



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101558105 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 07

(21) 申请号 200780046402. 3

(22) 申请日 2007. 12. 12

(30) 优先权数据

10-2006-0127921 2006. 12. 14 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2007/006487 2007. 12. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02008/072906 EN 2008. 06. 19

(73) 专利权人 SK 能源

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李荣根 李章源 姜贵权 郑仁和

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

C08J 5/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1336848 A, 2002. 02. 20, 全文.

JP 2006-081970 A, 2006. 03. 30, 全文.

JP 昭 60-163938 A, 1985. 08. 26, 全文.

CN 1336849 A, 2002. 02. 20, 全文.

WO 2006123849 A1, 2006. 11. 23, 全文.

JP 2004-010701 A, 2004. 01. 15, 全文.

WO 2006123850 A1, 2006. 11. 23, 全文.

审查员 苗文俊

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

通过有效挤出进行的微孔聚烯烃膜的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及可用于各种电池隔板、分离用过滤器和微滤膜的微孔聚烯烃膜的制备方法。本发明的微孔聚烯烃膜的制备方法包括通过向挤出机中有效地分别注入 15 重量%~55 重量%的聚烯烃(成分 I), 和 85 重量%~45 重量%的与所述聚烯烃形成热力学单相的稀释剂(成分 II) 和能够与所述聚烯烃进行热力学液-液相分离的稀释剂(成分 III) 而进行的混合/挤出。

1. 一种制备微孔聚烯烃膜的方法,所述方法包括下列步骤:

(a) 通过将以下成分分别注入挤出机中而使它们混合:15重量%~55重量%的聚烯烃(成分 I),和85重量%~45重量%的与所述聚烯烃形成热力学单相的稀释剂(成分 II)和能够与所述聚烯烃进行热力学液-液相分离的稀释剂(成分 III),其中成分 I 和成分 II 在所述挤出机的 1/3 之前的位置注入/混合,成分(III)在所述挤出机的 1/3 至 2/3 之间的位置注入/混合,并且注入成分(III)的位置之后的温度升至高于成分(I)、(II)和(III)的混合物的液-液相分离的温度以使所述混合物在所述挤出机中成为热力学单相;

(b) 使熔融物通过挤出温度不高于液-液相分离温度的区段并提供片材;和

(c) 由所述片材提取成分(II)和(III),并干燥,

其中,成分(III)在与成分(I)和成分(II)混合以形成成分(I)、(II)和(III)的混合物时是能够在 180°C~260°C 的温度进行液-液相分离的稀释剂,并且成分(II)与成分(III)的重量比为 1:4~5:1。

2. 如权利要求 1 所述的制备微孔聚烯烃膜的方法,其中,成分(II)是选自由石蜡油、矿物油和蜡组成的组中的稀释剂,其在高于成分(I)的熔点的温度与成分(I)形成热力学单相。

3. 如权利要求 1 所述的制备微孔聚烯烃膜的方法,作为成分(III)的所述稀释剂是一种或多种选自由以下物质组成的组中的稀释剂:邻苯二甲酸酯;芳香醚;C10~C20 脂肪酸;C10~C20 脂肪醇;和由在脂肪酸基团中具有 4~26 个碳原子的饱和或不饱和的脂肪酸或一种或两种其中不饱和脂肪酸的双键已经被环氧基取代的脂肪酸,与具有 1~8 个羟基和 1~10 个碳原子的醇通过酯键所产生的脂肪酸酯。

4. 如权利要求 3 所述的制备微孔聚烯烃膜的方法,作为成分(III)的所述稀释剂是一种或多种选自由以下物质组成的组中的稀释剂:邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二己酯和邻苯二甲酸二辛酯;二苯基醚和苄基醚;棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸;棕榈醇、硬脂醇和油醇;和棕榈酸单酯、二酯或三酯,硬脂酸单酯、二酯或三酯,油酸单酯、二酯或三酯,以及亚油酸单酯、二酯或三酯。

5. 如权利要求 1 所述的制备微孔聚烯烃膜的方法,其中,使单相熔融物通过的液-液相分离的区段是在所述单相熔融物固化成为片材之前的所述挤出机的内部,或者是挤出之后且冷却之前的区段。

6. 如权利要求 1 所述的制备微孔聚烯烃膜的方法,其中,对经提取/干燥的所述膜进行热定型。

7. 如权利要求 1~6 中任一项所述的制备微孔聚烯烃膜的方法,所述方法还包括拉伸所述片材的步骤。

8. 如权利要求 7 所述的制备微孔聚烯烃膜的方法,其中,在所述片材的熔点和低于该熔点 20°C 的温度之间的温度,通过包括辊型或拉幅机型的分步或同步的双轴拉伸机,以沿各轴不小于 4 倍的拉伸比但不大于 50 倍的总拉伸比进行拉伸。

通过有效挤出进行的微孔聚烯烃膜的制备方法

技术领域

[0001] 微孔聚烯烃膜由于其化学稳定性和优异的物理性质而已经广泛用于各种电池隔板、分离用过滤器和微滤膜。

背景技术

[0002] 在由聚烯烃制备微孔膜的各种方法中,湿法包括在高温下混合聚烯烃与稀释剂以形成单相,所述单相然后在随后的冷却步骤中分离成为聚烯烃和稀释剂。随后提取稀释剂以在聚烯烃膜中产生空隙。根据该湿法,可制得厚度薄且均匀的微孔膜,这些膜的物理性质也很优异,因而所述膜可用作诸如锂离子电池等二次电池的电池隔板。

[0003] 取决于稀释剂与聚合物(树脂)混合、相分离和形成孔隙的方式,制备多孔膜的湿法分为固-液相分离和液-液相分离。在将聚合物和稀释剂在高温下混合以形成单相的步骤之前,这两种方法涉及相同的程序,不过相分离机制的差异给出了最终得到的微孔膜的不同性质。

