



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102341159 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201080010882. X

(22) 申请日 2010. 03. 05

(30) 优先权数据

09168194. 0 2009. 08. 19 EP

61/164, 817 2009. 03. 30 US

61/164, 833 2009. 03. 30 US

61/164, 827 2009. 03. 30 US

61/164, 824 2009. 03. 30 US

61/177, 060 2009. 05. 11 US

09160964. 4 2009. 05. 25 EP

09160965. 1 2009. 05. 25 EP

09160966. 9 2009. 05. 25 EP

09160967. 7 2009. 05. 25 EP

61/220, 094 2009. 06. 24 US

09163698. 5 2009. 06. 25 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 09. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/026422 2010. 03. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/114672 EN 2010. 10. 07

(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 石原毅 宫冈聪 河野公一

D·J·克劳瑟 P·布兰特

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 杨宏军

(51) Int. Cl.

B01D 71/26(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1947138 A1, 2008. 07. 23, 权利要求 6-9、
说明书第 [0064]-[0107] 段、第 [0145]-[0151]
段。

JP 2002128943 A, 2002. 05. 09, 全文。

JP 2004196870 A, 2004. 07. 15, 全文。

CN 101223031 A, 2008. 07. 16, 全文。

US 6666969 B1, 2003. 12. 23, 说明书第 12 栏
倒数第 3 行 - 第 13 栏第 28 行及表 2。

US 6666969 B1, 2003. 12. 23, 说明书第 12 栏
倒数第 3 行 - 第 13 栏第 28 行及表 2。

WO 2008026782 A1, 2008. 03. 06, 全文。

审查员 高堂

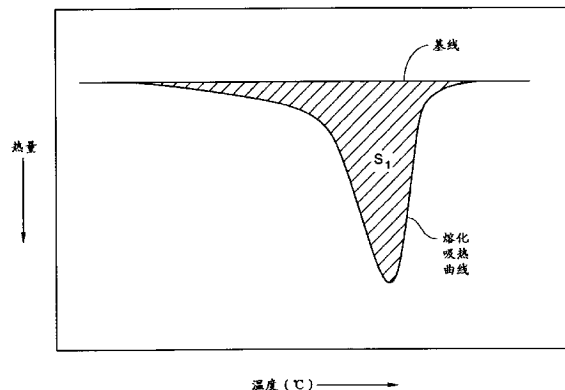
权利要求书2页 说明书17页 附图3页

(54) 发明名称

微孔膜、该膜的制备方法及该膜作为电池隔膜的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种含有聚合物且透过度、关闭温度及戳穿强度的均衡性良好的微孔膜。本发明还涉及该膜的制备方法及该膜在锂离子二次电池等中作为电池隔膜的应用。所述膜的关闭温度 < 130. 5℃。



1. 一种微孔膜, 其中, 含有 1.0 重量% 以上的第 1 聚烯烃, 所述第 1 聚烯烃的 $T_{80} \leq 130.0^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{25} \geq 100.0^{\circ}\text{C}$ 且 $T_{80}-T_{25} \leq 25.0^{\circ}\text{C}$, 所述重量% 基于膜的重量, 所述第 1 聚烯烃的 M_w 在 $1.0 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^5$ 的范围内, 关闭温度在 $120.0^{\circ}\text{C} \sim 130.0^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

2. 如权利要求 1 所述的微孔膜, 其中, 所述第 1 聚烯烃为聚乙烯, 基于膜的重量, 膜含有 1.0 重量% $\sim$ 20.0 重量% 的聚乙烯, 且膜的关闭温度 $\leq 130.5^{\circ}\text{C}$ 。

3. 如权利要求 2 所述的微孔膜, 其中, 所述第 1 聚烯烃的 T_m 在 $120.0^{\circ}\text{C} \sim 126.0^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

4. 如权利要求 1 $\sim$ 3 中任一项所述的微孔膜, 其中, 所述微孔膜的标准化透气度 $\leq 6.0 \times 10^2$ 秒/100cm³/20 μm 、标准化戳穿强度 $\geq 1.5 \times 10^2$ gf/20 μm 且 TD 上的 105°C 热收缩率 $\leq 10.0\%$ 。

5. 如权利要求 1 $\sim$ 3 中任一项所述的微孔膜, 其中, 所述微孔膜的关闭温度在 $124.0^{\circ}\text{C} \sim 129.0^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

6. 如权利要求 2 或 3 所述的微孔膜, 其中, 所述微孔膜还含有 $M_w > 1.0 \times 10^6$ 的第 2 聚乙烯及 / 或 $M_w \leq 1.0 \times 10^6$ 且 $T_{80} > 132.0^{\circ}\text{C}$ 的第 3 聚乙烯。

7. 如权利要求 1 所述的微孔膜, 其中, 所述第 1 聚烯烃的 $M_w \geq 1.0 \times 10^5$ 、 $T_{80}-T_{25} \leq 15^{\circ}\text{C}$, 且基于膜的重量, 所述第 1 聚烯烃以 10 重量% $\sim$ 30 重量% 范围内的量存在于膜中。

8. 一种含有权利要求 1 $\sim$ 7 中任一项所述的微孔膜的电池隔膜。

9. 一种微孔膜的制备方法, 包括:

(1) 将稀释剂及聚合物的混合物挤出的步骤, 所述聚合物含有 1.0 重量% $\sim$ 20.0 重量% 的第 1 聚乙烯, 所述第 1 聚乙烯的 $T_{80} \leq 130.0^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{25} \geq 100.0^{\circ}\text{C}$ 且 $T_{80}-T_{25} \leq 25.0^{\circ}\text{C}$, 且 M_w 在 $1.0 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^5$ 的范围内;

(2) 在至少一个平面方向上拉伸挤出物的步骤; 及

(3) 从拉伸挤出物中除去至少一部分稀释剂的步骤。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其中, 所述稀释剂为脂肪族、脂环族或芳香族烃、矿物油蒸馏物及邻苯二甲酸酯中的一种或多种, 在 25°C 的温度下测定的所述稀释剂的粘度为 30-500cSt。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, 所述步骤 (1) 的挤出在 $140^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下进行。

12. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, 基于混合物的重量, 聚合物-稀释剂混合物中的聚合物的量在 5 重量% $\sim$ 50 重量% 的范围内。

13. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, 所述方法还包括在步骤 (3) 之后在至少一个平面方向上拉伸膜的步骤。

14. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, 所述方法还包括在步骤 (3) 之后对膜进行热处理的步骤。

15. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, 所述膜还含有 $M_w > 1.0 \times 10^6$ 的第 2 聚乙烯及 / 或 $M_w \leq 1.0 \times 10^6$ 且 $T_{80} > 132.0^{\circ}\text{C}$ 的第 3 聚乙烯。

16. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, 一边将挤出物暴露在 $90.0^{\circ}\text{C} \sim 125.0^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下, 一边双轴进行所述步骤 (3) 的拉伸直至面积上的放大倍数在 9 倍 $\sim$ 49 倍的范围内。

17. 如权利要求 9 所述的方法,其中,在步骤(3)之后还包括从膜中除去任意残留的挥发性物质的步骤。

18. 如权利要求 13 所述的方法,其中,在步骤(3)之后的膜拉伸中,将所述膜暴露在 $70.0^{\circ}\text{C} \sim 135.0^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下。

19. 一种通过权利要求 9 ~ 18 中任一项所述的方法得到的膜产物。

20. 一种电池,包含电解质、阳极、阴极及位于阳极与阴极之间的权利要求 8 所述的隔膜,所述隔膜含有 1.0 重量%以上的第 1 聚烯烃,所述第 1 聚烯烃的 $T_{80} \leq 130.0^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{25} \geq 100.0^{\circ}\text{C}$ 且 $T_{80} - T_{25} \leq 25.0^{\circ}\text{C}$,所述重量%基于隔膜的重量,隔膜的关闭温度 $\leq 130.5^{\circ}\text{C}$ 。

21. 如权利要求 20 所述的电池,其中,所述电池为锂离子二次电池、锂聚合物二次电池、镍-氢二次电池、镍-镉二次电池、镍-锌二次电池或银-锌二次电池。

22. 如权利要求 20 所述的电池,其中,所述阴极包括集电器及在集电器上能够吸收及释放锂离子的阴极活性物质层。

23. 如权利要求 21 所述的电池,其中,所述电解质含有有机溶剂中的锂盐。

微孔膜、该膜的制备方法及其作为电池隔膜的应用

[0001] 本申请要求 2009 年 5 月 11 日申请的美国临时申请 61/177,060 及 2009 年 6 月 25 日申请的 EP 09163698.5;2009 年 3 月 30 日申请的美国临时申请 61/164,824 及 2009 年 5 月 25 日申请的 EP09160964.4;2009 年 3 月 30 日申请的美国临时申请 61/164,817 及 2009 年 5 月 25 日申请的 EP09160965.1;2009 年 3 月 30 日申请的美国临时申请 61/164,833 及 2009 年 5 月 25 日申请的 EP09160966.9;2009 年 3 月 30 日申请的美国临时申请 61/164,827 及 2009 年 5 月 25 日申请的 EP09160967.7;2009 年 6 月 24 日申请的美国临时申请 61/220,094 及 2009 年 8 月 19 日申请的 EP09168194.0 的优先权,分别将其全部内容作为参照引入本说明书中。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种含有聚合物且透过度、关闭温度及戳穿强度的均衡性良好的微孔膜。本发明还涉及该膜的制备方法及其在锂离子二次电池等中作为电池隔膜的应用。

背景技术

[0003] 微孔性聚烯烃膜作为一次及二次电池用隔膜有用。所述电池包括锂离子二次电池、锂-聚合物二次电池、镍-氢电池、镍-镉电池、镍-锌电池、银-锌电池等。将微孔性聚烯烃膜用作锂离子电池用隔膜时,膜的特性显著影响电池的性能。特别是,微孔膜的透过度、机械特性、关闭特性、熔化特性等通常影响生产率及安全性。

[0004] 期望电池具有比较低的关闭温度及比较高的熔化温度,这通常可以改善电池的安全特性,特别是对于高容量电池在贮藏及/或使用暴露于比较高的温度下。对于高容量期望高隔膜透过度。期望隔膜具有比较高的机械强度是因为经改善的隔膜强度可以改善电池装置及制作效率。

[0005] 通常而言,只含有聚乙烯的微孔膜的熔化温度比较低、约为 150℃且关闭温度约为 140℃,而只含有聚丙烯的微孔膜的关闭温度比较高约为 155℃且熔化温度为约 165~约 170℃。另外,已经提出了含有聚乙烯及聚丙烯的微孔膜。

