



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102802771 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 04

(21) 申请号 201080027084. 8

(22) 申请日 2010. 06. 08

(30) 优先权数据

61/218, 720 2009. 06. 19 US

61/298, 752 2010. 01. 27 US

61/298, 756 2010. 01. 27 US

61/346, 675 2010. 05. 20 US

61/351, 380 2010. 06. 04 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/037769 2010. 06. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/147802 EN 2010. 12. 23

(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

P · 布朗特

(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 69/00 (2006. 01)

B01D 67/00 (2006. 01)

B01D 71/00 (2006. 01)

H01M 2/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101208198 A, 2008. 06. 25,

US 2003099877 A1, 2003. 05. 29, 说明书第
10-19 段.

审查员 孟东

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

微孔膜、这些膜的制备方法以及这些膜作为
电池隔膜的用途

(57) 摘要

本发明涉及具有高熔化温度、高透气度和高
戳穿强度的微孔膜。本发明还涉及此类膜的制备
和此类膜作为电池隔膜的用途。

1. 一种微孔膜, 含有聚甲基戊烯、聚丙烯和聚乙烯, 所述膜具有 180.0℃ 以上的熔化温度、75.0 秒 /100cm³/μm 以下的标准化透气度和 $0.90 \times 10^2 \text{mN}/\mu\text{m}$ 以上的戳穿强度,

所述聚甲基戊烯、聚丙烯和聚乙烯各自的含量为,

5.0 重量% ≤ 聚甲基戊烯 ≤ 25.0 重量%,

5.0 重量% ≤ 聚丙烯 ≤ 25.0 重量%,

50.0 重量% < 聚乙烯 ≤ 90.0 重量%,

所述重量百分比基于所述膜的重量, 且其中聚甲基戊烯的量 (以重量%计) ≥ 聚丙烯的量 (以重量%计),

基于所述膜的重量, 所述膜中的所述聚甲基戊烯和聚丙烯的总量为 25.0 重量% 以上。

2. 如权利要求 1 所述的微孔膜, 其中, 所述膜在 105℃ 下的 TD 热收缩率为 5.0% 以下, 在 130℃ 下的 TD 热收缩率小于 20.0%, 在 170℃ 下的 TD 热收缩率为 40.0% 以下, 具有 30.0 μm 以下的厚度和 20% 至 80% 范围内的孔隙率。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜, 其中, 所述聚甲基戊烯具有 200.0℃ 以上的 T_m 和 80.0 dg/min 以下的 MFR。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜, 其中, 所述聚丙烯为具有 6.0×10^5 以上的 M_w、8.5 以下的 MWD 和 90.0 J/g 以上的 ΔH_m 的等规聚丙烯。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜, 其中, 所述聚丙烯具有在 1.0×10^5 至 2.0×10^6 范围内的 M_w 和 130.0℃ 以上的 T_m。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜, 其中所述聚甲基戊烯具有在 22.0 至 28.0 范围内的 MFR 和在 223.0℃ 至 230.0℃ 范围内的 T_m。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜, 其中, 所述聚乙烯具有 0.14 以下 / 1.0×10^4 个碳原子的末端不饱和基量。

8. 一种电池隔膜, 包含根据权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的微孔膜。

9. 一种微孔膜的制备方法, 包括:

步骤 (1), 挤出稀释剂和聚合物的混合物, 所述聚合物包含 A₁ 量的聚甲基戊烯、A₂ 量的聚丙烯和 A₃ 量的聚乙烯, 其中 5.0 重量% ≤ A₁ < 25.0 重量%, 5.0 重量% ≤ A₂ < 25.0 重量%, A₃ ≤ 90.0 重量%, 其中所述重量百分比基于所述聚合物 - 稀释剂混合物中所述聚合物的重量;

步骤 (2), 在至少一个平面方向上拉伸所述挤出物; 以及

步骤 (3), 从经拉伸的挤出物中去除所述稀释剂的至少一部分。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其中, 10.0 重量% ≤ A₁ < 25.0 重量%, 且其中所述聚甲基戊烯具有在 210.0℃ 至 240.0℃ 范围内的 T_m 和 80.0 dg/min 以下的 MFR。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, (i) 10.0 重量% ≤ A₂ < 25.0 重量%; (ii) 所述聚丙烯为具有 6.0×10^5 以上的 M_w、8.5 以下的 MWD 和 90.0 J/g 以上的 ΔH_m 的等规聚丙烯; (iii) A₁ ≥ A₂; 以及 (iv) A₁ + A₂ ≥ 25.0 重量%。

12. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, 50.0 重量% < A₃ < 90.0 重量%, 且其中所述聚乙烯具有在 1.0×10^5 至 2.0×10^6 范围内的 M_w 和 130.0℃ 以上的 T_m。

13. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 还包括在步骤 (2) 之前冷却所述挤出物的步骤。

14. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 还包括在步骤 (3) 之后在至少一个平面方向上拉

伸所述膜的步骤,和在步骤(3)之后对所述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,在0.50KWh/kg以下的混合能下进行所述挤出。

16. 如权利要求9或10所述的方法,其中,在使所述挤出物暴露于90.0℃至125.0℃范围内的温度的同时,在所述步骤(2)中进行双轴拉伸直至面积达到9倍至49倍范围内的放大倍数。

17. 如权利要求9或10所述的方法,还包括在步骤(3)之后从所述膜中去除任何剩余挥发性物质的步骤。

18. 权利要求9~17中任一项所述的方法制备的膜产品。

19. 一种电池,包含阳极、阴极和电解质以及位于所述阳极和所述阴极之间的电池隔膜,所述电池隔膜含有(i)基于所述电池隔膜的重量为5.0重量%以上的聚甲基戊烯、(ii)聚丙烯、和(iii)聚乙烯,

所述聚甲基戊烯、聚丙烯、聚乙烯的各自的含量为,

5.0重量% $\leq$ 聚甲基戊烯 $<$ 25.0重量%,

5.0重量% $\leq$ 聚丙烯 $\leq$ 25.0重量%,

50.0重量% $<$ 聚乙烯 $\leq$ 90.0重量%,

其中所述聚甲基戊烯重量% $\geq$ 所述聚丙烯重量%,所述重量百分比基于所述电池隔膜的重量,

并且,基于所述电池隔膜的重量,所述电池隔膜中的所述聚甲基戊烯和聚丙烯的总量为25.0重量%以上,

所述膜具有180.0℃以上的熔化温度、75.0秒/100cm³/μm以下的标准化透气度和0.90 $\times 10^2$ mN/μm以上的戳穿强度。

20. 如权利要求19所述的电池,其中,所述电池隔膜中含有0.1重量%以下的直径10nm以上的聚合物域。

21. 一种电动车,其具有电连接至权利要求19所述的电池的动力装置。

22. 一种混合电动车,其具有电连接至权利要求19所述的电池的动力装置。

微孔膜、这些膜的制备方法以及这些膜作为电池隔膜的用 途

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2010 年 1 月 27 日提交的 U. S. S. N. 61/298, 756 的优先权, 并且要求 2010 年 1 月 27 日提交的 U. S. S. N. 61/298, 752、2009 年 6 月 19 日提交的 U. S. S. N. 61/218, 720、2010 年 5 月 20 日提交的 U. S. S. N. 61/346, 675 和 2010 年 6 月 4 日提交的 U. S. S. N. 61/351, 380 的权益和优先权, 将其全部内容作为参照引入本说明书中。

技术领域

[0003] 本发明涉及具有高熔化温度、高透气度和高戳穿强度的微孔膜。本发明还涉及此类膜的制备和此类膜作为电池隔膜的用途。

背景技术

[0004] 微孔膜可用作一次电池和二次电池的电池隔膜 (“BSF”)。此类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。

[0005] 期望电池隔膜具有相对较低的热收缩率, 尤其在高温下, 从而防止内部短路。已使用聚烯烃制备了 105℃ 下热收缩率在约 1.0% 至 10.0% 范围内的微孔膜。例如, JP60-242035A 公开了通过下述方法制备的膜, 所述方法包括: 通过挤出含溶剂和重均分子量 $\geq 7.0 \times 10^5$ 的聚烯烃的溶液而制得的凝胶状片材, 将所得凝胶状片材进行成型, 从所述凝胶状片材中除去溶剂, 然后拉伸所述凝胶状片材。

[0006] 还期望微孔膜具有相对较高的透气度、戳穿强度 (pin puncture strength) 和熔化温度。例如日本专利申请 JP59-196706A 和 JP61-227804A 公开了使用聚甲基戊烯 (PMP) 来提高膜的熔化温度, 以改进电池的安全性。然而, 这些膜具有相对较高的关闭温度 (Shutdown Temperature)。日本专利申请 JP07-060084A 和 JP3634397B 公开了包含聚乙烯和聚甲基戊烯的微孔膜, 所述膜通过将聚乙烯和聚甲基戊烯与溶剂或第 3 聚合物混合而制得。据说所述膜具有相对较低的关闭温度和相对较高的熔化温度。此外, 美国专利 No. 6, 096, 213 公开了一种不使用任何溶剂或第 3 聚合物而制备包含聚乙烯和聚甲基戊烯的膜的方法。日本专利申请 JP2004-161899A 公开了一种微孔膜, 所述微孔膜包含聚乙烯和聚甲基戊烯, 且具有相对较高的透气度和低的 105℃ 下热收缩率, 且具有相对较高的透气性和低的 105℃ 下热收缩率。日本专利申请 JP2005-145999 公开了一种包含聚甲基戊烯和 α -烯烃共聚物的微孔膜。尽管聚甲基戊烯已用于改进微孔膜的性能, 但是仍期望进一步的改进。

发明内容

[0007] 在实施方案之一中, 本发明涉及包含聚甲基戊烯、聚丙烯和聚乙烯的膜, 所述膜为微孔膜, 且具有 180.0℃ 以上的熔化温度、75.0 秒 / 100cm³ / μ m 以下的标准化透气度和 0.90×10^2 mN / μ m 以上的戳穿强度。