[0004] 在固-液相分离的情况中,在聚合物因冷却而结晶从而固化之前不出现相分离。换句话说,由于聚合物链结晶,其迫使稀释剂被挤出晶体外而导致相分离。所以,通过相分离而形成的相的尺寸会如聚合物晶体的尺寸一样非常小,并且无法对分离的相的结构(形状和尺寸)进行不同的控制。经由该方法形成的隔板由于渗透性较低而不能应用于近来开发的具有高容量的二次电池。为了改善机械强度,除了通过混入超高分子量的聚烯烃等而本质上提高聚合物树脂的分子量之外,没有其他办法。然而,超高分子量的聚烯烃昂贵且难以混合,并大大增加了加工负荷。作为代表性的固-液相分离的组合物,公知的是混合有石蜡油或矿物油的聚烯烃,在美国专利第 4539256 号、美国专利第 4726989 号、美国专利第 5051183 号、美国专利第 5830554 号、美国专利 6245272 号和美国专利第 6566012 号中对此进行了披露。

[0005] 在液-液相分离的情况中,在聚合物结晶和发生固化之前,由于在高于聚合物的结晶温度的温度的热力学不稳定性所致,液态的聚合物和稀释剂之间发生相分离。因此,通过液-液相分离而形成的相的形状和尺寸会依据相分离的条件而改变。所以,液-液相分离的有利之处在于,可根据聚合物与稀释剂的组合来控制液-液相分离的温度和相的尺寸,并且可通过热力学液-液相分离的温度与实际上发生相分离的温度之间的差异以及在各个步骤中的停留时间对相的尺寸进行不同的控制。在经由液-液相分离法制得的微孔膜的情况中,与固-液相分离不同的是可以控制孔隙尺寸,而且所述孔隙尺寸可以至少是经由固-液相分离制得的微孔膜的孔隙尺寸的数倍。

[0006] 液-液相分离法尽管具有上述有利之处,但由于加工的困难而未被广泛采用。液-液相分离法的第一个难点在于聚合物和稀释剂应当首先在高于液-液相分离温度的温度下在挤出机中混合成为单相,然后应当发生相分离。换言之,在形成单相的第一阶段中,温度应当高于液-液相分离温度。在升高温度至液-液相分离温度的过程中,不发生热力学混合。因此,当采用一般挤出法时,挤出温度可能会非常高,并且挤出条件复杂,导致生产

率下降。此外,挤出时发生组合物过度氧化,造成制得的微孔膜的物理性质和耐久性劣化。该方法的第二个难点是找到具有适合于加工的液-液相分离条件(温度)的稀释剂,这并不简单。

[0007] 美国专利第 4247498 号中公开了聚合物与稀释剂的多种组合,其可进行液-液相分离。它披露了从通过液-液相分离而制备的组合物中提取稀释剂,以制造具有各种厚度的膜。美国专利第 4867881 号描述了通过由液-液相分离而分离出的组合物的拉伸、提取、干燥和热定型来制备取向微孔膜的方法。不过,没有一项专利提出了通过有效挤出组合物而使液-液相分离的效果最大化的方法。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本发明的目的是解决液-液相分离方法中的加工难点,液-液相分离法尽管具有制造高品质产品的有利之处,但由于加工性的问题而不能在实践中广泛使用。

[0010] 技术方案

[0011] 本发明人尝试了广泛的研究以解决上述的常规技术的问题,并发现用于稳定挤出的具有适宜的液-液相分离温度的稀释剂组合物可通过混入与聚烯烃形成热力学单相的稀释剂和可与聚烯烃进行液-液相分离的稀释剂而制备。此外,当根据本发明的方法将稀释剂分别注入挤出机中时,挤出条件可简单设置,而不存在通常的挤出过程中的困难,并且可以降低挤出温度以防止挤出过程中组合物的过度氧化,从而避免由此制得的微孔膜的物理性质和耐久性的劣化。结果发现,混合的加强使得易于挤出从而提供根据本发明制得的微孔膜的优异的物理性质和耐久性。此外,还发现在使用根据本发明的挤出/混合法时,强化的混合可得到提高的生产率。

[0012] 本发明的目的是解决液-液相分离方法中的加工难点,液-液相分离法尽管具有制造高品质产品的有利之处,但由于加工性的问题而不能在实践中广泛使用。

[0013] 用于实现上述目的的本发明的制备微孔聚烯烃膜的方法包括下列步骤:

[0014] (a) 通过将以下成分分别注入挤出机中而将它们混合/挤出:15 重量%~55 重量%的聚烯烃(成分 I),和 85 重量%~45 重量%的与所述聚烯烃形成热力学单相的稀释剂(成分 II)和能够与所述聚烯烃进行热力学液-液相分离的稀释剂(成分 III),其中成分 I 和成分 II 在所述挤出机混合区段的 1/3 之前的位置注入/混合,成分(III)在所述挤出机的混合区段的 1/3 至 2/3 之间的位置注入/混合,并且注入成分(III)的位置之后的温度升至高于成分(I)、(II)和(III)的混合物的液-液相分离的温度以使所述混合物在所述挤出机中成为热力学单相;

[0015] (b) 使熔融物通过挤出温度低于液-液相分离温度的区段以进行液-液相分离并提供片材;

[0016] (c) 必要时拉伸所述片材;和

[0017] (d) 由所述片材提取成分(II)和(III),并干燥。

[0018] 用于制备微孔聚烯烃膜的湿法的稀释剂(低分子量有机物)可分成两组。其中一组是单相稀释剂,其在聚烯烃熔化的温度范围内与聚烯烃形成单相,且不能与聚烯烃发生液-液相分离,另一组是相分离稀释剂,其仅仅在高于聚烯烃熔化温度的温度与聚烯烃形