[0006] 日本专利公开 JP 1999-269289A 及 JP2002-338730A 公开了用于制备膜的聚合物的优化方案以改善膜的特性。参考文献公开了使用由单活性中心催化剂制备的聚乙烯来改善膜的关闭温度。参考文献中公开的膜的关闭温度比较低,但透气度也比较低。

[0007] 日本专利公开 JP2003-231772A 公开了一种含有聚乙烯共聚物的微孔膜,所述聚乙烯共聚物的 M_v 为 100,000~5,000,000。所述膜具有得到改善的透气度及强度,但膜的关闭温度 $>137^{\circ}\text{C}$ 。日本专利公开 JP2005-225919A 也公开了一种含有由茂金属催化剂制备的聚乙烯的微孔性聚烯烃膜,以改善电池寿命。

[0008] PCT 专利公开 W007/52663 公开了一种含有聚烯烃组分的微孔膜,所述聚烯烃组分具有特定的熔融特性。微孔性聚烯烃膜透气度比较高但关闭温度也比较高。

[0009] 虽然电池性能已经有所改善,但仍期待具有比较低的关闭温度及比较高的透气度及高强度的膜。

发明内容

[0010] 在实施方式之一中,本发明涉及一种含有 1.0 重量%以上的第 1 聚烯烃的微孔膜,所述第 1 聚烯烃的如下定义的 $T_{80} \leq 130.0^{\circ}\text{C}$ 、如下定义的 $T_{25} \geq 100.0^{\circ}\text{C}$ 、且 $T_{80}-T_{25} \leq 25.0^{\circ}\text{C}$ 。重量%基于膜的重量。选择性地,膜的关闭温度 $\leq 130.5^{\circ}\text{C}$ 。

[0011] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种微孔膜的制备方法,包括:

[0012] (1) 将稀释剂和聚合物的混合物挤出的步骤,所述聚合物含有 1.0 重量%~20.0 重量%的 $T_{80} \leq 130.0^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{25} \geq 100.0^{\circ}\text{C}$ 且 $T_{80}-T_{25} \leq 25^{\circ}\text{C}$ 的第 1 聚乙烯;

[0013] (2) 在至少一个平面方向上拉伸挤出物的步骤;及

[0014] (3) 从拉伸挤出物中除去至少一部分稀释剂的步骤。

[0015] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种由上述工序制备的微孔膜。

[0016] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种电池,所述电池包含电解质、阳极、阴极及位于阳极与阴极之间的隔膜,其中,所述隔膜含有上述任一种实施方式所述的微孔膜。

[0017] 在另一个实施方式中,本发明涉及上述电池作为电源的应用,例如用作电动车、混合电动车、电动工具、电脑、移动电话、消费性电子产品等的电源。

附图说明

[0018] 图 1 表示聚烯烃的典型熔融分布 (DSC)。

[0019] 图 2 表示熔融分布的 T_{80} 温度。

[0020] 图 3 表示熔融分布的 T_{25} 温度。

具体实施方式

[0021] 本发明涉及一种具有透过度、关闭温度及耐热收缩率的均衡性得到改善的微孔膜。微孔膜含有熔融峰 (“ T_m ”) 比较低、例如为 130.0°C 以下的聚合物时,随着膜中的聚合物的量增加,关闭温度降低且膜的透气度增加。关闭温度足够低的利用现有技术生产的膜还具有不理想的低透气度及 / 或不理想的高热收缩率。已经发现通过选择 T_m 比较低且熔融分布比较窄的聚合物能够克服上述困难。含有上述聚合物的微孔膜的关闭温度 $\leq 130^{\circ}\text{C}$, 在 50% 膜孔隙率下的标准化戳穿强度 $\geq 150\text{gf}/20\mu\text{m}$, 标准化透气度 $\leq 6 \times 10^2$ 秒 / $100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$, 在至少一个平面方向上的 105°C 热收缩率 $\leq 10\%$ 。

[0022] [1] 用于制备微孔性聚烯烃膜的材料组成

[0023] 在实施方式之一中,通过将聚合物和稀释剂的混合物挤出制备微孔性聚烯烃膜。所述稀释剂可以为用于聚合物的溶剂。聚合物可溶于稀释剂或与稀释剂混溶时,聚合物-稀释剂混合物可以被称作聚合物溶液。聚合物为聚烯烃且稀释剂为液体石蜡时,混合物可以被称作聚烯烃溶液。聚合物为聚合物的组合物例如聚烯烃的组合物时,可以被称作聚合物混合物,例如聚烯烃混合物。聚合物例如可以为各个聚合物组分的混合物或反应器共混物。在实施方式之一中,由稀释剂及聚烯烃的混合物制备膜,其中,稀释剂为液体石蜡等用于聚烯烃混合物的溶剂。以下,更详细地说明本实施方式中的有用的聚烯烃的例子。通过实施例说明本发明,但本发明并不限于所述实施例,所述实施方式的描述并不意味着排除本发明更广阔的范围内的其他实施方式。

[0024] (1) 聚乙烯树脂

[0025] 在实施方式之一中,用于制备微孔膜的聚烯烃含有聚乙烯或聚乙烯的混合物。在实施方式之一中,聚乙烯包括:(a) 第 1 聚乙烯及(b) 第 2 聚乙烯;第 1 聚乙烯、第 2 聚乙烯及(c) 第 3 聚乙烯,所述第 3 聚乙烯的分子量低于第 2 聚乙烯;或第 1 聚乙烯及第 3 聚乙烯。混合聚乙烯的重均分子量(“Mw”)并不重要,例如可以在约 1×10^4 ~ 约 1×10^7 、或约 1×10^5 ~ 约 5×10^6 、或约 2×10^5 ~ 约 3×10^6 的范围内。在实施方式之一中,基于膜的重量,用于制备微孔膜的聚合物含有 50 重量%以上的聚乙烯。在另一个实施方式中,用于制备微孔膜的聚合物主要由聚乙烯(包括聚乙烯共聚物)组成。在另一个实施方式中,用于制备微孔膜的聚合物由聚乙烯组成(即聚合物仅含有聚乙烯或聚乙烯共聚物)。

[0026] 在实施方式之一中,基于膜的重量,微孔膜含有 50 重量%以上的聚乙烯。用于制备微孔膜的聚乙烯可以包含含有重复乙烯单元的聚烯烃(均聚物或共聚物)。选择性地,聚乙烯包括聚乙烯均聚物及/或聚乙烯共聚物,聚乙烯共聚物中至少 85%(个数基准)的重复单元为乙烯单元。

[0027] (a) 第 1 聚乙烯

[0028] 第 1 聚乙烯含有 $T_{80} \leq 130.0^\circ\text{C}$ 、 $T_{25} \geq 100.0^\circ\text{C}$ 且 $T_{80} - T_{25} \leq 25.0^\circ\text{C}$ 的乙烯类聚烯烃均聚物或共聚物。

[0029] T_{80} 及 T_{25} 温度为取决于聚合物的结构及组分的聚合物的特性。例如,一些因素影响 T_{80} 及 T_{25} ,所述因素包括分子量、分子量分布、分支比、支链的分子量、共聚单体(如果有的话)的量、沿着聚合物链的共聚单体分布、聚乙烯中的聚乙烯晶体的大小及分布及晶格规律性。选择性地, T_{80} 在 120.0°C ~ 129.0°C 的范围内,例如为约 120.0°C ~ 约 126.0°C 。 $T_{80} > 130.0^\circ\text{C}$ 时,更难以在不降低膜的透气度的情况下降低膜的关闭温度。 $T_{25} < 100.0^\circ\text{C}$ 时,更难以制备具有足够用作电池隔膜的强度的膜。

[0030] 选择性地,第 1 聚乙烯的 T_m 在 120.0°C ~ 129.0°C 的范围内,例如在 120.0°C ~ 128.0°C 的范围内,例如为 120.0°C ~ 126.0°C 、 121.0°C ~ 124.0°C 或 122.0°C ~ 126.0°C 。 $T_m \leq 115^\circ\text{C}$ 时,更难以在也不降低膜透过度的情况下制备热稳定的膜(例如热收缩率低的膜)。为了制备热稳定的膜通常采用超过 115°C 的热处理温度(例如热定形(heat setting)温度),热定形温度为聚合物的 T_m 以上时,膜的透过度降低。

[0031] 按照 JIS K7122 如下测定聚乙烯的熔解热(ΔH_m)及 T_m 。将第 1 聚乙烯的样品在 210°C 下熔融压制,制成厚 0.5mm 的成型物,然后一边暴露在约 25°C 的温度下一边保存约 24 小时。接着,将样品置于差示扫描量热计(Perkin Elmer 公司制的 Pyris Diamond DSC)的样品支架上,在氮气氛下暴露于温度 25°C 下。接着,将样片暴露在以 10°C / 分钟的速度升高至温度 230°C 的升温温度下(第 1 加热循环)。将样品暴露在 230°C 的温度下 1 分钟,然后暴露在以 10°C / 分钟的速度降低至温度 30°C 的降温温度下。将样品暴露在 30°C 温度下 1 分钟,然后暴露在以 10°C / 分钟的速度升高至 230°C 的升温温度下(第 2 加热循环)。DSC 记录在第 2 加热循环中流向样品的热的量。 T_m 为 DSC 所记录的在 30°C ~ 200°C 的温度范围内向样品的热流量最大时的温度。聚乙烯可能显示接近于主峰处的次级熔融峰、及/或熔融终点的转变,但出于本发明的目的,所述次级熔融峰被一并被认为是单个熔点,而最高峰被认为是 T_m 。如图 1 所示,由升温过程中所得的 DSC 曲线(熔化吸热曲线)与基线所围成的区域(用阴影表示)的面积 S_1 计算热量。通过用给与样品的总热量(单位:J)除以样品

的重量(单位:g)得到熔解热(ΔH_m 单位:J/g)。如图2所示,将 T_{80} 定义为:用垂直于温度轴的直线 L_1 划界的较低温度区域(用阴影表示)的面积 S_2 达到面积 S_1 的80%时的温度。

[0032] T_{25} 也由在与测量 T_{80} 相同的条件下测量的、聚乙烯的DSC曲线求得。参见图1-3。将 T_{25} 定义为:用垂直于温度轴的直线 L_2 划界的DSC曲线的较低温度区域(用阴影表示)的面积 S_3 达到面积 S_1 的25%时的温度。

[0033] 在实施方式之一中,第1聚乙烯的 $M_w \leq 4.0 \times 10^5$,例如,在约 $1.0 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^5$ 的范围内,例如为约 $1.5 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$,例如为约 $2.0 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$ 。选择性地,第1聚乙烯的分子量分布(“MWD”被定义为 M_w/M_n) ≤ 50 ,例如在约1~约50的范围内,例如为约1~约10,优选为1.5~5.0。在实施方式之一中,第1聚乙烯包括乙烯及 α -烯烃等共聚单体的共聚物。与乙烯的量相比,共聚单体通常以比较少的量存在。例如,基于100摩尔%的共聚物,共聚单体的量通常小于10摩尔%,例如为1.0摩尔%~5.0摩尔%。共聚单体例如可以为丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯或其他单体中的一种或多种。可以使用适合的催化剂例如单活性中心催化剂制备上述聚合物或共聚物。例如,可以按照美国专利号5,084,534公开的方法(例如所述实施例27及41中公开的方法)制备上述聚合物,将其全部内容作为参照引入本说明书中。