[0008] 在另一个实施方案中,本发明涉及一种微孔膜的制备方法,包括:

[0009] (1) 步骤,挤出稀释剂和聚合物的混合物,所述聚合物包含 A_1 量的聚甲基戊烯、 A_2 量的聚丙烯和 A_3 量的聚乙烯,其中, $5.0 \text{ 重量}\% \leq A_1 < 25.0 \text{ 重量}\%$, $5.0 \text{ 重量}\% \leq A_2 < 25.0 \text{ 重量}\%$, 并且 $A_3 \leq 90.0 \text{ 重量}\%$, 所述重量百分比基于聚合物-稀释剂混合物中聚合物的重量;

[0010] (2) 步骤,在至少一个平面方向拉伸挤出物;以及

[0011] (3) 步骤,从所述经拉伸的挤出物中去除所述稀释剂的至少一部分。

[0012] 在另一个实施方案中,本发明涉及一种电池,包含阳极、阴极和电解质以及位于所述阳极和所述阴极之间的电池隔膜,所述电池隔膜包含 (i) 基于所述电池隔膜重量为 $5.0 \text{ 重量}\%$ 以上聚甲基戊烯、(ii) 聚丙烯和 (iii) 聚乙烯,所述膜具有 180.0°C 以上的熔化温度、 $75.0 \text{ 秒}/100\text{cm}^3/\mu\text{m}$ 以下的标准化透气度和 $0.90 \times 10^2 \text{ mN}/\mu\text{m}$ 以上的戳穿强度。

具体实施方式

[0013] 为了本说明书和所附权利要求书的目的,术语“聚合物”是指包含多种大分子的组合物,所述大分子含有源自一种或多种单体的重复单元。所述大分子可具有不同的大小、分子结构、原子含量等。术语“聚合物”包括共聚物、三元共聚物等大分子。“聚乙烯”是指含有 50% 以上 (个数基准) 源自乙烯的重复单元的聚烯烃,优选聚乙烯均聚物和 / 或聚乙烯共聚物,所述聚乙烯共聚物中至少 85% (个数基准) 的重复单元为乙烯单元。“聚丙烯”表示含有 50% 以上 (个数基准) 源自丙烯的重复单元的聚烯烃,优选聚丙烯均聚物和 / 或聚丙烯共聚物,所述聚丙烯共聚物中至少 85% (个数基准) 的重复单元为丙烯单元。术语“等规聚丙烯”表示这样的聚丙烯:其具有大约 $50.0\text{mol.}\% \text{ mmmm}$ 五元组以上、优选 $96.0\text{mol.}\% \text{ mmmm}$ 五元组以上 (基于等规聚丙烯的总摩尔数) 的全同立构五元组分率 (meso pentad fraction)。“聚甲基戊烯”表示含有 50.0% 以上 (个数基准) 源自甲基戊烯的重复单元的聚烯烃,优选聚甲基戊烯均聚物和 / 或聚甲基戊烯共聚物,所述聚甲基戊烯共聚物中至少 85% (个数基准) 的重复单元是甲基戊烯单元。“微孔膜”是具有孔的薄膜,其中所述膜的孔体积的 90.0% 以上 (体

[0014] 为了本说明书和所附权利要求书的目的,术语“聚合物”是指包含多种大分子的组合物,所述大分子含有源自一种或多种单体的重复单元。所述大分子可具有不同的大小、分子结构、原子含量等。术语“聚合物”包括共聚物、三元共聚物等大分子。“聚乙烯”是指含有 50% 以上 (个数基准) 源自乙烯的重复单元的聚烯烃,优选聚乙烯均聚物和 / 或聚乙烯共聚物,所述聚乙烯共聚物中至少 85% (个数基准) 的重复单元为乙烯单元。“聚丙烯”表示含有 50% 以上 (个数基准) 源自丙烯的重复单元的聚烯烃,优选聚丙烯均聚物和 / 或聚丙烯共聚物,所述聚丙烯共聚物中至少 85% (个数基准) 的重复单元为丙烯单元。术语“等规聚丙烯”表示这样的聚丙烯:其具有大约 $50.0\text{mol.}\% \text{ mmmm}$ 五元组以上、优选 $96.0\text{mol.}\% \text{ mmmm}$ 五元组以上 (基于等规聚丙烯的总摩尔数) 的全同立构五元组分率 (meso pentad fraction)。“聚甲基戊烯”表示含有 50.0% 以上 (个数基准) 源自甲基戊烯的重复单元的聚烯烃,优选聚甲基戊烯均聚物和 / 或聚甲基戊烯共聚物,所述聚甲基戊烯共聚物中至少 85% (个数基准) 的重复单元是甲基戊烯单元。“微孔膜”是具有孔的薄膜,其中所述膜的孔体积的 90.0% 以上 (体积基准) 处于平均直径在 $0.01 \mu\text{m}$ 至 $10.0 \mu\text{m}$ 范围内

的孔中。关于由挤出物制备的膜,纵向(machine direction) (“MD”) 被定义为从模具制造挤出物的方向。横向 (“TD”) 被定义为垂直于 MD 和挤出物的厚度方向的方向。

[0015] 微孔膜的组成

[0016] 在实施方案之一中,本发明涉及包含聚甲基戊烯、聚丙烯和聚乙烯的微孔膜,所述膜为微孔膜且具有 180.0℃ 以上的熔化温度、75.0 秒 /100cm³/μm 以下的标准化透气度和 0.90×10² mN/μm 以上的戳穿强度。在实施方案之一中,所述微孔膜包含聚甲基戊烯、聚丙烯和聚乙烯,其中聚甲基戊烯的量在 5.0 重量%≤聚甲基戊烯<25.0 重量%范围内,聚丙烯的量在 5.0 重量%≤聚丙烯≤25.0 重量%范围内,聚乙烯的量在 50.0 重量%<聚乙烯≤90.0 重量%范围内,所述重量百分比基于膜的重量。任选地,所述微孔膜以如下组成包含各成分:10.0 重量%≤聚甲基戊烯≤25.0 重量%、10.0 重量%≤聚丙烯≤25.0 重量%和 50.0 重量%≤聚乙烯≤80.0 重量%。

[0017] 在任意前述实施方案中,所述膜可以具有下述一个或多个特征:(i) 膜中聚甲基戊烯的量(重量%)≥膜中聚丙烯的量(重量%),所述重量百分比基于膜的重量;(ii) 聚甲基戊烯和聚丙烯以 25.0 重量%以上的总量存在于膜中,例如在 25.0 重量%至 35.0 重量%的范围内,所述重量百分比基于膜的重量;(iii) 聚甲基戊烯的 T_m 为 200.0℃ 以上,例如在 210℃ 至 240℃ 的范围内,例如在 223.0℃ 至 230.0℃ 的范围内,并且 MFR 为 80.0 dg/min 以下,例如在 10 dg/min 至 40 dg/min 范围内,例如在 22.0 dg/min 至 28.0 dg/min 范围内;(iv) 聚丙烯为等规聚丙烯,其具有的重均分子量 (“M_w”) ≥ 6.0×10⁵,例如在大约 0.8×10⁶ 至大约 3.0×10⁶ 范围内,例如在大约 0.9×10⁶ 至大约 2.0×10⁶ 范围内,具有的分子量分布 (“MWD”,被定义为 M_w 除以数均分子量 (“M_n”)) ≤ 20.0、或 ≤ 8.5、或 ≤ 6.0,例如在 2.0 至大约 8.5 范围内,例如在 2.5 至 6.0 范围内,并且具有的熔化热 (“ΔH_m”) ≥ 90.0 J/g,例如在 110 J/g 至 120 J/g 范围内;(v) 聚乙烯具有在 1.0×10⁵ 至 2.0×10⁶ 范围内的 M_w 和 130.0℃ 以上的熔点 (“T_m”);以及 (vi) 聚乙烯具有 0.14 以下 /1.0×10⁴ 个碳原子的末端不饱和基量。任选地,聚乙烯为多种聚乙烯的混合物(例如反应器共混物),所述多种聚丙烯例如为 (a) 45.0 重量%以上、例如在 50.0 重量%至 95.0 重量%范围内的、M_w < 1.0×10⁶ 且 T_m ≥ 132℃ 的第 1 聚乙烯和 (b) 5.0 重量%以上至 55.0 重量%的、M_w ≥ 1.0×10⁶ 且 T_m ≥ 134℃ 的第 2 聚乙烯,所述重量百分比基于聚乙烯混合物的重量。

[0018] 在任意前述实施方案中,所述膜可具有下述一种或多种性能:105℃ 下的 TD 热收缩率 ≤ 5.0%,130℃ 下的 TD 热收缩率 < 20.0%,170℃ 下的 TD 热收缩率 ≤ 40.0%,厚度 ≤ 25.0 μm,并且孔隙率在 20%至 80%范围内。例如,在实施方案之一中,所述膜为微孔膜,其包含 (i) 25.0 重量%至 35.0 重量%的、M_w ≥ 1.0×10⁶ 且 T_m ≥ 134℃ 的聚乙烯;(ii) 25.0 重量%至 35.0 重量%的、M_w < 1.0×10⁶ 且 T_m ≥ 132℃ 的聚乙烯;(iii) 15.0 重量%至 24.0 重量%、例如 18.0 重量%至 22.0 重量%的聚甲基戊烯,所述聚甲基戊烯具有在 223.0℃ 至 230.0℃ 范围内的 T_m 和在 22.0 dg/min 至 28.0 dg/min 范围内的 MFR;(iv) 15 重量%至 25 重量%的等规聚丙烯,其具有在大约 0.9×10⁶ 至大约 2.0×10⁶ 范围内的 M_w,在大约 2.0 至大约 8.5 范围内的 MWD 和在 110 J/g 至 120 J/g 范围内的 ΔH_m。此类微孔膜可具有例如下述一个或多个(而且任选地可以为全部)性能:厚度在 15.0 μm 至 30.0 μm 范围内;熔化温度在 190℃ 至 210℃ 范围内,例如 197℃ 至 205℃;105℃ 下 TD 热收缩率 ≤ 0.5%,例如在 0.01% 至 0.5% 范围内;130℃ 下的 TD 热收缩率 ≤ 10.0%,在 1.0% 至 7.5% 范围内;标准化透气