成单相,且能够与聚烯烃发生液-液相分离。

[0019] 固-液相分离采用单相稀释剂,而液-液相分离采用相分离稀释剂。

[0020] 使用单相稀释剂时(固-液相分离),在聚烯烃熔化时聚烯烃与稀释剂形成单相,因而混合非常容易(无需额外的混合过程,理论上简单地随时间推移进行)。当随温度降低聚烯烃发生固化时,随着液体稀释剂分离而发生相分离。因此,基本上不可能控制稀释剂相的尺寸。

[0021] 使用相分离稀释剂时(液-液相分离),即使在聚烯烃熔化之后,如果混合温度未升至高于热力学液-液相分离的温度,则聚烯烃和稀释剂不会混合在一起形成单相。如果混合物的温度升至高于热力学液-液相分离的温度,则混合物将混合成为热力学单相。在液-液相分离时,该阶段对于完全混合是必需的。完全混合后,混合物的温度维持在混合物的液-液相分离温度与聚烯烃的结晶温度之间,然后聚烯烃与稀释剂之间发生液-液相分离。由此分离的各相分为聚烯烃构成主要成分的聚烯烃富相,和少量聚烯烃溶解在稀释剂中的稀释剂富相。通过热力学相分离而分离的两相随着时间流逝发生粗化(同相聚集),以增大分离的相的尺寸。经粗化的分离相的尺寸取决于在液-液相分离状态的停留时间和保持液-液相分离状态的温度。各相的尺寸随着停留时间的增加而变大(与停留时间的 $1/4$ 次幂成正比),并随着发生液-液相分离的温度与实际进行液-液相分离的温度之差的增大而变大。各相的尺寸连续增大,直至混合物的温度降低至低于聚烯烃富相的结晶温度而使相结晶为止。

[0022] 鉴于此,经由液-液相分离来制造微孔聚烯烃膜的方法使得能够控制分离的相的尺寸,这与经由固-液相分离的方法是不同的。可根据热力学液-液相分离的温度与实际上进行液-液相分离的温度之间的差异,以及相分离步骤的停留时间对相的尺寸进行不同的控制。因此,与固-液相分离不同的是,可以控制通过液-液相分离制造的微孔膜的孔隙尺寸。还可以制造孔隙尺寸是通过固-液相分离得到的微孔膜的孔隙尺寸的数倍大的微孔膜。如果充分实现相分离,则聚烯烃富相中的聚烯烃浓度增大,由此可以改善产品的机械强度。

[0023] 液-液相分离法尽管具有上述的优点但仍有两个不利之处。

[0024] 首先,很难找到合适的相分离稀释剂。原因在于,如上所述,混合物应当在液-液相分离之前在挤出机/混合机中成为热力学单相。用于挤出聚烯烃的处理温度为 $160^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$,但是挤出优选在较低的温度进行。适宜的加工温度为 $160^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ 。因此,用于使相分离稀释剂与聚烯烃发生液-液相分离的温度应当在该范围内,优选 $180^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ 。并不容易找到满足上述条件而且同时具有热稳定性和安全性的稀释剂。如果存在这样的稀释剂,相比于常规用于固-液相分离的石蜡油,从经济效率考虑也是不理想的。

[0025] 其次,不容易获得相分离稀释剂与聚烯烃的热力学单相。原因在于,在聚烯烃在混合机/挤出机中熔化,且温度升至高于与相分离稀释剂的液-液相分离温度之前,聚烯烃和稀释剂在热力学上是不可混合的。尽管可以进行机械混合,但由于聚烯烃在熔化状态下粘度极高(与稀释剂的粘度相比通常至少为 $100\sim 200$ 倍)而导致几乎不能工作。鉴于此,挤出机的温度必须维持得极高以混合该组合物,或者与常用挤出法相比必须延长在挤出机中的停留时间(挤出机被设计为具有增大的长度,或减小的挤出速率)。然而,该方法导致微孔膜的物理性质和耐久性劣化,这是因为混合物在挤出过程中的过度氧化所致,而且通

过该方法来混合也是不容易的。此外,降低的生产率和复杂的制造设备也使该方法的经济效率下降。

[0026] 本发明人发现了两个事实以克服上述的液-液相分离的不利之处。

[0027] 第一点在于,如果使单相稀释剂与相分离稀释剂预先混合,则可以控制聚烯烃与稀释剂之间的液-液相分离的温度。如果相分离稀释剂与单相稀释剂混合,则与单独使用相分离稀释剂的情况相比,降低了与聚烯烃发生液-液相分离的温度。通过使用该效果,可以根据与单相稀释剂的混合比来使用具有比聚烯烃的加工温度(300°C以上)更高的液-液相分离温度的稀释剂。换言之,根据本发明可以以较少量使用各种相分离稀释剂,以同时满足稳定性、安全性和经济效率。

[0028] 第二个事实在于,当单相稀释剂和相分离稀释剂一同使用时,两种类型的稀释剂不同时与聚烯烃混合。如果将聚烯烃与单相稀释剂预先混合以形成单相,然后再混合相分离稀释剂,则可以以提高的生产率获得具有优异性质的微孔膜。因而,当单相稀释剂和相分离稀释剂分别注入并根据本发明调整加工条件时,可以获得下列有利之处:(1)通过优异的混合性能和提高的挤出速率可以提高生产率。(2)挤出可在相对较低的温度进行,从而可以克服由于聚烯烃和稀释剂的过度热氧化导致的微孔膜的物理性质和耐久性劣化的问题(传统挤出过程中产生的不利之处),由此提供具有优异物理性质和耐久性的微孔膜。(3)该方法可应用于由于单相稀释剂与相分离稀释剂之间发生相分离而导致不能进行预先的稀释剂混合的情况。

[0029] 基于上述两点事实,本发明的制备微孔膜的方法包括下列步骤:

