



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102802945 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201080027376. 1

(22) 申请日 2010. 06. 08

(30) 优先权数据

61/218, 720 2009. 06. 19 US

61/298, 756 2010. 01. 27 US

61/298, 752 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. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/037758 2010. 06. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/147799 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.

B32B 27/08(2006. 01)

B32B 5/18(2006. 01)

C08J 5/18(2006. 01)

H01M 2/14(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101208198 A, 2008. 06. 25,

US 4873037 A, 1989. 10. 10,

KR 20090031946 A, 2009. 03. 30,

EP 0718901 A1, 1996. 06. 26,

审查员 楚大顺

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

多层微孔膜

(57) 摘要

本发明涉及包括第1和第2层的微孔膜,第1层含有20.0重量%以上的聚甲基戊烯,且第2层含有增容剂。本发明还涉及上述膜的制备方法和上述膜作为电池隔膜的应用。

1. 一种膜, 该膜包括:

(a) 第1层, 含有基于第1层的重量为20.0重量%~45.0重量%的聚甲基戊烯和10.0重量%~80.0重量%的聚乙烯; 以及

(b) 第2层, (i) 含有基于第2层的重量为1.0重量%~25.0重量%的增容剂和(ii) 含有75.0重量%~99.0重量%的聚乙烯、具有与第1层的组成实质上不同的组成, 所述增容剂含有除聚乙烯均聚物之外的聚(α -烯烃),

所述膜为微孔性且具有尺寸稳定性。

2. 如权利要求1所述的膜, 其中, 所述膜具有: 3.0 μ m以上的厚度, 170.0 $^{\circ}$ C以上的熔化温度, 1.0×10^3 mN/20 μ m以上的标准化戳穿强度, 30.0×10^3 秒/100cm³/20 μ m以下的标准化透气度, 10.0%以下的105 $^{\circ}$ C下的TD热收缩率, 0.10mg以下的 α 1pha, 1.0×10^2 mAh以下的电化学稳定性。

3. 如权利要求1或2所述的膜, 其中, 所述增容剂含有聚丙烯、聚甲基戊烯以及聚丙烯和聚甲基戊烯的混合物。

4. 如权利要求1或2所述的膜, 其中, 当所述增容剂含有聚甲基戊烯和/或聚丙烯时, (i) 第1层中聚甲基戊烯的以第1层的重量为基准的重量%相对于(ii) 增容剂的以第2层的重量为基准的重量%的比率 ≤ 30.0 。

5. 如权利要求1或2所述的膜, 其中, 所述膜还包括与第1层具有实质上相同的组成和实质上相同的厚度的第3层, 其中, 第2层位于第1和第3层之间。

6. 如权利要求5所述的膜, 其中, 第1或第3层的至少一层与第2层以层叠方式接触。

7. 如权利要求6所述的膜, 其中, (a) 所述第1和第3层各自含有: 20.0重量%~45.0重量%的聚甲基戊烯, 聚甲基戊烯的 M_w 在 $1.0 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^6$ 范围内、且 $T_m \geq 200.0^{\circ}$ C; 0.0重量%~45.0重量%的、 $M_w \geq 6.0 \times 10^5$ 且 $T_m \geq 162.0^{\circ}$ C的全同立构聚丙烯; 以及10.0重量%以上的聚乙烯, 所述重量百分数基于层的重量; 以及(b) 第2层含有基于层的重量为5.0重量%以上的增容剂, 增容剂含有除聚乙烯均聚物之外的聚(α -烯烃)。

8. 一种包含权利要求1~7中任一项所述的膜的电池隔膜。

9. 一种微孔膜的制造方法, 包括:

步骤(a), 形成含有第1稀释剂和第1聚合物共混物的第1混合物, 第1聚合物共混物含有基于第1层材料的重量为20.0重量%~45.0重量%的聚甲基戊烯和10.0重量%~80.0重量%的聚乙烯;

步骤(b), 形成含有第2稀释剂和第2聚合物混合物的第2混合物, 第2聚合物共混物(i) 含有基于第2层的重量为1.0重量%~25.0重量%的增容剂且(ii) 含有75.0重量%~99.0重量%的聚乙烯、具有与第1层的组成实质上不同的组成, 所述增容剂含有除聚乙烯均聚物之外的聚(α -烯烃);

步骤(c), 形成含有第3稀释剂和第3聚合物共混物的第3混合物, 第3聚合物共混物含有基于第3层材料的重量为20.0重量%~45.0重量%的聚甲基戊烯和10.0重量%~80.0重量%的聚乙烯;

步骤(d), 制造具有含第1混合物的第1层、含第3混合物的第3层和含第2混合物的第2层的片材, 第2层位于第1和第3层之间; 以及

步骤(e), 从所述片材中除去第1、第2和第3稀释剂的至少一部分。

10. 如权利要求9所述的方法,其中,所述第1和第3混合物是实质上相同的混合物。
11. 如权利要求9所述的方法,其中,所述第1、第2和第3稀释剂是实质上相同的稀释剂。
12. 如权利要求10所述的方法,其中,所述第1、第2和第3稀释剂是实质上相同的稀释剂。
13. 如权利要求10所述的方法,其中,所述第1聚合物共混物含有基于第1聚合物共混物的重量为25.0重量%以上的聚甲基戊烯,其中,聚甲基戊烯的 M_w 在 $1.0 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^6$ 范围内、且 $T_m \geq 200.0^\circ\text{C}$ 。
14. 如权利要求10~13中任一项所述的方法,其中,所述第1聚合物共混物还含有0.0重量%~45.0重量%以上的全同立构聚丙烯,所述聚丙烯的 $M_w \geq 6.0 \times 10^5$ 且 $T_m \geq 162.0^\circ\text{C}$;以及10.0重量%以上的聚乙烯,重量百分数基于第1聚合物共混物的重量。
15. 如权利要求14所述的方法,其中,所述增容剂是聚甲基戊烯和/或聚丙烯,且所述第2聚合物共混物还含有基于第2聚合物共混物的重量为75.0重量%以上的聚乙烯。
16. 如权利要求15所述的方法,其中,所述第2聚合物共混物含有基于第2聚合物共混物的重量为5.0重量%以上的PE4和40.0重量%以上的PE1和/或PE2。
17. 如权利要求9~13中任一项所述的方法,还包括在步骤(d)之后冷却所述片材。
18. 如权利要求9~13中任一项所述的方法,还包括:在步骤(e)之前和/或之后在至少一个方向上拉伸所述片材。
19. 如权利要求18所述的方法,其中,所述拉伸是在步骤(e)之前和之后进行的,并且步骤(e)之后的拉伸是将所述片材暴露在 $120^\circ\text{C} \sim 132^\circ\text{C}$ 范围内的温度下进行的。
20. 如权利要求9所述的方法,其中,所述第1、第2和第3稀释剂是选自脂肪族烃、环状烃及邻苯二甲酸酯中的至少一种。
21. 一种通过权利要求9~20中任一项所述的方法制造的微孔膜。
22. 一种电池,包含阳极、阴极、电解质和位于阳极与阴极之间的至少一层隔膜,所述隔膜为权利要求1所述的膜。
23. 如权利要求22所述的电池,其中,所述电解质含有锂离子。
24. 如权利要求23所述的电池,其中,所述电池是用作驱动电动车或混合电动车用的电源的锂离子二次电池。

多层微孔膜

[0001] 关联申请的相互参照

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

技术领域

[0003] 本发明的实施方式涉及包括第1和第2层的微孔膜,第1层含有20.0重量%以上的聚甲基戊烯,且第2层含有增容剂。本发明还涉及所述膜的制造方法和所述膜作为电池隔膜的应用。

背景技术

[0004] 微孔膜例如可用作锂离子电池中的电池隔膜(“BSF”)。可用作驱动电动车和混合电动车等的电池等大容量电池可通过增大BSF的熔化温度和戳穿强度得以改善,而不会显著降低多孔性、透过性和热稳定性(热收缩率)等其它重要的膜特性。增大的强度是重要的,这是因为它减小由BSF故障引起的内部短路的危险性。

[0005] 含有(i)聚甲基戊烯和聚乙烯以及(ii)聚甲基戊烯和聚丙烯的单层BSF的熔化温度 $\geq 200^{\circ}\text{C}$,但是这些膜与含有聚乙烯和/或聚丙烯的BSF相比具有更低的戳穿强度。

发明内容

[0006] 在实施方式之一中,本发明涉及一种膜,该膜包括:

[0007] (a)第1层,含有基于第1层的重量为20.0重量%以上的聚甲基戊烯;以及

[0008] (b)第2层,(i)含有增容剂和(ii)具有与第1层的组成实质上不同的组成,其中,所述膜为微孔性且具有尺寸稳定性。在另一个实施方式中,本发明涉及一种微孔膜的制造方法,包括:

[0009] 步骤(a),形成含有第1稀释剂和第1聚合物共混物的第1混合物,第1聚合物混合共混物含有基于第1聚合物的重量为20.0重量%以上的聚甲基戊烯;

[0010] 步骤(b),形成含有第2稀释剂和第2聚合物共混物的第2混合物,第2聚合物共混物含有增容剂;

[0011] 步骤(c),形成含有第3稀释剂和第3聚合物共混物的第3混合物,第3聚合物共混物含有基于第3聚合物的重量为20.0重量%以上的聚甲基戊烯;