度 ≤ 30 秒/ $100\text{cm}^3/\mu\text{m}$,例如在 10 秒/ $100\text{cm}^3/\mu\text{m}$ 至 30 秒/ $100\text{cm}^3/\mu\text{m}$ 范围内;孔隙率在 30.0% 至 60.0% 范围内,并且标准化戳穿强度 $\geq 1.0\times 10^2\text{mN}/\mu\text{m}$,例如在 $1.0\times 10^2\text{mN}/\mu\text{m}$ 至 $2.5\times 10^2\text{mN}/\mu\text{m}$ 范围内。前述发明的实施方案用于详述本发明的某些方面,但是本发明并不限于此,并且这些实施方案的描述不意在排除本发明的更宽范围内的其它实施方案。所述微孔膜包含聚合物,并且以下更详细地描述这些聚合物。

[0019] 聚甲基戊烯

[0020] 在实施方案之一中,所述聚甲基戊烯(“PMP”)包括下述聚合物或共聚物,其中至少 80.0% (个数基准)的重复单元为甲基戊烯单元。期望的PMP具有 200.0°C 以上的熔点(T_m),例如熔点在大约 200.0°C 至大约 250.0°C 范围内,例如大约 210.0°C 至大约 240.0°C 、或大约 220.0°C 至大约 230.0°C 。已观察到当所述膜含有 $T_m > 240.0^\circ\text{C}$ 且特别是 $> 250.0^\circ\text{C}$ 的PMP时,更难以制备当膜暴露于高于 170.0°C 的温度时不显示出机械强度损失的膜。尽管不希望受限于任何理论或模型,但是据信这是由于当PE的 T_m 和PMP的 T_m 之间差异大时,难以制备PMP和PE的均匀混合物。还已观察到当膜含有 $T_m < 200.0^\circ\text{C}$ 的PMP时,更难以制备具有相对较高的熔化温度的膜。可以通过差示扫描量热法(类似于下文针对聚丙烯所描述的那些)测定PMP的 T_m ,如示例于“Macromolecules, Vol. 38, pp. 7181-7183(2005)”。

[0021] 在实施方案之一中,根据ASTM D 1238 ; $260^\circ\text{C}/5.0\text{kg}$)所测得的PMP的熔体流动速率(“MFR”)为 $80.0\text{dg}/\text{min}$ 以下,例如大约 $0.5\text{dg}/\text{min}$ 至大约 $60.0\text{dg}/\text{min}$,如大约 $1\text{dg}/\text{min}$ 至大约 $30\text{dg}/\text{min}$,如在大约 $10\text{dg}/\text{min}$ 至大约 $40\text{dg}/\text{min}$ 范围内。当PMP的 $\text{MFR} > 80.0\text{dg}/\text{min}$ 时,可能更难以制备具有相对较高的熔化温度的膜。在一个或多个实施方案中,PMP具有在 1.0×10^4 至 4.0×10^6 范围内的 M_w 。可以通过凝胶渗透色谱法(类似于下文针对聚丙烯所描述的那些)测定PMP的 M_w 。

[0022] PMP可以按照例如使用齐格勒-纳塔催化剂体系(例如含钛或钛和镁的催化剂体系)或“单活性中心催化剂(single-site catalyst)”的聚合方法制备。在实施方案之一中,PMP是通过使用甲基-1-戊烯单体(例如4-甲基-1-戊烯)、或使甲基-1-戊烯与一个或多个 α -烯烃等的共聚单体通过配位聚合而制备的。任选地, α -烯烃为下述的一种或多种:1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和1-癸烯。还可使用环戊烯、4-甲基环戊烯、降冰片烯、三环-3-癸烯等环状共聚单体。在实施方案之一中,共聚单体是1-己烯。PMP中共聚单体的含量通常为 $20.0\text{mol}\%$ 以下。

[0023] 为了制备 $T_m \leq 250.0^\circ\text{C}$ 、例如 $\leq 240.0^\circ\text{C}$ 的混合物,所述PMP可以为PMP的混合物(例如干法混合物或反应器共混物)。

[0024] 聚乙烯

[0025] 在特定的实施方案中,聚乙烯(“PE”)可以包含聚乙烯的混合物或反应器共混物,例如两种或多种聚乙烯(如下文描述的“PE1”、“PE2”、“PE3”、“PE4”等)的混合物。例如,PE可包括(i)第1PE(PE1)和/或第2PE(PE2)和(ii)第4PE(PE4)的共混物。任选地,这些实施方案还可以包括第3PE(PE3)。

[0026] PE1

[0027] 在实施方案之一中,所述第1PE(“PE1”)例如可以为 $M_w < 1.0\times 10^6$ (如在大约 1.0×10^5 至大约 0.90×10^6 范围内)、 $\text{MWD} \leq 50.0$ (如在大约 2.0 至大约 50.0 范围内)和末端不饱和基量 $< 0.20/1.0\times 10^4$ 个碳原子的PE。任选地,PE1具有大约 4.0×10^5 至大约

6.0×10^5 范围内的 M_w 和大约 3.0 至大约 10.0 的 MWD。任选地, PE1 具有的末端不饱和基量 $\leq 0.14/1.0 \times 10^4$ 个碳原子, 或 $\leq 0.12/1.0 \times 10^4$ 个碳原子, 例如在 $0.05/1.0 \times 10^4$ 个碳原子至 $0.14/1.0 \times 10^4$ 个碳原子范围内 (例如低于测量的检测限)。PE1 例如可以为 Asahi Kasei Chemicals Corporation 制的 SUNFINE (注册商标) SH-800 (注册商标) 或 SH-810 (注册商标) 的高密度 PE。

[0028] PE2

[0029] 在实施方案之一中, 所述第 2PE (“PE2”) 例如可以为 $M_w < 1.0 \times 10^6$ (例如在大约 2.0×10^5 至大约 0.9×10^6 范围内)、 $MWD \leq 50.0$ (例如在大约 2 至大约 50 范围内) 和末端不饱和基量 $\geq 0.20/1.0 \times 10^4$ 个碳原子的 PE。任选地, PE2 具有的末端不饱和基量 $\geq 0.30/1.0 \times 10^4$ 个碳原子或者 $\geq 0.50/1.0 \times 10^4$ 个碳原子, 例如在 $0.6/1.0 \times 10^4$ 个碳原子至 $10.0/1.0 \times 10^4$ 个碳原子范围内。PE2 的非限制性实例为具有在大约 3.0×10^5 至大约 8.0×10^5 范围内的 M_w (例如大约 7.5×10^5) 和大约 4 至 大约 15 的 MWD 的聚乙烯。PE2 例如可以为 Basell 制的 Lupolen (注册商标)。

[0030] PE1 和 / 或 PE2 例如可以为乙烯均聚物或乙烯 / α -烯烃共聚物, 它含有基于以摩尔比计为 100mol% 共聚物为 5.0 摩尔% 以下的一种或多种 α -烯烃等的共聚单体。任选地, 所述 α -烯烃为下述的一种或多种: 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、甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯。这样的 PE 可具有 132°C 以上的熔点。PE1 可以按照例如使用齐格勒-纳塔或单活性中心聚合催化剂的方法制备, 但这并不是必须的。末端不饱和基量例如可以根据 PCT 公开 WO 97/23554 中描述的方法测定。PE2 例如可以使用含铬催化剂制备。

[0031] PE3

[0032] 在实施方案之一中, PE3 例如可以为 $T_m \leq 130.0^\circ\text{C}$ 的 PE。使用 $T_m \leq 130.0^\circ\text{C}$ 的 PE, 可以得到具有所需低关闭温度的成品膜, 例如关闭温度 $\leq 130.5^\circ\text{C}$ 。

[0033] 任选地, PE 的 $T_m \geq 85.0^\circ\text{C}$, 例如在 105.0°C 至 130.0°C 的范围内, 例如在 115.0°C 至 126.0°C 的范围内。任选地, PE3 的 $M_w \leq 5.0 \times 10^5$, 例如在 1.0×10^3 至 4.0×10^5 范围内, 例如在 1.5×10^3 至大约 3.0×10^5 范围内。任选地, PE3 的 $MWD \leq 5.0$, 例如在 2.0 至 5.0 范围内, 例如 1.8 至 3.5 的范围内。任选地, PE3 的质量密度在 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内。聚乙烯的质量密度根据 ASTM D1505 测定。

[0034] 在实施方案之一中, PE3 是乙烯和 5.0mol.% 以下的共聚单体的共聚物, 该共聚单体例如是丙烯、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、苯乙烯或其它单体中的一种或多种。任选地, 共聚单体的量在 1.0mol.% 至 5.0mol.% 范围内。在实施方案之一中, 所述共聚单体为 1-己烯和 / 或 1-辛烯。

[0035] PE3 可以以任何常规方法制备, 例如使用齐格勒-纳塔或单活性中心聚合催化剂的方法。任选地, PE3 为低密度聚乙烯 (“LDPE”)、中密度聚乙烯、支链状 LDPE (branched LDPE) 或利用茂金属催化剂制备的 PE 等直链状 LDPE 中的一种或多种。PE3 可以根据美国专利 No. 5,084,534 中公开的方法 (例如其中公开于实施例 27 和 41 的方法) 制备, 将其全部内容引入本说明书作为参考。