[0034] 在实施方式之一中,基于用于制备膜的聚合物的重量,用于制备膜的第1聚乙烯的量 ≥ 1.0 重量%,例如为约1.0重量%~约20.0%、约4.0重量%~约17.0重量%、或8.0重量%~13.0重量%。

[0035] 在实施方式之一中,第1聚乙烯的 $T_{80}-T_{25}$ 的值约小于 20.0°C ,例如在约 $5.0^\circ\text{C} \sim 18.0^\circ\text{C}$ 的范围内。第1聚乙烯的 $T_{80}-T_{25}$ 的值 $\leq 15.0^\circ\text{C}$ 、且第1聚乙烯的 $M_w \geq 1.0 \times 10^5$ 时,通常需要更多量的第1聚乙烯(基于膜中的聚合物的总重量,例如为10.0重量%以上,例如在10.0重量%~30.0重量%)来制备关闭温度 $< 130.5^\circ\text{C}$ 的膜。

[0036] (b) 第2聚乙烯

[0037] 在实施方式之一中,第2聚乙烯的 $M_w > 1.0 \times 10^6$,例如在 $1.1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ 的范围内,例如为约 $1.2 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6$,例如为约 2×10^6 。选择性地,第2聚乙烯的 $MWD \leq 1.0 \times 10^2$,例如为约2.0~100.0,例如为约4~约20、或约4.5~约10.0。例如,第2聚乙烯可以为超高分子量聚乙烯(“UHMWPE”)。在实施方式之一中,第2聚乙烯为(i)乙烯均聚物或(ii)共聚物中的至少一种,所述共聚物由乙烯及基于100摩尔%的共聚物为10摩尔%以下的共聚单体形成。所述共聚单体例如可以为丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯或其他共聚单体中的一种或多种。

[0038] 第2聚乙烯可以使用任何方便的聚合工序进行制备,所述聚合工序包括使用齐格勒-纳塔聚合催化剂的工序。

[0039] 在实施方式之一中,基于用于制备膜的聚合物的总重量,第2聚乙烯的量 ≤ 99.0 重量%。例如,第2聚乙烯的量可以在0重量%~74.0重量%的范围内,例如为约1.0重量%~约46.0重量%,例如为约7.0重量%~约32.0重量%。

[0040] (c) 第3聚乙烯

[0041] 第3聚乙烯的 $T_{80} > 132.0^\circ\text{C}$ 且 $M_w \leq 1.0 \times 10^6$,例如在 $1.0 \times 10^5 \sim 9.0 \times 10^5$ 的范

围内,例如为约 $4 \times 10^5 \sim$ 约 8×10^5 。选择性地,第3聚乙烯的 $MWD \leq 1.0 \times 10^2$,例如在 $1 \sim$ 约 1.0×10^2 的范围内,例如为约 $3 \sim$ 约 20 。例如,第3聚乙烯可以为高密度聚乙烯(“HDPE”)、中密度聚乙烯、支链低密度聚乙烯或直链低密度聚乙烯中的一种或多种。选择性地,第3聚乙烯具有末端不饱和基团。例如,第3聚乙烯的末端不饱和基团量可以为每 10,000 个碳原子中为 0.20 以上,例如为每 10,000 个碳原子中为 5.0 以上,例如每 10,000 个碳原子中为 10.0 以上。例如,可以按照 PCT 专利公开号 W097/23554 中记载的流程测定末端不饱和基团量。在另一个实施方式中,第3聚乙烯为末端不饱和基团量为每 10,000 个碳原子中小于 0.20 的 HDPE。

[0042] 在实施方式之一中,第3聚乙烯为(i)乙烯均聚物或(ii)共聚物中的至少一种,所述共聚物由乙烯及基于 100 摩尔%的共聚物为 10.0 摩尔%以下的共聚单体形成。所述共聚单体例如可以为丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯或其他共聚单体中的一种或多种。

[0043] 在实施方式之一中,基于用于制备膜的聚合物的总重量,第3聚乙烯的量 ≤ 99 重量%,例如在 25.0 重量% $\sim$ 99.0 重量%的范围内,例如为 50.0 重量% $\sim$ 95.0 重量%、或 60.0 重量% $\sim$ 85.0 重量%。

[0044] 可以使用包括单活性中心聚合催化剂在内的任何合适的催化剂制备第3聚乙烯。

[0045] (d) 第1聚乙烯、第2聚乙烯及第3聚乙烯

[0046] 在实施方式之一中,由第1、第2及第3聚乙烯制备膜。使用第1、第2及第3聚乙烯时,可以通过常规的方法控制聚合物-稀释剂混合物中的聚乙烯混合物的 MWD ,例如通过调节混合物中树脂的相对量及 MWD 、或通过调节反应器混合物操作条件。在实施方式之一中,第3聚乙烯为高密度聚乙烯。第2聚乙烯及第3聚乙烯的相对量并不重要。例如,基于第2聚乙烯及第3聚乙烯的混合重量,第2聚乙烯在第3及第2聚乙烯混合物中的相对量例如可以为 1.0 重量%以上、或在 1.0 重量% $\sim$ 60.0 重量%的范围内,余量为第3聚乙烯。

[0047] (e) 分子量分布 MWD

[0048] 混合的聚乙烯的 MWD 可以在 $5.0 \sim$ 约 3.0×10^2 、或 $5.0 \sim$ 约 100 或约 $10 \sim$ 约 30 的范围内。虽然 MWD 并不重要,但 $MWD < 5.0$ 时,更难以挤出且更难以制备具有可接受的厚度均匀性的微孔性聚烯烃膜。另一方面, $MWD > 3.0 \times 10^2$ 时,更难以制备具有足够强度的微孔膜。例如通过使用多级聚合可以控制聚烯烃或聚烯烃混合物的 MWD 。

[0049] 使用安装有示差折光率检测器(DRI)的高温尺寸排阻色谱仪、即“SEC”(GPC PL 220, Polymer Laboratories 公司制)测定聚乙烯的 M_w 及 MWD 。使用 3 根 PLgel Mixed-B 柱(购自 Polymer Laboratories)。公称流量为 $0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$,公称注入量为 $300 \mu\text{L}$ 。将输送线、柱及 DRI 检测器置于维持在 145°C 的烘箱中。按照“Macromolecules, Vol. 34, No. 19, pp. 6812-6820 (2001)”中公开的流程进行测量。

[0050] 使用的 GPC 溶剂为含有约 1000ppm 丁基化羟基甲苯(BHT)的、经过滤的 Aldrich 公司试剂级的 1,2,4-三氯苯(TCB)。在导入 SEC 前用在线脱气装置对 TCB 进行脱气。聚合物溶液如下制备:将干燥聚合物放入玻璃容器中,加入需要量的上述 TCB 溶剂,然后将混合物一边连续地搅拌一边在 160°C 下加热约 2 小时。溶液中聚合物的浓度为 $0.25 \sim 0.75 \text{ mg/ml}$ 。在注入到 GPC 之前,使用型号 SP260 样品制备工作站(sample Prep Station)(购自 Polymer Laboratories)用 $2 \mu\text{m}$ 过滤器对样品溶液进行离线过滤。

[0051] 使用 M_p (“ M_p ”被定义为 M_w 处的峰) 为约 580 ~ 约 10,000,000 范围内的、可用于制备标准曲线的 17 个单独的聚苯乙烯标准品制成标准曲线,用该标准曲线校正柱组合(column set) 的分离效率。聚苯乙烯标准品从 Polymer Laboratories (Amherst, MA) 获得。记录各 PS 标准品的 DRI 信号峰处的保留体积,使该数据符合二次多项式,由此制成标准曲线($\log M_p$ 相对于保留体积)。使用购自 Wave Metrics 公司的 IGOR Pro 分析样品。

[0052] (2) 额外的聚合物

[0053] 除聚乙烯树脂之外,聚烯烃混合物可以选择性地含有第 4 聚烯烃等额外的聚合物。第 4 聚烯烃可以为均聚物或共聚物中的一种或多种,所述共聚物例如为聚丙烯、聚 1-丁烯、聚 1-戊烯、聚 4-甲基-1-戊烯、聚 1-己烯、聚 1-辛烯、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等。选择性地,第 4 聚烯烃的 M_w 在约 1×10^4 ~ 约 4×10^6 的范围内。使用时,基于用于制备微孔膜的聚合物的重量,第 4 聚烯烃的量通常在小于 20.0 重量%的范围内,例如在 0.5 重量% ~ 10.0 重量%的范围内。聚烯烃组合物也可以含有例如 M_w 为约 1×10^3 ~ 约 1×10^4 的聚乙烯蜡。使用时,聚乙烯蜡的量通常小于用于制备微孔膜的第 1、第 2 及第 3 聚合物及聚乙烯蜡的混合重量的约 20.0 重量%。在实施方式之一中,聚乙烯蜡的量 < 10.0 重量%,例如在 0.5 重量% ~ 10 重量%的范围内。使用时,只要使用量不会引起微孔性聚烯烃膜的特性显著劣化即可,第 4 聚合物及 / 或聚乙烯蜡的量并不重要。在实施方式之一中,第 4 聚合物为 $M_w \geq 1.0 \times 10^6$ 且熔解热 $\geq 90 \text{ J/g}$ (第 2 熔融) 的聚丙烯。在 PCT 专利公开号 W02007/132942 中记载了适合的聚丙烯,将其全部内容作为参照引入本说明书中。

[0054] [2] 微孔膜的制备方法

[0055] 在实施方式之一中,微孔膜为由挤出物制备的单层 (即 single-layer) 膜。可以由聚烯烃及稀释剂如下所述制备挤出物。

[0056] 在实施方式之一中,通过下述工序制备微孔膜,所述工序包括下述步骤:(1) 混合聚烯烃及稀释剂的步骤;(2) 将混合后的聚烯烃-稀释剂混合物通过模具挤出,形成挤出物的步骤;(3) 选择性地冷却挤出物,形成凝胶状片材等冷却挤出物的步骤;(4) 在横向 (TD)、机械方向 (MD) 或两个方向上拉伸挤出物的步骤;(5) 从挤出物或冷却挤出物中除去至少一部分成膜溶剂形成膜的步骤;(6) 选择性地从膜中除去至少一部分任意残留的挥发性物质的步骤;(7) 选择性地 MD 上以约 1.1 ~ 约 1.5 范围内的放大倍数将干燥膜从第 1 干燥长度拉伸至大于第 1 干燥长度的第 2 干燥长度,且在 TD 上以约 1.1 ~ 约 1.3 范围内的放大倍数将干燥膜从第 1 干燥宽度拉伸至大于第 1 干燥宽度的第 2 宽度;然后,选择性地第 2 干燥宽度缩小至第 3 干燥宽度,所述第 3 干燥宽度在第 1 干燥宽度 ~ 第 1 干燥宽度的约 1.1 倍的范围内。