[0012] 步骤(d),制造具有含第1混合物的第1层、含第3混合物的第3层和含第2混合物的第2层的片材,第2层位于第1和第3层之间;以及

[0013] 步骤(e),从所述片材中除去第1、第2和第3稀释剂的至少一部分。本发明还涉及通过这种方法制造的膜。

[0014] 在又一个实施方式中,本发明涉及一种电池,它包括阳极、阴极、电解质和至少一

层位于阳极与阴极之间的隔膜,该隔膜包括第1层,该层含有基于第1层的重量为20.0重量%以上的聚甲基戊烯;以及含有增容剂的第2层,其中,所述隔膜为微孔性且尺寸稳定的膜。

具体实施方式

[0015] 含有20.0重量%以上的聚甲基戊烯和60.0重量%以下的聚乙烯(基于膜的重量)的微孔膜具有较高的熔化温度和较低的热收缩率,但是具有较低的强度。含有100重量%聚乙烯或者聚乙烯和聚丙烯的混合物的微孔膜具有更高的强度,但是具有更低的熔化温度和更高的热收缩率。已发现下述多层膜可能表现出层离等尺寸不稳定性,所述多层膜包括含有20.0重量%以上的聚甲基戊烯和60.0重量%以上的聚乙烯(基于第1层的重量)的第1层,以及含有聚乙烯的第2层。本发明部分地基于具有第1层和第2层的多层微孔膜的发现,其中,第1层含有聚甲基戊烯,且第2层含有与第1层的聚甲基戊烯相容的物质(例如增容剂)。已发现这种膜与第2层中不含增容剂的膜相比具有改良的尺寸稳定性(例如更耐层离)。

[0016] 在本说明书和所附的权利要求书中,术语“聚合物”,是指包含多个大分子的组合物,该大分子含有来自一种或多种单体的重复单元。所述大分子可具有不同的尺寸、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50.0%以上(个数基准)来自乙烯的重复单元的聚烯烃,优选是聚乙烯均聚物和/或至少85%(个数基准)的重复单元是乙烯单元的聚乙烯共聚物。“聚丙烯”是指含有50.0%以上(个数基准)来自丙烯的重复单元的聚烯烃,优选是聚丙烯均聚物和/或至少85%(个数基准)的重复单元是丙烯单元的聚丙烯共聚物。“聚甲基戊烯”是指含有50.0%以上(个数基准)来自甲基戊烯的重复单元的聚烯烃,优选是聚甲基戊烯均聚物和/或至少85%(个数基准)的重复单元是甲基戊烯单元的聚甲基戊烯共聚物。“微孔膜”是一种有孔薄膜,其中,膜的孔体积的90.0vol%以上(体积基准)的平均直径在0.01 μ m~10.0 μ m的范围内。关于由挤出物制造的膜,机械方向(“MD”)被定义为从模具中制造挤出物的方向。横向(“TD”)被定义为垂直于挤出物的MD和厚度方向的方向。

[0017] 在实施方式之一中,本发明涉及具有至少两层并且具有较高的强度、熔化温度和热稳定性的、尺寸稳定性的微孔膜。一个或多个实施方式的膜由于第1层中存在20.0重量%以上的聚甲基戊烯而具有较高的熔化温度和较低的热收缩率,由于第2层中存在聚乙烯而具有较高的强度。这样的膜不易层离,一般认为是由于第2层中存在有效量的增容剂。以下将更详细地描述选定的实施方式,但是该描述并不意味着排除本发明的更宽范围内的其它实施方式。

[0018] 层的构成成分

[0019] 在实施方式之一中,所述第1层含有基于第1层的重量为20.0重量%以上的聚甲基戊烯,且所述第2层含有聚合物和与聚甲基戊烯相容的物质。

[0020] 聚甲基戊烯

[0021] 在实施方式之一中,聚甲基戊烯(“PMP”)包括至少80.0%(个数基准)的重复单元是甲基戊烯的单元的聚合物或共聚物。希望的PMP的熔化温度(T_m) $\geq$ 200.0 $^{\circ}$ C,例如在200.0 $^{\circ}$ C~250.0 $^{\circ}$ C、例如210.0 $^{\circ}$ C~240.0 $^{\circ}$ C或约220.0 $^{\circ}$ C~约230.0 $^{\circ}$ C的范围内。已发现当膜含有 $T_m > 240.0^{\circ}$ C、尤其 $> 250.0^{\circ}$ C的PMP时,该膜暴露于高于170.0 $^{\circ}$ C的温度时更难以制造机械

强度不丧失的膜。虽然不希望被任何理论或模型约束,但是一般认为如果PE的 T_m 和PMP的 T_m 之间的差异大,则会导致难以制造PMP和PE的均匀混合物。还发现当膜含有 $T_m < 200.0^\circ\text{C}$ 的PMP时,更难以制造具有较高熔化温度的膜。PMP的 T_m 可通过与下文关于聚丙烯的说明相同的差示扫描量热法测定。

[0022] 在实施方式之一中,PMP的熔体流动速率(按照ASTM D 1238测定的“MFR”; $260.0^\circ\text{C}/5.0\text{kg}$) $\leq 80.0\text{dg}/\text{min}$,例如在约 $0.5\text{dg}/\text{min} \sim 60.0\text{dg}/\text{min}$,约 $1\text{dg}/\text{min} \sim$ 约 $30\text{dg}/\text{min}$ 的范围内,例如在 $10\text{dg}/\text{min} \sim 40\text{dg}/\text{min}$ 范围内。当PMP的 $\text{MFR} > 80.0\text{dg}/\text{min}$ 时,可能更难以制造具有较高熔化温度的膜。在一个或多个实施方式中,PMP的 M_w 在 $1.0 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^6$ 范围内。PMP的 M_w 可通过与下文关于聚丙烯的说明相同的凝胶渗透色谱法测定,例如按照“Macromolecules, Vol. 38, pp. 7181~7183 (2005)”中列举的方法。

[0023] PMP可按照例如使用齐格勒-纳塔催化剂体系(例如含钛或者钛和镁的催化剂体系)或“单中心催化剂”的聚合法制造。在实施方式之一中,PMP是通过使用4-甲基-1-戊烯等甲基-1-戊烯单体,或者甲基-1-戊烯与一种或多种 α -烯烃等的共聚单体进行配位聚合而制造的。所述 α -烯烃任选是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-癸烯中的一种或多种。还可以使用环戊烯、4-甲基环戊烯、降冰片烯、三环-3-癸烯等环状共聚单体。在实施方式之一中,所述共聚单体是1-己烯。PMP中的共聚单体含量一般为 $20.0\text{mol.}\%$ 以下。

[0024] 为了制造 $T_m \leq 250.0^\circ\text{C}$,例如 $\leq 240.0^\circ\text{C}$ 的混合物,PMP可以是PMP的混合物(例如干法混合物或反应器掺合物)。

[0025] 聚乙烯

[0026] 在特定的实施方式中,所述聚乙烯(“PE”)可包括PE的混合物或反应器共混物,例如两种或多种聚乙烯(如下文所述的“PE1”、“PE2”、“PE3”、“PE4”等)的混合物。例如,该PE可包括(i)第1种PE(PE1)和/或第2种PE(PE2)与(ii)第四种PE(PE4)的共混物。这些实施方式任选还可包括第3种PE(PE3)。

[0027] PE1

[0028] 在实施方式之一中,所述第1PE(“PE1”)例如是下述PE,即, $M_w < 1.0 \times 10^6$,例如在约 $1.0 \times 10^5 \sim$ 约 0.90×10^6 的范围内,分子量分布(“MWD”,被定义为 M_w 除以数均分子量(“ M_n ”))在约 $2.0 \sim$ 约 50.0 的范围内,且末端不饱和基量在每 1.0×10^4 个碳原子中小于 0.20 。任选地,PE1的 M_w 在约 $4.0 \times 10^5 \sim$ 约 6.0×10^5 的范围内,且MWD为约 $3.0 \sim$ 约 10.0 。任选地,PE1的末端不饱和基量在每 1.0×10^4 个碳原子中为 0.14 以下,或在每 1.0×10^4 个碳原子中为 0.12 以下,例如在每 1.0×10^4 个碳原子中在 $0.05 \sim 0.14$ 的范围内(例如低于测定方法的检测限)。PE1例如可以是旭化成株式会社制的SUNFINE(注册商标)、SH-800(注册商标)或SH-810(注册商标)高密度PE。

[0029] PE2

[0030] 在实施方式之一中,所述第2PE(“PE2”)例如可以是下述PE,即, $M_w < 1.0 \times 10^6$,例如在约 $2.0 \times 10^5 \sim$ 约 0.9×10^6 的范围内,MWD在约 $2 \sim$ 约 50 的范围内,且末端不饱和基量在每 1.0×10^4 个碳原子中为 0.20 以上。任选地,PE2的末端不饱和基量在每 1.0×10^4 个碳原子中为 0.30 以上,或在每 1.0×10^4 个碳原子中为 0.50 以上,例如在每 1.0×10^4 个碳原子中在约 $0.6 \sim$ 约 10.0 的范围内。作为PE2的非限制性实例, M_w 在约 $3.0 \times 10^5 \sim$ 约 8.0×10^5 的范围内,

