚丙烯包含分子量为 1.8×10^6 以上的部分,所述部分为所述聚丙烯的 10 质量%以上;并且其中所述聚丙烯的熔化热为 90J/g 以上;

(3) 通过分开的模头挤出所述第一聚烯烃溶液和第二聚烯烃溶液,以形成第一挤出物和第二挤出物;

(4) 将所得到的第一挤出物和第二挤出物中的每一个冷却,以形成第一凝胶状薄片和第二凝胶状薄片;

(5) 将所述第一凝胶状薄片和第二凝胶状薄片在至少一个方向上拉伸,以形成第一薄膜和第二薄膜;

(6) 从所述第一薄膜和第二薄膜中移除所述第一稀释剂和第二稀释剂中的至少一部分;

(7) 将所述第一薄膜和第二薄膜干燥,以形成第一膜和第二膜;

(8) 将所述第一膜和第二膜热处理;和

(9) 层压所得到的第一膜到第二膜的各个相反侧,以形成三层微孔聚烯烃膜。

7. 一种用于制备多层微孔膜的方法,所述方法包括以下步骤:

(1) 将第一聚乙烯组合物和第一稀释剂组合以形成第一聚烯烃溶液,所述第一聚乙烯组合物包含重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯和具有 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的重均分子量的高密度聚乙烯;

(2) 将第二稀释剂、第二聚乙烯组合物和重均分子量为 6×10^5 以上并且熔化热为 90 J/g 以上的聚丙烯组合;所述第二聚乙烯组合物包含重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯和具有 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的重均分子量的高密度聚乙烯;所述聚丙烯包含分子量为 1.8×10^6 以上的部分,所述部分为所述聚丙烯的 10 质量%以上,其中所述熔化热通过差示扫描量热计测量;

(3) 通过至少一个模头挤出所述第一聚烯烃溶液和第二聚烯烃溶液,以形成薄层状共挤出物,所述薄层状共挤出物包括在第二凝胶状薄片的各个相反侧上的第一凝胶状薄片的层;

(4) 将所述薄层状共挤出物的每一个冷却,以形成多层凝胶状薄片;

(5) 将所述多层凝胶状薄片在至少一个方向上拉伸,以形成多层薄膜;

(6) 从经拉伸的多层薄膜中移除所述第一稀释剂和第二稀释剂中的至少一部分;

(7) 将所述多层薄膜干燥,以形成多层膜;和

(8) 将所述多层膜热处理,以形成所述多层微孔聚烯烃膜。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的用于制备多层微孔膜的方法,其中所述第二聚烯烃溶液的聚丙烯含量为包含所述第二聚乙烯和所述聚丙烯的整个聚烯烃组合物的 30 至 80 质量%。

9. 一种电池隔板,所述电池隔板由多层微孔膜组成,所述多层微孔膜包括含有重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯和具有 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的重均分子量的高密度聚乙烯的第一多孔层,以及包含重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯、具有 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的重均分子量的高密度聚乙烯和聚丙烯的第二多孔层,所述聚丙烯具有 6×10^5 以上的重均分子量; 90 J/g 以上的熔化热;分子量为 1.8×10^6 以上的聚丙烯部分,该部分为所述聚丙烯的 10 质量%以上,其中所述多层微孔膜包括三层结构,所述三层结构包括第一多孔层、第二多孔层和第一多孔层,其中所述熔化热通过差示扫描量热计测量。

10. 一种电池,所述电池包括电池隔板,所述电池隔板包括多层微孔聚烯烃膜,所述多层微孔聚烯烃膜包括含有重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯和具有 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的重均分子量的高密度聚乙烯的第一多孔层,以及包含重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯、具有 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的重均分子量的高密度聚乙烯和聚丙烯的第二多孔层,所述聚丙烯具有 6×10^5 以上的重均分子量;以及 90 J/g 以上的熔化热;分子量为 1.8×10^6 以上的聚丙烯部分,该部分为所述聚丙烯的 10 质量%以上,其中所述熔化热通过差示扫描量热计测量。

多层微孔膜、电池隔板 and 电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多层微孔聚烯烃膜。实施方案可以具有包含聚乙烯和聚丙烯并且具有平衡的关闭 (shutdown) 性能、熔化性能、渗透性和针刺穿强度的层。其它实施方案包括由这种多层微孔聚烯烃膜组成的电池隔板以及包含这种隔板的电池。

背景技术

[0002] 微孔聚烯烃膜被广泛用于各种应用,比如用于锂离子电池、镍-氢电池、镍-镉电池、聚合物电池等的电池隔板;电解质电容器隔板;各种过滤器,比如反渗透过滤膜、超滤膜、微滤膜等;可渗透水分的防水布;医疗材料等。当微孔聚烯烃膜被用于电池隔板、尤其是锂离子电池隔板时,其性能对电池的性能、生产率和安全性有极大的影响。因此,微孔聚烯烃膜优选具有优异的机械性能、耐热性、渗透性、尺寸稳定性、关闭性能、熔化性能等。

[0003] 通常,仅由聚乙烯构成的微孔膜具有低的熔化温度,而仅由聚丙烯构成的微孔膜具有高的关闭温度。因此,制备同时包含聚乙烯和聚丙烯作为主要组分的微孔膜用于电池隔板可以是有利的。如本文中所用,关闭温度是指膜由于材料的变形所致的微孔崩溃而丧失其渗透性,从而停止电池反应时的最低温度。如本文中所用,熔化温度是指在其以下隔板保持其完整性并且对断裂和/或破损有抵抗力、高于关闭温度的最低温度。

[0004] 例如,JP2002-321323A 提出了一种作为据说具有优异的安全性和强度的微孔聚烯烃膜的微孔聚烯烃膜,所述微孔聚烯烃膜具有包含聚乙烯和聚丙烯作为必要组分的微孔膜 A 和微孔聚乙烯膜 B,所述膜 A 和所述膜 B 被整体地层压以具有膜 A/膜 B/膜 A 或膜 B/膜 A/膜 B 的三层结构。

[0005] WO 2004/089627 提出了由两个以上的层组成的层压聚烯烃膜,所述两个以上的层包含聚乙烯和聚丙烯作为必要组分,在至少一侧的表面层含有大于 50 质量%并且在 95 质量%以下的聚丙烯,并且在整个膜中的聚乙烯含量为 50 质量%至 95 质量%。

[0006] 然而,这些参考文献的微孔聚烯烃膜不能拥有良好的关闭性能和针刺穿强度。

[0007] 因此,需要具有包含聚乙烯和聚丙烯,并且具有良好平衡的关闭性能、熔化温度、渗透性和针刺穿强度的电池隔板用微孔膜,以及使用这种隔板制造的电池,该电池具有提高的和良好平衡的电容、循环性能、放电性能、耐热性、耐压性、生产率。

发明内容

[0008] 作为深入研究的结果,已经发现,通过将多孔聚乙烯层与包含 0.1-99.9 重量%聚乙烯和 0.1-99.9 重量%聚丙烯的多孔层组合,所述聚丙烯优选具有 6×10^5 以上的重均分子量和 90J/g 以上的熔化热(通过差示扫描量热计测量),所述聚丙烯中分子量为 1.8×10^6 以上的部分为 10 质量%以上,可以获得具有良好平衡的关闭性能、熔化性能、渗透性和针刺穿强度的多层微孔聚烯烃膜。

[0009] 因此,本文中公开的是一种多层微孔聚烯烃膜,所述多层微孔聚烯烃膜优选至少包括含有聚乙烯的第一多孔(或微孔)层(层" A"),以及含有 0.1-99.9 重量%聚乙烯和

0.1-99.9 重量%聚丙烯的第二多孔(或微孔)层(层" B"),所述聚丙烯具有:(1) 6×10^5 以上的重均分子量,(2)90J/g 以上的熔化热(通过差示扫描量热计测量),以及(3) 分子量为 1.8×10^6 以上的聚丙烯部分,所述聚丙烯部分为所述聚丙烯的 10 质量%以上。

[0010] 在本文中公开了电池隔板,所述电池隔板由多层微孔聚烯烃膜组成,所述多层微孔聚烯烃膜至少包括聚乙烯的第一多孔层,以及包含 0.1-99.9 重量%聚乙烯和 0.1-99.9 重量%聚丙烯的第二多孔层,所述聚丙烯具有: 6×10^5 以上的重均分子量,90J/g 以上的熔化热(通过差示扫描量热计测量),10 质量%以上的具有 1.8×10^6 以上的分子量的聚丙烯部分。

[0011] 在本文中公开了一种电池,所述电池包括隔板,所述隔板由多层微孔聚烯烃膜组成,所述多层微孔聚烯烃膜至少包括聚乙烯的第一多孔层,以及第二多孔层,所述第二多孔层包含 0.1-99.9 重量%的聚乙烯和 0.1-99.9 重量%的聚丙烯,所述聚丙烯具有:(1) 6×10^5 以上的重均分子量;(2)90J/g 以上的熔化热(通过差示扫描量热计测量);以及(3) 分子量为 1.8×10^6 以上的聚丙烯部分,所述聚丙烯部分为所述聚丙烯的 10 质量%以上。

[0012] 为了获得具有良好平衡的性能的多层微孔聚烯烃膜,在第一和第二多孔层中的聚乙烯优选满足下列条件。

[0013] (1) 上述聚乙烯优选为(a)超高分子量聚乙烯,(b)除超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯,或(c)聚乙烯组合物,即,超高分子量聚乙烯与除超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯或除聚乙烯和聚丙烯以外的聚烯烃的混合物。

[0014] (2) 上述超高分子量聚乙烯优选具有 5×10^5 以上的重均分子量。

[0015] (3) 上述超高分子量聚乙烯的重均分子量更优选为 1×10^6 至 15×10^6 ,最优选为 1×10^6 至 5×10^6 。

[0016] (4) 上述超高分子量聚乙烯优选为乙烯均聚物或含有少量除乙烯以外的 α -烯烃的乙烯· α -烯烃共聚物。

[0017] (5) 上述聚乙烯中的任一种优选具有 2×10^5 以上的重均分子量,以及 5-300 的 Mw/Mn。

[0018] (6) 上述聚乙烯组合物优选包含(a)重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯,和(b)选自下列中的至少一种聚烯烃:(i)重均分子量为 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的聚乙烯、(ii)重均分子量为 1×10^4 至 4×10^6 的聚丁烯-1、(iii)重均分子量为 1×10^3 至 1×10^4 的聚乙烯蜡和(iv)重均分子量为 1×10^4 至 4×10^6 的乙烯· α -烯烃共聚物。

[0019] (7) 在(6)中描述的聚乙烯组合物优选包含重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯,以及重均分子量为 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的聚乙烯。

[0020] (8) 在上述(7)中描述的聚乙烯组合物中的重均分子量为 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的聚乙烯优选为选自下列中的至少一种:(i)高密度聚乙烯、(ii)中密度聚乙烯、(iii)支化低密度聚乙烯和(iv)线型低密度聚乙烯。

[0021] (9) 在上述(8)中描述的聚乙烯组合物优选包含重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯,以及重均分子量为 1×10^4 以上并小于 5×10^5 的高密度聚乙烯。

[0022] 为了获得具有良好平衡的性能的多层微孔聚烯烃膜,在第二多孔层中的聚丙烯优选满足下列条件:

[0023] (1) 重均分子量为 6×10^5 以上,更优选为 8×10^5 以上。

[0024] (2) 分子量为 1.8×10^6 以上的部分为 10% 以上。

[0025] (3) 熔化热为 90J/g 以上,优选为 95J/g 以上,更优选为 100J/g 以上。

[0026] (4) 形成第二多孔层的整个聚烯烃组合物为 0.1-99.9 质量%,优选为 5-95 质量%,优选为 20-80 质量%,优选为 30-70 质量%。