[0030] (a) 通过将以下成分分别注入挤出机中而将它们混合/挤出:15重量%~55重量%的聚烯烃(成分I),和85重量%~45重量%的与所述聚烯烃形成热力学单相的稀释剂(成分II)和能够与所述聚烯烃进行热力学液-液相分离的稀释剂(成分III)。成分I和成分II在所述挤出机中的混合区段的1/3之前的位置注入/混合以成为单相,成分(III)在所述挤出机的混合区段的1/3至2/3之间的位置注入/混合,并且注入成分(III)的位置之后的温度升至高于成分(I)、(II)和(III)的混合物的液-液相分离的温度以在挤出机中使混合物形成为热力学单相;

[0031] (b) 使混合物通过挤出温度低于液-液相分离温度的区段以进行液-液相分离并提供片材;

[0032] (c) 必要时拉伸所述片材;和

[0033] (d) 由所述片材提取成分(II)和(III),并干燥。

[0034] 对于本发明的聚烯烃(成分I),可以使用由乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基戊烯、1-己烯或1-辛烯等的聚合得到的任何半结晶性均聚物、共聚物或其混合物,例如聚乙烯和聚丙烯。其中,最优选具有高结晶性和低熔点的高密度聚乙烯。聚烯烃的分子量并不重要,只要聚烯烃可浇注成片材即可。不过,当二次电池用隔板需要良好的物理性质时,分子量越高越好。在该情况中,聚烯烃的重均分子量优选为 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$,更优选为 $2 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ 。

[0035] 对于单相稀释剂(成分II),可以使用任何在聚烯烃处于熔化状态下的整个温度范围内形成热力学单相的有机液体化合物(不与聚烯烃发生液-液相分离)。当考虑方法的稳定性和安全性时,诸如石蜡油、矿物油、蜡等的惰性有机物是理想的。

[0036] 对于相分离稀释剂（成分 III），可以使用任何能够在 180℃～260℃ 的温度范围内与聚烯烃（成分 I）发生液-液相分离的有机液体，且组成为成分（II）：成分（III）= 1：4～5：1。其实例包括：邻苯二甲酸酯，如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二己酯和邻苯二甲酸二辛酯；芳香醚，如二苯基醚和苄基醚；C10～C20 脂肪酸，如棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸；C10～C20 脂肪醇，如棕榈醇、硬脂醇和油醇；和由在脂肪酸基团中具有 4～26 个碳原子的饱和或不饱和的脂肪酸或一种或两种其中不饱和脂肪酸的双键已经被环氧基取代的脂肪酸，与具有 1～8 个羟基和 1～10 个碳原子的醇通过酯键所产生的脂肪酸酯，如棕榈酸单酯、二酯或三酯，硬脂酸单酯、二酯或三酯，油酸单酯、二酯或三酯，以及亚油酸单酯、二酯或三酯。只有满足上述条件时，上述稀释剂的混合物才可用作成分（III）。

[0037] 如果液-液相分离的温度变得低于 180℃，则挤出机后端的温度必须充分降至低于 180℃。不过，在该情况中，挤出应当在接近聚烯烃熔点的温度进行，因此聚烯烃将不能充分熔化，并且变得非常粘稠，从而导致挤出机的机械过载。然后，片材表面变得粗糙，因而挤出过程不能正常进行。相反，如果液-液相分离的温度变得高于 260℃，为了在挤出的初期形成热力学单相，必须在高于 260℃ 的足够高的温度下进行混合。不过，由于温度过高，混合物的氧化分解被突然促进，因而产品不具有理想的物理性质。

[0038] 如果成分 II：成分 III 的重量比不在使液-液相分离的温度进入 180℃～260℃ 的范围的 1：4～5：1 的范围内，则混合时可能出现的问题。如果成分（III）的含量大于成分 II：成分 III = 1：4 的比例，则至少 4/5 的稀释剂将被注入到挤出机的 1/3 之后的位置。因此，总混合时间缩短，导致混合不良。如果成分 II：成分 III 的重量比小于成分 II：成分 III = 5：1 的比例，则至少 5/6 的全部稀释剂将被注入到挤出机的 1/3 之前的位置。在该情况中，与具有低粘度的稀释剂的量相比，具有高粘度的聚烯烃（成分 I）的量过少以致不能互相混合。成分 II：成分 III 的最优选的重量比是 1：2～4：1。

[0039] 本发明的聚烯烃（成分 I）的含量优选在 15 重量%～55 重量% 的范围内。如果聚烯烃的含量超过 55 重量%（即，稀释剂（成分 II+成分 III）的总量小于 45 重量%），则孔隙率和孔隙尺寸减小。然后，膜的渗透性由于孔隙之间的相互连接较少所致而突然降低。相反，如果聚烯烃的含量小于 15 重量%，则聚烯烃与稀释剂的混合性能下降，因而聚烯烃不能在热力学上与稀释剂混合。此外，混合物以凝胶形式挤出，导致诸如拉伸时破裂和制得的膜厚度不均匀等问题。

[0040] 组合物中可以添加常规添加剂以增强特定功能，例如氧化稳定剂、UV 稳定剂或抗静电剂等。

[0041] 用于最有效地挤出/混合所述混合物的挤出机是双螺杆挤出机。聚烯烃（成分 I）和单相稀释剂（成分 II）可预先混合然后投入到混合器中，或者由各进料器单独投入。理想的是尽可能地将两种成分投入到挤出机的较靠前的部分，从而在与将在挤出机的 1/3 至 2/3 之间的位置投入的相分离稀释剂（成分 III）混合之前使其彼此充分混合。

[0042] 根据本发明的在相分离稀释剂投入之前的温度简单地维持在高于聚烯烃熔点的温度。在聚烯烃的情况中，大约 160℃ 的温度是适宜的。因此，挤出过程中聚烯烃的热氧化可最小化从而改善由此制得的微孔膜的品质。

[0043] 相分离稀释剂（成分 III）被投入到挤出机的 1/3 至 2/3 之间的位置（在成分（I）和成分（II）混合为单相之后）。在挤出机的 2/3 之后的位置投入该成分是不理想的，因为