例如约 7.5×10^5 ,且MWD为约4~约15。PE2例如可以是Basell制的Lupolen(注册商标)。

[0031] PE1和/或PE2例如可以是乙烯均聚物或乙烯/ α -烯烃共聚物,所述乙烯/ α -烯烃共聚物含有基于以摩尔比计为100mol%共聚物为5.0mol%以下的一种或多种 α -烯烃等共聚单体。任选地,该 α -烯烃是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯的一种或多种。这种PE可具有132℃以上的熔点。PE1可按照例如使用齐格勒-纳塔或单中心聚合催化剂的方法制造,但这不是必须的。末端不饱和基量例如可按照PCT专利公开号W0 97/23554中记载的方法进行测定。PE2例如可使用含铬催化剂制造。

[0032] PE3

[0033] 在实施方式之一中,PE3例如可以是 $T_m \leq 130.0^\circ\text{C}$ 的PE。使用 $T_m \leq 130.0^\circ\text{C}$ 的PE时,可得到具有所需低关闭温度(shutdown temperature)的成品膜,例如关闭温度 $\leq 130.5^\circ\text{C}$ 。

[0034] 任选地,PE3的 $T_m \geq 85.0^\circ\text{C}$,例如在 $105.0^\circ\text{C} \sim 130.0^\circ\text{C}$ 、例如 $115.0^\circ\text{C} \sim 126.0^\circ\text{C}$ 的范围内。任选地,PE3的 $M_w \leq 5.0 \times 10^5$,例如在 $1.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ 范围内,例如在 $1.5 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^5$ 的范围内。任选地,PE3的MWD在2.0~5.0、例如1.8~3.5的范围内。任选地,PE3的质量密度在 $0.905\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内,聚乙烯的质量密度按照ASTM D1505测定。

[0035] 在实施方式之一中,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,所述共聚单体的量在1.0mol%~5.0mol%的范围内。在实施方式之一中,共聚单体是1-己烯和/或1-辛烯。

[0036] PE3可按照任何常规方法制造,例如使用齐格勒-纳塔或单中心聚合催化剂的方法。任选地,PE3是低密度聚乙烯(“LDPE”)、中密度聚乙烯、支链状LDPE或利用茂金属催化剂制造的聚乙烯等直链状低密度聚乙烯(中的一种或多种)。PE3可按照US专利号5,084,534中公开的方法(例如该专利中实施例27和41中公开的方法)制造,将其全部内容引入本说明书作为参考。

[0037] PE4

[0038] 在实施方式之一中,所述第4PE(“PE4”)例如可以是下述PE,即, $M_w \geq 1.0 \times 10^6$,例如在约 $1.0 \times 10^6 \sim 5.0 \times 10^6$ 的范围内,且MWD为约1.2~约50.0。作为PE4的非限制性例子, M_w 为约 $1.0 \times 10^6 \sim 3.0 \times 10^6$,例如约 2.0×10^6 ,且MWD为约2.0~约20.0,优选约4.0~约15.0。PE4例如可以是乙烯均聚物或乙烯/ α -烯烃共聚物,所述乙烯/ α -烯烃共聚物含有基于以摩尔比计为100mol%的共聚物为5.0mol%以下的一种或多种 α -烯烃等共聚单体。共聚单体例如可以是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯中的一种或多种。上述聚合物或共聚物可使用齐格勒-纳塔或单中心催化剂制造,但这不是必须的。这种PE可具有134℃以上的熔点。PE4可以是超高分子量聚乙烯(“UHMWPE”),例如为三井化学株式会社制的HI-ZEXMILLION(注册商标)、240-m(注册商标)聚乙烯。

[0039] PE1~PE4的熔点例如可使用PCT专利公开号W0 2008/140835中公开的方法测定。

[0040] 聚丙烯

[0041] 在实施方式之一中,所述聚丙烯(“PP”)例如可以是下述PP,即, $M_w \geq 6.0 \times 10^5$,例

如 $\geq 7.5 \times 10^5$, 例如在约 $0.80 \times 10^6 \sim$ 约 2.0×10^6 的范围内, 例如在约 $0.90 \times 10^6 \sim$ 约 3.0×10^6 的范围内。任选地, PP的 $T_m \geq 160.0^\circ\text{C}$, 且熔化热 (“ ΔH_m ”) $\geq 90.0\text{J/g}$, 例如 $\geq 100.0\text{J/g}$, 例如在 $110\text{J/g} \sim 120\text{J/g}$ 的范围内。任选地, PP的 $MWD \leq 20.0$, 例如在约 $1.5 \sim$ 约 10.0 的范围内, 例如在约 $2.0 \sim$ 约 8.5 的范围内或在 $2.5 \sim 6.0$ 的范围内。任选地, PP是丙烯和 $5.0\text{mol}\%$ 以下的共聚单体的共聚物(无规或嵌段), 该共聚单体例如是乙烯、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一种或多种 α -烯烃; 或者是丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等一种或多种二烯烃。

[0042] 在实施方式之一中, PP是全同立构聚丙烯(isotactic propylene)。所谓“全同立构聚丙烯”是指PP的全同立构五元组分率(meso pentad fraction) $\geq$ 约 $50.0\text{mol}\%$ mmmm五元组, 任选地为约 $94.0\text{mol}\%$ mmmm五元组以上, 或优选为 $96.0\text{mol}\%$ mmmm五元组以上(基于全同立构PP的总摩尔数)。在实施方式之一中, PP具有(a)全同立构五元组分率 $\geq$ 约 $90.0\text{mol}\%$ mmmm五元组, 优选为 $94.0\text{mol}\%$ mmmm五元组以上; 以及(b)立构缺陷的量在每 1.0×10^4 个碳原子中约 50.0 以下, 例如在每 1.0×10^4 个碳原子中约 20 以下, 或在每 1.0×10^4 个碳原子中约 10.0 以下, 例如在每 1.0×10^4 个碳原子中约 5.0 以下。任选地, PP具有下列特性的一个或多个: (i) $T_m \geq 162.0^\circ\text{C}$; (ii) 在 230°C 的温度和 25sec^{-1} 的应变率下拉伸粘度 $\geq$ 约 $5.0 \times 10^4\text{Pa sec}$; (iii) 在约 230°C 的温度和 25sec^{-1} 的应变率下测定的特劳顿比(Trouton's ratio) $\geq$ 约 15 ; (iv) 熔体流动速率(“MFR”; ASTM D-1238-95条件L, 在 230°C 和 2.16kg 下) $\leq$ 约 0.1kg/min , 任选地 $\leq$ 约 0.01dg/min (即, 值低至MFR实质上测不出); 或者(v)基于PP的重量, 可萃取物质的量(通过将PP与煮沸的二甲苯接触可萃取的)为 0.5 重量%以下, 例如为 0.2 重量%以下, 例如为 0.1 重量%以下。

[0043] 在实施方式之一中, PP是全同立构PP, 其 M_w 在约 $0.80 \times 10^6 \sim$ 约 3.0×10^6 、任选 $0.90 \times 10^6 \sim$ 约 2.0×10^6 的范围内, $MWD \leq 8.5$, 例如在约 $2.0 \sim$ 约 8.5 、任选 $2.0 \sim 6.0$ 的范围内, 且 $\Delta H_m \geq 90.0\text{J/g}$ 。通常, PP的全同立构五元组分率 $\geq 94.0\text{mol}\%$ mmmm五元组, 立构缺陷的量在每 1.0×10^4 个碳原子中约为 5.0 以下, 且 $T_m \geq 162.0^\circ\text{C}$ 。

[0044] PP的一个非限制性实例, 以及PP的 T_m 、全同立构五元组分率、立构规整度、特性粘度、特劳顿比、立构缺陷和可萃取物质的量的测定方法, 记载于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 是按照PCT专利公开号WO 2007/132942中公开的方法测定的, 将其内容作为参照全部引入本说明书中。 T_m 可由使用Perkin Elmer Instrument的Pyris 1型DSC获得的差示扫描量热(DSC)数据确定。称量约 $5.5 \sim 6.5\text{mg}$ 样品密封入铝制样品盘。DSC数据通过首先以 10°C/min 的速率将样品加热至 230°C 、称为第1熔化(不记录数据)进行记录。在实施冷却-加热循环之前将样品在 230°C 下保持10分钟。然后以 10°C/min 的速率将样品从 230°C 冷却至 25°C , 称为“结晶化”, 接着在 25°C 下保持10分钟, 再以 10°C/min 的速率将样品加热至 230°C , 称为(“第2熔化”)。记录结晶化和第2熔化两者的热事件。熔化温度(T_m)是第2熔化曲线的峰温度, 结晶化温度(T_c)是结晶峰的峰温度。

[0046] 增容剂

[0047] 在一个或多个实施方式中, 增容剂是以有效量使用时可改善所述膜的尺寸稳定性(例如防止层离)的组合物(例如聚合物或聚合物共混物)。增容剂(称作“增容剂”)可以是一种聚合物或几种聚合物的混合物, 例如反应器共混物或干式混合物。虽然不希望被任何理

论或模型约束,但是一般认为,当第2层中呈有效量以上的量存在时,增容剂可改善具有较高PE含量的层(例如第2层)与具有较高PMP含量的层(例如第1层)之间的亲合力(例如通过减小表面张力)。