[0057] 如 PCT 专利公开号 W02008/016174 中所记载,根据期望可以 进行可选择的热溶剂处理步骤、可选择的热处理步骤 (例如热定形及 / 或退火)、可选择的利用电离辐射的交联步骤及可选择的亲水性处理步骤等。上述可选择的步骤的数量及顺序均不重要。

[0058] (1) 聚烯烃及稀释剂的混合

[0059] 例如可以通过干法混合或熔融混合来混合上述聚烯烃聚合物,然后可以将聚烯烃混合物与至少一种稀释剂混合制备聚烯烃-稀释剂混合物,例如聚烯烃溶液。或者,可以在单一步骤中混合聚烯烃混合物及稀释剂。可以逐次、平行地,或通过将它们组合添加树脂及溶剂。或者,聚烯烃混合物可以如下制备:首先混合至少一部分树脂制备聚烯烃组合物,然

后将聚烯烃组合物与至少一种成膜溶剂（及选择性地添加的树脂的额外的一部分及/或额外树脂）混合来制备聚烯烃溶液。选择性地，聚烯烃溶液含有抗氧化剂、硅酸盐粉末（成孔材料）等中的一种或多种等添加剂。只要所述添加剂的量不大到足以对膜的特性产生不利影响即可，添加剂的量并不重要。通常而言，基于聚烯烃溶液的重量，所述添加剂的总量不超过 1 重量%。

[0060] 使用含有液体成膜溶剂的稀释剂可以使以比较高的放大倍数进行拉伸没那么难。液体溶剂例如可以为壬烷、癸烷、萘烷、对二甲苯、十一烷、十二碳烯等脂肪族、脂环族或芳香族烃；液体石蜡；沸点与上述烃相当的矿物油蒸馏物；及邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯等室温下为液态的邻苯二甲酸酯等。使用液体石蜡等非挥发性溶剂可以更容易得到具有稳定的溶剂含量的凝胶状成型体（或凝胶状片材）。在实施方式之一中，可以向液体溶剂中添加一种或多种固体溶剂，所述固体溶剂在熔融混合时与聚烯烃溶液或聚烯烃组合物混溶，但在室温下为固体。上述固体溶剂例如可以为硬脂醇、蜡醇、石蜡等。可以在没有液体溶剂的情况下使用固体溶剂，但在这种情况下更难以在步骤（4）中均匀地拉伸凝胶状片材。

[0061] 在实施方式之一中，在 25℃ 的温度下测定时，液体溶剂的粘度在约 30cSt ~ 约 500cSt、或约 30cSt ~ 约 200cSt 的范围内。虽然粘度的选择不是特别重要，但 25℃ 下的粘度小于约 30cSt 时，聚烯烃溶液可能发泡，导致难以混合。另一方面，粘度大于约 500cSt 时，更难以在步骤（5）中除去溶剂。聚烯烃溶液可以含有一种或多种抗氧化剂等添加剂。在实施方式之一中，基于聚烯烃溶液的重量，上述添加剂的量不超过 1 重量%。

[0062] 用于制备挤出物的成膜溶剂的量并不重要，基于混合的成膜溶剂及聚烯烃组合物的总重量，可以在例如约 25 重量% ~ 约 99 重量% 的范围内，余量为第 1、第 2 及第 3 聚乙烯的混合物的共聚物。

[0063] （2）挤出

[0064] 在实施方式之一中，将混合后的聚烯烃组合物及稀释剂（本实施方式中为成膜溶剂）从挤出机送到模具。

[0065] 挤出物或冷却挤出物应具有合适的厚度，以制备在拉伸步骤后具有期望厚度（通常为 3 μm 以上）的最终膜。例如，挤出物的厚度可以在约 0.1mm ~ 约 10mm 或约 0.5mm ~ 5mm 的范围内。通常用熔融状态下的聚烯烃组合物及成膜溶剂的混合物进行挤出。使用片材成型模具时，通常将模唇（die lip）加热至约 $T_m \sim T_m + 80^\circ\text{C}$ 范围内的高温，例如在 140℃ ~ 250℃ 或 140℃ ~ 200℃ 的范围内。在 PCT 专利公开号 W02007/132942 及 W02008/016174 中公开了用于进行挤出的适当的操作条件。机械方向（“MD”）被定义为从模具制造挤出物的方向。横向（“TD”）被定义为与 MD 及挤出物的厚度方向垂直的方向。挤出物例如可以由模具连续地制备、或由模具一点点地制备（如成批处理的情况），这样可以进行从用于储存的工序离开，之后用于工序或进一步处理中。TD 及 MD 的定义在成批处理及连续处理中相同。

[0066] （3）可选择的挤出物冷却

[0067] 可以将挤出物暴露在 5℃ ~ 40℃ 范围内的温度下，形成冷却挤出物。冷却速度不是特别重要。例如，可以以至少约 30℃ / 分钟的冷却速度冷却挤出物，直至挤出物的温度（冷却后的温度）与挤出物的凝胶温度基本相同（或在其以下）。冷却的操作条件例如可

以与 PCT 专利公开号 W02008/016174 及 W02007/132942 中公开的条 件相同。

[0068] (4) 挤出物的拉伸

[0069] 在至少一个方向上拉伸挤出物或经冷却的挤出物。可以如 PCT 专利公开号 W02008/016174 中所述,例如使用拉幅机法、辊法、吹胀法或上述方法的组合拉伸挤出物。可以单轴或双轴拉伸,但优选双轴拉伸。在双轴拉伸的情况下,可以使用同时双轴拉伸、逐次拉伸或多级拉伸(例如同时双轴拉伸和逐次拉伸的组合)中的任一种,但优选同时双轴拉伸。使用双轴拉伸时,在各个拉伸方向上的放大倍数的量不需要相同。

[0070] 在单轴拉伸时,拉伸放大倍数例如可以为 2 倍以上,优选为 3 ~ 30 倍。在双轴拉伸时,在任一方向上的拉伸放大倍数例如均可以为 3 倍以上(例如在 3 倍~ 30 倍的范围内),即,面积放大倍数例如为 16 倍以上,例如为 25 倍以上。上述拉伸步骤的例子包括以约 9 倍~约 49 倍的面积放大倍数进行拉伸。另外,在各方向的拉伸量不必相同。放大倍数以增倍的方式对膜的尺寸产生影响。例如,在 TD 上将最初宽度(TD)为 2.0cm 的膜拉伸至 4 倍的放大倍数,膜的最终宽度为 8.0cm。机械方向(“MD”)为膜(本实施方式中为挤出物)的平面方向,所述方向是大致沿着形成膜时的行进方向、即制备中膜的最长轴的方向。横向(“TD”)也在膜的平面上,且与机械方向及第 3 轴两者几乎垂直,所述第 3 轴与膜的厚度基本平行。

[0071] 虽不是必须的,但是可以一边将挤出物暴露在约 $T_{cd} \sim T_m$ 范围内的温度(拉伸温度)下,一边进行拉伸,这种情况下, T_{cd} 及 T_m 为晶体色散温度及用于制备挤出物的聚乙烯中具有最低熔融峰的聚乙烯(通常为第 1 聚乙烯)的熔融峰。通过按照 ASTM D 4065 测量动态粘弹性的温度特性来确定晶体色散温度(crystal dispersion temperature)。在 T_{cd} 在约 90℃~ 100℃的范围内的实施方式中,拉伸温度可以为约 90.0℃~ 125.0℃,例如为约 100℃~ 125℃,例如为约 105℃~ 125℃。选择性地,拉伸温度 $\leq (T_m - 10^\circ\text{C})$ 。

[0072] 在实施方式之一中,在除去稀释剂之前,可以对拉伸挤出物进行可选择的热处理。热处理中,拉伸挤出物被暴露在与拉伸时挤出物被暴露的温度相比更高(更热)的温度下。拉伸挤出物被暴露在更高的温度下时,拉伸挤出物的平面尺寸(MD 的长度及 TD 的宽度)能保持一定。由于挤出物含有聚烯烃及稀释剂,所以其长度及宽度被称为“湿润”长度及“湿润”宽度。在实施方式之一中,拉伸挤出物被暴露在 120.0℃~ 125.0℃范围内的温度下充分的时间以对挤出物进行热处理,例如在 1 秒~ 100 秒的范围内,此时,例如通过使用拉幅机布铗沿着拉伸挤出物的外周将其夹持,由此使湿润长度及湿润宽度保持一定。换言之,在热处理中,拉伸挤出物在 MD 及 TD 上没有扩大或缩小(即没有尺寸变化)。

[0073] 在该步骤、及将样品(例如挤出物、干燥挤出物、膜等)暴露在高温下的干燥拉伸及热定形等其他步骤中,所述暴露可以通过加热空气、然后将该加热空气运送到样品附近来进行。加热空气的温度通常被控制在与期望温度相同的设定值,然后例如通过通风系统将加热空气送向样品。也可以使将样品暴露在高温下的其他方法与加热空气的方法同时使用、或代替加热空气的方法进行使用,所述其他方法包括将样品暴露在加热表面、在烘箱中进行红外线加热等现有方法。

[0074] (5) 稀释剂的除去

[0075] 在实施方式之一中,从拉伸挤出物中除去(或置换)至少一部分稀释剂,以形成干燥膜。例如,如 PCT 专利公开号 W02008/016174A 中所公开的那样,可以使用置换(或“洗

涤”)溶剂除去(洗涤或置换)稀释剂。

[0076] (6) 膜的干燥

[0077] 在实施方式之一中,在除去稀释剂之后,从干燥膜中除去至少一部分任意残留的挥发性物质(例如洗涤溶剂)。可以使用能够除去洗涤溶剂的任意方法,包括加热干燥、风干(移动空气)等现有方法。用于除去洗涤溶剂等挥发性物质的操作条件,例如可以与 PCT 专利公开号 W02008/016174 中公开的条件相同。

[0078] (7) 热处理

[0079] 在实施方式之一中,对膜进行热定形等热处理。在热定形时,将膜暴露在约 T_{cd} ~ 约 T_m 范围内的温度下,例如为 90.0°C ~ 130.0°C 、约 100°C ~ 128°C 或 105°C ~ 125°C 。在这种情况下, T_m 为用于制备膜的聚合物中熔融峰最低的聚合物(例如第 1 聚乙烯)的熔融峰。