[0036] PE4

[0037] 在实施方案之一中, 所述第 4 (“PE4”) 例如可以为 $M_w \geq 1.0 \times 10^6$ (例如在大约

1.0×10^6 至大约 5.0×10^6 范围内) 和 MWD 为大约 1.2 至大约 50.0 范围内的 PE。PE4 的非限制性实例为 Mw 在大约 1.0×10^6 至大约 3.0×10^6 (例如大约 2.0×10^6) 和 $MWD \leq 20.0$ (例如大约 2.0 至大约 20.0, 优选大约 4.0 至大约 15.0) 的聚乙烯。PE4 例如可以为乙烯均聚物或乙烯/ α -烯烃共聚物, 它含有基于以摩尔比计为 100mol% 的共聚物为 5.0 摩尔%以下的一种或多种 α -烯烃等共聚单体。例如, 所述共聚单体可以为下述的一种或多种: 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、甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯。可以使用齐格勒-纳塔或单活性中心聚合催化剂制备这样的聚合物或共聚物, 但这并不是必须的。这样的 PE 可具有 134°C 以上的熔点。PE4 可以为超高分子量聚乙烯 (“UHMWPE”), 例如可以为 Mitsui Chemicals, Inc 制的 HI-ZEX MILLION (注册商标) 240-m (注册商标) 聚乙烯。可以使用例如描述于 PCT 专利公开号 WO 2008/140835 的方法测定 PE1-PE4 的熔点。

[0038] 在实施方案之一中, 所述 PE 为聚乙烯的混合物, 例如 (a) PE1 和 / 或 PE4、(b) PE4 和任选的 (c) PE3 的混合物。例如, 所述膜可以包含 45.0 重量%以上 (例如在 45.0 重量%至 95.0 重量%范围内) 的 PE1、30.0 重量%以下的 PE2、30.0 重量%以下的 PE3 和 5.0 重量%以上 (例如 5.0 重量%至 55.0 重量%) 的 PE4, 所述重量百分比基于所述 PE 混合物的重量。任选地, 基于所述 PE 混合物的重量, PE1 的量在 50.0 重量%至 65.0 重量%范围内, 并且 PE4 的量在 35.0 重量%至 50.0 重量%的范围内。

[0039] 在实施方案之一中, 所述膜基本上不含 PE2。在另一个实施方案中, 所述膜基本上不含 PE3。在另一个实施方案中, 所述膜基本上不含 PE1 和 PE3 二者。本文中“基本上不含”表示所述膜含有 0.1 重量%以下的指定物质。

[0040] 聚丙烯

[0041] 在实施方案之一中, 所述聚丙烯 (“PP”) 例如可以是 $M_w \geq 6.0 \times 10^5$ 聚丙烯, 例如 $M_w \geq 7.5 \times 10^5$, 例如在大约 0.8×10^6 至大约 3.0×10^6 范围内, 例如在 0.9×10^6 至 2.0×10^6 范围内。任选地, PP 的 $T_m \geq 160.0^\circ\text{C}$ 且 $\Delta H_m \geq 90.0\text{J/g}$, 例如 $\geq 100.0\text{J/g}$, 例如在 110J/g 至 120J/g 范围内。任选地, 所述 PP 的 $MWD \leq 20.0$, 例如在大约 1.5 至大约 10.0 范围内, 例如在大约 2.0 至大约 8.5 范围内。任选地, 所述 PP 为聚丙烯和 5.0mol.% 以下的共聚单体的共聚物 (无规或嵌段), 所述共聚单体例如为一种或多种 α -烯烃 (例如乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯等) 或二烯烃 (例如丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等)

[0042] 在实施方案之一中, 所述 PP 为等规聚丙烯。在实施方案之一中, 所述 PP 具有 (a) 大约 90.0mol.% mmmm 五元组以上、任选 96.0mol.% mmmm 五元组以上、优选 96.0mol.% mmmm 五元组以上的全同立构五元组分率; 和 (b) 具有大约 50.0 以下 $/1.0 \times 10^4$ 个碳原子、例如大约 20 以下 $/1.0 \times 10^4$ 个碳原子或大约 10.0 以下 $/1.0 \times 10^4$ 个碳原子、例如大约 5.0 以下 $/1.0 \times 10^4$ 个碳原子的立体缺陷量。任选地, 所述 PP 具有下述一个或多个性能: (i) $T_m \geq 162.0^\circ\text{C}$; (ii) 在 230°C 的温度和 25sec^{-1} 的应变速率下, 拉伸粘度 $\geq$ 大约 $5.0 \times 10^4\text{Pa} \cdot \text{sec}$; (iii) 当在大约 230°C 的温度下和 25sec^{-1} 的应变速率下测量时, 特劳顿比 (Trouton's ratio) $\geq$ 大约 15; (iv) 熔体流动速率 (“MFR”, ASTM D-1238-95, 在条件 L 下, 在 230°C 和 2.16kg 下) $\leq$ 大约 0.1dg/min, 例如 $\leq$ 大约 0.01dg/min (即, 值足够低以至于基本上无法测量所述 MFR); 或 (v) 基于所述 PP 的重量, 可提取物质的量 (通过用沸二甲

苯接触 PP 而可以提取的) ≤ 0.5 重量%, 例如 ≤ 0.2 重量%, 例如 ≤ 0.1 重量%或更低。

[0043] 在实施方案之一中, 所述 PP 为 M_w 在大约 0.9×10^6 至大约 2.0×10^6 范围内、 $MWD \leq 8.5$ (例如在 2.0 至 8.5 范围内, 例如在 2.5 至 6.0 范围内) 和 $\Delta H_m \geq 90.0 \text{ J/g}$ 的等规 PP。通常, 这样的 PP 具有 94.0 mol. % mmmm 五元组以上的全同立构五元组分率、大约 5.0 以下 $/1.0 \times 10^4$ 个碳原子的立体缺陷量和 162.0°C 以上的 T_m 。

[0044] 所述 PP 的非限制性实例和用于测定所述 PP 的 T_m 、全同立构五元组分率、立构规正度 (tacticity)、固有粘度、特劳顿比、立体缺陷和可提取物质的量的方法描述于 PCT 专利公开号 WO 2008/140835 中, 将其内容作为参照全部引入本说明书中。

[0045] PP 的 ΔH_m 通过公开于 PCT 专利公开号 WO 2007/132942 中的方法测定, 将其内容作为参照全部引入本说明书中。 T_m 可以根据使用 PerkinElmer Instrument 的 Pyris 1 型 DSC 而获得的差示扫描量热 (DSC) 数据确定。将重约 5.5–6.5mg 的样品密封于铝制样品盘 (sample pan) 中。通过首先以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率将样品加热至 230°C (称为第 1 熔化) (不记录数据) 由此记录 DSC 数据。在施用冷却–加热循环之前, 将样品在 230°C 下保持 10 分钟。然后以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率将样品从大约 230°C 冷却至大约 25°C (称为“结晶”), 之后在 25°C 下保持 10 分钟, 再以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率加热至 230°C (称为“第 2 熔化”)。记录结晶和第 2 熔化中的热事项。熔化温度 (T_m) 为第 2 熔化曲线的峰温度, 而结晶温度 (T_c) 为结晶化峰的峰温度。

[0046] 其它物质

[0047] 任选地, 无机物 (例如含硅和 / 或铝原子的物质) 和 / 或如记载于 PCT 公开 WO 2007/132942 和 WO 2008/016174 (将两篇文献作为参照全部引入本说明书中) 中的聚合物等耐热聚合物可以存在于所述膜中。在实施方案之一中, 基于所述膜的重量, 所述膜含有 1.0 重量%的此类物质。

[0048] 例如作为加工助剂的少量的稀释剂或其它物质也可存在于第 1 和 / 或第 2 层材料中, 通常以基于所述层材料的重量为少于 1.0 重量%的量存在。

[0049] 当通过挤出所述微孔膜制备时, 成品微孔膜通常含有用于制备挤出物的聚合物。在处理期间引入的少量稀释剂或其它物质也可存在, 通常量以基于所述膜的重量为少于 1 重量%的量存在。在处理期间, 可能会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, 处理期间的分子量降低 (如果有的话) 会造成膜中聚合物的 MWD 的值与用于制备所述膜的聚合物 (例如挤出之前) 的 MWD 有不超过例如大约 10%、或不超过大约 1%、或不超过大约 0.1% 的差别。

[0050] M_w 和 MWD 的测定

[0051] 聚合物的 M_w 和 MWD 可以使用装配有示差折光率检测器 (DRI) 的高温尺寸排阻色谱仪、或“SEC” (GPC PL 220, Polymer Laboratories 制) 来测定。按照公开于“Macromolecules, Vol. 34, No. 19, pp. 6812–6820 (2001)”中的方法进行测量。使用 3 根 PLgel Mixed-B 柱 (购自 Polymer Laboratories) 进行 M_w 和 MWD 测定。对于 PE, 公称流速为 $0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$; 公称注入量为 $300 \mu\text{L}$; 并且将输送线、柱和 DRI 检测器置于保持在 145°C 下的烘箱中。对于 PP 和 PMP, 公称流速为 $1.0 \text{ cm}^3/\text{min}$; 公称注入量为 $300 \mu\text{L}$; 并且将输送线、柱和 DRI 检测器置于保持在 160°C 下的烘箱中。

[0052] 使用的 GPC 溶剂为含有大约 1000ppm 丁基化羟基甲苯 (BHT) 的、经过滤的 Aldrich

公司制试剂级的 1,2,4- 三氯苯 (TCB)。在引入 SEC 之前,用在线脱气机对所述 TCB 进行脱气。使用相同的溶剂作为 SEC 洗脱剂。聚合物溶液如下制备:将干燥聚合物置于玻璃容器中,加入所需量的 TCB 溶剂,然后在 160°C 下加热混合物并伴以连续搅拌 (agitation) 大约 2 小时。聚合物溶液的浓度为 0.25 至 0.75mg/ml。在注入 GFC 之前,使用 SP260 型样品制备工作站 (Polymer Laboratories 制) 用 2 μ m 过滤器对样品溶液进行离线过滤。

[0053] 使用 M_p (“ M_p ”被定义为 M_w 的峰值) 在大约 580 至大约 10,000,000 范围内的、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。所述聚苯乙烯标准品获自 Polymer Laboratories (Amherst, MA)。通过记录每个 PS 标准品的 DRI 信号峰处的保留体积并使该数据组符合二次多项式,由此绘制标准曲线 ($\log M_p$ 相对于保留体积)。使用可购自 Wave Metrics 的 IGOR Pro 分析样品。