[0027] 所述聚丙烯的重均分子量可以是 6×10^5 至 1×10^6 、或 1×10^6 至 1.5×10^6 、或 1.5×10^6 至 2×10^6 、或大于 2×10^6 。所述聚丙烯的 Mw/Mn 可以是 2.5 以下、或 3 以下、或 4 以下、或 5 以下。

[0028] 本发明的具有上述特征的多层微孔聚烯烃膜优选具有 25-80% 的孔隙率,20-2,000 秒/10cc 的透气性(被换算为在 20 μ m 厚度下的值),2,000mN/20 μ m 以上的针刺穿强度,140℃ 以下的关闭温度,以及 170℃ 以上、特别是 170-190℃ 的熔化温度。所述多层微孔膜优选具有 3-200 μ m 的厚度。

[0029] 本文中所述的电池隔板由上述多层微孔聚烯烃膜形成。本文中所述的电池包括这种电池隔板。所述电池还可以包括含锂离子的电解质。所述电池优选为原电池或二次电池。所述电池更优选为锂离子二次电池,并且其中所述电池用作电荷源或接收器。

[0030] 根据本发明的用于制备多层微孔聚烯烃膜的第一种方法包括以下步骤:

[0031] (1) 将第一聚乙烯和第一稀释剂组合以形成第一聚烯烃溶液;

[0032] (2) 将第二稀释剂、第二聚乙烯和重均分子量为 6×10^5 以上的聚丙烯组合,以形成第二聚烯烃溶液,所述聚丙烯包含分子量为 1.8×10^6 以上的部分,所述部分为所述聚丙烯的 10 质量%以上;并且其中所述聚丙烯的熔化热为 90J/g 以上;

[0033] (3) 通过分开的模头挤出所述第一聚烯烃溶液和第二聚烯烃溶液,以形成第一挤出物和第二挤出物;

[0034] (4) 将所得到的第一挤出物和第二挤出物中的每一个冷却,以形成第一凝胶状薄片和第二凝胶状薄片;

[0035] (5) 将所述第一凝胶状薄片和第二凝胶状薄片在至少一个方向上拉伸,以形成第一薄膜和第二薄膜;

[0036] (6) 从所述第一薄膜和第二薄膜中移除所述第一稀释剂和第二稀释剂中的至少一部分;

[0037] (7) 将所述第一薄膜和第二薄膜干燥,以形成第一膜和第二膜;

[0038] (8) 将所述第一膜和第二膜热处理;和

[0039] (9) 层压所得到的第一膜和第二膜,以形成所述多层微孔聚烯烃膜。

[0040] 在第一种方法中,步骤(9)可以包括通过将所得到的第一凝胶状薄片层压到所述第二凝胶状薄片的各个相反侧,形成至少三层的微孔膜,或者可以包括通过将所得到的第二凝胶状薄片层压到所述第一凝胶状薄片的各个相反侧,形成至少三层的微孔膜。在第一聚烯烃溶液中的聚乙烯和在第二聚烯烃溶液中的聚烯烃优选为相应的聚烯烃溶液的 1 至 50 质量%。

[0041] 根据本发明的用于制备多层微孔聚烯烃膜的第二种方法包括以下步骤:

[0042] (1) 将第一聚乙烯和第一稀释剂组合以形成第一聚烯烃溶液;

[0043] (2) 将第二稀释剂、第二聚乙烯和重均分子量为 6×10^5 以上并且熔化热(通过差

示扫描量热计测量)为 90J/g 以上的聚丙烯组合;所述聚丙烯包含分子量为 1.8×10^6 以上的部分,所述部分为所述聚丙烯的 10 质量%以上;

[0044] (3) 通过至少一个模头挤出所述第一聚烯烃溶液和第二聚烯烃溶液,以形成薄层状共挤出物;

[0045] (4) 将所述薄层状共挤出物的每一个冷却,以形成多层凝胶状薄片;

[0046] (5) 将所述多层凝胶状薄片在至少一个方向上拉伸,以形成多层薄膜;

[0047] (6) 从经拉伸的多层薄膜中移除所述第一稀释剂和第二稀释剂中的至少一部分;

[0048] (7) 将所述多层薄膜干燥,以形成多层膜;和

[0049] (8) 将所述多层膜热处理,以形成所述多层微孔聚烯烃膜。

[0050] 根据本发明的多层膜包括:第一微孔层材料和第二微孔层材料,其中所述第一微孔层材料主要含有聚乙烯,并且所述第二微孔层材料含有聚乙烯和聚丙烯,所述聚丙烯具有:(i) 约 6×10^5 以上的重均分子量;(ii) 分子量为 1.8×10^6 的部分,所述部分基于所述聚丙烯的质量为 10 质量%以上;以及 (3) 90J/g 以上的熔化热。

[0051] 下列是本发明的优选实施方案:

[0052] (a) 多层膜可以包括含有第一微孔层材料的第一微孔层,以及含有第二微孔层材料的第二微孔层。

[0053] (b) 在多层膜 (a) 中,所述膜包括:含有第一微孔层材料的第一微孔层、含有第一微孔层材料的第三微孔层以及含有第二微孔层材料的第二微孔层,第二微孔层位于第一微孔层和第三微孔层之间。

[0054] (c) 在多层膜 (a) 中,所述膜包括:含有第二微孔层材料的第一微孔层、含有第二微孔层材料的第三微孔层以及含有第一微孔层材料的第二微孔层,第二微孔层位于第一微孔层和第三微孔层之间。

[0055] (d) 在多层膜 (b) 或 (c) 中,基于所述第一层材料的质量,所述第一层材料含有至少 50 质量%的聚乙烯,并且其中基于所述第二层材料的质量,所述第二层材料中的聚丙烯的量在约 5 质量%至约 95 质量%的范围内。

[0056] (e) 在多层膜 (b)-(d) 中,所述第一微孔层材料中的聚乙烯具有下列特征中的至少一个:(1) 所述第一微孔层材料的聚乙烯具有 2×10^5 以上的重均分子量;(2) 所述第一微孔层材料的聚乙烯包括重均分子量在约 1×10^4 至约 5×10^5 的范围内第一聚乙炔;(3) 所述第一微孔层材料的聚乙烯包括第一聚乙炔,其中所述第一聚乙炔是高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支化低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯中的一种或多种;(4) 所述第一微孔层材料的聚乙烯包括第一聚乙炔,其中所述第一聚乙炔是 (i) 乙烯均聚物或 (ii) 乙烯和选自丙烯、丁烯 -1、己烯 -1 中的第三 α -烯炔的共聚物中的至少一种;(5) 所述第一微孔层材料的聚乙烯包括重均分子量在约 1×10^4 至约 5×10^5 的范围内第一聚乙炔,以及第二聚乙炔,其中所述第二聚乙炔是 (i) 乙烯均聚物或 (ii) 乙烯和选自丙烯、丁烯 -1、己烯 -1 中的第四 α -烯炔的共聚物中的至少一种;(6) 所述第一微孔层材料的聚乙烯包括重均分子量在约 1×10^4 至约 5×10^5 的范围内第一聚乙炔,以及第二聚乙炔,其中所述第二聚乙炔具有至少约 1×10^6 的重均分子量,并且其中基于所述第一微孔层材料的质量,所述第二聚乙炔的量是至少约 1 质量%;(7) 所述第一微孔层材料中的聚乙烯具有在约 5 至约 300 的范围内的分子量分布 ("Mw/Mn")。

[0057] (f) 在多层膜 (b)-(e) 中, 所述第二微孔层材料中的所述聚丙烯具有下列特征中的至少一个: (1) 所述聚丙烯是 (i) 丙烯均聚物或 (ii) 丙烯和烯烃的共聚物中的一种或多种, 所述烯烃选自乙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基-戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯和 1,9-癸二烯中的一种或多种; (2) 所述聚丙烯具有约 6.5×10^5 或更高的重均分子量; (3) 所述聚丙烯具有在约 1 至约 100 的范围内的 M_w/M_n ; (4) 所述聚丙烯是全同立构的; (5) 所述聚丙烯具有至少约 160°C 的熔化峰 (第二次熔融); (6) 当在约 230°C 的温度和 25sec^{-1} 的应变速率下测量时, 所述聚丙烯具有至少约 15 的特劳顿 (Trouton) 比率; 和 / 或 (7) 在 230°C 的温度和 25sec^{-1} 的应变速率下, 所述聚丙烯具有至少约 50,000 Pa·sec 的伸长粘度。

[0058] (g) 在多层膜 (b)-(f) 中, 所述第二微孔层材料中的聚乙烯具有下列特征中的至少一个: (1) 所述第二微孔层材料中的聚乙烯具有在约 1×10^4 至约 1×10^7 的范围内的重均分子量; (2) 所述第二微孔层材料中的聚乙烯包括重均分子量在约 1×10^4 至约 5×10^5 的范围内的第一聚乙烯; (3) 所述第二微孔层材料中的聚乙烯包括第一聚乙烯, 其中所述第一聚乙烯是高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支化低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯中的一种或多种; (4) 所述第二微孔层材料中的聚乙烯包括第一聚乙烯, 其中所述第一聚乙烯是 (i) 乙烯均聚物或 (ii) 乙烯和选自丙烯、丁烯-1、己烯-1 中的第三 α -烯烃的共聚物中的至少一种; (5) 所述第二微孔层材料的聚乙烯包括重均分子量在约 1×10^4 至约 5×10^5 的范围内的第一聚乙烯, 以及第二聚乙烯, 其中所述第二聚乙烯具有至少约 1×10^6 的重均分子量; (6) 所述第二微孔层材料的聚乙烯包括重均分子量在约 1×10^4 至约 5×10^5 的范围内的第一聚乙烯, 以及第二聚乙烯, 其中所述第二聚乙烯具有至少约 1×10^6 的重均分子量, 并且是 (i) 乙烯均聚物或 (ii) 乙烯和选自丙烯、丁烯-1、己烯-1 中的 α -烯烃的共聚物中的至少一种; (7) 所述第二微孔层材料的聚乙烯包括重均分子量在约 1×10^4 至约 5×10^5 的范围内的第一聚乙烯, 以及第二聚乙烯, 其中所述第二聚乙烯具有至少约 1×10^6 的重均分子量, 并且基于所述第二微孔层材料的重量, 所述第二聚乙烯的量不大于约 15 质量%; (8) 所述第二微孔层材料中的聚乙烯具有约 5 至约 300 的分子量分布 (" M_w/M_n ")。

[0059] 根据本发明的电池隔板可以由上述多层膜形成。根据本发明的电池可以包括上述多层膜作为电池隔板。

[0060] 附图说明

[0061] 图 1 是显示典型的 DSC 曲线的一个实例的图。

[0062] 图 2 是显示典型的 GPC 曲线的另一个实例的图。

[0063] 图 3 是显示与图 2 中相同的 GPC 曲线的图, 其中高分子量部分画有阴影线。

[0064] 图 4 是显示的典型的 TMA 测量的一个实例的图, 关闭温度用箭头显示。

[0065] 具体实施方式

[0066] [1] 聚乙烯

[0067] 形成本发明的多层微孔聚烯烃膜 (以下有时简称为 "多层微孔膜") 的第一多孔层的聚乙烯是 (a) 超高分子量聚乙烯、(b) 除超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯、或 (c) 聚乙烯组合物, 即, 超高分子量聚乙烯和另一种聚乙烯的混合物, 或超高分子量聚乙烯和除聚乙烯和聚丙烯以外的聚烯烃的混合物。在任何情况下, 聚乙烯优选具有 2×10^5 以上的重均分子量 (" M_w "). 当重均分子量小于 2×10^5 时, 在拉伸凝胶状薄片 (在下面描述) 时可能