[0048] 在实施方式之一中,第1层含有20.0重量%以上的PMP,且第2层含有PE和增容剂,例如为可改善第1和第2层之间的亲和力的聚合物或聚合物混合物。在实施方式之一中,所述增容剂(i)含有聚合物(包括聚合物的混合物)且(ii)满足下列关系:

[0049] 1.所述增容剂的希尔德布兰德溶度参数(Hildebrand solubility parameter) $\leq 19(\text{MPa})^{1/2}$ 。

[0050] 2.所述增容剂的熔点(T_p) $>$ 第2层的PE的熔点(T_2)。

[0051] 3.所述增容剂的熔点(T_p) $\leq$ 第1层的PMP的熔点(T_1)。

[0052] 4. $T_1 - T_p \leq 90.0^\circ\text{C}$, 例如 $\leq 75.0^\circ\text{C}$, 例如 $\leq 65.0^\circ\text{C}$ 。

[0053] 5. $T_p - T_2 \leq 120.0^\circ\text{C}$, 例如 $\leq 40.0^\circ\text{C}$, 例如 $\leq 30.0^\circ\text{C}$ 。

[0054] 在特定的实施方式中,所述增容剂包括聚(α -烯烃),但不包括聚乙烯均聚物。例如,增容剂可以是来自PP、聚1-丁烯、聚1-戊烯、PMP、聚1-辛烯和聚1-己烯等一种或多种碳原子数3以上的聚 α -烯烃的聚合物或共聚物。在特定的实施方式中,所述增容剂可以包括PMP和PP的共混物。如果使用共混物,PMP和PP的重量比(基于增容剂的重量)例如可以在约20:1~0.05:1的范围内,在其它实施方式中为5:1~0.2:1,而在其它实施方式中为2:1~0.5:1。

[0055] 在这些或其它实施方式中,所述增容剂包括具有较高结晶度的聚合物,例如 M_w 在约 $0.8 \times 10^6 \sim 3.0 \times 10^6$ 范围内、MWD在约2.0~约8.5的范围内、且 $\Delta H_m \geq 90.0\text{J/g}$ 的全同立构PP。

[0056] 其它物质

[0057] 所述第1层和/或第2层中可选择性地存在无机物(例如含硅和/或铝原子的物质),和/或例如PCT专利公开号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)中记载的耐热聚合物,。

[0058] 当通过挤出制造所述微孔膜时,最终微孔膜通常含有用来制造挤出物的聚合物。还可能存在处理期间导入的少量稀释剂或其它物质,一般以基于膜的重量为小于1重量%的量存在。在处理过程中可能发生聚合物分子量少量降低,但这是可接受的。在实施方式之一中,在处理期间即使发生分子量降低,引起膜中聚合物的MWD值和用于制造膜(例如挤出前)的聚合物MWD值的差异例如不多于约10%,或不多于约1%,或不多于约0.1%。

[0059] M_w 和MWD的测定

[0060] 聚合物的 M_w 和MWD可使用装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“Macromolecules, Vol. 34, No. 19, pp. 6812-6820 (2001)”中公开的方法进行测定。将三根PLgel Mixed-B柱(购自Polymer Laboratories)用于 M_w 和MWD的测定。对于PE来说,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、柱和DRI检测器置于保持在 145°C 的烘箱中。对于PP和PMP来说,公称流量为 $1.0\text{cm}^3/\text{min}$,公称注入量为 $300\mu\text{L}$;将输送线、柱和DRI检测器置于保持在 160°C 的烘箱中。

[0061] 使用的GPC溶剂是含有约1000ppm丁基化羟基甲苯(BHT)的、经过过滤的Aldrich公

司制试剂级的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。使用相同的溶剂作为SEC洗脱剂。聚合物溶液制备如下:将干燥聚合物放入玻璃容器中,添加需要量的上述TCB溶剂,然后在160℃和不断搅拌下将混合物加热约2小时。聚合物溶液的浓度是0.25~0.75mg/ml。在注入GPC之前,使用型号SP260样品制备工作站(Sample Prep Station)(购自Polymer Laboratories)用2 μ m过滤器对样品溶液进行离线过滤。

[0062] 使用Mp(“Mp”被定义为Mw的峰)在约580~约10,000,000范围的、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(2nd-order polynomial),由此绘制标准曲线(logMp相对于保留体积)。使用购自Wave Metrics公司的IGOR Pro分析样品。

[0063] 三层结构

[0064] 本发明特定的实施方式涉及具有至少三层的微孔膜:第1和第3层,及位于第1和第3层之间的第2层。第1和第3层可选择性地具有实质上相同的厚度和实质上相同的组成。例如,在实施方式之一中,第1和第3层各自含有基于该层的总重量为20.0重量%以上的PMP。第2层选择性地含有基于第2层的总重量为75.0重量%以上的PE和25.0重量%以下的增容剂。虽然将按照这种通过湿法制造的多层膜说明本发明,但本发明不限于此,并且该描述并不意味着排除本发明的更宽范围内的其它实施方式。

[0065] 第2层-增容剂的量

[0066] 在一个或多个实施方式中,第2层含有基于第2层的总重量为1.0重量%以上、例如2.50重量%以上的增容剂,在其它实施方式中含有5.0重量%以上、在其它实施方式中7.5重量%以上、且在其它实施方式中10.0重量%以上的增容剂。在这些或其它实施方式中,第2层含有基于第2层的总重量为25.0重量%以下、在其它实施方式中18.0重量%以下、在其它实施方式中16.0重量%以下、且在其它实施方式中12.0重量%以下的增容剂。第2层选择性地含有<25.0重量%的增容剂。第2层所含增容剂的量基于第2层的总重量选择性地约2.5重量%~约20.0重量%,例如5.0重量%~18.0重量%、例如7.5重量%~16.0重量%的范围内。

[0067] 在特定的实施方式中,所述增容剂包括PMP和PP的组合。如果使用这种组合,(i)第1层中PMP的量(以重量%表示,基于第1层的重量)与(ii)第2层中增容剂(PMP和PP)的量(以重量%表示,基于第2层的重量)的比率是 ≤ 30.0 ,例如 ≤ 20.0 ,如 ≤ 18.0 、或 ≤ 15.0 。

[0068] 在这些实施方式中,第2层含有基于第2层的重量为1.0重量%以上、在其它实施方式中2.0重量%以上、在其它实施方式中3.0重量%以上、且在其它实施方式中4.0重量%以上的PMP和PP的每一种。在这些或其它实施方式中,第2层含有基于第2层的重量为12.0重量%以下、在其它实施方式中10.0重量%以下、在其它实施方式中8.0重量%以下、且在其它实施方式中6.0重量%以下的PMP和PP的每一种。例如,第2层可能含PMP的量在约1.0重量%~约11.0重量%的范围内,且PP的量在1.0重量%~11.0重量%的范围内。

[0069] 第2层-聚乙烯的量

[0070] 在一个或多个实施方式中,第2层含有基于第2层的重量为75.0重量%以上、例如82.0重量%以上的PE,在其它实施方式中84.0重量%以上、在其它实施方式中86.0重量%以上、且在其它实施方式中88.0重量%以上的PE。第2层选择性地含有>75.0重量%的PE。

在这些或其它实施方式中,第2层含有基于第2层的总重量为99.0重量%以下、在其它实施方式中96.0重量%以下、在其它实施方式中94.0重量%以下、且在其它实施方式中92.0重量%以下的PE。第2层选择性地含PE的量基于第2层的总重量在约80.0重量%~约97.5重量%,例如82.0重量%~95.0重量%、例如84.0重量%~92.5重量%的范围内。

[0071] 在实施方式之一中,第2层含有PE4,例如以基于第2层的重量为5.0重量%以上,例如15.0重量%以上、例如25.0重量%以上的量。在实施方式之一中,基于第2层的重量,第2层以40.0重量%以上、例如50.0重量%以上、例如60.0重量%以上的量含有PE1或PE2、或者PE1和PE2的组合。在实施方式之一中,基于第2层的重量,第2层以25.0重量%以下,例如20.0重量%以下、例如10.0重量%以下的量含有PE3。

[0072] 第1和第3层-聚甲基戊烯的量

[0073] 在一个或多个实施方式中,第1和第3层各自含有基于该层的总重量为20.0重量%以上、例如22.5重量%以上的PMP,在其它实施方式中23.0重量%以上、在其它实施方式中24.0重量%以上、且在其它实施方式中25.0重量%以上的PMP。在这些或其它实施方式中,第1和第3层含有基于该层(根据具体情况为第1或第3层)的重量为45.0重量%以下、在其它实施方式中40.0重量%以下、在其它实施方式中35.0重量%以下、在其它实施方式中30.0重量%以下、且在其它实施方式中25.0重量%以下的PMP。例如,第1和第3层可能含有PMP的量基于该层的重量在约20.0重量%~45.0重量%、例如22.5重量%~40.0重量%、例如25.0重量%~35.0重量%范围内的PMP。