[0054] 以下更为详细地描述用于制备微孔膜的方法。尽管本发明以通过挤出制备的单层膜予以描述,但是本发明并不限于此,并且本说明书不意在排除在本发明的更宽范围内的其它实施方案。

[0055] 膜的制备方法

[0056] 在一个或多个实施方案中,所述微孔膜可以如下制备:将 PMP、PP 和 PE (例如通过干混或熔融混合) 与稀释剂和任选的组分 (例如无机填料) 混合以形成混合物,然后挤出混合物以形成挤出物。从所述挤出物中去除稀释剂的至少一部分以形成所述微孔膜。例如,可以将 PMP、PP 和 PE 的共混物与液体石蜡等稀释剂混合以形成混合物,挤出所述混合物以形成单层膜。如果需要,可将其它的层施加至所述挤出物,从而提供例如具有低关闭功能的成品膜。换言之,单层挤出物或单层微孔膜可以被层合或共挤出以形成多层膜。

[0057] 膜的制备方法还可包括任选步骤,例如在稀释剂除去之后的任何时间点从膜中去除至少一部分的任何剩余挥发性物质的步骤;在稀释剂去除之前或之后对所述膜进行热处理 (热处理或退火等) 的步骤;在稀释剂去除之前在至少一个平面方向上拉伸所述挤出物的步骤;和 / 或在稀释剂除去之后在至少一个平面方向上拉伸所述膜的步骤。如果期望,可以进行如记载于 PCT 公开 W0 2008/016174 中的任选的热溶剂处理步骤、任选的热定形 (heat setting) 步骤、任选的用电离放射线的交联步骤和任选的亲水性处理步骤等。所述任选步骤的数量或顺序都不重要。

[0058] 聚合物 - 稀释剂混合物的制备

[0059] 在一个或多个实施方案中,将 PMP、PP 和 PE (如上文所述) 混合以形成聚合物共混物,并且将共混物与稀释剂 (其可以为稀释剂的混合物,例如溶剂混合物) 混合以制备聚合物 - 稀释剂混合物。混合例如可以在反应挤出机等挤出机中进行。此类挤出机包括、但不限于双螺杆挤出机、环式挤出机 (ring extruder) 和行星式挤出机。本发明的实践不限于采用的反应挤出机的类型。聚合物 - 稀释剂混合物中可以包括任选物质,例如填料、抗氧化剂、稳定剂和 / 或耐热聚合物。此类任选物质的类型和量可以与记载于 PCT 公开 W0 2007/132942、W02008/016174 和 W0 2008/140835 中的相同,将所述文献全文引入本说明书中作参照。

[0060] 所述稀释剂通常与用于制备挤出物的聚合物相容。例如,所述稀释剂可以为能够在挤出温度下与树脂共同形成单一相的任何物质或物质组合。所述稀释剂的实例包括一种或多种脂族烃或环状烃,例如壬烷、癸烷、十氢萘和石蜡油;以及邻苯二甲酸酯,例如邻苯二

甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯。例如可以使用 40℃ 下具有 20–200cSt 的动态粘度的石蜡油。所述稀释剂可以与记载于美国专利公开号 2008/0057388 和 2008/0057389 中的那些相同,将该文献全文引入本说明书中作参照。

[0061] 在实施方案之一中,聚合物-稀释剂混合物中的共混的聚合物包含 A_1 量的 PMP、 A_2 量的 PP 和 A_3 量的 PE,其中 $5.0 \text{ 重量}\% \leq A_1 < 25.0 \text{ 重量}\%$, $5.0 \text{ 重量}\% \leq A_2 < 25.0 \text{ 重量}\%$,且 $A_3 \leq 90.0 \text{ 重量}\%$,所述重量百分比基于聚合物-稀释剂混合物中聚合物的重量。任选地, A_1 为在 $10.0 \text{ 重量}\% \leq A_1 < 25.0 \text{ 重量}\%$ 范围内, A_2 为在 $10.0 \text{ 重量}\% \leq A_2 < 25.0 \text{ 重量}\%$ 范围内,且 A_3 为在 $50.0 \text{ 重量}\% < A_3 < 80.0 \text{ 重量}\%$ 范围内。任选地, $A_1 \geq A_2$ 和 / 或 $A_1 + A_2 \geq 25.0 \text{ 重量}\%$ 。

[0062] 任选地,PMP 具有在 200.0℃ 至 250.0℃ 范围内的 T_m 和 80.0dg/min 以下的 MFR。任选地,所述 PP 为 $M_w \geq 6.0 \times 10^5$ 、 $MWD \leq 8.5$ 和 $\Delta H_m \geq 90.0 \text{ J/g}$ 的等规聚丙烯。任选地,所述 PE 具有在 1.0×10^5 至 2.0×10^6 范围内的 M_w 和 130.0℃ 以上的 T_m 。

[0063] 在实施方案之一中,使用小于 0.50KWh/kg 的混合能混合所述聚合物和稀释剂,例如在 $0.20 \text{ KWh/kg} < \text{混合能} \leq 0.39 \text{ KWh/kg}$ 范围内。已发现,当混合能在此范围内时,可以将挤出物拉伸至较大的放大倍数而不破裂,这使得 (a) 由该方法得到更高的膜产率并且 (b) 成品膜强度更高。混合能具有千瓦小时 / 千克的单位。尽管不希望受限于任何理论或模型,但是据信利用 0.50KWh/kg 以下的混合能会使得所述 PMP 在混合物中分散性得到改进,由此提供具有技术上可用的戳穿强度的膜。例如,在实施方案之一中,所述膜包含基本上均匀的聚合物(例如基本上无聚合物的相分离),例如所述膜基本上不含 PE、PP 或 PMP 的直径 $\geq 10 \text{ nm}$ 的聚合物域(polymeric domains)。任选地,基于所述膜中聚合物的总重量,所述膜中 0.01 重量%以下、例如 0.001 重量%以下的聚合物存在于具有 10nm 以上直径的域中。

[0064] 同样据信的是,利用 $0.20 \text{ KWh/kg} < \text{混合能} \leq 0.39 \text{ KWh/kg}$ 的混合能会降低聚合物降解的量,并会维持有用的透过度等有利操作特性。在更高的混合能,相信会发生聚合物分子量降低(例如通过混合期间的剪切稀化),且观察到不充分的透过度。

[0065] 在一个或多个实施方案中,将所述聚烯烃混合于在 400rpm 以下的条件下运行的挤出机中,在其他实施方案中,所述挤出机在 350rpm 以下的条件下运行;在其它实施方案中,所述挤出机在 300rpm 以下的条件下运行;在其它实施方案中,所述挤出机在 275rpm 以下的条件下运行;在其它实施方案中,所述挤出机在 250rpm 以下的条件下运行;在其它实施方案中,所述挤出机在 225rpm 以下的条件下运行。在实施方案之一中,在挤出期间将所述聚合物-稀释剂混合物暴露于 140℃ 至 250℃ 范围内、例如 210℃ 至 240℃ 范围内的温度下。在实施方案之一中,基于所述聚合物-稀释剂混合物的重量,用于制备所述挤出物的稀释剂的量例如为在大约 20.0 重量%至大约 99.0 重量%范围内,余量为聚合物。例如,稀释剂的量可以为在大约 60.0 重量%至大约 80.0 重量%范围内。

[0066] 挤出物的制备

[0067] 在实施方式之一中,通过模具从挤出机导入所述聚合物-稀释剂混合物以制备所述挤出物。所述挤出物应具有适当的厚度,以在拉伸步骤后制备具有所需厚度(通常 $1.0 \mu\text{m}$ 以上)的成品膜。例如,所述挤出物可以具有在大约 0.1mm 至大约 10.0mm 或大约 0.5mm 至 5mm 范围内的厚度。通常使用熔化状态的聚合物-稀释剂混合物进行挤出。当使用形成片材的模具时,通常将模唇加热至升高的温度,例如在 140℃ 至 250℃ 范围内。用于

实现所述挤出的适合的工艺条件公开于 PCT 公开 WO 2007/132942 和 WO 2008/016174 中。

[0068] 如期望,可将挤出物暴露于在大约 15℃至大约 25℃范围内的温度以形成冷却的挤出物。冷却速率并不特别重要。例如,可以以至少大约 30℃ / 分钟的冷却速率冷却所述挤出物,直到所述挤出物的温度(经冷却的温度)为大约等于所述挤出物的凝胶化温度(或在其以下)。用于冷却的工艺条件可以与公开于例如 PCT 公开号 W02007/132942、W0 2008/016174 和 W0 2008/140835 的那些相同。

[0069] 挤出物的拉伸(上游拉伸)

[0070] 可以在至少一个方向拉伸所述挤出物或经冷却的挤出物(当所述拉伸产生挤出物中聚合物的取向时称为上游取向(upstream orientation))。例如可以如记载于 PCT 公开号 W0 2008/016174 中的方法,通过例如拉幅法、辊法、吹胀法或上述方法的组合拉伸所述挤出物。可以单轴或双轴进行拉伸,但是双轴拉伸是优选的。在双轴拉伸的情况下,可以采用同时双轴拉伸、连续拉伸或多级拉伸(例如同时双轴拉伸和连续拉伸的组合)中的任一种,但是同时双轴拉伸是优选的。当采用双轴拉伸时,在各拉伸方向的放大倍数无需相同。

[0071] 在单轴拉伸的情况下,拉伸放大倍数可以是例如 2 倍以上,优选 3 至 30 倍。在双轴拉伸的情况下,在每一方向上的拉伸放大倍数放大倍数例如可以为 3 倍以上,即面积放大倍数例如为 9 倍以上,例如 16 倍以上,例如 25 倍以上。此拉伸步骤的实例包括在面积放大倍数为大约 9 倍至大约 49 倍的拉伸。并且,在任一方向上的拉伸的量无需相同。放大倍数以倍增的方式对膜尺寸产生影响。例如,在 TD 上被拉伸至 4 倍的放大倍数、初始宽度(TD)为 2.0cm 的膜具有 8.0cm 的最终宽度。