发生断裂,从而使得难以获得具有良好平衡的性能的多层微孔聚烯烃膜。通常,树脂的动态熔体粘弹性由通过熔体流变测定法得到的储存弹性模量 G' 和角频率 ω 的曲线与损耗弹性模量 G'' 和 ω 的曲线相交处的角频率 ω_0 表示。在一个实施方案中,聚乙烯树脂具有至少约 0.01rad/sec 或至少约 0.03rad/sec 的 ω_0 ,所述 ω_0 是通过在 160 至 220°C 的范围内的恒定温度下进行的熔体流变测定法测量的。在另一个实施方案中, ω_0 在约 0.01rad/sec 至约 10rad/sec,或约 0.03rad/sec 至约 1rad/sec 的范围内。在一个实施方案中,第一多孔层主要包含聚乙烯。例如,基于第一多孔层的质量,第一多孔层可以包含至少 50% 聚乙烯,或至少 75% 聚乙烯,或至少 90% 聚乙烯,或至少 95% 聚乙烯或更多。在一个实施方案中,第一多孔层基本上由聚乙烯组成(或者备选地,由聚乙烯组成)。

[0068] (a) 当它是超高分子量聚乙烯时

[0069] 超高分子量聚乙烯具有 5×10^5 以上的重均分子量。超高分子量聚乙烯可以是乙烯均聚物或含有少量的另一种 α -烯烃的乙烯- α -烯烃共聚物。除乙烯以外的 α -烯烃优选为丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯。超高分子量聚乙烯的重均分子量优选为 1×10^6 至 15×10^6 ,更优选为 1×10^6 至 5×10^6 。

[0070] (b) 当它是除超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯时

[0071] 除超高分子量聚乙烯以外的聚乙烯优选具有 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的重均分子量,是选自高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支化低密度聚乙烯和线型低密度聚乙烯中的至少一种。重均分子量为 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的聚乙烯可以是乙烯均聚物或含有少量另一种 α -烯烃的共聚物,所述另一种 α -烯烃例如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯。这样的共聚物优选是使用单中心催化剂制备的。

[0072] (c) 当它是聚乙烯组合物时

[0073] 聚乙烯组合物是 (i) 包含重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯并且包含另一种聚乙烯的聚乙烯组合物;或 (ii) 包含重均分子量为 5×10^5 以上的超高分子量聚乙烯并且包含除聚乙烯和聚丙烯以外的聚烯烃的聚乙烯组合物。超高分子量聚乙烯和另一种聚乙烯可以与上述相同。另一种聚乙烯优选具有 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的重均分子量。除聚乙烯和聚丙烯以外的聚烯烃可以是选自重均分子量为 1×10^4 至 4×10^6 的聚丁烯-1、重均分子量为 1×10^3 至 1×10^4 的聚乙烯蜡、以及重均分子量为 1×10^4 至 4×10^6 的乙烯- α -烯烃共聚物中的至少一种。基于整个聚乙烯组合物的 100 质量%,超高分子量聚乙烯在聚乙烯组合物中的量优选为 1 质量%以上,更优选为 1-80 质量%。

[0074] 优选地,聚乙烯组合物是包含以下组分的组合物:上述超高分子量聚乙烯;以及重均分子量为 1×10^4 以上并且小于 5×10^5 的聚乙烯,其是选自高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、支化低密度聚乙烯和线型低密度聚乙烯中的至少一种。可以根据应用容易地控制这种聚乙烯组合物的分子量分布 (M_w/M_n)。特别优选的是超高分子量聚乙烯和高密度聚乙烯的组合物。

[0075] (d) 分子量分布 M_w/M_n

[0076] M_w/M_n 是分子量分布的量度,并且这个值越大,分子量分布越宽。尽管不受特别限制,但是当聚乙烯由超高分子量聚乙烯或聚乙烯组合物组成时,聚乙烯的 M_w/M_n 优选为

5-300,更优选为 10-100。当 M_w/M_n 小于 5 时,高分子量组分的百分比太高,从而导致由较大的高分子量部分引起的在熔体挤出过程中的难题。另一方面,当 M_w/M_n 大于 300 时,低分子量组分的百分比太高,从而导致微孔膜的强度降低。聚乙烯(均聚物或乙烯· α -烯烃共聚物)的 M_w/M_n 可以通过多级聚合适当地进行控制。多级聚合方法优选为二级聚合方法,该二级聚合方法包括:在第一级中形成高分子量聚合物组分,以及在第二级中形成低分子量聚合物组分。在聚乙烯组合物的情况下, M_w/M_n 越大,在超高分子量聚乙烯和另一种聚乙烯或聚烯烃之间存在的重均分子量差越大,反之亦然。聚乙烯组合物的 M_w/M_n 可以由组分的分子量和混合比进行适当控制。

[0077] 聚烯烃组合物

[0078] 形成本发明的多层微孔聚烯烃膜的第二多孔层的聚烯烃组合物优选包含 0.1-99.9 重量%的聚乙烯,以及 0.1-99.9 重量%的聚丙烯,所述聚丙烯具有 6×10^5 以上的重均分子量;以及 90J/g 以上的熔化热(通过差示扫描量热计测量),分子量为 1.8×10^6 以上的部分为 10 质量%以上。

[0079] (a) 聚乙烯

[0080] 第二多孔层的聚乙烯选自在上面对第一多孔层所述的聚乙烯之中。第二多孔层的聚乙烯是与被选择用于第一多孔层的聚乙烯相独立地进行选择的。换言之,在上面对第一多孔层所述的聚乙烯可以用于第二多孔层,并且其组成可以与第一多孔层中的聚乙烯的组成相同或不同,但这不是必需的。

[0081] (b) 聚丙烯

[0082] 聚丙烯优选具有 6×10^5 以上的重均分子量,以及 90J/g 以上的熔化热 ΔH_m (根据 JIS K7122 通过差示扫描量热计(DSC)测量),10 质量%以上的分子量为 1.8×10^6 以上的聚丙烯的部分(由分子量分布确定)。用于测量熔化热的升温速率优选为 3-20°C/min、通常为 10°C/min。因为重均分子量小于 6×10^5 的聚丙烯在聚乙烯中具有低分散性,因此其使用导致拉伸困难,从而使第二多孔层的表面具有大的微观粗糙度,并且多层微孔膜具有大的厚度变化。当分子量为 1.8×10^6 以上的聚丙烯的部分小于聚丙烯的 10 质量%时,多层微孔膜可能具有不适宜的低的熔化性能。当聚丙烯具有小于 90J/g 的熔化热 ΔH_m 时,所得多层微孔膜可能具有低的熔化性能和渗透性。

[0083] 聚丙烯的重均分子量优选为 6.5×10^5 以上,更优选为 8×10^5 以上。尽管不受特别限制,但是聚丙烯的 M_w/M_n 优选为 1-100。聚丙烯的熔化热 ΔH_m 可以是 90J/g,优选为 95J/g 以上,更优选为 100J/g 以上。分子量分布 M_w/M_n 优选为 5 以下,更优选为 4 以下,最优选为 2.5 以下。

[0084] 聚丙烯含量可以是整个聚烯烃组合物的 0.01-99.9 质量%,优选为 5-95 质量%,更优选为 20-80 质量%,最优选为 30-70 质量%。当聚丙烯含量小于 0.01 质量%时,熔化温度可能不上升至所需的水平。当聚丙烯含量超过 99.9 质量%时,多层微孔膜可能具有劣化的厚度均匀性和渗透性。

[0085] 只要满足重均分子量、分子量为 1.8×10^6 以上的部分(由分子量分布确定)和熔化热的上述条件,聚丙烯的种类不受特别限制,而可以是丙烯均聚物、丙烯和另一种 α -烯烃的共聚物或它们的混合物,所述均聚物是优选的。共聚物可以是无规或嵌段共聚物。在丙烯共聚物中,共聚单体可以包括例如 α -烯烃,如乙烯、1-丁烯、1-戊烯,1-己烯,4-甲

基-1-戊烯、辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯。任选地,聚丙烯具有下列性能中的一种以上:(i) 聚丙烯具有在约 1×10^4 至约 4×10^6 或约 6×10^5 至约 3×10^6 的范围内的 M_w ;(ii) 聚丙烯具有在约 1.01 至约 100 或约 1.1 至约 50 的范围内的 M_w/M_n ;(iii) 聚丙烯的立构规整性是全同立构的;(iv) 聚丙烯具有至少约 90J/g 的熔化热;(v) 聚丙烯具有至少约 160°C 的熔化峰(第二次熔融);(vi) 当在约 230°C 的温度和 25sec^{-1} 的应变速率下测量时,聚丙烯具有至少约 15 的特劳顿(Trouton)比率;和/或(vii) 在约 230°C 的温度和 25sec^{-1} 的应变速率下,聚丙烯具有至少约 50,000Pa·sec 的拉伸粘度。

[0086] 多层微孔聚烯烃膜的制备方法

[0087] (a) 第一制备方法

[0088] 根据本发明的实施方案的用于制备多层微孔聚烯烃膜的第一方法包括以下步骤:

(1) 将聚乙烯和稀释剂混合以制备第一熔体共混物(第一聚烯烃溶液)、(2) 将聚烯烃组合物和稀释剂混合以制备第二次熔融共混物(第二聚烯烃溶液)、(3) 通过分开的模头挤出第一聚烯烃溶液和第二聚烯烃溶液、(4) 冷却所得挤出物的每一个以形成凝胶状薄片、(5) 将每一个凝胶状薄片拉伸以形成每一个膜、(6) 从每一个膜上除去稀释剂、(7) 将每一个膜干燥以形成多孔膜、(8) 将每一个膜热处理,以及(9) 层压所得的第一和第二微孔聚烯烃膜。在步骤(9)之后,如果必要的话,可以进行使用电离辐射的交联步骤(10),和/或亲水化处理步骤(11)。备选地,聚烯烃溶液可以通过以下方法制备:首先通过例如干法混合将所需的聚烯烃(通常处于一种以上的树脂形式)组合,然后将一种或多种树脂与稀释剂组合以制备聚烯烃溶液。在第一聚烯烃溶液中使用的稀释剂可以与在第二聚烯烃溶液中使用的稀释剂相同,但这不是必需的。

[0089] (1) 第一聚烯烃溶液的制备

[0090] 将聚乙烯与稀释剂组合(例如,通过熔融共混),以制备第一聚烯烃溶液。如果需要的话,在一些实施方案中,第一聚烯烃溶液可以含有各种添加剂,如抗氧化剂、紫外线吸收剂、防粘剂、颜料、染料、无机填充剂。例如可以将细硅酸盐粉末作为造孔剂添加。

[0091] 任选地,稀释剂在室温下为液体,即,它可以是液体溶剂。液体溶剂的使用使得能够进行较高倍数的拉伸。液体溶剂可以是脂族或脂环族的烃,比如壬烷、癸烷、十氢化萘、对-二甲苯、十一烷、十二烷、液体石蜡、沸点与上述烃的沸点相当的矿物油蒸馏物、以及在室温下的邻苯二甲酸酯液体(比如邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯)、其混合物,以及液体石蜡的混合物。为了获得具有稳定的液体溶剂含量的凝胶状薄片,优选使用非-挥发性液体溶剂比如液体石蜡。与处于熔融共混状态的聚乙烯混溶、但是在室温为固体的溶剂可以与液体溶剂混合。这样的固体溶剂包括硬脂醇、二十六烷醇和石蜡。然而,当仅仅使用固体溶剂时,可能发生不均匀的拉伸。

[0092] 在 25°C 的温度,液体溶剂的粘度优选为 30-500cSt,更优选为 30-200cSt。当在 25°C 的粘度小于 30cSt 时,聚烯烃溶液从模头的挤出可能导致薄片的不均匀性。另一方面,当粘度大于 500cSt 时,液体溶剂的除去可能是困难的。