[0074] 第1和第3层-聚丙烯的量

[0075] 虽然是任选的,但第1和第3层各自可能含有PP。在一个或多个实施方式中,第1和第3层可能含有基于该层(根据具体情况为第1或第3层)的重量为5.0重量%以上、在其它实施方式中10.0重量%以上、在其它实施方式中15.0重量%以上、在其它实施方式中20.0重量%以上、且在其它实施方式中25.0重量%以上的PP。在这些或其它实施方式中,第1和第3层可能含有基于该层(根据具体情况为第1或第3层)的总重量为45.0重量%以下、在其它实施方式中40.0重量%以下、在其它实施方式中35.0重量%以下、在其它实施方式中30.0重量%以下、且在其它实施方式中25.0重量%以下的PP。例如,第1和第3层各自含有PP的量基于该层的重量可以在约0.0重量%~45.0重量%范围内,例如在10.0重量%~35.0重量%范围内、例如在20.0重量%~30.0重量%范围内。

[0076] 第1和第3层-聚丙烯和聚甲基戊烯的量

[0077] 在第1和第3层含有PP和PMP(例如共混物)的实施方式中,第1和第3层各自含有基于该层(例如根据具体情况为第1或第3层)的总重量为40.0重量%以上、在其它实施方式中42.0重量%以上、在其它实施方式中44.0重量%以上,且在其它实施方式中46.0重量%以上的PMP和PP复合物。在这些或其它实施方式中,第1和第3层含有基于该层的总重量为65.0重量%以下、在其它实施方式中64.0重量%以下、在其它实施方式中63.0重量%以下、且在其它实施方式中62.0重量%以下的PMP和PP复合物。例如,在第1和第3各层中的PMP和PP复合物的量基于该层的总重量可以在约40.0重量%~65.0重量%、例如在42.0重量%~64.0重量%、例如44.0重量%~63.0重量%范围内的PMP和PP复合物。

[0078] 第1和第3层-聚乙烯的量

[0079] 在一个或多个实施方式中,第1和第3层各自含有基于该层(根据具体情况为第1或

第3层)的总重量为10.0重量%以上、在其它实施方式中30.0重量%以上、在其它实施方式中40.0重量%以上、在其它实施方式中55.0重量%以上、在其它实施方式中60.0重量%以上、在其它实施方式中75.0重量%以上的PE。在这些或其它实施方式中,第1和第3层各自含有基于该层的总重量为80.0重量%以下、在其它实施方式中75.0重量%以下、在其它实施方式中65.0重量%以下、在其它实施方式中60.0重量%以下、在其它实施方式中50.0重量%以下、在其它实施方式中40.0重量%以下的PE。在这些或其它实施方式中,第1和第3层各自含有PE的量基于该层的重量在约10.0重量%~约80.0重量%、例如25.0重量%~67.5重量%的范围内。在实施方式之一中,第1和第3层各自含有(i)5.0重量%以上的PE4和/或(ii)10.0重量%以上的PE1或PE2、或者PE1和PE2的组合。

[0080] 所述膜的制造方法

[0081] 按照湿法描述了所述微孔膜的制造,不过本发明不限于此,并且该描述并不意味着排除本发明的更宽范围内的其它实施方式。

[0082] 在一个实施方式中,本发明的多层微孔膜是两层膜。在另一个实施方式中,所述多层微孔膜具有至少三层。在实施方式之一中,该膜是三层膜,它具有含第1层材料的第1和第3层以及含第2层材料的第2层,第2层位于第1和第3层之间且与它们以层叠形式接触。第1层材料(也称为第1聚合物共混物)通常含有与前文关于膜的层或者第1和第3层所作说明的相同聚合物(以相同的相对含量)。同样,第2层材料(也称为第2聚合物共混物)通常含有与前文关于膜的层所作说明的相同聚合物(以相同的相对含量)。

[0083] 膜的制造方法包括:从多层挤出物中除去稀释剂。挤出物的第1和第3层含有第1层材料和至少第1稀释剂,且挤出物的第2层含有第2层材料和至少第2稀释剂。第1和第3层可以是挤出物的外层,也称为表层。本领域技术人员应理解为,挤出物的第3层可由不同的层材料制造,例如第3层材料,并且可具有与第1层不同的厚度。挤出后,从挤出物中除去第1和第2稀释剂的至少一部分。该方法还可包括:沿MD和/或TD拉伸挤出物。可在除去稀释剂之前和/或之后进行拉伸。现在将更详细地描述制造三层膜的实施方式。

[0084] 第1混合物

[0085] 第1混合物是通过将第1层材料(任选已将它干混或熔体混合,或者例如呈反应器共混物的形式)和第1稀释剂混合制造的。第1稀释剂(可以是多种稀释剂的组合)例如可以是第1层材料的聚合物用溶剂。第1混合物可能任选含有一种或多种抗氧化剂等添加剂。在实施方式之一中,上述添加剂的量基于聚合物和稀释剂的混合物重量不高于1.0重量%。

[0086] 稀释剂可含有在挤出温度下能与第1层材料一起形成单相的物质。例如,第1稀释剂可以是第1层材料的聚合物用的溶剂。作为代表性的稀释剂,可以举出壬烷、癸烷、萘烷和石蜡油等脂肪烃或环烃;以及邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯等邻苯二甲酸酯。可使用40℃下动态粘度为20~200cSt的石蜡油。第1稀释剂、混合条件、挤出条件等的选择,例如可与PCT专利公开号W0 2008/016174中公开的选择相同,将该文献全文引入本说明书中作参照。

[0087] 第1混合物中的第1稀释剂的量并不重要。在实施方式之一中,基于第1混合物的混合重量,第1稀释剂的量在约50重量%~约85重量%,例如60重量%~80重量%的范围内。在混合期间,第1混合物被暴露的温度应足够高,从而制造用于挤出的单相混合物,例如温度 $\geq 210.0^{\circ}\text{C}$,例如 $\geq 220.0^{\circ}\text{C}$,例如 $\geq 230.0^{\circ}\text{C}$ 或者进而 $\geq 240.0^{\circ}\text{C}$,但是不超过例如所述稀

释剂或聚合物分子量显著降低的温度。

[0088] 第2混合物

[0089] 第2混合物是由第2层材料和第2稀释剂制造的。第2混合物可通过与制造第1混合物相同的方法制造。在实施方式之一中，(a)第2混合物中聚合物的量基于第2混合物的重量 ≤ 28.0 重量%，(b)所述增容剂是PP和PMP，且(c)(i)第1混合物中PMP的量(以重量%表示，基于第1混合物的重量)相对于ii)第2混合物中增容剂(PMP和PP)的量(以重量%表示，基于第2混合物的重量)的比例 ≤ 3.70 ，例如 ≤ 3.60 、例如 ≤ 3.50 或 ≤ 3.25 。虽然可能(且通常就是)与第1稀释剂彼此独立地选定第2稀释剂，但是第2稀释剂可以与第1稀释剂相同，并且可应用与第1混合物中应用的第1稀释剂相同的相对浓度。在混合期间，第2混合物所处的温度应足够高，从而制造用于挤出的单相混合物，例如温度 $\geq 210.0^{\circ}\text{C}$ ，例如 $\geq 220.0^{\circ}\text{C}$ 、例如 $\geq 230.0^{\circ}\text{C}$ 或者进而 $\geq 240.0^{\circ}\text{C}$ ，但是不超过例如所述稀释剂或聚合物分子量显著降低的温度。

[0090] 挤出

[0091] 在实施方式之一中，将第1混合物从第1挤出机送到第1和第3模具，将第2混合物从第2挤出机送到第2模具。从第1、第2和第3模具中挤出片状的层叠挤出物(即，平面方向远远大于厚度方向的物体)而制造多层挤出物，该多层挤出物具有含第1混合物的第1表层、含第3混合物的第2表层和含有第2混合物的芯层。

[0092] 一个或多个模具和挤出条件的选择例如可以与PCT专利公开号WO 2008/016174中公开的选择相同。第1和第2混合物在模具中被暴露的温度应足够高，从而保持第1和第2混合物在挤出期间各自作为单相(例如呈熔融态)，例如温度 $\geq 210.0^{\circ}\text{C}$ ， $\geq 220.0^{\circ}\text{C}$ 、例如 $\geq 230.0^{\circ}\text{C}$ 或者进而 $\geq 240.0^{\circ}\text{C}$ ，但是不超过例如所述稀释剂或聚合物分子量显著降低的温度。

[0093] 挤出物的冷却(任选的)

[0094] 任选地，将所述多层挤出物暴露在 $15^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下，形成冷却挤出物。例如，可以在至少约 30°C /分钟的冷却速率下冷却挤出物，直至挤出物的温度(冷却温度)与挤出物的胶凝温度大致相同(或更低)。冷却的处理条件例如可以与PCT专利公开号WO 2008/01617中公开的条件相同。在实施方式之一中，冷却挤出物的厚度 $\leq 10\text{mm}$ ，例如在 $0.1\text{mm} \sim 10\text{mm}$ 、或 $0.5\text{mm} \sim 5\text{mm}$ 的范围内。通常，冷却挤出物的第2层的厚度是冷却挤出物总厚度的 $60\% \sim 80\%$ ；且冷却挤出物的第1和第3层具有实质上相同的厚度，第1 和第3层各自的厚度在冷却挤出物总厚度的 $10\% \sim 20\%$ 的范围内。

[0095] 挤出物的拉伸(任选的)