[0080] (8) 膜的拉伸(干燥定向)

[0081] 选择性地,在步骤(6)与(7)之间,可以在至少一个方向上拉伸(由于至少一部分稀释剂已经被除去或置换,所以称作“干燥拉伸”)步骤(6)的干燥膜。经过干燥拉伸的干燥膜被称为“定向”膜。在干燥拉伸之前,干燥膜具有 MD 上的最初尺寸(第 1 干燥长度)及在 TD 上的最初尺寸(第 1 干燥宽度)。此处使用的“第 1 干燥宽度”,是指在干燥拉伸开始之前干燥膜在 TD 上的尺寸。所谓“第 1 干燥长度”是指在干燥定向开始之前干燥膜在 MD 上的尺寸。例如,可以使用 W02008/016174 中记载的种类的拉幅机拉伸装置。

[0082] 可以将干燥膜在 MD 上以约 1.1 ~ 约 1.5 范围内的放大倍数(“MD 干燥拉伸放大倍数”)从第 1 干燥长度拉伸至大于第 1 干燥长度的第 2 干燥长度。使用 TD 干燥拉伸时,可以在 TD 上以一定的放大倍数(“TD 干燥拉伸放大倍数”)将干燥膜从第 1 干燥宽度拉伸至大于第 1 干燥宽度的第 2 干燥宽度。选择性地,TD 干燥拉伸放大倍数为 MD 干燥拉伸放大倍数以下。上述 TD 干燥拉伸放大倍数可以在约 1.1 ~ 约 1.3 的范围内。干燥拉伸(由于含有成膜溶剂的挤出物已经被拉伸,所以也称作再拉伸)在 MD 及 TD 上逐次或同时进行。由于通常与 MD 热收缩率相比,TD 热收缩率对电池特性具有更大影响,所以 TD 放大量通常不超过 MD 放大量。进行 TD 干燥拉伸时,可以在 MD 及 TD 上同时或逐次干燥拉伸。干燥拉伸逐次进行时,通常先进行 MD 拉伸,接着进行 TD 拉伸。

[0083] 干燥拉伸可以在将干燥膜暴露在 T_m 以下的温度下、例如在约 T_{cd} - 30°C ~ T_m 的范围内时进行。在这种情况下, T_m 为用于制备膜的聚合物中具有最低熔融峰的聚合物的熔融峰,例如第 1 聚乙烯。在实施方式之一中,拉伸温度在将膜暴露在约 70.0°C ~ 约 130.0°C 、例如在约 80°C ~ 约 129.0°C 范围内的温度下进行。在实施方式之一中,MD 拉伸在 TD 拉伸前进行,及

[0084] (i) MD 拉伸在将膜暴露在第 1 温度下时进行,所述第 1 温度在 T_{cd} - 30°C ~ 约 T_m - 10°C 的范围内,例如为 70.0°C ~ 129.0°C 、或约 80°C ~ 约 125°C ,

[0085] (ii) TD 拉伸在将膜暴露在第 2 温度下时进行,所述第 2 温度高于第 1 温度但低于 T_m ,例如为 70.0°C ~ 129.0°C 、或约 105°C ~ 约 125°C 、或约 110°C ~ 约 120°C 。

[0086] 在实施方式之一中,总 MD 干燥拉伸放大倍数在约 1.1 ~ 约 1.5 的范围内,例如为 1.2 ~ 1.4;总 TD 干燥拉伸放大倍数在约 1.1 ~ 约 1.3 的范围内,例如为 1.15 ~ 1.25;在 TD 干燥拉伸之前进行 MD 干燥拉伸,一边将膜暴露在 80.0°C ~ 约 120.0°C 范围内的温度下一

边进行 MD 干燥拉伸,一边将膜暴露在 115.0℃~约 130.0℃ 范围内但小于 T_m 的温度下一边进行 TD 干燥拉伸。

[0087] 在拉伸方向 (MD 或 TD) 上,拉伸速率优选为 3% / 秒以上,且对于 MD 及 TD 拉伸,速率可以独立选择。拉伸速率优选为 5% / 秒以上,更优选为 10% / 秒以上,例如在 5% / 秒~25% / 秒的范围内。虽然拉伸速率并不是特别重要,但上限优选为 50% / 秒以防止膜破裂。

[0088] (9) 膜宽度被控制的缩小 (膜的热松弛)

[0089] 在干燥拉伸之后,选择性地对干燥膜实施宽度被控制的缩小,即,从第 2 干燥宽度至第 3 干燥宽度,所述第 3 干燥宽度在第 1 干燥宽度~第 1 干燥宽度的约 1.1 倍的范围内。宽度缩小通常在将膜暴露在 T_{cd} -30℃ 以上、但在第 1 聚乙烯的 T_m 以下的温度下时进行。例如,在宽度缩小中,可以将膜暴露在 70.0℃~约 130.0℃ 范围内的温度下,例如为约 115.0℃~约 130.0℃,例如为约 120.0℃~约 128.0℃。在实施方式之一中,膜宽度的缩小在将膜暴露在低于第 1 聚乙烯的 T_m 的温度下时进行。在实施方式之一中,第 3 干燥宽度在第 1 干燥宽度的 1.0 倍~第 1 干燥宽度的约 1.1 倍的范围内。

[0090] 认为在宽度被控制的缩小中,将膜暴露在 TD 拉伸中膜所暴露的温度以上的温度下时,最终膜的耐热收缩率进一步提高。

[0091] [3] 结构、特性及组成

[0092] 在实施方式之一中,膜的厚度通常在约 1 μm ~约 100 μm 的范围内,例如为约 5 μm ~约 30 μm 。微孔膜的厚度可以使用接触式厚度计在纵向上以 1cm 的间隔在 20cm 宽度上进行测定,然后求出平均值得到微孔膜的厚度。例如购自 Mitsutoyo 公司的 Litematic 等厚度计较适合。如下所述,上述方法也适用于测量在热压缩后厚度的变化。非接触式厚度测定也适合,例如光学厚度测定方法。

[0093] 最终微孔膜通常含有用于制备挤出物的聚合物。也可以存在处理中引入的少量稀释剂或其他物质,基于微孔性聚烯烃膜的重量,通常为小于 1 重量%的量。在处理中可能发生聚合物分子量少量降低,但这是可以接受的。在实施方式之一中,处理中即使存在分子量降低,引起膜中的聚合物的 MWD 的值与用于制备膜的聚合物的 MWD 的差异也不超过例如约 10%、或不超过约 1%、或不超过约 0.1%。

[0094] 虽然挤出物及微孔膜可以含有共聚物、无机物 (含有硅及 / 或铝原子的物质等)、及 / 或 PCT 专利公开号 W02007/132942 及 W02008/016174 中记载的聚合物等耐热性聚合物,但这并不是必须的。在实施方式之一中,挤出物及膜实质上不含上述材料。在本文中“实质上不含”,是指基于用于制备挤出物的聚合物的总重量,微孔膜中的上述材料的量小于 1 重量%。

[0095] 在一个特定的实施方式中,膜含有 1.0 重量%~20.0 重量% (基于膜的重量) 的聚烯烃,所述聚烯烃的 M_w 在 $1.0 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^5$ 的范围内、 $T_{80}-T_{25} \leq 25.0^\circ C$ 、 $T_{80} \leq 130.0^\circ C$ 且 $T_{25} \geq 100.0^\circ C$ 。所述膜的关闭温度 $\leq 130.5^\circ C$ 。

[0096] 在另一个特定的实施方式中,膜含有 4.0 重量%~17.0 重量% (基于膜的重量) 的聚烯烃,所述聚烯烃的 $M_w \leq 1.0 \times 10^5$ 、 $T_{80}-T_{25} \leq 15.0^\circ C$ 、 $T_{80} \leq 130.0^\circ C$ 且 $T_{25} \geq 100^\circ C$ 。所述膜的关闭温度 $\leq 130.5^\circ C$ 。

[0097] 在另一个特定的实施方式中,上述任一个实施方式中的膜还含有 $M_w > 1.0 \times 10^6$

的第 2 聚乙烯及 / 或 $M_w \leq 1.0 \times 10^6$ 且 $T_{80} > 132.0^\circ\text{C}$ 的第 3 聚乙烯。

[0098] 在另一个特定的实施方式中,基于膜的重量,所述膜含有约 8.0 重量%~约 13.0 重量%的第 1 聚乙烯。第 1 聚乙烯为乙烯与 1 摩尔%~5 摩尔%的丙烯、丁烯、己烯或辛烯的共聚物。共聚物的 T_m 在 $122^\circ\text{C} \sim 126^\circ\text{C}$ 的范围内且 M_w 在 30,000 ~ 250,000 的范围内。共聚物的 $T_{80} \leq 130.0^\circ\text{C}$ 、 $T_{25} \geq 100.0^\circ\text{C}$ 且 $T_{80} - T_{25} \leq 25.0^\circ\text{C}$ 。膜的关闭温度在 $125^\circ\text{C} \sim 130.5^\circ\text{C}$ 的范围内、标准化透气度在 1.0×10^2 秒 / $100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$ ~ 5.0×10^2 秒 / $100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$ 的范围内且在至少一个平面方向上的 105°C 下的热收缩率 $\leq 10\%$ 。

[0099] 选择性地,微孔膜具有一个或多个下述特性。

[0100] (a) 标准化透气度 $\leq 6.0 \times 10^2$ 秒 / $100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$

[0101] 在实施方式之一中,膜的标准化透气度 (Gurley 值,以膜厚 $20\mu\text{m}$ 的同等膜的透气度表示) 为 6.0×10^2 秒 / $100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$ 以下,例如在约 50.0 秒 / $100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$ ~ 约 5.0×10^2 秒 / $100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$ 的范围内。由于透气度值被标准化为膜厚 $20\mu\text{m}$ 的同等膜的值,所以膜的透气度值以“秒 / $100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$ ”的单位表示。在实施方式之一中,标准化透气度在 1.0×10^2 秒 / $100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$ ~ 约 4.5×10^2 秒 / $100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$ 的范围内。按照 JIS P8117 测定标准化透气度,使用等式 $A = 20\mu\text{m} * (X) / T_1$ 将结果标准化为 $20\mu\text{m}$ 厚度的同等膜的透气度值,其中 X 是实际厚度为 T_1 的膜透气度的测量值, A 为厚 $20\mu\text{m}$ 的同等膜的标准化透气度。