[0093] 尽管不受特别限制,但是第一聚烯烃溶液的均匀混合优选在双螺杆挤出机中进行。在双螺杆挤出机中的混合适于制备高浓度聚烯烃溶液。与聚乙烯是否为超高分子量聚乙烯、其它聚乙烯或聚乙烯组合物无关,混合温度优选在聚乙烯的熔点(T_{m1})+10°C 到 $T_{m1}+100^\circ\text{C}$ 的范围内。具体地,混合温度优选为 160-250°C,更优选为 180-230°C。熔点根据

JIS K7121 由差示扫描量热法 (DSC) 测定。稀释剂可以在共混之前添加、或者在共混过程的中间部分装入双螺杆挤出机中,但是它优选在共混之前被添加。在混合中,优选添加抗氧化剂,以防止聚乙烯的氧化。

[0094] 双螺杆挤出机中的螺杆长度 L 与螺杆直径 D 的比率 L/D 优选在 20-100 的范围内,更优选在 35-70 的范围内。当 L/D 小于 20 时,混合可能不充分。当 L/D 大于 100 时,聚烯烃溶液在双螺杆挤出机中的停留时间可能太长。双螺杆挤出机的料筒优选具有 40-100mm 的内径。

[0095] 按第一聚烯烃溶液的 100 质量%计,聚乙烯的量优选为 1-50 质量%,更优选为 20-40 质量%。当聚乙烯少于 1 质量%时,在挤出第一聚烯烃溶液以形成凝胶状模制品的过程中,可能在模头出口处发生大的溶胀或边缘向内弯曲,从而导致凝胶状模制品的可成型性和自支撑性降低。另一方面,当聚乙烯多于 50 重量%时,凝胶状模制品的可成型性可能劣化。

[0096] (2) 第二聚烯烃溶液的制备

[0097] 第二聚烯烃溶液可以通过以下方法制备:例如,通过与第一聚烯烃溶液的制备中相同的混合或熔融共混,将第二稀释剂(从上述用于制备第一聚烯烃溶液的稀释剂中独立地选择)与聚乙烯和聚丙烯组合。在一个实施方案中,用于制备第二聚烯烃溶液的方法与用于制备第一聚烯烃溶液的方法的不同之处仅在于混合温度优选在聚丙烯的熔点 T_{m2} 至 $T_{m2}+90^{\circ}\text{C}$ 的范围内,并且聚烯烃组合物的含量优选为 1-50 质量%,更优选为 20-40 质量%。

[0098] (3) 挤出

[0099] 将第一聚烯烃溶液和第二聚烯烃溶液的每一种经由模头,例如直接从挤出机挤出或者经由另一个挤出机,或者在冷却和粒化后经由另一个挤出机挤出。所用的模头优选为带有矩形横截面的孔口的薄片形成模头,但是也可以使用双料筒的空心模头和吹胀模唇。在薄片形成模头的情况下,模头间隙优选为 0.1-5mm,并且在挤出过程中将它在 140-250 $^{\circ}\text{C}$ 下加热。被加热的溶液的挤出速度优选为 0.2 至 15m/min。

[0100] 在双螺杆挤出机中第二聚烯烃溶液的挤出速率 $Q(\text{kg/h})$ 与螺杆的旋转速率 ($N_s(\text{rpm})$) 的比率 Q/N_s 优选为 0.55kg/h/rpm 以下。这可以提高聚丙烯在第二多孔层中的可分散性,从而导致进一步提高的厚度均匀性和耐热性。螺杆的转数 N_s 优选为 50rpm 以上。尽管不受特别限制,但是螺杆的转数 N_s 的上限优选为 500rpm。 Q/N_s 更优选为 0.3kg/h/rpm 以下。尽管不受特别限制,但是 Q/N_s 的下限优选为 0.01kg/h/rpm。 Q/N_s 可以通过选择螺杆的形状(例如,直径、在出口处的凹槽的深度等)来控制。

[0101] (4) 凝胶状薄片的成型

[0102] 通过冷却将从一个或多个模头挤出的聚烯烃溶液形成第一和第二薄片形、凝胶状模制品(凝胶状薄片)。冷却优选以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上的速度至少进行至凝胶化温度以下。冷却优选进行到 25 $^{\circ}\text{C}$ 以下。这样的冷却使被稀释剂分开的聚合物(例如,在第一凝胶状薄片中的聚乙烯,以及在第二凝胶状薄片中的聚烯烃组合物)的微相凝固。通常地,更缓慢的冷却速率可能提供具有更大的假晶胞单元(cell unit)的凝胶状薄片,从而导致更粗大的更高级结构。另一方面,更高的冷却速率导致更致密的晶胞单元。小于 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率可能导致结晶性增加,使得不可能提供具有合适的拉伸性能的凝胶状薄片。冷却方法的非限制性实例包括:将凝胶状薄片直接与冷却介质比如冷却空气、冷却水接触的方法;

以及将凝胶状薄片与通过冷却介质 冷却的辊接触的方法。

[0103] (5) 拉伸

[0104] 优选将所得第一和第二凝胶状薄片在至少一个方向上进行拉伸。在加热后,例如,通过拉幅机法、辊法、吹胀法、轧制法或它们的组合,将每一个凝胶状薄片拉伸至预定的倍数。拉伸可以单轴或双轴地进行,但是优选双轴拉伸。在双轴取向的情况下,可以使用同时双轴拉伸、顺序拉伸或多级拉伸(例如,同时双轴拉伸和顺序拉伸的组合)中的任一种,但是优选同时双轴拉伸。尽管不希望受到约束,但是据认为该拉伸提高了膜的机械强度。

[0105] 在单轴拉伸中,拉伸倍数优选为 2 倍 ($2\times$) 以上,更优选为 $3\times-30\times$ 。在双轴拉伸中,在任何方向上的拉伸放大倍数优选为 $3\times$ 以上,即面积放大倍数优选为 $9\times$ 以上,更优选面积放大倍数为 $16\times$ 以上。在面积放大倍数为 $9\times$ 以上的情况下,膜的针刺穿强度被提高。当面积倍数大于 $400\times$ 时,拉伸设备、拉伸操作可能受到限制。

[0106] 不管在第一和第二凝胶状薄片中的每一种聚乙烯是均聚物还是共聚物,当它为超高分子量聚乙烯或另一种聚乙烯(非组合物)时,拉伸温度优选为聚乙烯的熔点 $T_{m1}+10^{\circ}\text{C}$ 或更低,更优选在聚乙烯的晶体分散温度以上并且低于聚乙烯的晶体熔点的范围内。当拉伸温度比熔点 $+10^{\circ}\text{C}$ 更高时,聚乙烯熔融,从而不能通过拉伸使分子链取向。当拉伸温度低于晶体分散温度时,聚乙烯如此不充分地软化,使得膜由于拉伸而容易断裂,从而不能实现高倍数拉伸。当进行顺序拉伸或多级拉伸时,可以在比晶体分散温度更低的温度下进行初次拉伸。”晶体分散温度”是根据 ASTM D4065,通过测量动态粘弹性的温度特性确定的。超高分子量聚乙烯和另一种聚乙烯通常可以具有在约 $90-100^{\circ}\text{C}$ 的晶体分散温度。

[0107] 在第一和第二凝胶状薄片中的每一种聚乙烯为聚乙烯组合物的情况下,拉伸温度优选在聚乙烯组合物的晶体分散温度以上并且在聚乙烯组合物的晶体熔点 $+10^{\circ}\text{C}$ 以下的范围内。对于第一凝胶状薄片,拉伸温度通常为 $100-140^{\circ}\text{C}$,优选为 $110-120^{\circ}\text{C}$,并且对于第二凝胶状薄片,拉伸温度为 $110-140^{\circ}\text{C}$ 。

[0108] 根据所需性能,可以在厚度方向上具有温度分布的情况下进行拉伸,或者可以在较低温度下进行初级拉伸,而在较高温度进行二次拉伸的情况下,进行顺序或多级拉伸。在厚度方向上具有温度分布的情况下的拉伸通常可以提供具有优异的机械强度的微孔聚烯烃膜。这种方法的详细描述由日本专利 3347854 给出,该日本专利通过引用结合在此。

[0109] (6) 稀释剂的移除

[0110] 为了移除(洗掉)液体溶剂,使用洗涤溶剂。当将聚合物相(例如,第一凝胶状薄片或经拉伸的膜中的聚乙烯相,以及第二凝胶状薄片或经拉伸的膜中的聚烯烃组合物相)与稀释剂相分离时,移除液体溶剂产生了多孔膜。可以通过使用已知的洗涤溶剂,进行液体溶剂的移除(洗掉)。洗涤溶剂可以包括:例如挥发性溶剂,比如饱和烃,如戊烷、己烷、庚烷;氯代烃,比如二氯甲烷、四氯化碳;醚,比如二乙醚、二噁烷;酮,比如甲基乙基酮;直链碳氟化合物,比如三氟乙烷、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} ;环状含氢碳氟化合物,比如 $\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_7$;氢氟醚,比如 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$;以及全氟醚,比如 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_5$ 。这些洗涤溶剂优选具有低的表面张力(例如,在 25°C 为 24mN/m 以下)。使用具有低表面张力的洗涤溶剂防止成孔网状结构在洗涤后的干燥过程中由于在气液界面的表面张力而收缩,从而提供具有高孔隙率和渗透性的微孔聚烯烃膜。

[0111] 在不受限制的情况下,可以通过浸渍在洗涤溶剂中和/或洗涤溶剂的喷淋进行拉

伸后的膜的洗涤。按 100 质量份的经拉伸的膜计,所使用的洗涤溶剂优选为 300-30,000 质量份。洗涤优选进行到残留液体溶剂的量小于添加的液体溶剂的 1 质量%为止。

[0112] (7) 干燥

[0113] 通过拉伸并且移除稀释剂而获得的第一和第二微孔聚烯烃膜可以通过热干燥法或空气干燥法进行干燥。干燥温度优选等于或低于聚乙烯的晶体分散温度,尤其是比晶体分散温度低 5℃ 以上。优选进行干燥直至按微孔膜的 100 质量% (折干计) 计,残留的洗涤溶剂为 5 质量% 以下,更优选为 3% 以下。不充分干燥不适宜地导致通过后续热处理的微孔膜的孔隙率下降,从而导致差的渗透性。

[0114] (8) 热处理

[0115] 优选将干燥的第一和第二微孔膜热处理。热处理使晶体稳定,从而导致均匀的薄层状层。热处理方法可以是例如热拉伸处理、热固化处理和 / 或热收缩处理,它们可以根据所需的性能进行适当的选择。热处理优选在等于或低于聚乙烯的熔点的温度下,优选在 60℃ 至 (熔点 -2℃) 之间的温度进行。

[0116] 更优选通过拉幅机法或辊法或轧制法进行热拉伸处理和 / 或热固化处理。在热拉伸处理的情况下,在至少一个方向上的拉伸倍数优选为 $1.01\times-2.0\times$,更优选为 $1.01\times-1.5\times$ 。热固化包括在将负荷 (张力或压缩) 施加到薄片上的同时加热薄片。据认为热固化稳定了薄片中的聚烯烃晶体,从而导致均匀的薄层。尽管不是必需的,但是可以将微孔聚烯烃膜退火。退火与热固化的不同之处在于,退火是不将负荷施加到薄片上的热处理。退火方法的选择不是关键的,并且可以使用常规的退火方法。除上述方法以外,还可以通过使用例如带式输送机或气托加热炉进行热收缩处理。在热收缩处理中,在至少一个方向上的收缩率优选为 50% 以下、更优选为 30% 以下。