总混合性能显著降低。投入相分离稀释剂（成分 III）之后的温度维持在高于成分（I）、成分（II）和成分（III）的混合物的液-液相分离温度，以使混合物变成热力学单相。换言之，在成分（I）和成分（II）已经形成单相时混合成分（III）。于是，成分（I）和成分（II）的熔融物与成分（III）的粘度差异相对较小。由于温度已经足够升高，相比于聚烯烃（成分 I）与成分（II）和（III）混合在一起的情况，混合性能得到极大增强。因此，以相同尺寸的挤出机可以在每小时内挤出 / 捏合更多量的混合物。所以经济效率极大改善。

[0044] 因而，在温度控制的条件下分别注入单相稀释剂和相分离稀释剂抑制了挤出机中的过度热氧化，从而增强由此制得的微孔膜的品质。由于熔化 / 挤出性能的提高，生产率和经济效率也显著提高。

[0045] 以单相混合的熔融物在通过模具而被挤出 / 浇注为片材形式之前，应当通过温度低于液-液相分离温度的区段从而发生 / 进行液-液分离。优选的是所述温度比混合物的液-液相分离温度低超过 10℃。还优选停留时间为至少 30 秒，但根据微孔膜的性质可以进行不受限制的调节。

[0046] 为制造片材形式的成型品，可以采用具有水冷或空冷系统的常用的浇注和压延。

[0047] 在如电池隔板这样的膜需要高强度的情况中，可以进行拉伸以获得改善的强度。拉伸可以利用辊型或拉幅机型分步进行或同步进行。优选的是，沿纵向（加工方向）和横向的拉伸比分别为不小于 4 倍，且总拉伸比为 25 倍 ~ 50 倍。如果沿一个方向的拉伸比小于 4 倍，则这一个方向的取向性不足，因而纵向和横向之间的物理性质失去平衡，导致拉伸强度、穿刺强度等下降。如果总拉伸比小于 25 倍，则局部不发生拉伸。如果总拉伸比超过 50 倍，有可能在拉伸时发生破裂，此外，不利的是最终的微孔膜的收缩增大。

[0048] 拉伸温度随着所采用的聚烯烃的熔点、稀释剂的类型和浓度而改变。最适宜的拉伸温度在片材中的聚烯烃的晶体部分的 30 重量% ~ 80 重量% 熔融的范围内适当地选择。如果拉伸温度选自比片材中的聚烯烃的晶体部分的 30 重量% 熔融的温度更低的温度范围，则膜缺乏柔软性，导致拉伸能力不佳。因此，膜极有可能在拉伸时破裂，而且局部不发生拉伸。相反，如果拉伸温度选自比晶体部分的 80 重量% 熔融的温度更高的温度范围，则拉伸可能容易进行。尽管拉伸容易，但由于局部过度拉伸导致发生厚度偏差，并且由于聚合物的低取向效果而使得膜的物理性质突然下降。晶体部分于特定温度熔融的程度可由片材的 DSC（差示扫描量热计）分析获得。

[0049] 采用有机溶剂提取经拉伸的膜，并进行干燥。对本发明可用的有机溶剂不作特别限定。可以使用能提取出稀释剂的任何溶剂。优选的是，甲基乙基酮、二氯甲烷、己烷等是适宜的溶剂，因为它们具有高提取效率并且可迅速干燥。可单独使用或彼此组合使用任何常规的溶剂提取法，例如浸没、喷雾和超声波提取。提取后残余稀释剂的含量应当不大于 1 重量%。如果残余稀释剂的含量超过 1 重量%，则膜的物理性质和渗透性劣化。残余稀释剂的含量（提取能力）很大程度上取决于提取温度和提取时间。提取温度优选较高以提高稀释剂在溶剂中的溶解性，不过，当考虑到与溶剂沸腾有关的安全性时，优选的是不高于 40℃。如果提取温度低于稀释剂的固化温度，则提取效率明显降低。因此，前者应当高于后者。提取时间随膜厚而变，但对于通常厚度为 10 μm ~ 30 μm 的常规微孔膜，适宜为 2 分钟 ~ 4 分钟。

[0050] 就电池隔板来说，如果有必要降低残余应力，并减小最终膜在高温下的收缩率直

至在纵向和横向上分别小于5%，则对干燥的膜进行热定型步骤。热定型包括保持膜并将其加热（其极有可能收缩），从而除去残余应力。较高的热定型温度有利于降低收缩率。不过，过高的温度使膜部分熔融，从而导致微孔堵塞，使渗透性下降。优选的是，在膜的晶体部分的10重量%~30重量%发生熔融的范围内选择热定型温度。如果热定型温度选自比膜的晶体部分的10重量%发生熔融的温度更低的温度范围，则膜中的聚烯烃分子的弛豫不充分，以致无法获得去除膜的残余应力的效果。如果热定型温度选自比膜的晶体部分的30重量%发生熔融的温度更高的温度范围，则部分熔融导致微孔堵塞，从而降低渗透性。

[0051] 当热定型温度较高时，热定型时间应当相对较短，而当热定型温度较低时，热定型时间应相对较长。适当的热定型时间为5秒~1分钟。

[0052] 如上所述的本发明的制造微孔聚烯烃膜的方法具有下列特征。当制造微孔聚烯烃膜时为改善性质而挤出可发生液-液相分离的混合物时，相比于传统挤出法，可容易地设置挤出条件。此外，可以克服由于挤出过程中聚烯烃和稀释剂的过度氧化所导致的微孔膜的物理性质和耐久性劣化的不利之处。由于本发明的方法有助于混合物的挤出并改善了由此制得的微孔膜的物理性质和耐久性，因此所述膜可用于电池隔板和各种过滤器。此外，优异的挤出加工性提供了高生产率。