[0096] 可沿至少一个方向、例如MD或TD等平面方向拉伸(称作“上游”拉伸或取向)挤出物(或冷却挤出物)。任选地，将挤出物沿TD和MD同时拉伸至 $4 \sim 6$ 范围内的放大倍数。例如，PCT专利公开号WO 2008/016174中公开了适当的拉伸方法。MD和TD的放大倍数可以相同，但不是必须的。在实施方式之一中，沿MD和TD的拉伸放大倍数等于5。放大倍数以倍增的方式对膜尺寸产生影响。例如，沿TD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。

[0097] 虽然不是必须的，但可以一边将挤出物暴露在约 $T_{cd} \sim T_m$ 范围内的温度下，一边进行拉伸。此处 T_{cd} 和 T_m 被定义为晶体色散温度(crystal dispersion temperature)和用于

制造挤出物的聚乙烯中具有最低熔点的PE的熔点。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。当T_{cd}在约90~约100℃范围内的实施方式中,拉伸温度可以是约90℃~约125℃,优选是约100℃~约125℃,更优选是105℃~125℃。

[0098] 在除去稀释剂之前,可以任选地对拉伸挤出物进行热处理。在热处理中,使拉伸挤出物暴露在与拉伸时挤出物被暴露的温度相比更高的温度下(更热)。拉伸挤出物被暴露于较高温度下时,拉伸挤出物的平面尺寸(沿MD的长度和沿TD的宽度)能够保持一定。由于挤出物含有聚合物和稀释剂,所以其长度和宽度被称为“湿润”长度和“湿润”宽度。在实施方式之一中,将拉伸挤出物暴露于110℃~125℃范围内的温度下,暴露时间在1秒~100秒的范围内,在此期间,例如通过使用拉幅机布铗沿拉伸挤出物的外周对其进行夹持,能够使湿润长度和湿润宽度保持一定。换言之,在热处理期间,拉伸挤出物在MD或TD方向上没有发生或缩小(即没有尺寸变化)。

[0099] 在该步骤、及将样品(例如挤出物、干燥挤出物、膜等)暴露在高温下的下游取向和热定形等其它步骤中,所述暴露可通过加热空气、然后将该热空气输送到样品的附近来进行。加热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空气送向样品。也可使用将样品暴露在高温下的其它方法与加热空气的方法同时、或代替加热空气的方法进行使用,所述其它方法包括将样品暴露在加热的表面,在烘箱中进行红外线加热等现有方法。

[0100] 稀释剂的除去

[0101] 在实施方式之一中,从挤出物中除去(或置换)第1和第2稀释剂的至少一部分而形成干燥膜。可以使用置换(或“洗涤”)溶剂除去(洗涤或置换)第1和第2稀释剂。除去第1和第2稀释剂的处理条件例如可以与PCT专利公开号WO 2008/016174中公开的条件相同。所谓“干燥膜”是指稀释剂的至少一部分被除去了的挤出物。虽然不需要从挤出物中除去全部稀释剂,但是由于除去稀释剂会增加最终膜的孔隙率,所以优选从挤出物中除去全部稀释剂。

[0102] 在实施方式之一中,可以在除去稀释剂后的任意时间点,从干燥膜中除去洗涤溶剂等残留的任意挥发性物质的至少一部分。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(流动空气)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PCT专利公开号WO 2008/016174和WO 2007/132942中公开的条件相同。

[0103] 膜的取向(任选的)

[0104] 可沿至少一个方向拉伸膜(称作“干式拉伸”或“下游拉伸”)。已经历下游拉伸的干燥膜被称为“取向”膜。在下游取向之前,干燥膜具有沿MD的最初尺寸(第1干燥长度)和沿TD的最初尺寸(第1干燥宽度)。本说明书中使用的术语“第1干燥宽度”,是指下游取向开始之前的干燥膜沿TD的尺寸。术语“第1干燥长度”是指在下流取向开始之前的干燥膜沿MD的尺寸。例如,可以使用WO 2008/016174中记载的种类的拉幅机拉伸装置。

[0105] 可沿MD、TD或两个方向进行下游拉伸。可以将干燥膜沿MD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,可以将干燥膜沿TD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。TD干燥拉伸放大倍数可在约1.1~约1.6的范围内。当沿MD和TD两个方向进行拉伸时,可以逐次或同时进行。由于TD热收缩与MD热收缩相比通常对电池特性具有更大影响,所以TD干燥放大量通常不超过MD干燥放大量。

使用双轴干燥拉伸时,干燥拉伸沿MD和TD方向可以同时或逐次进行。当干燥拉伸逐次进行时,通常先进行MD拉伸,接着进行TD拉伸。

[0106] 下游取向通常在将干燥膜暴露在 T_m 以下的温度下,例如在约 $T_{cd}-30.0^{\circ}\text{C}\sim T_m$ 的范围内时进行。在实施方式之一中,通常使膜暴露在约 $70\sim$ 约 135°C ,例如约 $120^{\circ}\text{C}\sim$ 约 132°C 或约 $122^{\circ}\text{C}\sim$ 约 130°C 范围内的温度下,进行拉伸。

[0107] 拉伸速率沿拉伸方向(MD或TD)优选为 $3\%/$ 秒或以上,且对于MD和TD拉伸,速率可以独立选择。拉伸速率优选为 $5\%/$ 秒或以上,更优选为 $10\%/$ 秒或以上,例如在 $5\%/$ 秒 $\sim$ $25\%/$ 秒的范围内。虽然拉伸速率不是特别重要,但拉伸速率的上限优选为 $50\%/$ 秒以防膜破裂。

[0108] 受控制的宽度的缩小(任选的)

[0109] 在下游拉伸之后,对干燥膜实施受控制的宽度缩小,即,从第2干燥宽度缩小至第3宽度,第3干燥宽度在从第1干燥宽度至第1干燥宽度约1.4倍的范围内。宽度缩小通常在将膜暴露在 $T_{cd}-30.0^{\circ}\text{C}$ 以上、但小于 T_m 的温度下进行。例如,在宽度缩小中,可以将膜暴露在约 $70^{\circ}\text{C}\sim$ 约 135°C 范围内的温度下,例如为约 $120^{\circ}\text{C}\sim$ 约 132°C ,或约 $125^{\circ}\text{C}\sim$ 约 130°C 。在实施方式之一中,膜宽度的缩小在将膜暴露在低于 T_m 的温度下进行。在实施方式之一中,第3干燥宽度在大于第1干燥宽度的约1.1倍 $\sim$ 约1.4倍的范围内。

[0110] 一般认为在受控制的宽度缩小中,将膜暴露在TD拉伸中膜所暴露的温度以上的温度时,最终膜的耐热收缩性进一步提高。

[0111] 热定形(任选的)

[0112] 任选地,例如在下游拉伸后、受控制的宽度缩小后、或两者之后,继除去稀释剂之后,对膜进行一次或多次的热处理(热定形)。一般认为通过热定形,晶体稳定化且在膜中形成均匀薄层。在实施方式之一中,热定形在将膜暴露在 $T_{cd}\sim T_m$ 范围内的温度下进行,例如在约 $100^{\circ}\text{C}\sim$ 约 135°C 、例如约 $120^{\circ}\text{C}\sim$ 约 132°C 、或约 $122^{\circ}\text{C}\sim$ 约 130°C 范围内的温度。通常而言,热定形进行充分的时间以使膜中形成均匀的薄层,例如 $\leq 1,000$ 秒,例如在 $1\sim 600$ 秒范围内的时间。在实施方式之一中,热定形是在现有的热定形“热固定(thermal fixation)”条件下进行操作的。所谓热固定”是指在热定形中,例如通过使用拉幅机布铗夹持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。

[0113] 根据需要可选择性地进行退火处理、热辊处理、热溶剂处理、交联处理、亲水性处理和涂布处理,例如按PCT专利公开号WO 2008/016174中所述的方法。

[0114] 膜的结构和特性

[0115] 在实施方式之一中,所述膜是具有至少两层的尺寸稳定的(例如耐层离)微孔膜,其中,各层具有来自上述聚合物的组合物。

[0116] 所述膜一般含有用于制造挤出物的聚合物。还可能存在少量在处理期间导入的稀释剂或其它物质,一般以基于膜的重量为 1.0 重量%以下的量存在。在处理期间,聚合物分子量有时少量地降低,但这是可以接受的。在实施方式之一中,膜中聚合物的 M_w 降低至用于制造膜的聚合物的 M_w 的 10% 以下,例如 1.0% 以下或 0.1% 以下。

[0117] 厚度

[0118] 在一个或多个实施方式中,所述微孔膜包括厚度为 T_1 的第1层、厚度为 T_2 的第2层和厚度为 T_3 的第3层。在一个或多个实施方式中, $T_2 \geq T_1+T_3$ 。在一个或多个实施方式中, T_1 为 T_3

的0.8倍以上。在其它实施方式中, T_1 为 T_3 的0.9倍以上,而在其它实施方式中, $T_1 = T_3$ 。在一个或多个实施方式中, $20.0 \text{倍} T_1 \geq T_2 \geq 2.0 \text{倍} T_1$,而在其它实施方式中, $8.0 \text{倍} T_1 \geq T_2 \geq 3.0 \text{倍} T_1$ 。在一个或多个实施方式中, $T_2 \geq 3.0 \mu\text{m}$,在其它实施方式中, $T_2 \geq 5.0 \mu\text{m}$,而在其它实施方式中, $T_2 \geq 10.0 \mu\text{m}$ 。在这些或其它实施方式中, $T_2 \leq 30.0 \mu\text{m}$,在其它实施方式中, $T_2 \leq 25.0 \mu\text{m}$,在其它实施方式中, $T_2 \leq 22.0 \mu\text{m}$,而在其它实施方式中, $T_2 \leq 20.0 \mu\text{m}$ 。