[0117] 热拉伸处理改善微孔聚烯烃膜的渗透性,并且增大其孔径。优选在热拉伸处理之后进一步进行热固化处理。当在热拉伸处理之后进行热收缩处理时,所得微孔聚烯烃膜具有低的收缩率和高强度。

[0118] (9) 层压

[0119] 将经干燥或热处理的第一和第二微孔聚烯烃膜粘合成所需的层压结构。尽管不受特别限制,但是粘合优选通过热粘合方法进行。热粘合方法包括热熔接法、脉冲热熔接法、超声波粘合法等,并且优选热熔接法。作为热密热熔接优选的是加热辊法,该加热辊法通过一对加热辊或通过加热辊和板将重叠的第一和第二微孔聚烯烃膜进行热熔接。热熔接温度和压力不受特别限制,只要微孔聚烯烃膜被完全粘合以提供性能不劣化至不可接受水平的多层微孔膜即可。热熔接温度是例如 90-135℃,优选为 90-115℃。热熔接压力优选为 0.1-50MPa。

[0120] (10) 交联

[0121] 可以通过例如电离辐射射线比如 α -射线、 β -射线、 γ -射线、电子束使多层微孔聚烯烃膜交联。在辐照电子束的情况下,电子束的量优选为 0.1-100Mrad,并且加速电压优选为 100-300kV。交联处理提升了多层微孔聚烯烃膜的熔化温度。

[0122] (11) 亲水化处理

[0123] 多层微孔聚烯烃膜可以进行亲水化处理 (赋予亲水性的处理)。亲水化处理可以是例如,单体-接枝处理、表面活性剂处理或电晕-放电处理。如果使用的话,单体-接枝

处理优选在交联处理之后进行。

[0124] 在表面活性剂处理的情况下,可以使用非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和两性表面活性剂中的任一种。优选非离子表面活性剂。在一些表面活性剂处理中,将多层微孔聚烯烃膜浸渍于表面活性剂在水或低级醇比如甲醇、乙醇、异丙醇的溶液中,或通过刮刀法用溶液进行涂布。如果需要的话,可以涂覆其它涂料。

[0125] (b) 第二制备方法

[0126] 第二制备方法包括以下步骤:(1)与第一制备方法一样制备第一聚烯烃溶液和第二聚烯烃溶液,(2)经由模头共挤出(例如同时)第一聚烯烃溶液和第二聚烯烃溶液以形成共挤出的薄层状挤出物,(3)将薄层状挤出物冷却以形成多层凝胶状薄片,(4)拉伸多层凝胶状薄片,(5)从经拉伸的多层凝胶状薄片移除稀释剂,(6)干燥薄片,以及(7)将薄片热处理。如果需要的话,可以在步骤(7)之后进行(8)使用电离辐射的交联步骤或者(9)亲水化处理步骤。拉伸方法、移除稀释剂的方法、干燥方法、热处理方法、交联方法和亲水化处理方法与上述相同。因此,将仅对同时共挤出步骤(2)和形成多层凝胶状薄片的步骤(3)进行详细描述。

[0127] 在同时共挤出第一聚烯烃溶液和第二聚烯烃溶液的优选实施方案中,当例如将两种溶液在模头中以薄层方式组合并且从中挤出(在模头中粘合)时,将模头连接到多个挤出机上,或者当将两种溶液从分开的模头中以薄片形挤出并且层压在一起(在模头外部粘合)时,将模头连接到每一个挤出机上。更优选在模头中的粘合。

[0128] 模头类型的选择不是关键的,并且可以将平模头、吹胀模头等用于挤出。在任何一种方法中,模头中的粘合可以通过多歧管法进行,其中将溶液供给到多层挤出模中的独立歧管,并且在模唇进口处层压;或者通过块区(block)法进行,其中将溶液预先组合成层状流并且供给到模头中。可以使用多层薄片形成平模头或吹胀模头。多层薄片形成平模头优选具有0.1-5mm的间距。在通过平模头法在模头外部粘合的情况下,通过一对辊对从模头挤出的薄片形溶液进行压力粘合。在上述方法的任何一种中,优选在挤出过程中将模头加热至140-250℃的温度。加热溶液的挤出速度优选在0.2-15m/min的范围内。将这样得到的多层挤出物冷却以形成多层凝胶状薄片。层压挤出物的冷却速度、温度和方法可以与上面在第一制备方法中的描述相同。

[0129] 多层微孔聚烯烃膜

[0130] I. 膜性能

[0131] 通过上述方法得到的多层微孔聚烯烃膜优选具有下列性能。

[0132] (a) 25-80%的孔隙率

[0133] 当孔隙率小于25%时,多层微孔聚烯烃膜可能不具有良好的透气性。当孔隙率超过80%时,可能难以提供具有良好平衡的安全性和阻抗的电池。

[0134] (b) 20-2,000秒/100cc(被换算为在20μm厚度下的值)的透气性

[0135] 当透气性为20-2,000秒/100cc时,具有由多层微孔聚烯烃膜形成的隔板的电池具有高的功率和良好的循环性能。当透气性超过2,000秒/100cc时,电池可能具有降低的功率。当透气性小于20秒/100cc时,在电池内部的温度升高时不可能发生在熔化之前的关闭。

[0136] (c) 2,000mN/20μm以上的针刺穿强度

[0137] 当针刺穿强度小于 2,000mN/20 μ m 时,在具有由多层微孔聚烯烃膜形成的隔板的电池中可能发生短路。

[0138] (d) 120-140°C 的关闭温度

[0139] 样品在熔点附近加热过程中的 TMA 曲线的拐点处的温度被定义为关闭温度。

[0140] (e) 170°C 以上的熔化温度

[0141] 熔化温度优选为 170-190°C。

[0142] (f) 数均分子量 (M_n)

[0143] 通过使用适当的标准物和柱子的 GPC-DRI 测量 M_n 。

[0144] II. 膜结构和组成

[0145] 多层微孔膜通常包含用于形成聚烯烃溶液的聚烯烃。换言之,多层微孔膜的每一个多孔层可以包含例如第一微孔层材料或第二微孔层材料,其中第一微孔层材料包含用于制备第一聚烯烃溶液的聚烯烃,并且第二微孔层材料包含用于制备第二聚烯烃溶液的聚烯烃。基于微孔聚烯烃膜的重量,少量的洗涤溶剂和 / 或稀释剂通常也可以以少于 1 重量% 的量存在。在加工过程中可能发生少量的聚烯烃分子量下降,但是这是可接受的。在一个实施方案中,在加工过程中的分子量下降 (如果有的话) 导致膜中的聚烯烃的 M_w/M_n 值与聚烯烃溶液的 M_w/M_n 相差不大于约 50%,或者不大于约 10%,或者不大于约 1%,或者不大于约 0.1%。

[0146] 在一个实施方案中,多层微孔聚烯烃膜包含双层。第一层 (例如,上层) 包含第一微孔层材料,并且第二层 (例如,下层) 包含第二微孔层材料。例如,当从与膜的横向和加工方向大致垂直的轴的上方观察时,膜具有平面上层,平面下层被上层隐藏而看不见。在另一个实施方案中,多层微孔聚烯烃膜包含三个以上的层,其中外层 (也称为 "表面" 或 "表皮" 层) 包含第一微孔层材料,并且至少一个中间层包含第二微孔层材料。中间层可以与至少一个表皮层进行平面接触,但是这不是必需的。在其中多层微孔聚烯烃膜包含双层的一个相关实施方案中,第一层基本上由第一微孔层材料组成 (或者由第一微孔层材料组成),并且第二层基本上由第二微孔层材料组成 (或者由第二微孔层材料组成)。在其中多层微孔聚烯烃膜包含三层以上的层的一个相关实施方案中,外层基本上由第一微孔层材料组成 (或者由第一微孔层材料组成),并且至少一个中间层基本上由第二微孔层材料组成 (或者由第二微孔层材料组成)。

[0147] 在其中多层微孔聚烯烃膜包含三层以上的层的又一个实施方案中,表面层包含第二微孔层材料 (或者基本上由第二微孔层材料组成,或者由第二微孔层材料组成),并且至少一个中间层包含第一微孔层材料 (或者基本上由第一微孔层材料组成,或者由第一微孔层材料组成)。

[0148] 当多层微孔聚烯烃膜具有三层以上的层时,多层微孔聚烯烃膜具有至少一个包含第一微孔层材料的层和至少一个包含第二微孔层材料的层。

[0149] 电池隔板

[0150] 当被用作电池隔板时,由上述多层微孔聚烯烃膜形成的膜优选具有 3-200 μ m,更优选 5-50 μ m 的厚度。所需的厚度取决于其中使用隔板的电池的类型。

[0151] 尽管不受特别限制,电池隔板优选具有包含第一多孔层和第二多孔层的双层结构,或者包含第一多孔层、第二多孔层和第一多孔层的三层结构。尽管第一多孔层与第二多

孔层的厚度比不受特别限制,但是第二多孔层的厚度与多层微孔膜的总厚度的百分比优选为 3-90%,更优选为 5-70%。

[0152] 电池

[0153] 本发明的多层微孔聚烯烃膜可以被用于下列原电池和二次电池的隔板:例如,仅作为实例,镍-氢电池、镍-镉电池、镍-锌电池、银-锌电池、锂原电池、锂-离子二次电池、锂-聚合物二次电池,尤其是锂-离子二次电池。

[0154] 锂-离子二次电池包括经由隔板层压的正极和负极,并且所述隔板含有电解溶液(电解质)。电极结构可以是例如,其中盘状的正极和负极相对的硬币型;其中平面的正极和负极交替层压的层压体型;或其中卷绕带状的正极和负极的环型如圆柱和柱型。

[0155] 正极通常包含集电极,以及能够吸收和释放锂离子的正极活性材料层,所述正极活性材料层形成于集电极上。正极活性材料可以是无机化合物,比如,仅作为实例,过渡金属氧化物、锂和过渡金属的复合氧化物(锂复合氧化物)或过渡金属硫化物。过渡金属可以是例如,V、Mn、Fe、Co 或 Ni。锂复合氧化物的优选实例是镍酸锂、钴酸锂、锰酸锂和基于 α -NaFeO₂ 的薄层状锂复合氧化物。负极包含集电极和形成在集电极上的负极活性材料层。负极活性材料可以是碳质材料,比如天然石墨、人造石墨、焦炭或炭黑。

[0156] 电解溶液可以通过将锂盐溶解在有机溶剂中而获得。锂盐可以是例如,LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、Li₂B₁₀Cl₁₀、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₃(C₂F₅)₃、锂的低级脂族羧酸盐或 LiAlCl₄。锂盐可以单独或组合使用。所述有机溶剂可以是具有高沸点和高的介电常数的有机溶剂,比如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸乙甲酯、 γ -丁内酯等;具有低沸点和低粘度的有机溶剂,比如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二氧戊环、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等。这些有机溶剂可以单独或组合使用。因为具有高介电常数的有机溶剂具有高的粘度,而具有低粘度的有机溶剂具有低的介电常数,因此优选使用它们的混合物。

[0157] 当组装电池时,用电解溶液填充隔板的微孔,以使隔板(多层微孔膜)提供离子渗透性。当组装圆柱形电池时,例如,将正极片、由多层微孔膜形成的隔板、负极片和同样的隔板按这种顺序层压,并且将所得层压体卷绕成环型电极组件。可以将所得电极组件装入到电池外壳中,然后用上述电解溶液浸渍,并且将配置有安全阀、用作正极端子的电池盖经由垫圈填隙到电池外壳上,以制备电池。在一个实施方案中,本发明涉及这种电池作为电荷源或接收器的用途。