[0053] 现在通过实施例对本发明进行更详细的描述，所述实施例并不意图限制本发明的范围。

具体实施方式

[0054] 实施例

[0055] 使用 Polymer Laboratory, Inc. 制造的高温 GPC（凝胶渗透色谱）测定聚烯烃的分子量和分子量分布。

[0056] 在直径为 46mm 的双螺杆挤出机中混合聚烯烃和稀释剂。双螺杆挤出机从入口至最终模具总共有 20 个区段；除了最后一个区段之外各区段具有相同的长度。混合区段设置为从第一个区段起经 12 个区段（筒体），配置在混合区段中的螺杆的长径比为 47。在第 14 区段，安装齿轮泵以制造具有均匀厚度的片材。通过整个挤出机的总停留时间为约 6 分钟，不过该时间可取决于组合物而略有不同，至第 12 区段（筒体）的停留时间为约 3 分钟。

[0057] 在改变成分 (I)、(II) 和 (III) 的注入位置，和混合区段及其他挤出区段的温度的条件下进行挤出。

[0058] 熔融物通过 T 型模挤出，并使用压延辊浇注为厚度为 600 μm ~ 1200 μm 的片材，然后将该片材用于拉伸。为检验由不完全熔融或混合所产生的凝胶体 (gel)，单独制备厚度为 200 μm 的片材并进行观察。为了用作隔板，在 2,000 cm^2 面积内应只有不多于 5 个凝胶体（基于厚度为 200 μm 的片材）。

[0059] 使用差示扫描量热法 (DSC) 分析拉伸用片材的热学性质。分析条件为样品重量 5mg，扫描速率 10 $^{\circ}\text{C}$ / 分钟。

[0060] 在改变拉伸温度的条件下使用连续拉幅机型拉伸机对片材进行同步拉伸。拉伸比为 6 \times 6 (MD \times TD)，拉伸速率维持在 2.0m/分钟。

[0061] 通过使用二氯甲烷的浸渍法从膜中提取稀释剂。在提取器中的停留时间为 2 分钟，提取后膜中的残留稀释剂不多于 1%。

[0062] 在经提取的膜在空气中干燥之后,通过连续拉幅机型支架进行 15 秒钟热定型。

[0063] 测定诸如穿刺强度、气体渗透率和收缩率等微孔膜最重要的物理性质,其结果显示在表 1 中。

[0064] 物理性质的测定

[0065] (1) 测定所述膜被直径为 1.0mm 的针以 120mm/分钟的速度刺穿时的强度作为穿刺强度。

[0066] (2) 采用气孔计 (PMI Co., Ltd 制造的 CFP-1500-AEL) 测定气体渗透率。气体渗透率通常以 Gurley 数 (Gurley number) 表示。但是,由于没有考虑到膜厚的效应,取决于所述膜的孔隙结构的渗透率的相对差异不能由 Gurley 数表示。为解决上述问题,本发明使用达西渗透常数,其由下述等式 1 获得。

[0067] < 等式 1 >

$$[0068] \quad C = (8FTV) / (\pi D^2 (P^2 - 1))$$

[0069] 等式中, C = 达西渗透常数 ; F = 流速 ; T = 样品厚度 ; V = 气体的粘度 (对于 N₂ 为 0.185) ; D = 样品直径 ; P = 压力。

[0070] 本发明使用氮气。

[0071] 本发明中,使用压力范围为 100psi ~ 200psi 的达西渗透常数的平均值。

[0072] (3) 收缩率

[0073] 在对流烘箱中于 105°C 将所述膜老化 10 分钟之后测定纵向 (MD) 和横向 (TD) 上的收缩率 (%)。

[0074] 实施例 1

[0075] 使用重均分子量为 4.0×10^5 的高密度聚乙烯 (HDPE) [成分 I]、40°C 时的动力粘度为 95cSt 的石蜡油 (下表中的成分 A) [成分 II] 和邻苯二甲酸二丁酯 (下表中的成分 B) [成分 III]。成分 (I)、(II) 和 (III) 的含量分别为 31 重量%、46 重量%和 23 重量%。成分 (II) : 成分 (III) 的比例为 2 : 1,所有成分的总挤出速率为 15kg/小时。

[0076] 关于注入方法,将成分 (I) 和 (II) 预先混合为浆料,并注入挤出机的 #1 筒体区段,而将成分 (III) 注入位于混合区段的 1/3 至 2/3 之间的 #6 区段。(整个混合区段由 12 个区段构成。)

[0077] 注入成分 (III) 之前的温度为 170°C,稍稍高于高密度聚乙烯的熔点。注入成分 (III) 之后的温度为 230°C,高于液-液相分离的温度。混合区段之后的温度为 180°C,低于液-液相分离的温度。

[0078] 基于上述基本条件进行拉伸、提取和热定型。通过使用二氯甲烷的浸渍法进行提取。在提取器中的停留时间为 2 分钟,膜中的残留稀释剂不超过 1%。用于拉伸和热定型的详细条件显示在下表中。

[0079] 实施例 2

[0080] 使用重均分子量为 2.1×10^5 的高密度聚乙烯 (HDPE) [成分 I]、40°C 时的动力粘度为 95cSt 的石蜡油 (下表中的成分 A) [成分 II] 和油酸甘油三酯与亚油酸甘油三酯的混合物 (1 : 2) (下表中的成分 C) [成分 III]。成分 (I)、(II) 和 (III) 的含量分别为 45 重量%、44 重量%和 11 重量%。成分 (II) : 成分 (III) 的比例为 4 : 1,所有成分的总挤出速率为 20kg/小时。

[0081] 关于注入方法,将成分(I)和(II)分别注入#1区段和#2区段。将成分(III)注入位于混合区段的1/3至2/3之间的#8区段。

[0082] 注入成分(III)之前的温度为180℃,正如在实施例1中一样。注入成分(III)之后的温度为230℃,高于液-液相分离的温度。混合区段之后的温度为170℃,低于液-液相分离的温度。