[0072] 可以在将挤出物暴露于大约 Tcd 温度至 Tm 范围内的温度(上游取向温度)的同时进行拉伸,其中 Tcd 和 Tm 被定义为晶体色散温度(crystal dispersion temperature)和在用于制备挤出物的聚乙烯中具有最低熔点的 PE(通常为 PE1 或 PE3 等 PE)的熔点。通过根据 ASTM D 4065 测量动态粘度的温度特性而测定晶体色散温度。在实施方案之一中,其中 Tcd 为在大约 90℃至大约 100℃范围内,所述拉伸温度可以为大约 90℃至 125℃范围内,例如大约 100℃至 125℃,例如 105℃至 125℃。

[0073] 当样品(例如挤出物,干燥的挤出物,膜等)暴露于升高的温度时,可以通过加热空气然后将经加热的空气传送到样品附近而实现所述暴露。经加热的空气的温度通常被控制在和期望温度相同的设定值,然后通过压力通风系统等将加热的空气送向样品。用于使样品暴露于升高的温度的其它方法可以与经加热的空气一起使用或代替其使用,所述其它方法包括使样品暴露于经加热的表面、在烘箱中用红外线进行加热等常规方法。

[0074] 稀释剂的除去

[0075] 在实施方式之一中,从所述拉伸的挤出物中除去(或者置换)所述稀释剂的至少一部分以形成经干燥的膜。可以使用置换(或者“洗涤”)溶剂除去(洗涤或置换)所述稀释剂,例如如 PCT 公开号 W02008/016174 中所述。

[0076] 在实施方案之一中,在稀释剂除去后,从经干燥的膜中去除任何剩余挥发性物质(例如洗涤溶剂)的至少一部分。可以使用能够除去所述洗涤溶剂的任何方法,包括加热干燥、风干(流动的空气)等现有方法。用于除去洗涤溶剂等挥发性物质的处理条件例如可以与公开于 PCT 公开号 W0 2008/016174 中的条件相同。

[0077] 膜的拉伸（下游拉伸）

[0078] 可以在至少 TD 上拉伸经干燥的膜（由于所述稀释剂的至少一部分已被去除或置换，所以也称为“干燥拉伸”或“干燥取向”）。在干燥拉伸之前，经干燥的膜具有在 MD 上的初始尺寸（第 1 干燥长度）和在 TD 上的初始尺寸（第 1 干燥宽度）。如本文所用的术语“第 1 干燥宽度”是指在干燥取向开始之前经干燥的膜在 TD 上的尺寸。术语“第 1 干燥长度”是指在干燥取向开始之前经干燥的膜在 MD 上的尺寸。例如可以使用记载于 WO 2008/016174 的此类拉幅拉伸设备。

[0079] 可以将经干燥的膜在 MD 上以大约 1.1 至大约 1.6 范围内、例如在 1.1 至 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。当使用 TD 干燥拉伸时，可以将经干燥的膜在 TD 上以一定的放大倍数（“TD 干燥拉伸放大倍数”）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。任选地，TD 干燥拉伸放大倍数 $\leq$ MD 干燥拉伸放大倍数。TD 干燥拉伸放大倍数可以为在大约 1.1 至大约 1.6 范围内。可以在 MD 和 TD 上连续或同时进行干燥拉伸（由于含有稀释剂的挤出物已经被拉伸，所以也称为再拉伸）。由于通常相比 MD 热收缩率，TD 热收缩率对电池性能的影响更大，所以 TD 倍数的量通常不超过 MD 倍数的量。当使用双轴干燥拉伸时，可以在 MD 和 TD 上同时或连续进行干燥拉伸。当干燥拉伸为顺序进行时，通常首先进行 MD 拉伸，然后进行 TD 拉伸。

[0080] 可以在使经干燥的膜暴露于 T_m 以下的温度（下游取向温度）时进行所述干燥拉伸，所述温度例如在大约 $T_{cd}-30^{\circ}\text{C}$ 至 T_m 范围内。在实施方式之一中，通过将所述膜暴露于如下温度下来进行拉伸，所述膜暴露于在大约 70°C 至大约 135°C 范围内的温度，所述温度例如大约 120°C 至大约 132°C ，如大约 128°C 至大约 132°C 。

[0081] 在实施方式之一中，所述 MD 拉伸放大倍数为在大约 1.0 至大约 1.5 范围内，例如 1.2 至 1.4；所述 TD 干燥拉伸放大倍数为 1.6 以下，例如在大约 1.1 至大约 1.55 范围内，例如 1.15 至 1.5 或 1.2 至 1.4；所述 MD 干燥拉伸在所述 TD 干燥拉伸之前进行，并且在使所述膜暴露于在大约 80°C 至大约 132°C 范围内的温度的同时进行干燥拉伸，所述温度例如在大约 122°C 至大约 130°C 范围内。

[0082] 所述拉伸速率在拉伸方向（MD 或 TD）上优选为 3% / 秒或更大，并且可以独立选择 MD 和 TD 拉伸的速率。所述拉伸速率优选为 5% / 秒或更大，更优选 10% / 秒或更大，例如在 5% / 秒至 25% / 秒范围内。尽管并不特别严格，但是拉伸速率的上限优选为 50% / 秒以防止膜破裂。

[0083] 膜宽度的被控制的缩小

[0084] 在干燥拉伸之后，可以对经干燥的膜在宽度上进行从第 2 干燥宽度缩小至第 3 干燥宽度的被控制的缩小，所述第 3 干燥宽度在第 1 干燥宽度至第 1 干燥宽度的大约 1.1 倍范围内。所述宽度缩小通常在将所述膜暴露于 $T_{cd}-30^{\circ}\text{C}$ 以上、但不高于 T_m 的温度下进行。例如，在宽度缩小期间，可以将所述膜暴露于大约 70°C 至大约 135°C 范围内的温度下，例如大约 122°C 至大约 132°C ，例如大约 125°C 至大约 130°C 。所述温度可以与下游取向温度相同。在实施方式之一中，在所述膜暴露于低于 T_m 的温度时进行膜宽度的缩小。在实施方式之一中，所述第 3 干燥宽度为在第 1 干燥宽度的 1.0 倍至第 1 干燥宽度的 1.4 倍范围内。

[0085] 据信在宽度被控制缩小中，将膜暴露在 TD 干燥拉伸中膜所暴露的温度以上的温

度时,会使得成品膜的耐热收缩进一步提高。

[0086] 热定形

[0087] 任选地,例如在干燥拉伸后、宽度被控制的缩小后、或二者之后,在稀释剂除去后,对膜进行至少一次热处理(热定形)。据信热定形会稳定晶体并在膜中形成均匀薄层(lamella)。在实施方式之一中,在使所述膜暴露于在 T_{cd} 至 T_m 的温度的同时进行所述热定形,例如在大约 100°C 至大约 135°C 范围内的温度,例如大约 120°C 至大约 132°C ,或者大约 122°C 至大约 130°C 。热定形温度可以与下游取向温度相同。通常,使所述热定形进行足以在膜中形成均匀薄层的时间,例如为 1000 秒以下,例如在 1 至 600 秒范围内的时间。在实施方式之一中,在常规热定形“热固着(thermal fixation)”条件下进行所述热定形。术语“热固着”是指在热定形中,例如通过采用拉幅机夹具固定所述膜的外周而维持膜的长度和宽度基本恒定时进行的热定形。

[0088] 任选地,可以在所述热定形步骤之后进行退火处理。退火为向所述膜不施加荷重的热处理,并且可以通过使用例如具有输送带(belt conveyer)的加热室(heating chamber)或空气漂浮型加热室(air-floating-type heating chamber)进行。还可以在使用拉幅机的热定形松弛后进行所述退火。退火期间,可以使所述膜暴露于在 T_m 或更低范围内的温度,例如在大约 60°C 至大约 $T_m-5^{\circ}\text{C}$ 范围内。据信退火可以提供具有改进的透过度 and 强度的微孔膜。

[0089] 如果需要,可以进行任选地进行热辊处理、热溶剂处理、交联处理、亲水性处理和涂布处理,例如如 PCT 公开号 WO 2008/016174 中所述。

[0090] 膜的结构和性能

[0091] 所述膜为在大气压下对液体(水性和非水性的)可透过的微孔膜。因此,所述膜可以用作电池隔膜、过滤膜等。热塑性膜可以特别用作二次电池的 BSF,所述二次电池例如镍-氢电池、镍-镉电池、镍-锌电池、银-锌电池、锂离子电池、锂离子聚合物电池等。在实施方案之一中,本发明涉及包括含有所述热塑性膜的 BSF 的锂离子二次电池。此类电池记载于 PCT 专利公开 WO 2008/016174,将其内容作为参照全部引入本说明书中。任选地,所述膜可以具有下述一个或多个性能。

[0092] 厚度

[0093] 在一个实施方案中,成品膜的厚度 $\geq 1.0\text{ }\mu\text{m}$,例如在大约 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 至大约 $1.0\times 10^2\text{ }\mu\text{m}$ 范围内。例如,单层膜可具有在大约 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 至大约 $30.0\text{ }\mu\text{m}$ 范围内的厚度,多层膜可具有在 $7.0\text{ }\mu\text{m}$ 至 $30.0\text{ }\mu\text{m}$ 范围内的厚度,但是这些数值仅为代表性的。膜的厚度可以通过例如接触式厚度计(contact thickness meter)在纵向上以 1cm 的间隔在 10cm 宽度上进行测量,然后取平均值以得到膜的厚度。合适的厚度计例如可购自 Maysun, Inc., 746-3 Gokanjima, Fuji City, Shizuoka, Japan 416-0946 的 RC-1 型转动式测径器(Rotary Caliper)或者可购自 Mitsutoyo Corporation 的“Litematic”。也优选光学厚度测量方法等非接触式厚度测量方法。在实施方案之一中,所述膜的厚度 $\leq 30.0\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0094] 孔隙率 $\geq 20.0\%$