[0119] 在实施方式之一中,所述膜是多层微孔膜。该膜的厚度通常为 $3.0 \mu\text{m}$ 以上。例如,该膜可以具有 $\leq 30.0 \mu\text{m}$ 的厚度,例如在约 $5.0 \mu\text{m}$ ~约 $2.0 \times 10^2 \mu\text{m}$ 、例如约 $10.0 \mu\text{m}$ ~约 $25.0 \mu\text{m}$ 的范围内。任选地,第2层的厚度在膜的总厚度的 $60.0\% \sim 80.0\%$ 的范围内;且第1和第3层各自的厚度在膜的总厚度的 $10.0\% \sim 20.0\%$ 的范围内。膜的厚度例如可以使用接触式厚度计(contact thickness meter)在纵向上以 1.0cm 的间隔在 10.0cm 的宽度上进行测定,然后求出平均值得到膜厚度。Mitsutoyo公司制的Litematic等厚度计比较合适。例如也优选光学厚度测定方法等非接触式厚度测定方法。

[0120] 孔隙率

[0121] 膜的孔隙率通常如下测定,即,通过将膜的实际重量与 100% 聚合物的同等非多孔性膜(具有相同的聚合物组成、长度、宽度和厚度的意义上同等)的重量进行比较。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 ”是膜的实际重量,“ w_2 ”是具有相同尺寸和厚度的同等非多孔性膜(相同聚合物的)的重量。任选地,膜的孔隙率 $\geq 20\%$,例如在 $25.0\% \sim 85.0\%$ 、例如 $35.0\% \sim 60.0\%$ 的范围内。

[0122] 标准化透气度

[0123] 在实施方式之一中,所述膜的标准化透气度 $\leq 30.0 \times 10^3 \text{秒}/100 \text{cm}^3/20 \mu\text{m}$ (按照JIS P8117测定)。由于透气度值被标准化为 $20 \mu\text{m}$ 厚度同等膜的透气度值,所以膜的透气度值以“秒/ $100 \text{cm}^3/20 \mu\text{m}$ ”的单位表示。任选地,膜的标准化透气度在约 $20.0 \text{秒}/100 \text{cm}^3/20 \mu\text{m}$ ~约 $800.0 \text{秒}/100 \text{cm}^3/20 \mu\text{m}$ 、或约 $100.0 \text{秒}/100 \text{cm}^3/\mu\text{m}$ ~约 $500.0 \text{秒}/100 \text{cm}^3/20 \mu\text{m}$ 的范围内。按照JIS P8117测定标准化透气度,使用公式 $A = 20 \mu\text{m} \times (X) / T_1$ 将结果标准化为 $20 \mu\text{m}$ 厚的同等膜的透气度值,其中, X 是实际厚度为 T_1 的膜的透气度测量值, A 是 $20 \mu\text{m}$ 厚的同等膜的标准化透气度。膜的标准化透气度选择性地 $\leq 1.0 \times 10^4 \text{秒}/100 \text{cm}^3/20 \mu\text{m}$,例如 $\leq 1.0 \times 10^3 \text{秒}/100 \text{cm}^3/20 \mu\text{m}$ 、例如 $\leq 5.0 \times 10^2 \text{秒}/100 \text{cm}^3/20 \mu\text{m}$ 。例如,膜的透气度可以在约 $1.0 \times 10^2 \text{秒}/100 \text{cm}^3/20 \mu\text{m}$ ~约 $1.0 \times 10^3 \text{秒}/100 \text{cm}^3/20 \mu\text{m}$ 的范围内。

[0124] 标准化戳穿强度

[0125] 膜的戳穿强度以 $20 \mu\text{m}$ 厚的同等膜的戳穿强度 $[\text{mN}/20 \mu\text{m}]$ 表示。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 $2 \text{mm}/\text{秒}$ 的速度对厚度为 T_1 的膜进行刺戳时在 23°C 下测定的最大荷重。使用公式 $S = [20 \mu\text{m} \times (S_1)] / T_1$ 将戳穿强度(“ S ”)标准化为 $20 \mu\text{m}$ 厚的同等膜的戳穿强度值,式中, S_1 是戳穿强度的“测定值”,且 T_1 是膜的平均厚度。任选地,膜的标准化戳穿强度 $\geq 1.0 \times 10^3 \text{mN}/20 \mu\text{m}$,例如 $\geq 2.0 \times 10^3 \text{mN}/20 \mu\text{m}$,如 $\geq 2.0 \times 10^3 \text{mN}/20 \mu\text{m}$ 。在实施方式之一中,膜的标准化戳穿强度在约 $2.0 \times 10^3 \text{mN}/20 \mu\text{m}$ ~约 $8.0 \times 10^3 \text{mN}/20 \mu\text{m}$ 的范围内。

[0126] 关闭温度

[0127] 微孔膜的关闭温度是通过PCT专利公开号W0 2007/052663中公开的方法测定的,将该文献全文并入本说明书作参考。根据该方法,在测定膜透气度时,使微孔膜暴露于递增

的温度(5℃/分钟,始于30℃)。微孔膜的“关闭温度”被定义为微孔膜的透气度(Gurley值)最先超过 $1.0 \times 10^5 \text{secs./100cm}^3$ 时的温度。为了测定膜的熔化温度和关闭温度,例如可使用透气度计(购自旭精工株式会社,EG0-1T)按照JIS P8117测定透气度。在实施方式之一中,膜的关闭温度 $\leq 140.0^\circ\text{C}$,例如在约 $120.0^\circ\text{C} \sim$ 约 140.0°C 、例如 $130.0^\circ\text{C} \sim 138.0^\circ\text{C}$ 的范围内。

[0128] 熔化温度(由膜的破裂测定的)

[0129] 熔化温度测定如下:将 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的微孔膜样品沿其外周夹持 在分别具有直径为12mm的圆形开口部的金属块之间。然后设置金属块使膜的平面呈水平状态。将直径为10mm的碳化钨球置于上侧块的圆形开口部内的微孔膜上。然后将膜暴露在从 30°C 开始、以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升高的温度下。将膜的熔化温度定义为球完全穿过样品时的温度,即,样品破裂时的温度。在实施方式之一中,所述膜的熔化温度 $\geq 170.0^\circ\text{C}$,例如 $\geq 180.0^\circ\text{C}$ 、例如 $\geq 200.0^\circ\text{C}$ 。在实施方式之一中,膜的熔化温度在约 $180.0^\circ\text{C} \sim$ 约 210.0°C 的范围内,例如在约 $190.0^\circ\text{C} \sim$ 约 205.0°C 的范围内。

[0130] 电化学稳定性

[0131] 电化学稳定性是膜在暴露于较高温度下贮存或使用的电池中用作BSF时、与膜对抗氧化等化学变化的耐受性相关的膜性能。电化学稳定性的单位是mAh,通常希望代表高温贮存或过量充电期间总电量损失较少的下限值。本发明的膜具有得到改善的电化学稳定性,所以适用于高功率、高容量的电池。这样的电池包括电动工具电池和用来启动发动机或对发动机供电从而驱动电动车或混合动力电动车等汽车的电池。所述膜的电化学稳定性 $\leq 1.0 \times 10^2 \text{mAh}$,这是所需的,因为这些较高功率、高容量的应用对由BSF的电化学不稳定引起的自放电损失等电池容量的损失特别敏感。所谓“高容量”电池通常是指能够供应1安培小时(1Ah)以上、例如 $2.0\text{Ah} \sim 3.6\text{Ah}$ 的电池。在实施方式之一中,所述膜的电化学稳定性 $\leq 80.0\text{mAh}$,例如 $\leq 75.0\text{mAh}$ 、例如 $\leq 50.0\text{mAh}$ 。在实施方式之一中,所述膜的电化学稳定性在 $1.0\text{mAh} \sim 50.0\text{mAh}$,任选地在 $10.0\text{mAh} \sim 35.0\text{mAh}$ 的范围内。

[0132] 为了测量膜的电化学稳定性,将长(MD)70mm和宽(TD)60mm的膜置于同该膜具有相同平面尺寸的阳极和阴极之间。阳极由天然石墨制成,阴极由 LiCoO_2 制成。电解质是通过将 LiPF_6 溶于碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)(4/6,V/V)的混合物中制备的1M溶液。使该电解质充满位于阳极与阴极之间区域的膜来组装电池。让该电池暴露于 23°C 的温度下充电至4.2V的电压。然后将该电池暴露于 60°C 的温度下48小时。电化学稳定性被定义为在48小时期间于电 压源与电池之间流动的积分电流(以mAh表示)。

[0133] 尺寸稳定性

[0134] 多层膜的尺寸稳定性(抗层离)如下测定:将长度=150.0mm和宽度=50.0mm的膜样品平放在长度和宽度等于或大于该膜、且厚度约为10.0mm的玻璃基板上。将该基体平放,用不锈钢针(尖端的曲率半径=5.0mm)与膜接触,且以 $1.0 \times 10^2 \text{gF}$ 的力对膜施压。同时将该膜、针和基板暴露于约 25.0°C 的温度,在保持针固定时将基板沿膜的长度方向(MD)平移100.0mm。除去并称量在平移过程中从上述膜分离的、被针表面和膜表面限定的环形楔形区域附近积聚的聚合物,平移100.0mm结束后称量。当积聚的聚合物(称为“alpha”)的量 $\leq 0.1\text{mg}$ 时,该膜就是“尺寸稳定的”。