[0083] 用于拉伸和热定型的详细条件显示在下表中,提取条件与实施例1中的相同。

[0084] 实施例3

[0085] 使用重均分子量为 4.0×10^5 的高密度聚乙烯(HDPE)[成分I]、40℃时的动力粘度为95cSt的石蜡油(下表中的成分A)[成分II]和亚麻子油(下表中的成分D)[成分III]。成分(I)、(II)和(III)的含量分别为35重量%、13重量%和52重量%。成分(II):成分(III)的比例为1:4,所有成分的总挤出速率为10kg/小时。

[0086] 关于注入方法,将成分(I)和(II)分别注入#1区段和#3区段。将成分(III)注入位于混合区段的1/3至2/3之间的#5区段。

[0087] 注入成分(III)之前的温度为170℃,稍稍高于高密度聚乙烯的熔点。注入成分(III)之后的温度为250℃,高于液-液相分离的温度。混合区段之后的温度为200℃,低于液-液相分离的温度。

[0088] 用于拉伸和热定型的详细条件显示在下表中,提取条件与实施例1中的相同。

[0089] 比较例1

[0090] 使用重均分子量为 4.0×10^5 的高密度聚乙烯(HDPE)[成分I]、40℃时的动力粘度为95cSt的石蜡油(下表中的成分A)[成分II]和油酸甘油三酯与亚油酸甘油三酯的混合物(1:2)(下表中的成分C)[成分III]。成分(I)、(II)和(III)的含量分别为30重量%、35重量%和35重量%。成分(II):成分(III)的比例为1:1,所有成分的总挤出速率为10kg/小时。

[0091] 关于注入方法,将成分(I)和(II)预先混合成浆料,然后以相同的量分别注入#1区段和#2区段,将成分(III)注入位于混合区段的2/3之后的#10区段。

[0092] 注入成分(III)之前的温度为180℃,正如在实施例1中一样。注入成分(III)之后的温度为250℃,高于液-液相分离的温度。混合区段之后的温度为200℃,低于液-液相分离的温度。

[0093] 由于凝胶体过多且制得的片材的表面粗糙,因此不能进行包括拉伸、提取和热定型在内的后续步骤。

[0094] 比较例2

[0095] 使用重均分子量为 4.0×10^5 的高密度聚乙烯(HDPE)[成分I]、40℃时的动力粘度为95cSt的石蜡油(下表中的成分A)[成分II]和邻苯二甲酸二丁酯(下表中的成分B)[成分III]。成分(I)、(II)和(III)的含量分别为40重量%、50重量%和10重量%。成分(II):成分(III)的比例为5:1,所有成分的总挤出速率为10kg/小时。

[0096] 关于注入方法,将成分(I)和(II)分别注入#1区段和#2区段。将成分(III)注入位于混合区段的1/3至2/3之间的#6区段。

[0097] 注入成分(III)之前和之后的温度均为180℃,低于液-液相分离的温度。

[0098] 由于制得的片材的恶劣状态(凝胶体和表面),不能进行包括拉伸、提取和热定型

在内的后续步骤。

[0099] 比较例 3

[0100] 使用重均分子量为 2.1×10^5 的高密度聚乙烯 (HDPE) [成分 I]、40°C 时的动力粘度为 95cSt 的石蜡油 (下表中的成分 A) [成分 II] 和油酸甘油三酯与亚油酸甘油三酯的混合物 (1 : 2) (下表中的成分 C) [成分 III]。成分 (I)、(II) 和 (III) 的含量分别为 58 重量%、6 重量%和 36 重量%。成分 (II) : 成分 (III) 的比例为 1 : 6, 所有成分的总挤出速率为 10kg/ 小时。

[0101] 关于注入方法, 将成分 (I) 和 (II) 分别注入 #1 区段和 #2 区段, 将成分 (III) 注入位于混合区段的 1/3 之前的 #3 区段。

[0102] 注入成分 (III) 之前的温度为 180°C, 正如在实施例 1 中一样。注入成分 (III) 之后的温度为 280°C, 高于液 - 液相分离的温度。混合区段之后的温度为 220°C, 低于液 - 液相分离的温度。

[0103] 由于制得的片材的恶劣状态 (凝胶体和表面), 不能进行包括拉伸、提取和热定型在内的后续步骤。

[0104] 比较例 4

[0105] 使用重均分子量为 4.0×10^5 的高密度聚乙烯 (HDPE) [成分 I]、40°C 时的动力粘度为 95cSt 的石蜡油 (下表中的成分 A) [成分 II] 和邻苯二甲酸二丁酯 (下表中的成分 B) [成分 III]。成分 (I)、(II) 和 (III) 的含量分别为 40 重量%、10 重量%和 50 重量%。成分 (II) : 成分 (III) 的比例为 1 : 5, 所有成分的总挤出速率为 10kg/ 小时。

[0106] 关于注入方法, 将成分 (I)、(II) 和 (III) 预先混合成浆料并一起注入 #1 区段。

[0107] 混合区段的温度为 270°C, 高于液 - 液相分离的温度, 混合区段之后的温度为 200°C, 低于液 - 液相分离的温度。

[0108] 由于制得的片材的恶劣状态 (凝胶体和表面), 不能进行包括拉伸、提取和热定型在内的后续步骤。

[0109] 比较例 5

[0110] 使用重均分子量为 2.1×10^5 的高密度聚乙烯 (HDPE) [成分 I]、40°C 时的动力粘度为 95cSt 的石蜡油 (下表中的成分 A) [成分 II] 和邻苯二甲酸二丁酯 (下表中的成分 B) [成分 III]。成分 (I)、(II) 和 (III) 的含量分别为 25 重量%、50 重量%和 25 重量%。成分 (II) : 成分 (III) 的比例为 2 : 1, 所有成分的总挤出速率为 15kg/ 小时。