[0095] 所述膜的孔隙率如下测量,即,以常规方法通过将膜的实际重量与 100%聚合物的同等的非多孔性膜(具有相同的聚合物组成、长度、宽度和厚度的意义上的同等)的重量进行比较。然后使用公式:孔隙率% = $100\times (w_2-w_1)/w_2$ 来确定孔隙率,其中“ w_1 ”为膜的实

际重量,“w2”为具有相同尺寸和厚度(相同聚合物的)的同等非多孔性膜的重量。在实施方式之一中,所述膜的孔隙率在 25.0%至 85.0%范围内。

[0096] 标准化透气度 ≤ 75.0 秒/100cm³/μm

[0097] 在一个实施方案中,所述膜的标准化透气度 ≤ 75.0 秒/100cm³/1.0 μm(根据 JIS P8117 测量),例如 ≤ 50.0 秒/100cm³/1.0 μm,例如 ≤ 30.0 秒/100cm³/1.0 μm。任选地,所述膜的标准化透气度在 10.0 秒/100cm³/1.0 μm 至 30.0 秒/100cm³/1.0 μm 范围内。由于透气性的值被标准化为膜厚 1.0 μm 的同等膜的值,所以膜的透气性的值以“秒/100cm³/1.0 μm”的单位表示。任选地,所述膜的标准化透气度在大约 1.0 秒/100cm³/1.0 μm 至大约 25 秒/100cm³/1.0 μm 范围内。根据 JIS P8117 测量标准化透气度,并且使用等式 $A = 1.0 \mu m * (X) / T_1$ 将结果标准化为厚度 1.0 μm 的同等膜的透气度值,其中 X 为所测得的实际厚度 T_1 的膜的透气度, A 为厚度 1.0 μm 的同等膜的标准化透气度。

[0098] 标准化的戳穿强度 $\geq 0.90 \times 10^2$ mN/μm

[0099] 所述膜的戳穿强度以厚度为 1.0 μm 且孔隙率为 50%的同等膜的戳穿强度 [mN/μm] 表示。“戳穿强度”被定义为:用末端为球面(曲率半径 R:0.5mm)的直径 1mm 的针、以 2mm/秒的速度对厚度为 T_1 的膜进行刺戳时在环境温度下测得的最大荷重。使用等式 $S_2 = [50\% * 20 \mu m * (S_1)] / [T_1 * (100\% - P)]$ 将所述戳穿强度(“S”)标准化为厚度为 1.0 μm 且孔隙率为 50%的同等膜的戳穿强度值,其中 S_1 为所测得的戳穿强度, S_2 为标准化戳穿强度, P 为膜的所测得的孔隙率, T_1 为所述膜的平均厚度。任选地,所述膜的标准化戳穿强度 $\geq 1.0 \times 10^2$ mN/μm,例如 $\geq 1.5 \times 10^2$ mN/μm 或 $\geq 2.0 \times 10^2$ mN/μm,例如在 0.90×10^2 mN/μm 至 2.5×10^2 mN/μm 范围内。

[0100] 关闭温度 $\leq 140^\circ\text{C}$

[0101] 通过公开于 PCT 公开 W0 2007/052663 中的方法测量所述微孔膜的关闭温度,将该文献全文并入本说明书作参考。根据该方法,在测量所述膜的透气度时,使微孔膜暴露于递增的温度(以 30°C 开始, 5°C / 分钟)。所述微孔膜的关闭温度被定义为所述微孔膜的透气度(Gurley 值)首次超过 1.0×10^5 秒/100cm³时的温度。为了测量膜熔化温度和关闭温度,可以使用例如透气度计(EGO-1T,可购自 Asahi Seiko Co.,Ltd.)根据 JIS P8117 测量透气度。在实施方案之一中,关闭温度 $\leq 140.0^\circ\text{C}$ 或 $\leq 130.0^\circ\text{C}$,例如在 128°C 至 133°C 范围内。

[0102] 熔化温度(通过膜破裂测量) $\geq 180.0^\circ\text{C}$

[0103] 在实施方案之一中,所述微孔膜的熔化温度 $\geq 180.0^\circ\text{C}$,例如 $\geq 190.0^\circ\text{C}$,例如 $\geq 200.0^\circ\text{C}$ 。任选地,所述膜的熔化温度在大约 190.0°C 至大约 210.0°C 范围内,例如在 197.0°C 至 210.0°C 范围内。可以如下测量熔化温度。通过将样品夹持在金属块之间来沿该样品周边将其固定,所述样品为测量为 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的微孔膜,所述金属块每一个都具有直径为 12mm 的圆形开口。然后设置所述块使得膜的平面为水平的。将直径 10mm 的碳化钨球放置于上层块的圆形开口中的微孔膜上。然后以 30°C 开始,将所述膜暴露于以 5°C / 分钟的速率上升的温度。将所述球断裂微孔膜时的温度定义为膜的熔化温度。

[0104] 105 $^\circ\text{C}$ 下的 TD 热收缩率 $\leq 5.0\%$

[0105] 在实施方案之一中,所述膜的 105.0 $^\circ\text{C}$ 下的 TD 热收缩率 $\leq 5.0\%$ 的,例如 $\leq 0.5\%$,例如在大约 0.01%至大约 0.5% 范围内。任选地,所述膜的 105.0 $^\circ\text{C}$ 下的 MD 热收缩率

≤ 2.5%，例如在大约 0.5%至大约 2.0%范围内。

[0106] 如下测量所述膜在 105.0℃下正交平面方向（例如 MD 或 TD）上的热收缩率：(i) 23.0℃下测量微孔膜的试片在 MD 和 TD 上的尺寸，(ii) 在不施加载荷的情况下，使所述试片暴露于 105.0℃的温度下 8 小时，然后 (iii) 测量所述膜在 MD 和 TD 二者上的尺寸。可以通过将 (i) 的测量结果除以 (ii) 的测量结果并将所得商表示为百分数而获得 MD 或 TD 任一方向上的热收缩率。

[0107] 130℃下的 TD 热收缩率和 170℃下的 TD 热收缩率

[0108] 在实施方案之一中，所述膜的 130℃下的 TD 热收缩率≤ 20.0%，例如≤ 10.0%，例如在大约 1.0%至大约 7.5%范围内。在实施方案之一中，所述膜的 170℃下的 TD 热收缩率≤ 40.0%，例如≤ 30.0%，例如大约 15.0%至大约 40.0%。

[0109] 130℃和 170℃下的热收缩率的测量值稍不同于 105℃下热收缩率的测量值，从而反映出下述事实：所述膜平行于横向方向的一端通常被固定于电池内，特别是在邻近平行于 MD 的一端中心处，允许在 TD 上扩大或缩小（收缩）的自由度有限。因此，将沿 TD 为 50mm 且沿 MD 为 50mm 的正方形微孔膜样品的与 TD 平行的一端固定在框（例如用胶带）上，留出 MD 上为 35mm 且 TD 上为 50mm 的开口，使其暴露于 23.0℃的温度下。然后将带有样品的框架暴露于 130℃或 170℃的温度下 30 分钟，之后冷却。TD 热收缩率通常会造成膜平行于 MD 的一端向内侧略微弯曲（朝向框的开口的中心）。TD 上的收缩率（以百分数表示）等于加热前样品在 TD 上的长度除以加热后样品在 TD 上的最短长度（框架内）乘以 100%。

[0110] 下面参考实施例更详细地描述本发明，但不意在限制本发明的范围。

实施例

[0111] 实施例 1

[0112] (1) 聚合物-稀释剂混合物的制备

[0113] 聚合物-稀释剂混合物通过将稀释剂和 PMP、PP 和两种聚乙烯 (PE_a 和 PE_b) 的聚合物共混物混合来制备。所述聚合物共混物包含 (a) 20.0 重量%的聚甲基戊烯 (Mitsui Chemicals, Inc. TPX ;MX002)，其具有 21dg/min 的 MFR 和 222℃的 T_m(PMP)，(b) 10.0 重量%的等规 PP，其具有 1.1×10^6 的 M_w 和 114J/g 的 ΔH_m(PP1)，(c) 40.0 重量%的 PE，其具有 5.6×10^5 的 M_w、0.14 以下 / 1.0×10^4 个碳原子的末端不饱和基量和 136.0℃的 T_m(PE1)，和 (d) 30.0 重量%的 PE，其具有 1.9×10^6 的 M_w 和 136.0℃的 T_m(PE4)，所述重量百分比基于混合的聚合物的重量。

[0114] 然后，将 25.0 重量%的所述聚合物共混物装入强混合型的双螺杆挤出机中，所述挤出机内径为 58mm，L/D 为 42，并且将 75.0 重量%液体石蜡 (40℃下 50cst) 通过侧进料口供给至所述双螺杆挤出机。在 220℃下以 200rpm 进行混合以制备所述聚合物-稀释剂混合物，所述重量百分比基于所述聚合物-稀释剂混合物的重量。

[0115] (2) 膜的制备

[0116] 所述聚合物-稀释剂混合物从挤出机导入至成片模具，以形成挤出物（为片材形式）。模具温度为 210℃。通过使挤出物与被控制在 20℃下的冷却辊接触而冷却所述挤出物。在 115℃下，通过拉幅拉伸机在 MD 和 TD 二者上同时双轴拉伸经冷却的挤出物（上游拉伸）至放大 5 倍。将经拉伸的片材固定至 20cm×20cm 的铝框上，将其浸渍在被控制在 25℃

的二氯甲烷浴中,以 100rpm 振动 3 分钟从而除去液体石蜡,然后在室温下风干。之后在基本上保持所述膜的尺寸恒定的同时,在 125℃ 下热定形 10 分钟以制备成品微孔膜。所选择的原料、工艺条件和膜性能示于表 1。