[0158] 下列实施例意在帮助理解本发明,而不意在限制权利要求。

[0159] 下列样品制备用于测量实施例中的聚丙烯的分子量:

[0160] 样品制备方法 A-将样品在 175°C 微波下溶解 1 小时,然后使用 2 μ m 滤带过滤溶解。

[0161] 样品制备方法 B-将样品在 160°C 摇动器烘箱中溶解 2 小时,在 175°C 微波下溶解 1 小时,然后使用 2 μ m 滤带过滤溶解。

[0162] 样品制备方法 C-将样品在 160°C 摇动器烘箱中溶解 2 小时,然后使用 2 μ m 滤带过滤溶解。

[0163] 根据样品制备方法 A 制备实施例 1 和 2 的 PP 样品。

[0164] 根据样品制备方法 B 制备实施例 3-11 和比较例 4 的 PP 样品。

[0165] 根据样品制备方法 C 制备比较例 1 的 PP 样品。

[0166] 根据在以下文章中所述的样品制备方法制备比较例 3 的 PP 样品：“短链支化对稀溶液中的聚烯烃的线团尺寸的影响 (Effect of Short Chain Branching on the Coil Dimensions of Polyolefins in Dilute Solution)” Sun 等, MACROMOLECULES, 第 34 卷, 第 19 期, 第 6812-6820 页。

[0167] 实施例 1

[0168] (1) 第一微孔聚烯烃膜的制备

[0169] 将 100 质量份的聚乙烯 (PE) 组合物和 0.05 质量份的作为抗氧化剂的四 [亚甲基 -3-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) - 丙酸酯] 甲烷进行干法共混, 所述聚乙烯组合物包含 18 质量% 的重均分子量 (M_w) 为 2.5×10^6 的超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 和 82 质量% 的 M_w 为 3.0×10^5 的高密度聚乙烯 (HDPE)。测量显示 UHMWPE 和 HDPE 的聚乙烯组合物具有 135℃ 的熔点和 90℃ 的晶体分散温度。

[0170] 在下列条件下, 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 法测量 UHMWPE 和 HDPE 的 M_w 和 M_n 。

[0171] 测量装置: 获自 Waters Corporation 的 GPC-150C,

[0172] 柱子: 获自 Showa Denko K. K. 的 Shodex UT806M,

[0173] 柱温: 135℃,

[0174] 溶剂 (流动相): 邻 - 二氯苯,

[0175] 溶剂流量: 1.0 ml/min,

[0176] 样品浓度: 0.1 重量% (在 135℃ 溶解 1 小时),

[0177] 注射量: 500 μ l,

[0178] 检测器: 获自 Waters Corp. 的差示折光计, 以及

[0179] 校准曲线: 使用预定的换算常数, 由一组单分散的标准聚苯乙烯样品的校准曲线产生。

[0180] 将 30 质量份的所得混合物装入到内径为 58mm 和 L/D 为 42 的强共混双螺杆挤出机中, 并且通过侧进料器, 将 70 质量份的液体石蜡 [40cSt (40℃)] 供给到该双螺杆挤出机中。在 210℃ 和 200rpm 下, 进行熔融共混, 以制备第一聚烯烃溶液。将这种第一聚烯烃溶液从安装到双螺杆挤出机的尖端上的 T 模头中挤出, 并且通过被控制在 5℃ 的冷却辊冷却, 以形成第一凝胶状薄片。

[0181] 使用拉幅机 - 拉伸机, 将第一凝胶状薄片在 118℃ 同时进行双轴拉伸, 使得在加工方向 (MD) 和横向 (TD) 上的拉伸倍数都为 5 倍。将经拉伸的膜固定到 20cm $\times$ 20cm 的铝框架上, 并且浸渍在控制为 25℃ 的二氯甲烷 [表面张力: 27.3 mN/m (25℃), 沸点: 40.0℃] 中, 并且在 100rpm 的振动下洗涤 3 分钟。将所得膜在室温下进行空气冷却, 并且在被固定于拉幅机上的同时, 在 125℃ 热固化 10 分钟, 以制备第一微孔聚烯烃膜 A。

[0182] (2) 第二微孔聚烯烃膜的制备

[0183] 将 100 质量份的聚烯烃 (PO) 组合物和 0.5 质量份的作为抗氧化剂的二丁基羟基甲苯进行干法共混, 所述聚烯烃组合物包含 1 质量% 的 UHMWPE、49 质量% 的 HDPE 和 50 质量% 的超高分子量丙烯均聚物 (PP), 所述超高分子量丙烯均聚物具有 10.1×10^5 的 M_w (分子量为 1.8×10^6 以上的部分为 18.9 质量%)、4.3 的 M_w/M_n 以及 108.2 J/g 的熔化热。

[0184] 在下列条件下, 通过 GPC 法测量 PP 的 M_w 和 M_n 。

- [0185] 测量装置:获自 Waters Corp. 的 Alliance 2000GPC,
- [0186] 柱子:获自 Polymer Laboratories 的三根 PL Gel mixed-B,
- [0187] 柱温:145℃
- [0188] 溶剂(流动相):1,2,4-三氯苯,用 0.1 重量%的 BHT 稳定,6g/4L。
- [0189] 溶剂流量:1.0ml/min,
- [0190] 样品浓度:0.25mg/mL(在 175℃溶解 1 小时)
- [0191] 注射量:300 μ l,
- [0192] 检测器:获自 Waters Corp. 的差示折光计,以及
- [0193] 校准曲线:使用预定的换算常数,由一组单分散的标准聚苯乙烯样品的校准曲线产生。

[0194] 如下根据 JIS K7122 测量 PP 的熔化热 ΔH_m :将 PP 样品在差示扫描量热计(获自 Perkin Elmer, Inc. 的 DSC-System 7)的样品架中,在氮气氛下,于 190℃热处理 10 分钟,以 10℃/min 的速率冷却至 40℃,在 40℃保持 2 分钟,并且以 10℃/min 的速率加热到 190℃。如图 1 所示,将经过由在温度升高过程获得的 DSC 曲线(熔化曲线)上的 85℃和 175℃处的点的直线画作基线,并且由基线和 DSC 曲线包围的阴影线部分的面积 S_1 计算出热量。将所述热量(单位:J)除以样品的重量(单位:g),以确定熔化热 ΔH_m (单位:J/g)。

[0195] 分子量为 1.8×10^6 以上的部分相对于整个 PP 的百分比(基于质量)如下测定:为了测定整个 PP 的量,测量在图 2 中由 GPC 曲线和基线包围的阴影线部分的面积 S_2 。为了测定分子量为 1.8×10^6 以上的部分的量,测量图 3 中的面积 S_3 。通过 $(S_3/S_2) \times 100$ (质量%),计算出分子量为 1.8×10^6 以上的部分的百分比。

[0196] 将 35 质量份的所得混合物装入到内径为 58mm 和 L/D 为 42 的强共混双螺杆挤出机中,并且通过侧进料器,将 65 质量份的液体石蜡[40cSt(40℃)]供给到该双螺杆挤出机中。在 210℃和 200rpm 下进行熔融共混以制备第二聚烯烃溶液。以与上述相同的方式,将这种第二聚烯烃溶液形成为第二凝胶状薄片。第二微孔聚烯烃膜由第二凝胶状薄片以与上述相同的方式形成。

[0197] (3) 层压

[0198] 将第二微孔聚烯烃膜用两个第一微孔聚烯烃膜夹在中间,使其通过被加热至 100℃的温度的一对辊,并且在 0.5MPa 的压力下粘合,以形成三层微孔聚烯烃膜。

[0199] 实施例 2

[0200] 在双螺杆挤出机中,除将聚烯烃组合物的浓度改变为 25 质量%以外,以与实施例 1 中相同的方式制备第一聚烯烃溶液,并且在另一个双螺杆挤出机中,以与实施例 1 中相同的方式制备第二聚烯烃溶液。将第一聚烯烃溶液和第二聚烯烃溶液从双螺杆挤出机供给到三层薄片形成模头,以挤出以下列顺序包含第一 PO 溶液层、第二 PO 溶液层和第一 PO 溶液层的层压体,使得第二 PO 溶液层的厚度为总厚度的 20%。将挤出物在通过被控制在 5℃的冷却辊的同时进行冷却,以形成三层凝胶状薄片。使用拉幅机-拉伸机,将三层凝胶状薄片在 118℃下同时双轴拉伸,使得在加工方向(MD)和横向(TD)上的拉伸倍数都为 5 倍。将经拉伸的三层凝胶状薄片洗涤、空气干燥,然后固定到拉幅机上以在 125℃下进行 10 分钟的热固化处理,从而以与实施例 1 中相同的方式制备了三层微孔聚烯烃膜。

[0201] 实施例 3

[0202] 以与实施例 2 中相同的方式制备三层微孔聚烯烃膜,不同之处在于使用 M_w 为 9.0×10^5 、 M_w/M_n 为 2.4,并且熔化热为 109.7J/g,分子量为 1.8×10^6 以上的部分为 10.8 质量%的丙烯均聚物,将聚烯烃组合物改变为 1.4 质量%的 UHMWPE、68.6 质量%的 HDPE 以及 30 质量%的 PP,将第二 PO 溶液层的厚度改变为多层膜的总厚度的 50%,并且将三层微孔聚烯烃膜的厚度改变为 25 μm 。

[0203] 实施例 4

[0204] 以与实施例 2 中相同的方式制备三层微孔聚烯烃膜,不同之处在于使用 M_w 为 9.1×10^5 、 M_w/M_n 为 2.4,并且熔化热为 108.5J/g,分子量为 1.8×10^6 以上的部分为 11.1 质量%的丙烯均聚物,将第二 PO 溶液层的厚度改变为多层膜的总厚度的 50%,并且将三层微孔聚烯烃膜的厚度改变为 25 μm 。

[0205] 实施例 5

[0206] 以与实施例 2 中相同的方式制备三层微孔聚烯烃膜,不同之处在于使用与实施例 3 中相同的丙烯均聚物,并且将聚烯烃组合物改变为 0.6 质量%的 UHMWPE、29.4 质量%的 HDPE 以及 70 质量%的 PP,将第二 PO 溶液层的厚度改变为多层膜的总厚度的 50%,并且将三层微孔聚烯烃膜的厚度改变为 25 μm 。

[0207] 实施例 6

[0208] 以与实施例 2 中相同的方式制备三层微孔聚烯烃膜,不同之处在于使用 M_w 为 14.0×10^5 、 M_w/M_n 为 2.6,并且熔化热为 111.6J/g,分子量为 1.8×10^6 以上的部分为 25.3 质量%的丙烯均聚物,将第二 PO 溶液层的厚度改变为多层膜的总厚度的 20%,并且将三层微孔聚烯烃膜的厚度改变为 25 μm 。

[0209] 实施例 7

[0210] 以与实施例 6 中相同的方式制备二层微孔聚烯烃膜,不同之处在于将第一聚烯烃溶液和第二聚烯烃溶液供给到二层薄片形成 T 模头中以形成具有第一 PO 溶液层和第二 PO 溶液层的挤出物,将第二 PO 溶液层的厚度改变为多层膜的总厚度的 30%,并且将三层微孔聚烯烃膜的厚度改变为 25 μm 。

[0211] 实施例 8

[0212] 除仅仅使用 M_w 为 1.2×10^6 的 UHMWPE 作为聚乙烯以外,以与实施例 1 中相同的方式制备第一聚烯烃溶液,并且除使用实施例 3 中所用的丙烯均聚物作为聚丙烯以外,以与实施例 1 中相同的方式制备第二聚烯烃溶液。以与实施例 2 中相同的方式制备三层微孔聚烯烃膜,不同之处在于使用所得到的聚烯烃溶液,将第二 PO 溶液层的厚度改变为多层膜的总厚度的 30%,并且将三层微孔聚烯烃膜的厚度改变为 25 μm 。