[0102] (b) 孔隙率在约 25%~约 80%的范围内

[0103] 在实施方式之一中,膜的孔隙率 $\geq 25\%$,例如在约 25%~约 80%、或 30%~60% 的范围内。通过将膜的实际重量与具有同样组成的同等非多孔性膜 (具有相同的长度、宽度及厚度的意义上同等) 的重量进行比较,使用现有方法测量膜的孔隙率。然后,使用下式求出 孔隙率: 孔隙率% = $100 \times (w_2 - w_1) / w_2$, 其中“ w_1 ”为微孔膜的实际重量,“ w_2 ”为具有相同大小及厚度的同等非多孔性膜的重量。

[0104] (c) 标准化戳穿强度 $\geq 1.5 \times 10^2$ gf / $20\mu\text{m}$

[0105] 在实施方式之一中,在 50 % 孔隙率的条件下,膜的标准化戳穿强度 ≥ 150.0 gf / $20\mu\text{m}$,例如在 50 % 孔隙率下的 180.0 gf / $20\mu\text{m}$ ~ 50 % 孔隙率下的 1.0×10^3 gf / $20\mu\text{m}$ 的范围内,例如为 50 % 孔隙率下的 2.0×10^2 gf / $20\mu\text{m}$ ~ 50 % 孔隙率下的 5.0×10^2 gf / $20\mu\text{m}$ 。膜的戳穿强度被表示为厚 $20\mu\text{m}$ 且孔隙率为 50% 的同等膜的戳穿强度 [gf / $20\mu\text{m}$]。戳穿强度被定义为:用末端为球面 (曲率半径 $R:0.5\text{mm}$) 的直径为 1mm 的针,以 2mm/秒 的速度对具有 T_1 厚度的微孔膜进行刺戳时于室温下测定的最大荷重。使用等式 $S_2 = [50\% * 20\mu\text{m} * (S_1)] / [T_1 * (100\% - P)]$, 将戳穿强度 (“S”) 标准化为厚 $20\mu\text{m}$ 且孔隙率为 50% 的同等膜的戳穿强度的值,其中 S_1 为戳穿强度的测定值, S_2 为标准化戳穿强度, P 为膜的孔隙率的测定值, T_1 为膜的平均厚度。

[0106] (d) 关闭温度 $< 130.5^\circ\text{C}$

[0107] 使用 PCT 专利公开 W02007/052663 中公开的方法测定微孔膜的关闭温度,将其全部内容作为参照引入本说明书中。根据上述方法,在测量膜的透气度时将微孔膜暴露在升高的温度 (从 30°C 开始, 5°C/分钟) 中。微孔膜的关闭温度被定义为微孔膜的透气度 (Gurley 值) 首次超过 $100,000$ 秒 / 100cm^3 时的温度。根据 JIS P8117、使用透气度计 (购自 Asahi Seiko 公司的 EGO-1T) 测量微孔膜的透气度。在实施方式之一中,膜的关闭温度在 $120.0^\circ\text{C} \sim 130.0^\circ\text{C}$ 的范围内,例如为 $124.0^\circ\text{C} \sim 129.0^\circ\text{C}$ 。

[0108] (e) 熔化温度 $\geq 140^{\circ}\text{C}$

[0109] 熔化温度通过下述流程测定：从微孔膜上切下 $3\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的长方形样品，如工序中所制备的那样，使样品的长轴与微孔膜的横向成一直线，且短轴与机械方向成一直线。以卡盘间距 10mm 将样品设置在热机械分析装置 (TMA/SS6000, Seiko Instruments 株式会社) 内，即，从上部卡盘到下部卡盘的距离为 10mm 。固定下部卡盘，用上部卡盘对样品施加 19.6mN 的荷重。将两卡盘及样品封入能加热的管中。从 30°C 开始，以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度使管内部的温度上升，以 0.5 秒的间隔测定 19.6mN 荷重下的样品长度的变化，并随温度的上升进行记录。使温度上升至 200°C 。样品的熔化温度被定义为样品破裂的温度，通常为约 $140^{\circ}\text{C}\sim$ 约 200°C 范围内的温度，例如为约 $150^{\circ}\text{C}\sim$ 约 155°C 。

[0110] (f) 在至少一个平面方向上的 105°C 热收缩率 $\leq 10\%$

[0111] 在 105°C 下的正交的平面方向（例如机械方向或横向）上的微孔膜的热收缩率如下测定：(i) 在室温下于机械方向及横向两方向上测定微孔膜的试验片的大小，(ii) 在不施加荷重下使试验片在 105°C 的温度下平衡 8 小时，然后 (iii) 在机械方向及横向两个方向上测量膜的大小。在机械方向或横向任一方向上的热收缩率可以如下得到：通过将测定结果 (i) 除以测定结果 (ii)，并且将所得的商以百分率表示。

[0112] 在实施方式之一中，在 105°C 下 MD 上的热收缩率 $\leq 11\%$ 或为 9.0% 以下、或为 6% 以下、或为 5% 以下，例如在 $4.0\%\sim 10.0\%$ 的范围内。在另一个实施方式中，TD 上的热收缩率 $\leq 11\%$ 、或为 9.0% 以下、或为 6% 以下、或为 5% 以下，例如在 $4.0\%\sim 10.0\%$ 的范围内。

[0113] [4] 电池隔膜及电池

[0114] 本发明的微孔膜的关闭温度、透气度、戳穿强度均衡性良好且在大气压力可使液体（水性及非水性）透过。因此，微孔膜作为电池隔膜、过滤膜等有用。微孔膜作为镍-氢电池、镍-镉电池、镍-锌电池、银-锌电池、锂离子电池、锂离子聚合物电池隔膜中的二次电池隔膜特别有用。在实施方式之一中，微孔膜被用作锂离子二次电池中的电池隔膜。

[0115] 在 PCT 专利公开 W02008/016174 中记载了上述电池，将其全部内容作为参照引入本说明书中。

[0116] 参照以下实施例，更详细地说明本发明，但并不意味着限制本发明的范围。

[0117] 实施例

[0118] 实施例 1

[0119] 将 100 质量份的聚乙烯混合物与 0.5 质量份的四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯]甲烷进行干混，所述聚乙烯混合物含有 18 质量%的 M_w 为 1.95×10^6 的 UHMWPE；74 质量%的 M_w 为 5.6×10^5 、 $T_m = 134.9^{\circ}\text{C}$ 且 $T_{80} = 135.1^{\circ}\text{C}$ 的 HDPE 及 8 质量%的 M_w 为 3.8×10^4 、 $T_{25} = 114.6^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{80} = 125.9^{\circ}\text{C}$ 且 $T_m = 126.1^{\circ}\text{C}$ 的聚乙烯。

[0120] 将 25 质量份的所得混合物填充到强混合型双螺杆挤出机（内径 = 58mm ， $L/D = 42$ ）中，通过侧进料口向双螺杆挤出机中加入 75 质量份的液体石蜡。

[0121] 将聚乙烯溶液从双螺杆挤出机供给至 T 模中，并以厚 1.0mm 的片材状挤出。通过控制在 50°C 的冷却辊冷却挤出物，形成凝胶状片材。一边将挤出物暴露在 115°C 的温度下，一边使用分批式拉伸机在 MD 及 TD 上同时双轴拉伸凝胶状片材至 5 倍。然后，将拉伸的凝胶状片材固定在 $20\text{cm}\times 20\text{cm}$ 的铝框上，将其浸渍在被控制在 25°C 的二氯甲烷浴中，在 100rpm

下振动 3 分钟进行洗涤,除去液体石蜡。将洗涤后的膜在室温下进行气流干燥。然后,将干燥膜固定在拉幅机上并在 115℃ 下热定形 10 分钟,制备微孔膜。

[0122] 实施例 2

[0123] 除使用含有 18 质量%的 UHMWPE、含有 70 质量%的 HDPE 及 12 质量%的第 1 聚乙烯的聚乙烯混合物之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔膜。

[0124] 实施例 3

[0125] 除使用含有 18 质量%的 UHMWPE、66 质量%的 HDPE 及 16 质量%的第 1 聚乙烯的聚乙烯混合物之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0126] 实施例 4

[0127] 除使用 M_w 为 1.2×10^5 、 $T_{25} = 110.9^\circ\text{C}$ 、 $T_{80} = 123.1^\circ\text{C}$ 且 $T_m = 123.6^\circ\text{C}$ 的第 1 聚乙烯之外,用与实施例 2 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0128] 实施例 5

[0129] 除使用 M_w 为 8.5×10^4 、 $T_{25} = 105.6^\circ\text{C}$ 、 $T_{80} = 122.9^\circ\text{C}$ 且 $T_m = 123.9^\circ\text{C}$ 的第 1 聚乙烯之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0130] 实施例 6

[0131] 除使用 M_w 为 2.4×10^5 、 $T_{25} = 100.4^\circ\text{C}$ 、 $T_{80} = 122.1^\circ\text{C}$ 且 $T_m = 122.8^\circ\text{C}$ 的第 1 聚乙烯 (Evolve™ SP3530,购自 Prime Polymer 公司) 之外,用与实施例 2 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0132] 实施例 7

[0133] 除使用 M_w 为 2.4×10^5 、 $T_{25} = 100.9^\circ\text{C}$ 、 $T_{80} = 121.3^\circ\text{C}$ 且 $T_m = 122.0^\circ\text{C}$ 的第 1 聚乙烯 (Ultzex™ 3021F,购自 Prime Polymer 公司) 之外,用与实施例 2 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0134] 实施例 8

[0135] 使用含有 18 质量%的 UHMWPE、77 质量%的 HDPE 及 5 质量%的第 1 聚乙烯的聚乙烯混合物,所述第 1 聚乙烯的 M_w 为 4.5×10^4 、 $T_{25} = 105.2^\circ\text{C}$ 、 $T_{80} = 120.5^\circ\text{C}$ 且 $T_m = 122.2^\circ\text{C}$ 。除此之外,用与实施例 2 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0136] 实施例 9

[0137] 除使用 M_w 为 2.6×10^5 、 $T_{25} = 102.8^\circ\text{C}$ 、 $T_{80} = 120.8^\circ\text{C}$ 且 $T_m = 122.5^\circ\text{C}$ 的第 1 聚乙烯之外,用与实施例 2 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0138] 实施例 10

[0139] 除使用 M_w 为 1.7×10^5 、 $T_{25} = 107.9^\circ\text{C}$ 、 $T_{80} = 123.0^\circ\text{C}$ 且 $T_m = 123.0^\circ\text{C}$ 的第 1 聚乙烯之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0140] 实施例 11