[0111] 关于注入方法, 将成分 (I) 注入 #1 区段, 而将成分 (II) 和成分 (III) 预先混合, 然后以相同的量分别注入 #2 区段和 #5 区段。

[0112] 整个混合区段的温度为 270°C, 高于液 - 液相分离的温度, 而混合区段之后的温度为 200°C, 低于液 - 液相分离的温度。

[0113] 产物不适于商品化, 因为由于混合不良导致凝胶体的数目极大增多, 但是进行了拉伸、提取和热定型以确定物理性质。详细条件显示在下表中。提取条件与实施例 1 中的相同。

[0114] 比较例 6

[0115] 使用重均分子量为 4.0×10^5 的高密度聚乙烯 (HDPE) [成分 I]、40°C 时的动力粘度为 95cSt 的石蜡油 (下表中的成分 A) [成分 II] 和油酸甘油三酯与亚油酸甘油三酯的混

合物 (1 : 2) (下表中的成分 C) [成分 III]。成分 (I)、(II) 和 (III) 的含量分别为 10 重量%、30 重量%和 60 重量%。成分 (II) : 成分 (III) 的比例为 1 : 2, 所有成分的总挤出速率为 20kg/ 小时。

[0116] 关于注入方法, 将成分 (I) 注入 #1 区段, 而将成分 (II) 和成分 (III) 预先混合, 然后以相同的量分别注入 #2 区段和 #5 区段。

[0117] 整个混合区段的温度为 250°C, 高于液 - 液相分离的温度, 而混合区段之后的温度为 200°C, 低于液 - 液相分离的温度。

[0118] 产物不适于商品化, 因为由于混合不良导致凝胶体的数目极大增多, 但是进行了拉伸、提取和热定型以确定物理性质。详细条件显示在下表中。提取条件与实施例 1 中的相同。

[0119] 上述的实施例和比较例的试验条件以及由其得到的结果归纳在下面的表 1 至表 4 中。

[0120] 表 1

[0121]

实施例					
		单位	1	2	3
成分 I	类型	-	HDPE	HDPE	HDPE
	Mw	g/摩尔	4.0×10^5	2.1×10^5	4.0×10^5
	含量	重量%	31	45	35
成分 II	成分	-	A	A	A
	含量	重量%	46	44	13
成分 III	成分	-	B	C	D
	含量	重量%	23	11	52
成分 II: 成分 III		-	2:1	4:1	1:4
总供给速率		kg/小时	15	20	10
注入方法/位置 (总共 12 个混合区段)	成分 I	-	预混合之后#1	#1	#1
	成分 II			#2	#3
	成分 III			#6	#5
挤出温度	注入成分 III 之前	°C	170	180	170
	注入成分 III 之后的混合区段		230	230	250
	混合区段之后		180	170	200
挤出状态	凝胶体数目	#凝胶体/2000cm ²	0	1	2

[0122] 挤出特征

[0123] 表 2

[0124]

实施例					
制造条件		单位	1	2	3
拉伸	温度	°C	120	125	124
	比率(MD×TD)	比率	6×6	6×6	6×6
热定型	温度	°C	124	125	125
	时间	秒	15	15	15
膜厚		μm	16	20	12
穿刺强度		N/μm	0.28	0.25	0.30
气体渗透率		10 ⁻⁵ 达西	2.0	1.8	2.2
收缩率	MD	%	5.0	4.7	4.5
	TD		2.5	2.3	3.2

[0125] 微孔膜的性质

[0126] 表 3

[0127]

比较例								
		单位	1	2	3	4	5	6
成分 I	类型	-	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE
	Mw	g/摩尔	4.0 ×10 ⁵	4.0 ×10 ⁵	2.1 ×10 ⁵	4.0 ×10 ⁵	2.1 ×10 ⁵	4.0 ×10 ⁵
	含量	重量%	30	40	58	40	25	10
成分 II	成分	-	A	A	A	A	A	A
	含量	重量%	35	50	6	10	50	30
成分 III	成分	-	C	B	C	B	B	C
	含量	重量%	35	10	36	50	25	60
成分 II: 成分 III		-	1:1	5:1	1:6	1:5	2:1	1:2
总供给速率		kg/小时	10	10	10	10	15	20
注入的方法/位置 (总共12个混合区段)	成分 I	-	预混之后, 分别 #1, #2	#1	#1	预混之后, #1	#1	#1
	成分 II			#2	#2		预混之后, 分别 #2, #5	预混之后, 分别 #2, #5
	成分 III		#10	#6	#3			
挤出温度	注入 III 之前	°C	180	180	180	270	270	250
	注入 III 之后, 挤出区段		250	180	280	270	270	250
	挤出区段之后		200	180	220	200	200	200
挤出状态	凝胶体数目	#凝胶体/2000cm ²					7	33

[0128] 挤出特征

[0129] 表 4

[0130]

		比较例						
制造条件		单位	1	2	3	4	5	6
拉伸	温度	°C	不能被拉伸				121	116
	比率(MD×TD)	比率					6×6	6×6
热定型	温度	°C					124	124
	时间	秒					15	15
膜厚		μm					12	15
穿刺强度		N/μm					0.15	0.12
气体渗透率		10 ⁻⁵ 达西					2.0	2.5
收缩率	MD	%					4.0	4.8
	TD						2.7	4.0

[0131] 微孔膜的性质

[0132] 工业实用性

[0133] 正如所示的,根据本发明,当在制备微孔聚烯烃膜时为增强性质而挤出可进行液-液相分离的混合物时,相比于常规挤出法,可以更容易地设置挤出条件。本发明的方法可克服在挤出过程中引起聚烯烃和稀释剂的过度氧化而导致微孔膜的物理性质和耐久性劣化的不利之处。该方法有助于混合物的挤出,同时增强了微孔膜的物理性质和耐久性从而使其可用于电池隔板和各种过滤器。此外,本发明的方法提供了优异的挤出加工性和高生产率。