[0213] 实施例 9

[0214] 除仅使用 HDPE 作为聚乙烯以外,以与实施例 1 中相同的方式制备第一聚烯烃溶液,并且除使用实施例 3 中所用的丙烯均聚物作为聚丙烯以外,以与实施例 1 中相同的方式制备第二聚烯烃溶液。以与实施例 2 中相同的方式制备三层微孔聚烯烃膜,不同之处在于使用所得到的聚烯烃溶液,将第二 PO 溶液层的厚度改变为多层膜的总厚度的 30%,并且将三层微孔聚烯烃膜的厚度改变为 25 μm 。

[0215] 实施例 10

[0216] 以与实施例 2 中相同的方式制备三层微孔聚烯烃膜,不同之处在于使用实施例 3

中所用的丙烯均聚物作为聚丙烯,并且聚烯烃组合物包含 50 质量%的 HDPE 和 50 质量%的 PP,而没有 UHMWPE,并且将第二 PO 溶液层的厚度改变为多层膜的总厚度的 10%,并且将三层微孔聚烯烃膜的厚度改变为 25 μm 。

[0217] 实施例 11

[0218] 以与实施例 2 中相同的方式制备三层微孔聚烯烃膜,不同之处在于使用包含 20 质量%的 M_w 为 1.2×10^6 的 UHMWPE 和 80 质量%与实施例 3 中一样的丙烯均聚物,而不含 HDPE 的聚烯烃组合物,将第二 PO 溶液层的厚度改变为 10%,并且将三层微孔聚烯烃膜的厚度改变为 25 μm 。

[0219] 实施例 12

[0220] 以与实施例 2 中相同的方式制备三层微孔聚烯烃膜,不同之处在于使用下列丙烯均聚物作为聚丙烯,该丙烯均聚物具有 26.9×10^5 的 M_w ,以及 99.9J/g 的熔化热,分子量为 1.8×10^6 以上的部分为 57.2 质量%;将第二 PO 溶液层的厚度改变为多层膜的总厚度的 10%;并且将三层微孔聚烯烃膜的厚度改变为 25 μm 。

[0221] 比较例 1

[0222] 以与实施例 2 中相同的方式进行尝试以制备三层微孔聚烯烃膜,不同之处在于使用下列丙烯均聚物作为聚丙烯,该丙烯均聚物具有 3.0×10^5 的 M_w ,4.9 的 M_w/M_n 以及 90.4J/g 的熔化热,分子量为 1.8×10^6 以上的部分为 0 质量%;将第二 PO 溶液层的厚度改变为 40%。然而,由于聚丙烯的差的可分散性,当拉伸时三层微孔聚烯烃膜破裂。

[0223] 比较例 2

[0224] 以与实施例 2 中相同的方式制备三层微孔聚烯烃膜,不同之处在于使用下列丙烯均聚物作为聚丙烯,该丙烯均聚物具有 6.8×10^5 的 M_w ,以及 94.6J/g 的熔化热,分子量为 1.8×10^6 以上的部分为 9.7 质量%;将第二 PO 溶液层的厚度改变为多层膜的总厚度的 50%;并且将三层微孔聚烯烃膜的厚度改变为 25 μm 。

[0225] 比较例 3

[0226] 以与实施例 2 中相同的方式制备三层微孔聚烯烃膜,不同之处在于使用下列丙烯均聚物作为聚丙烯,该丙烯均聚物具有 15.6×10^5 的 M_w ,3.2 的 M_w/M_n 以及 78.4J/g 的熔化热,分子量为 1.8×10^6 以上的部分为 27.1 质量%;将第二 PO 溶液层的厚度改变为多层膜的总厚度的 50%;并且将三层微孔聚烯烃膜的厚度改变为 25 μm 。

[0227] 比较例 4

[0228] 制备组成和浓度与实施例 8 中的第二聚烯烃溶液的那些相同的聚烯烃溶液。以与实施例 1 中相同的方式制备微孔聚烯烃膜,不同之处在于从 T 模头中仅仅挤出这种聚烯烃溶液。

[0229] 通过下列方法,测量实施例 1-12 和比较例 1-4 中制备的(多层)微孔聚烯烃膜的性能。

[0230] (1) 平均厚度 (μm)

[0231] 在 95mm $\times$ 95mm 的区域内的 5 个点,由接触厚度计(来自 Mitsutoyo Corporation 的 Litematic)测量(多层)微孔聚烯烃膜的厚度,并且将其平均。

[0232] (2) 透气性 (sec/100cc/20 μm)

[0233] 通过式 $P_2 = (P_1 \times 20)/T_1$,将通过透气性试验机(来自 Asahi Seiko Ltd. 的

EGO-1T) 对具有厚度 T_1 的 (多层) 微孔聚烯烃膜测量出的透气性 P_1 换算成在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度下的透气性 P_2 。

[0234] (3) 孔隙率 (%)

[0235] 通过重量法测量。

[0236] (4) 针刺穿强度 ($\text{mN}/20\text{ }\mu\text{m}$)

[0237] 当使用带有球形端面 (曲率半径 $R:0.5\text{mm}$) 的直径为 1mm 的针, 以 $2\text{mm}/\text{sec}$ 的速率刺厚度为 T_1 的 (多层) 微孔聚烯烃膜时, 测量最大负荷。通过式 $L_2 = (L_1 \times 20)/T_1$, 将所测量出的最大负荷 L_1 换算成在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度下的最大负荷 L_2 , 并且用作针刺穿强度。

[0238] (5) 关闭温度

[0239] 使用热力学分析器 (可获自 Seiko Instruments Inc. 的 TMA/SS6000), 将 $10\text{mm}(\text{TD}) \times 3\text{mm}(\text{MD})$ 的试样从室温以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热, 同时在纵向上以 2gf 的恒定负荷牵引试样, 并且将在试样的熔点附近观察的样品长度的拐点处的温度定义为 "关闭温度"。(参见实施例的图 4)。

[0240] (6) 熔化温度 ($^\circ\text{C}$)

[0241] 通过各自具有直径为 12mm 的圆形开口的块板 (block) 将 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的 (多层) 微孔聚烯烃膜夹在中间, 并且将直径为 10mm 的碳化钨球放置在圆形开口内的 (多层) 微孔聚烯烃膜上。在以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行加热的同时, 测量 (多层) 微孔聚烯烃膜由于熔融而破裂时的温度。

[0242] 表 1

[0243]

编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
树脂组成				
聚乙烯树脂				
UHMWPE $M_w^{(1)}$	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6
质量%	18	18	18	18
HDPE $M_w^{(1)}$	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5
质量%	82	82	82	82
聚烯烃组合物				
UHMWPE $M_w^{(1)}$	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6
质量%	1	1	1.4	1
HDPE $M_w^{(1)}$	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5
质量%	49	49	68.6	49
PP $M_w^{(1)}$	10.1×10^5	10.1×10^5	9.0×10^5	9.1×10^5
$M_w/M_n^{(1)}$	4.3	4.3	2.4	2.4
HMWF ⁽²⁾	18.9	18.9	10.8	11.1
熔化热(J/g)	108.2	108.2	109.7	108.5
质量%	50	50	30	50
制备条件				
PE 树脂的浓度(质量%)	30	25	25	25
PO 组合物的浓度(质量%)	35	35	35	35
挤出物的层结构 ⁽³⁾	-	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)
第二层的厚度/总挤出物(%)	20(6)	20	50	50
拉伸				
第一凝胶状薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /温度(°C)	5×5/118	-/-	-/-	-/-
第二凝胶状薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /温度(°C)	5×5/118	-/-	-/-	-/-
多层凝胶状薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /温度(°C)	-/-	5×5/118	5×5/118	5×5/118
热固化处理				
第一微孔膜 温度(°C)/时间(分钟)	125/10	-/-	-/-	-/-
第二微孔膜 温度(°C)/时间(分钟)	125/10	-/-	-/-	-/-
多层微孔膜 温度(°C)/时间(分钟)	-/-	125/10	125/10	125/10

[0244]

层压				
温度(°C)	100	-	-	-
压力(MPa)	0.5	-	-	-
层结构 ⁽⁵⁾	(I)/(II)/(I)	-	-	-
性能				
平均厚度(μm)	20	20	25	25
透气性(sec/100 cm ³ /20μm)	732	914	759	879
孔隙率(%)	31.6	26.1	29.7	26.9
针刺穿强度(gf/20μm)	542	577	516	549
(mN/20μm)	5,312	5,655	5,057	5,380
关闭温度(°C)	132.0	132.1	132.1	132.0
熔化温度(°C)	175.4	172.1	170.0	171.9

[0245] 表 1 (续)

[0246]

编号	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
树脂组成				
聚乙烯树脂				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	1.2×10 ⁶
质量%	18	18	18	100
HDPE Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	-
质量%	82	82	82	-
聚烯烃组合物				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶
质量%	0.6	1	1	1
HDPE Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵
质量%	29.4	49	49	49
PP Mw ⁽¹⁾	9.0×10 ⁵	14.0×10 ⁵	14.0×10 ⁵	9.0×10 ⁵
M _w /M _n ⁽¹⁾	2.4	2.6	2.6	2.4
HMWF ⁽²⁾	10.8	25.3	25.3	10.8
熔化热(J/g)	109.7	111.6	111.6	109.7
质量%	70	50	50	50
制备条件				
PE 树脂的浓度(质量%)	25	25	25	25

[0247]

PO 组合物的浓度(质量%)	35	35	35	35
挤出物的层结构 ⁽³⁾	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)	(I)/(II)/(I)
第二层的厚度/总挤出物(%)	50	20	30	30
拉伸				
第一凝胶状薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /温度(°C)	-/-	-/-	-/-	-/-
第二凝胶状薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /温度(°C)	-/-	-/-	-/-	-/-
多层凝胶状薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /温度(°C)	5×5/118	5×5/118	5×5/118	5×5/118
热固化处理				
第一微孔膜 温度(°C)/时间(分钟)	-/-	-/-	-/-	-/-
第二微孔膜 温度(°C)/时间(分钟)	-/-	-/-	-/-	-/-
多层微孔膜 温度(°C)/时间(分钟)	125/10	125/10	125/10	125/10
层压				
温度(°C)	-	-	-	-
压力(MPa)	-	-	-	-
层结构 ⁽⁵⁾	-	-	-	-
性能				
平均厚度(μm)	25	25	25	25
透气性 (sec/100 cm ³ /20μm)	938	878	906	646
孔隙率(%)	27.1	27.6	28.8	37.3
针刺穿强度(gf/20μm)	548	550	542	555
(mN/20μm)	5,370	5,390	5,312	5,439
关闭温度(°C)	132.1	132.0	132.0	131.9
熔化温度(°C)	174.3	177.4	177.8	171.0

[0248] 表 1 (续)

[0249]

编号	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
树脂组成				
聚乙烯树脂				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	-	2.5×10^6	2.5×10^6	1.2×10^6
质量%	-	18	18	100
HDPE Mw ⁽¹⁾	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5
质量%	100	82	82	82
聚烯烃组合物				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2.5×10^6	-	1.2×10^6	2.5×10^6
质量%	1	-	20	1
HDPE Mw ⁽¹⁾	3.0×10^5	3.0×10^5	-	3.0×10^5
质量%	49	50	-	49
PP Mw ⁽¹⁾	9.0×10^5	9.0×10^5	9.0×10^5	26.9×10^5
M _w /M _n ⁽¹⁾	2.4	2.4	2.4	3.5
HMWF ⁽²⁾	10.8	10.8	10.8	57.2
熔化热(J/g)	109.7	109.7	109.7	99.9
质量%	50	50	80	50
制备条件				
PE 树脂的浓度(质量%)	25	25	25	25
PO 组合物的浓度(质量%)	35	35	35	35
挤出物的层结构 ⁽³⁾	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)
第二层的厚度/总挤出物(%)	30	10	10	10
拉伸				
第一凝胶状薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /温度(°C)	-/-	-/-	-/-	-/-
第二凝胶状薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /温度(°C)	-/-	-/-	-/-	-/-
多层凝胶状薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /温度(°C)	5×5/118	5×5/118	5×5/118	5×5/118
热固化处理				
第一微孔膜 温度(°C)/时间(分钟)	-/-	-/-	-/-	-/-
第二微孔膜 温度(°C)/时间(分钟)	-/-	-/-	-/-	-/-