[0141] 将 100 质量份的聚乙烯组合物与 0.5 质量份的四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯]甲烷进行干混,所述聚乙烯组合物含有 18 质量%的 M_w 为 1.95×10^6 的 UHMWPE、62 质量%的 M_w 为 5.6×10^5 、 $T_{80} = 135.1^\circ\text{C}$ 且 $T_m = 134.9^\circ\text{C}$ 的 HDPE 及 20 质量%的 M_w 为 4.5×10^4 、 $T_{25} = 105.2^\circ\text{C}$ 、 $T_{80} = 120.5^\circ\text{C}$ 且 $T_m = 122.2^\circ\text{C}$ 的聚乙烯。如实施例 1 所述进行混合挤出、双轴拉伸及液体石蜡的除去。然后,通过在室温下的气流干燥膜。在干燥拉伸开始时,膜具有在 TD 上的最初尺寸(第 1 干燥宽度)及 MD 上的最初尺寸

(第 1 干燥长度)。一边将膜暴露在 118℃ 的温度下且保持膜的长度一定为第 2 干燥长度,一边使用拉幅拉伸机将干燥膜拉伸至 TD 放大倍数为 1.2 倍(至第 2 干燥宽度)。然后,一边将膜暴露在 118℃ 的温度下,一边对膜进行宽度上的被控制的缩小,从第 2 干燥宽度至与第 1 干燥宽度相等的第 3 干燥宽度,即,至最终放大倍数为 1.0 倍。换言之,膜的宽度被减小至在干燥定向开始时的膜在 TD 上的最初尺寸。将膜的宽度减小至最初宽度后,然后将膜暴露在 118℃ 的温度下 12 分钟进行热定形,制备最终微孔膜。

[0142] 比较例 1

[0143] 除使用 M_w 为 7.5×10^5 、 $T_{25} = 100.5^\circ\text{C}$ 、 $T_{80} = 116.6^\circ\text{C}$ 且 $T_m = 117.3^\circ\text{C}$ 的第 1 聚乙烯之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0144] 比较例 2

[0145] 除使用含有 18 质量%的 UHMWPE、70 质量%的 HDPE 及 12 质量%的第 1 聚乙烯的聚乙烯混合物之外,用与比较例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0146] 比较例 3

[0147] 除使用含有 18 质量%的 UHMWPE、66 质量%的 HDPE 及 16 质量%的第 1 聚乙烯的聚乙烯混合物之外,用与比较例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0148] 比较例 4

[0149] 将 100 质量份的聚乙烯混合物与 0.5 质量份的四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯]甲烷进行干混,所述聚乙烯混合物含有 18 质量%的 M_w 为 1.95×10^6 的 UHMWPE、74 质量%的 M_w 为 5.6×10^5 、 $T_{80} = 135.1^\circ\text{C}$ 且 $T_m = 134.9^\circ\text{C}$ 的 HDPE、及 8 质量%的 M_w 为 2.1×10^5 、 $T_{25} = 75.4^\circ\text{C}$ 、 $T_{80} = 105.8^\circ\text{C}$ 且 $T_m = 98.0^\circ\text{C}$ 的聚乙烯。如实施例 1 所述进行混合及挤出,制备凝胶状片材。在 110℃ 下,使用分批式拉伸机在纵向(MD)及横向(TD)上同时双轴拉伸凝胶状片材至 5 倍。然后,将拉伸的凝胶状片材固定在 20cm×20cm 的铝框上,将其浸渍在被控制在 25℃ 的二氯甲烷浴中,在 100rpm 下振动 3 分钟进行洗涤,除去液体石蜡。在室温下气流干燥洗涤后的膜。然后将膜暴露在 90℃ 的温度下 10 分钟进行热定形,制备微孔膜。

[0150] 比较例 5

[0151] 除使用含有 18 质量%的 UHMWPE、66 质量%的 HDPE 及 16 质量%的第 1 聚乙烯的聚乙烯混合物之外,用与比较例 4 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0152]

表 1

No.	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
树脂组分											
PE 组分											
UHMWPE	1.95×10^6 18	1.95×10^6 18	1.95×10^6 18	1.95×10^6 18	1.95×10^6 18	1.95×10^6 18	1.95×10^6 18	1.95×10^6 18	1.95×10^6 18	1.95×10^6 18	1.95×10^6 18
HDPE	5.6×10^5 74	5.6×10^5 70	5.6×10^5 66	5.6×10^5 70	5.6×10^5 74	5.6×10^5 74	5.6×10^5 74	5.6×10^5 77	5.6×10^5 70	5.6×10^5 74	5.6×10^5 62
PE	3.8×10^4 8	3.8×10^4 12	3.8×10^4 16	1.2×10^5 12	8.5×10^4 8	2.4×10^5 8	2.4×10^5 8	4.5×10^4 5	2.6×10^5 12	1.7×10^4 8	4.5×10^4 20
$T_{25}^{(2)}$ (°C)	114.6	114.6	114.6	110.9	105.6	100.4	100.9	105.2	102.8	107.9	105.2
$T_{80}^{(3)}$ (°C)	125.9	125.9	125.9	123.1	122.9	122.1	121.3	120.5	120.8	123.0	120.5
$T_{80} - T_{25}$	11.3	11.3	11.3	12.3	17.3	21.7	20.4	15.3	18.0	15.1	15.3
T_m (°C)	126.1	126.1	126.1	123.6	123.9	122.8	122.0	122.2	122.2	123.0	122.2
制备条件											
在 PE 稀释剂混合物中的 PE 浓度 (质量%)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
拉伸											
温度 (°C)	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115
放大倍数 (MD×TD) ⁽⁴⁾	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
热定形											
温度 (°C)	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	118
时间 (分钟)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0.2
平均厚度 (μm)	16.0	19.1	22.9	21.2	22.2	22.0	19.8	20.1	18.6	22.3	20.6
标准化透气度											
(秒/100cm ³ /20μm)	218	220	250	383	323	385	372	276	401	329	590
热收缩率 MD/TD (%)	7.5/7.5	7.2/7.6	8.0/7.7	5.3/4.1	7.4/5.7	7.2/6.2	7.1/7.7	10.5/10.0	8.8/7.4	6.4/5.8	6.7/0.7
孔隙率 (%)	44.0	48.5	49.8	44.0	42.4	45.0	45.0	41.8	46.1	46.6	33.2
标准化学贯穿强度 (g/20μm; 50%孔隙率)	345	181	176	173	196	190	242	331	199	184	249
关闭温度 (°C)	129.8	128.7	127.0	127.7	128.3	128.5	126.6	129.9	128.9	129.1	126.7

[0153]

表 1 (续)

No.	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
树脂组分					
PE 组分					
UHMWPE	1.95×10^6 18	1.95×10^6 18	1.95×10^6 18	1.95×10^6 18	1.95×10^6 18
HDPE	5.6×10^5 74	5.6×10^5 70	5.6×10^5 66	5.6×10^5 74	5.6×10^5 66
PE	7.5×10^5 8	7.5×10^5 12	7.5×10^5 16	2.1×10^4 8	2.1×10^4 16
$T_{25}^{(2)}$ (°C)	100.5	100.5	100.5	75.4	75.4
$T_{80}^{(3)}$ (°C)	116.6	116.6	116.6	105.8	105.8
$T_{80} - T_{25}$	16.1	16.1	16.1	30.4	30.4
T_m (°C)	117.3	117.3	117.3	98	98
制备条件					
在 PE 稀释剂混合物中的 PE 浓度 (质量%)	25	25	25	25	25
拉伸					
温度 (°C)	115	115	115	110	110
放大倍数 (MD×TD) ⁽⁴⁾	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
热定形					
温度 (°C)	115	115	115	90	90
时间 (分钟)	10	10	10	10	10
平均厚度 (μm)	21.5	18.3	10	23.4	22
标准化透气度 (秒/100cm ³ /20μm)	481	512	795	432	880
热收缩率 MD/TD (%)	7.6/7.9	6.7/7.0	5.8/5.7	16.5/17.1	14.7/15.2
孔隙率 (%)	43.8	47.1	37.0	49.0	46.0
标准化戳穿强度 (g/20μm; 50%孔隙率)	220	225	253	170	173
关闭温度 (°C)	131.6	131.0	129.2	128.9	122.6

备注:

(1) Mw 表示重均分子量。

(2) 使用 DSC 在升温速度为 10°C/分钟的条件测定下测定的晶体熔融热 ΔHm 达到总 ΔHm 的 25% 时的温度。

(3) 使用 DSC 在升温速度为 10°C/分钟的条件测定下测定的晶体熔融热 ΔHm 达到总 ΔHm 的 80% 时的温度。

[0154] 由表 1 可知, 实施例 1 ~ 10 的微孔性聚乙烯膜的关闭温度 < 130°C 且标准化透气度 $\leq 6.0 \times 10^2$ 秒 / 100cm³ / 20 μm。实施例 1 ~ 10 的膜具有关闭温度、透过度、戳穿强度及 105°C 热收缩率之间的良好均衡性。特别是, 实施例 1、5、6、7、8 及 10 中的微孔膜尽管含有比较少量的第 1 聚乙烯, 但显示出特性的良好均衡性。另一方面, 比较例 1 及 2 中由聚乙烯制备的 T_m 为 117.3°C 的膜具有显著高的关闭温度。比较例 3 的膜的透气度较差。实施例 4

及 5 中 $T_{25} = 98^{\circ}\text{C}$ (小于 100°C) 且 $T_{80} - T_{25} = 30.4^{\circ}\text{C}$ (大于 25°C) 的膜具有比较低的关闭温度 ;但是可接受的透气度所需要的低拉伸温度及低热定形温度导致 105°C 下的热收缩率性能显著劣化。

[0155] 包括优先权文献在内的、本说明书引用的全部专利、试验流程及其他文献,在公开的内容与本发明不矛盾的范围内,作为参考被全部引入本说明书中,上述引入被允许的权限为完全引入。

[0156] 虽然本说明书中公开的示例形式以特殊的形式记载,但是可以理解各种其他的变形形式对本领域的技术人员来说是显而易见的,并且本领域技术人员在不脱离本申请的构思及范围内可以容易地实施本发明。因此,本说明书所附的权利要求的范围并不限于此处提出的实施例及说明,权利要求应理解为包括本申请所述领域的技术人员看作等同特征的全部特征在内的、本说明书所具有的可以取得专利的全部新特征。