[0117] 实施例 2-8 和对比实施例 1-16

[0118] 除了表 1 中所示,重复实施例 1。除了表 1 中所示,原料和工艺条件与用于实施例 1 的相同。例如,实施例 2 中,PP1 被 $M_w = 5.3 \times 10^5$ 和 ΔH_m 为 114J/g 的聚丙烯 (PP2) 代替;实施例 7 和 8 中,PE1 被 $M_w = 7.46 \times 10^5$ 、 T_m 为 134.0℃ 和末端不饱和基量 $\geq 0.20/1.0 \times 10^4$ 个碳原子的 PE 代替。

[0119] 表 1

[0120]

实施例编号	1	2	3	4	5	6	7	8
PMP 含量(重量%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
PP 级别	PP1	PP2	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1
含量(重量%)	10.0	10.0	20.0	20.0	20.0	5.0	10.0	10.0
PE 级别	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE2	PE2
含量(重量%)	40.0	40.0	30.0	30.0	30.0	57.0	40.0	52.0
	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4
	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	18.0	30.0	18.0
工艺条件								
聚合物含量(重量%)聚合物-稀释剂混合物	25	25	28.5	28.5	28.5	25	25	25
挤出								
挤出温度(℃)	220	220	220	220	220	220	220	220
拉伸								
温度(℃)	115	115	114	114	114	115	115	115
[0121]								
放大倍数(MD×TD)	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
干燥取向								
温度(℃)	---	---	---	125	125	---	---	---
放大	---	---	---	1.2	1.4	---	---	---
性能								
平均厚度(μm)	22	24	21	21	19	21	22	19
孔隙率(%)	38	43	42	46	46	38	37	35
标准化透气度 (秒/100 cm ³ /μm)	37.4	37.1	40.3	23.3	22.9	54.7	68.2	68.5
戳穿强度(mN/μm)	134.5	92.5	136.6	138.1	157.4	136.7	161.4	158.4
105℃ 下的 TD 热收缩率(%)	3.1	2.9	4.1	7.1	7.4	2.6	3.0	2.3
130℃ 下的 TD 热收缩率(%)	14	14	15	21	23	13	16	14
170℃ 下的 TD 热收缩率 (%)	33	33	30	36	42	22	38	32
熔化温度(℃)	200	197	205	198	202	204	201	199

[0122]

表 1 (续)

比较例编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
PMP 含量(重量%)	10.0	30.0	25.0	30.0	10.0	10.0	10.0	40.0	40.0	30.0	20.0	---	30.0	30.0	35.0	20.0
PP 级别	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1
含量(重量%)	10.0	10.0	15.0	5.0	20.0	35.0	45.0	5.0	20.0	30.0	40.0	10.0	0.0	0.0	10.0	35.0
PE 级别	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1
含量(重量%)	62.0	42.0	42.0	47.0	52.0	37.0	27.0	37.0	22.0	22.0	22.0	85.0	52.0	40.0	37.0	27.0
	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4
	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	5.0	18.0	30.0	18.0	18.0
工艺条件																
聚合物含量(重量%)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	37.5	25	25	25	25
混合物																
挤出																
挤出温度(°C)	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	210	220	220	220	220
拉伸																
温度(°C)	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115
放大倍数(MD×TD)	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	4×4	4×4	3×3	3×3	3×3	5×5	5×5	5×5	4×4	4×4
干燥取向																
温度(°C)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
放大																
性能																
平均厚度(μm)	21	21	20	20	21	33	51	31	68	74	100	16	23	21	35	46
孔隙率(%)	37	38	37	33	39	55	58	34	42	50	62	32	36	36	35	53
标准化透气度(秒/100 cm ³ /μm)	29.60	443.1	158.6	488.2	19.70	6.60	3.1	204.2	270.3	33.05	2.30	25.20	776.8	106.0	162.3	18.1
截穿强度(mN/μm)	163.3	91.42	102.0	128.0	144.8	25.45	10.39	46.77	7.50	5.40	2.50	197.5	86.52	142.4	39.71	16.74
105°C 下的 TD 热收缩率(%)	3.0	2.7	2.5	2.2	3.4	2.7	2.6	---	---	---	---	4.9	2.5	3.0	2.2	2.6
130°C 下的 TD 热收缩率(%)	17	9	8	19	16	11	---	---	---	---	---	23	7	13	---	---
170°C 下的 TD 热收缩率(%)	34	21	23	27	36	32	---	---	---	---	---	---	29	29	---	---
熔化温度(°C)	177	207	203	204	177	181	184	213	211	205	203	177	207	207	210	204

[0123]

讨论

[0124]

实施例 1-8 示出可以由 PMP、PP、和 PE 制备熔化温度 $\geq 180.0^{\circ}\text{C}$ 、标准化透气度

≤ 75.0 秒 / $100\text{cm}^3/\mu\text{m}$ 、和戳穿强度 $\geq 1.0 \times 10^2 \text{mN}/\mu\text{m}$ 的微孔膜。通过比较实施例 1 和 2 可知,使用具有相对较高的 ΔH_m 的等规 PP (PP1) 产生提高的膜强度。如实施例 7 和 8 可知,使用末端不饱和基量 $\geq 0.20/1.0 \times 10^4$ 个碳原子的 PE 会导致透气度降低。如通过比较 (a) 实施例 4 和 5 与 (b) 实施例 1-3 可知,使膜进行下游取向会产生提高的强度和透过度。由比较例 1 可知,基于所述膜的重量,当膜中 PMP+PP 的总量为 25.0 重量%以上时,可见提高的熔化温度。比较例 2、3、4、8、9、10 和 15 可知,基于所述膜的重量,当膜中 PMP 的量为 25.0 重量%以上时,膜透过度可以降低。由比较例 5、6、7、11 和 16 可知,当膜中 PP 的量 (重量%) 大于 PMP 的量 (重量%) 时,所述膜可以具有较低的熔化温度和 / 或强度。比较例 12 示出, PMP 使熔化温度改进。比较例 13 和 14 示出略去 PP 时可以造成透气度降低。

[0125] 实施例 9

[0126] 以和实施例 1 的聚合物共混物相同的方法制备聚合物共混物。所述共混物包含 (a) 20.0 重量%的聚甲基戊烯 (Mitsui Chemicals, Inc. TPX :MX002), 其具有 21dg/min 的 MFR 和 222°C 的 T_m (PMP), (b) 20.0 重量%的等规 PP, 其具有 1.1×10^6 的 M_w 和 114J/g 的 ΔH_m (PP1), (c) 30.0 重量%的 PE, 其具有 5.6×10^5 的 M_w 、 $\leq 0.14/1.0 \times 10^4$ 个碳原子的末端不饱和基量、和 136.0°C 的 T_m (PE1), 和 (d) 30.0 重量%的 PE, 其具有 1.9×10^6 的 M_w 和 136.0°C 的 T_m (PE4), 所述重量百分比基于合并的聚合物的重量。然后,将 28.5 重量%的聚合物共混物装入强混合型的双螺杆挤出机中,所述挤出机的内径为 58mm, L/D 为 42, 并且将 71.5 重量%的液体石蜡 (40°C 下 50cst) 通过侧进料口供给至所述双螺杆挤出机。在 225°C 下以 200rpm 和 0.167KWh/kg 的混合能进行混合以制备所述聚合物-稀释剂混合物,所述重量百分比基于所述聚合物-稀释剂混合物的重量。将所述聚合物-稀释剂混合物从挤出机导入形成片材的模具以形成片材形式的挤出物。模具温度为 210°C 。通过与被控制在 20°C 的冷却辊接触而冷却所述挤出物。在将所述挤出物暴露于 115°C 下的同时,通过拉幅拉伸机同时双轴拉伸经冷却的挤出物 (上游拉伸) 至实现在 MD 和 TD 二者上放大 5 倍。如表 2 所示,在放大倍数为 4.5×4.5 (例如在可以实现期望的拉伸放大倍数为 5×5 之前) 时膜破裂。

[0127] 表 2

[0128]

实施例编号	混合温度 $^\circ\text{C}$	混合器 rpm	混合能 kg/kW	上游拉伸结果
9	225	200	0.167	4.5×4.5
10	223	200	0.180	4.5×4.5
11	224	200	0.208	5×5
12	224	200	0.267	5×5
13	229	300	0.200	4×4
14	228	300	0.388	5×5
15	230	400	0.391	4×4
16	232	400	0.500	3×3
17	233	450	0.667	破裂

[0129] 实施例 10-17

[0130] 除了表 2 中所示,重复实施例 9,并且表中示出了可以实现不破裂的最大拉伸放大倍数。例如,在实施例 10 中,在 223°C 的混合温度和 0.180KWh/kg 的混合能下进行所述混合。如表中所示,在挤出物不破裂的情况下,可以实现 4.5×4.5 (MD $\times$ TD) 的最大上游取向放大倍数。

[0131] 讨论

[0132] 提高上游取向的量会提高成品膜的产量 (Kg/ 秒), 并产生更大的膜强度。由表 2 的结果可知, 在不破裂的情况下可以实现的最大上游拉伸放大倍数为 5×5 (MD $\times$ TD), 这是在混合能 $\leq 0.50\text{KWh/kg}$ (例如在 $0.20\text{KWh/kg} < \text{混合能} \leq 0.39\text{KWh/kg}$ 范围内) 时实现的。

[0133] 包括优先权文献在内的、本说明书中引用的所有专利、试验流程和其他文献以引用方式并入, 并入其中与本发明内容并不冲突且对于所有权限来说这样的并入是允许的全部内容。

[0134] 尽管本说明书中公开的示例形式已经予以具体描述, 但应当理解, 各种其它变形形式对于本领域技术人员来说是显而易见的, 且本领域技术人员在不偏离本发明的构思和范围内可以容易地实施。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和说明, 而是所述权利要求理解应为包括被本申请所属领域的技术人员看作等同特征的全部特征的、本说明书中所具有的可以取得专利的全部新特征。

[0135] 当本说明书中列出数值的下限和上限时, 涵盖了是从任意下限至任意上限的范围。