[0250]

多层微孔膜 温度(°C)/时间(分钟)	125/10	125/10	125/10	125/10
层压				
温度(°C)	-	-	-	-
压力(MPa)	-	-	-	-
层结构 ⁽⁵⁾	-	-	-	-
性能				
平均厚度(μm)	25	25	25	25
透气性 (sec/100 cm ³ /20μm)	617	845	835	979
孔隙率(%)	37.9	26.5	27.4	26.1
针刺穿强度 (gf/20μm) (mN/20μm)	538 5,272	563 5,517	542 5,312	569 5,576
关闭温度(°C)	132.2	131.8	131.9	132.3
熔化温度(°C)	171.0	170.8	176.4	176.0

[0251] 表 1(续)

[0252]

编号	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
树脂组成				
聚乙烯树脂				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	-
质量%	18	18	18	-
HDPE Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	-
质量%	82	82	82	-
聚烯烃组合物				
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶
质量%	1	1	1	1
HDPE Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵
质量%	49	49	49	49
PP Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	6.8×10 ⁵	15.6×10 ⁵	9.0×10 ⁵
M _w /M _n ⁽¹⁾	4.9	5.9	3.2	2.4
HMWF ⁽²⁾	0	9.7	35.4	10.8
熔化热(J/g)	90.9	94.6	78.4	109.7
质量%	50	50	50	50

[0253]

制备条件				
PE 树脂的浓度(质量%)	25	25	25	-
PO 组合物的浓度(质量%)	35	35	35	35
挤出物的层结构 ⁽³⁾	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	-
第二层的厚度/总挤出物(%)	40	50	50	100
拉伸				
第一凝胶状薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /温度(°C)	-/-	-/-	-/-	-/-
第二凝胶状薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /温度(°C)	-/-	-/-	-/-	5×5/118
多层凝胶状薄片 (MD×TD) ⁽⁴⁾ /温度(°C)	5×5/118	5×5/118	5×5/118	-/-
热固化处理				
第一微孔膜 温度(°C)/时间(分钟)	-/-	-/-	-/-	-/-
第二微孔膜 温度(°C)/时间(分钟)	-/-	-/-	-/-	125/10
多层微孔膜 温度(°C)/时间(分钟)	-/-	125/10	125/10	-/-
层压				
温度(°C)	-	-	-	-
压力(MPa)	-	-	-	-
层结构 ⁽⁵⁾	-	-	-	-
性能				
平均厚度(μm)	-	25	25	25
透气性 (sec/100 cm ³ /20μm)	-	613	2731	653
孔隙率(%)	-	42.0	25.9	36.7
针刺穿强度(gf/20μm) (mN/20μm)	-	337 3,303	569 5,576	321 3,146
关闭温度(°C)	-	132.0	132.1	133.0
熔化温度(°C)	-	165.6	161.7	177.9

[0254] 注释：

[0255] (1) Mw 表示重均分子量。

[0256] (2)HMWF 表示分子量为 1.8×10^6 以上的高分子量部分（质量%）。

[0257] (3) (I) 表示第一聚烯烃溶液，并且 (II) 表示第二聚烯烃溶液。

[0258] (4) (MD×TD) 表示在纵向 (MD) 和横向 (TD) 上的放大倍数。

[0259] (5) 层压体的层结构，其中 (I) 表示第一微孔聚烯烃膜，并且 (II) 表示第二微孔聚烯烃膜。

[0260] (6) 第二多孔层与层压的多层多孔膜的厚度比。

[0261] 如表 1 所示，实施例 1-12 的多层微孔聚烯烃膜具有良好平衡的透气性、孔隙率、针刺穿强度、关闭性能和熔化性能。另一方面，比较例 2 的多层微孔聚烯烃膜在熔化性能方面比实施例 1-12 的多层微孔聚烯烃膜更差，原因是分子量为 1.8×10^6 以上的部分少于聚丙烯的 10 质量%。比较例 3 的多层微孔聚烯烃膜在透气性和熔化性能方面比实施例 1-12 的多层微孔聚烯烃膜更差，在比较例 3 中，聚丙烯具有小于 90J/g 的熔化热。而且，没有聚乙烯的第一多孔层的比较例 4 的微孔聚烯烃膜在针刺穿强度方面比实施例 1-12 的那些更差。

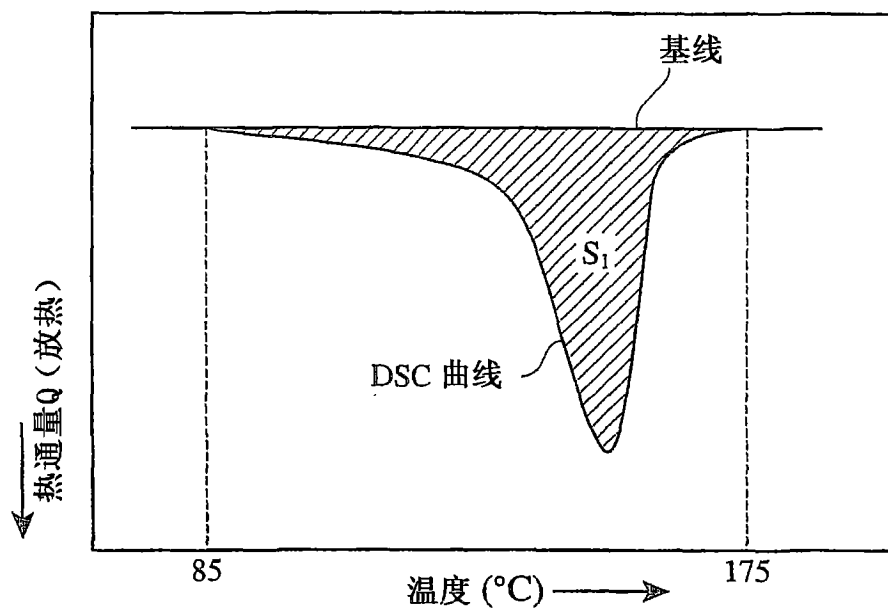


图 1

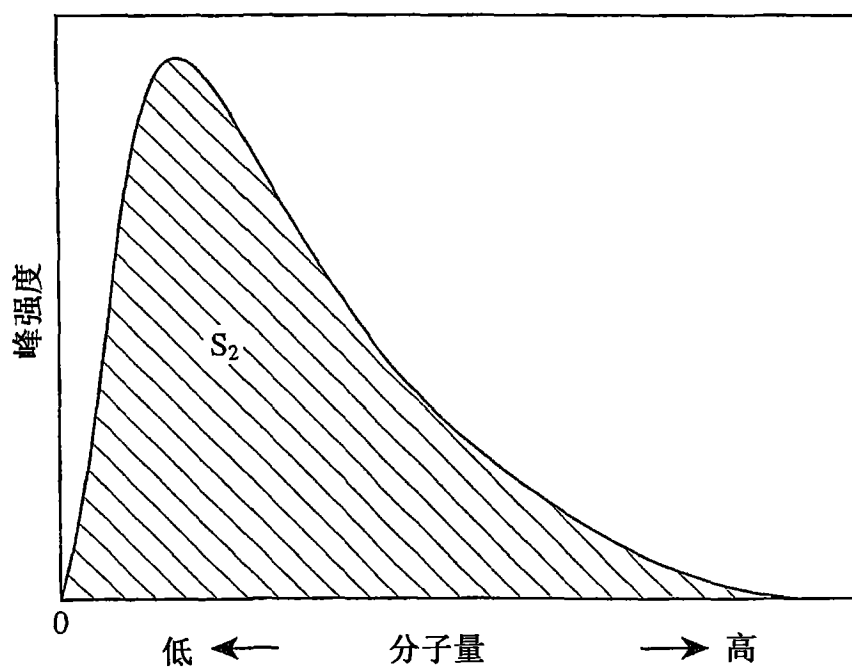


图 2

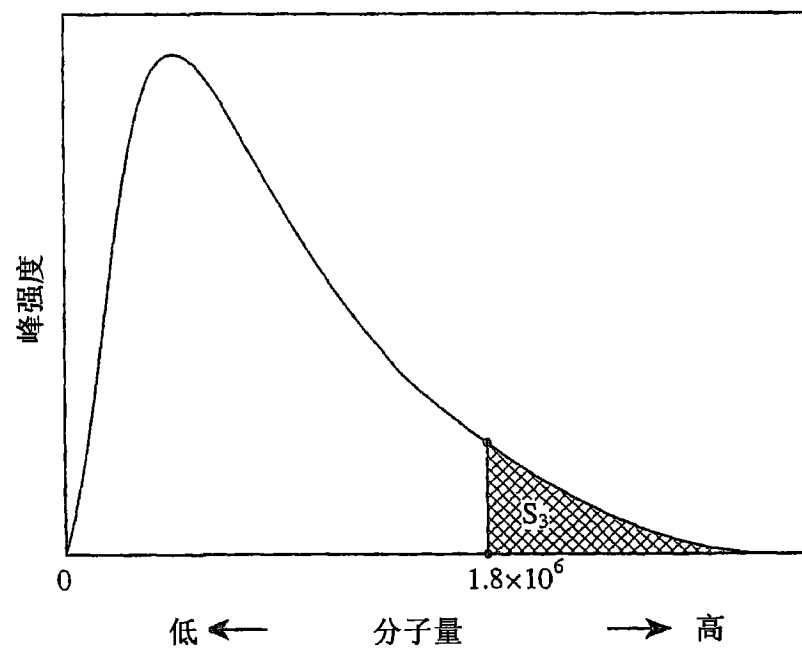


图 3

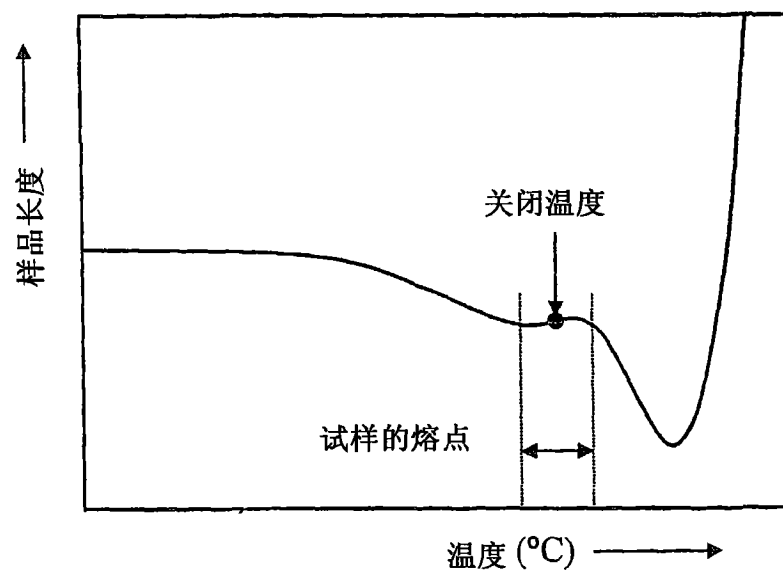


图 4