[0157] 本说明书列举数值的上限及下限时,一般认为是从任意下限至任意上限的范围。

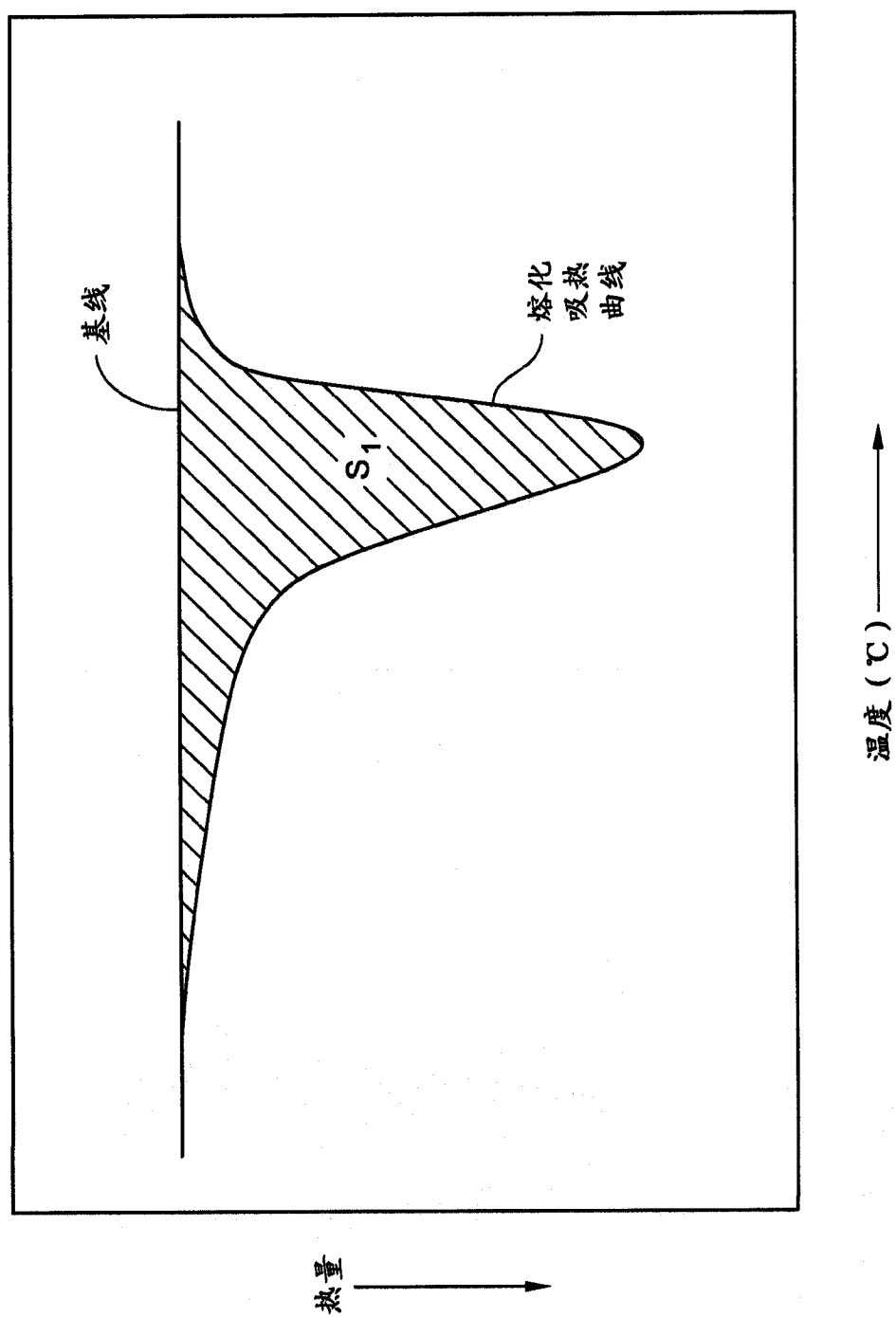


图 1

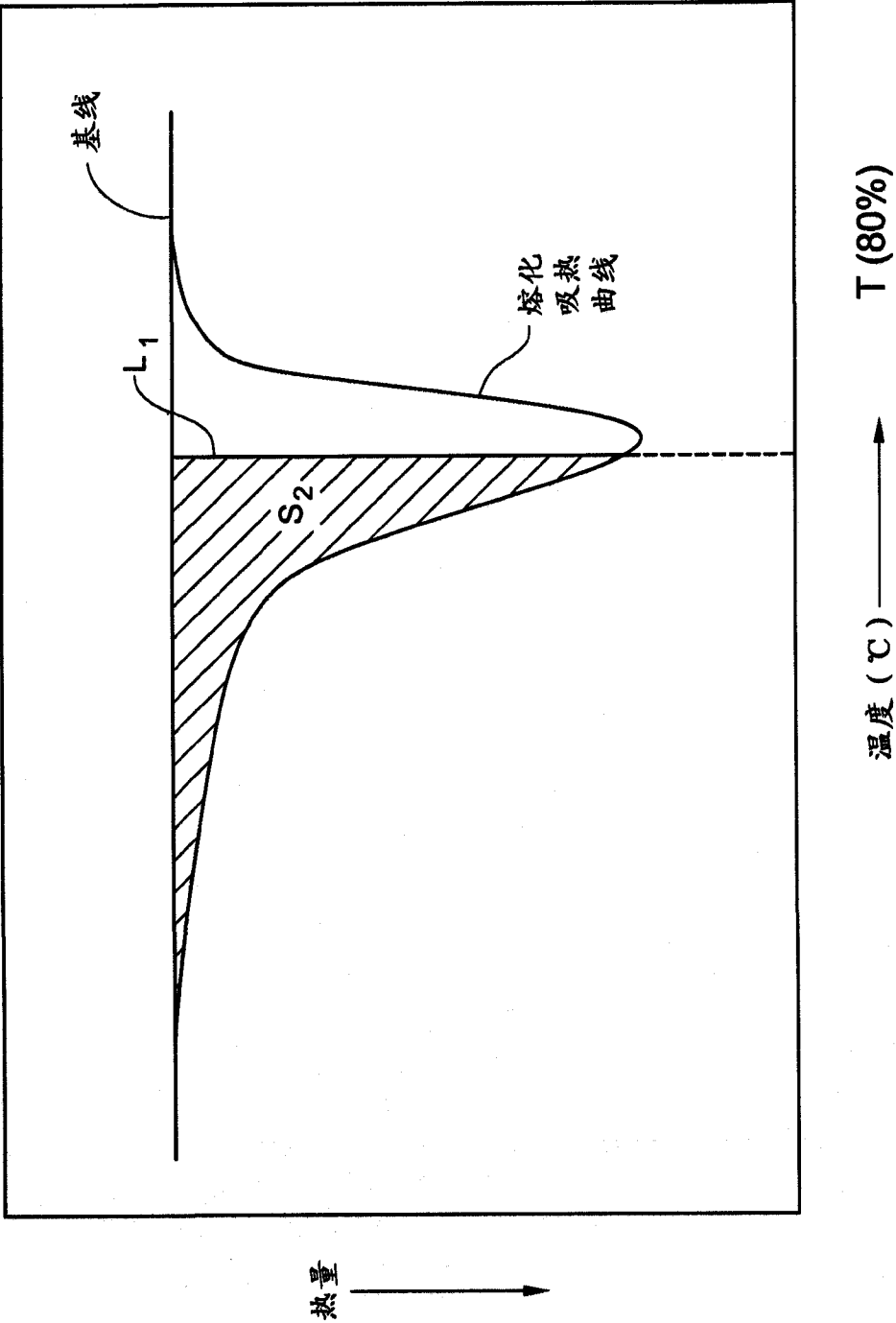


图 2

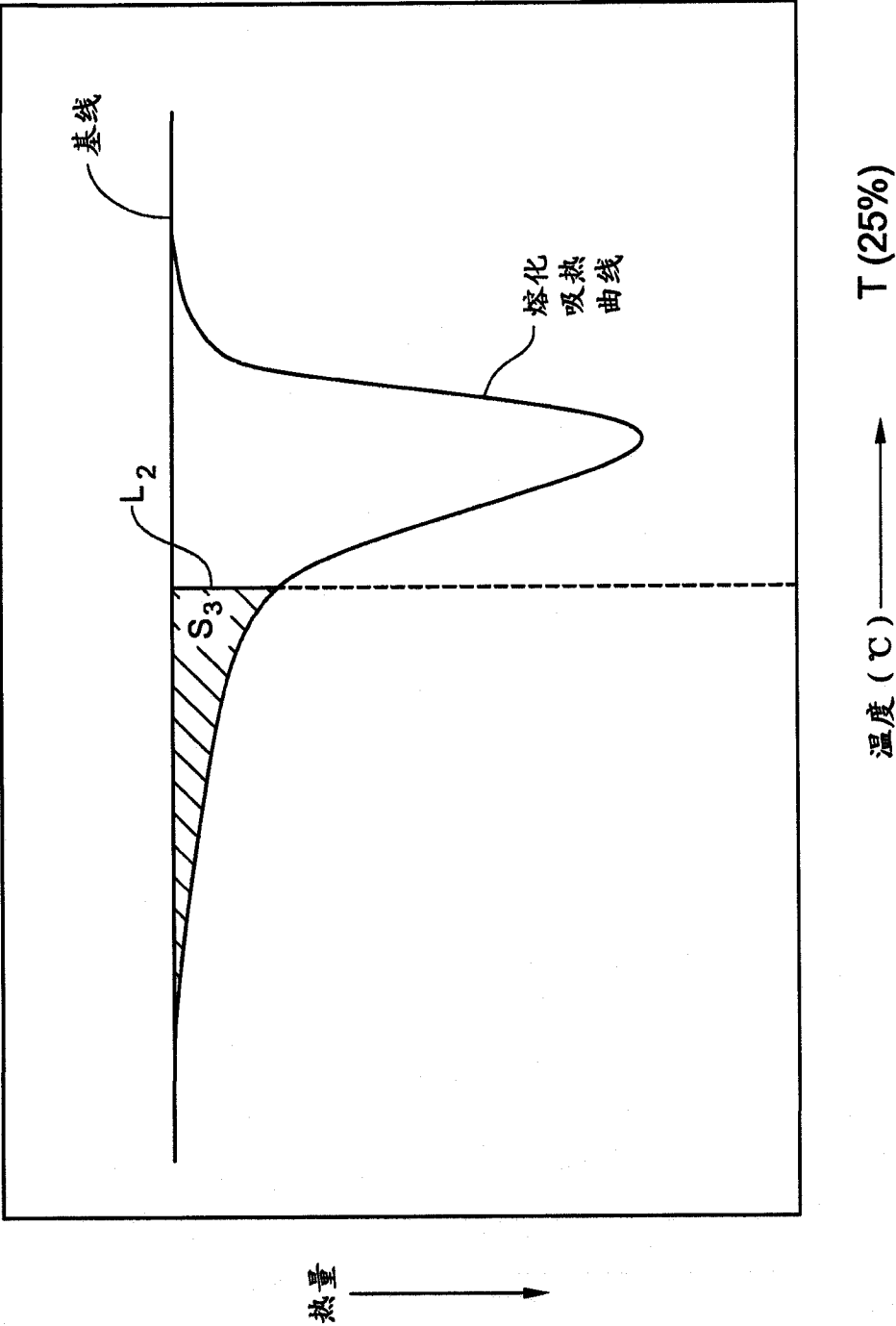


图 3