[0135] 沿至少一个平面方向在 105°C 下的热收缩率

[0136] 沿MD和TD方向在105℃下的膜的收缩率如下测定:(i)沿MD和TD两方向测定室温下微孔膜试验片的尺寸,(ii)在不施加荷重下将微孔膜试验片置于105℃的温度下8小时使试样平衡化,然后,(iii)沿MD和TD两方向测量膜的尺寸。沿MD和TD的热(或“热致的”)收缩率可这样得到:用(i)的测定结果除以(ii)的测定结果,并且以百分率表示所得的商。

[0137] 任选地,膜在至少一个平面方向(例如MD或TD)上、于105℃下的热收缩率为10.0%以下,例如5.0%以下,例如在0.10%~5%的范围内。

[0138] 在130℃下的TD热收缩率 $\leq 25\%$ 且170℃下的TD热收缩率 $\leq 45\%$

[0139] 在实施方式之一中,膜在130℃下的TD热收缩率 $\leq 25.0\%$,例如在约1.0%~约20.0%的范围内,和/或在170℃下的TD热收缩率 $\leq 45.0\%$,例如约1.0%~约40.0%。

[0140] 130℃和170℃热收缩率的测定值与105℃下热收缩率的测定值略有不同,反映在:与横向平行的膜的一端一般被固定在电池内,特别是在与MD平行的一端的中心附近,沿TD能够扩大或缩小(收缩)的自由度受到限制。因此,在23.0℃下将沿TD为50mm、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,留出沿MD为35mm且沿TD为50mm的开口。再将带有样品的框暴露于130℃或170℃的温度下30分钟,然后冷却。通常,通过TD热收缩,与MD平行的膜的一端稍向内侧弯曲(朝向框的开口中心)成弓形。沿TD的热收缩率(以百分率表示)等于加热前沿TD的样品长度除以加热后沿TD的样品的最短长度(在框内)再乘以100%得到的值。

[0141] 电池隔膜和电池

[0142] 所述膜在常压下是液体(水性和非水性)可透过的。所以,该膜可用作电池隔膜、过滤膜等。所述热塑性膜特别适合作为镍-氢电池、镍-镉电池、镍-锌电池、银-锌电池、锂离子电池、锂离子聚合物电池等二次电池用BSF。在实施方式之一中,本发明涉及包括含有热塑性膜的BSF的锂离子二次电池。这样的电池记载于PCT专利公开号WO 2008/016174中,将其内容作为参照全部引入本说明书中。这样的电池可用作例如电动车和混合电动车的电源。

[0143] 将参考下述非限制性的实施例更详细地描述本发明。

[0144] 实施例1

[0145] (1)第1混合物的制备

[0146] 第1混合物制备如下:首先,将(a)25.0重量%的、MFR为21dg/min且 T_m 为222.0℃的聚甲基戊烯(三井化学株式会社,TPX:MX002)(PMP),(b)25.0重量%的、 M_w 为 1.1×10^6 且 T_m 为163.8℃的全同立构聚丙烯(PP),(c)20.0重量%的、 M_w 为 5.6×10^5 且 T_m 为134.0℃的PE(PE1),以及(d)30.0重量%的、 M_w 为 1.9×10^6 且 T_m 为136.0℃的PE(PE4)混合,重量百分数基于混合聚合物的重量。

[0147] 然后,将27.5重量%的所得混合聚合物填充入内径为58mm且L/D为42的强混合型双螺杆挤出机中,再通过侧进料口向双螺杆挤出机中供给72.5重量%的液体石蜡(在40℃下为50cst)。在220℃和200rpm下进行混合而制造第1混合物,重量百分数基于第1混合物的重量。

[0148] (2)第2混合物的制备

[0149] 采用与制备第1混合物同样的方法制备第2混合物,不同之处如下。混合的聚合物含有(a)4.0重量%的PMP,(b)4.0重量%的PP,(c)74.0重量%的PE1,以及(d)18.0重量%的PE4,重量百分数基于混合聚合物的重量。将25.0重量%的所得混合聚合物填充入强混合型

双螺杆挤出机中,再通过侧进料口向双螺杆挤出机中供给75.0重量%的液体石蜡。在220℃和400rpm下进行混合而制造第2混合物。

[0150] (3)膜的制造

[0151] 将第1和第2混合物从各自的双螺杆挤出机导入三层挤出T-模具中,从其中挤出而形成第1混合物/第2混合物/第1混合物的层厚度比为15/70/15的层状挤出物。将挤出物通过被控制在20℃的冷却辊使其冷却,形成三层凝胶状片材,在115℃下使用拉幅拉伸机将其沿MD和TD方向以放大倍数为5倍同时进行双轴拉伸(上游拉伸)。将拉伸的三层凝胶状片材固定在20cm×20cm的铝框上,将其浸渍在被控制在25℃的二氯甲烷浴中,以100rpm振动3分钟以除去液体石蜡,随后通过在室温下的气流使其干燥。保持膜的尺寸基本恒定,然后将其在125℃下热定形10分钟以制造最终微孔膜。选定的起始原料、加工条件和膜的特性示于表1中。

[0152] 实施例2~10、以及比较例1~3

[0153] 除表1记载的不同之外,重复实施例1。应用的起始材料 and 处理条件除表中记载的不同之外与实施例1相同。例如,实施例3和4经历125℃下、TD放大倍数为1.2倍的下游拉伸。

[0154] 表1

[0155]

编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
树脂组合物				
第 1 层材料				
PMP 含量 (重量%)	25	25	30	30
PP 含量 (重量%)	25	25	30	30
PE1 含量 (重量%)	20	20	30	30
PE4 含量 (重量%)	30	30	10	10
第 1 混合物中聚合物的量 (重量%);余量是液体石蜡	27.5	27.5	33.0	33.0
第 2 层材料				
PMP 含量 (重量%)	4	0	5	8
PP 含量 (重量%)	4	8	5	8
PE1 含量 (重量%)	74	74	60	54
PE4 含量 (重量%)	18	18	30	30
第 2 混合物中聚合物的量 (重量%);余量是液体石蜡	25.0	25.0	28.5	28.5
制造条件				
挤出物				
层结构	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)
层厚度比	15/70/15	15/70/15	15/70/15	15/70/15
凝胶状片材的拉伸				
温度 (°C)	115	115	115	115
放大倍数(MD × TD)	5×5	5×5	5×5	5×5
干燥膜的拉伸				
温度 (°C)	-	-	125	125
放大倍数(TD)	-	-	1.2	1.2
热定形, 温度(°C)	125	125	125	125
特性				
平均厚度 (μm)	24	21	22	20
标准化透气度(sec/100cm ³ /20μm)	428	412	540	570
孔隙率 %	46	42	44	39
标准化戳穿强度(mN/20μm)	2140	2320	3820	3850
融化温度(°C)	187	183	195	196
关闭温度 (°C)	134	131	134	134
105°C 下的 TD 热收缩率(%)	2.8	2.9	2.6	1.9
130°C 下的 TD 热收缩率(%)	15	19	18 33	14
170°C 下的 TD 热收缩率(%)	35	37		31
Alpha (重量%)	≤0.1 mg	≤0.1 mg	≤0.1 mg	≤0.1 mg
电化学稳定性 (mAh)	25	27	20	19

[0156] 表1(续)

[0157]

编号	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
树脂组合物				
第 1 层材料				
PMP 含量 (重量%)	40	30	25	30
PP 含量 (重量%)	10	40	25	30
PE1 含量 (重量%)	32	30	20	10
PE4 含量 (重量%)	18	0	30	30
第 1 混合物中聚合物的量(wt%); 余量是液体石蜡	25.0	30.0	27.5	27.5
第 2 层材料				
PMP 含量 (重量%)	25	10	8	4
PP 含量 (重量%)	0	10	0	4
PE1 含量 (重量%)	70	62	74	74
PE4 含量 (重量%)	5	18	18	18
第 2 混合物中聚合物的量 (重量 %);余量是液体石蜡	25.0	25.0	25.0	25.0
制造条件				
挤出物				
层结构	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)
层厚度比	15/70/15	16/68/16	15/70/15	15/70/15
凝胶状片材的拉伸				
温度 (°C)	115	115	115	115
放大倍数(MD × TD)	5×5	5×5	5×5	5×5
干燥膜的拉伸				
温度 (°C)	-	-	-	-
放大倍数(TD)	-	-	-	-
热定形, 温度(°C)	125	125	128	-
特性				
平均厚度 (μm)	25	21	24	-
标准化透气度 (sec/100cm ³ /20μm)	14485	25613	300	-
孔隙率 %	41	33	51	-
标准化戳穿强度(mN/20μm)	1390	3230	1800	-
熔化温度(°C)	208	202	185	-
关闭温度 (°C)	134	133	131	-
105°C 下的 TD 热收缩率(%)	2.8	2.9	2.8	1.9
130°C 下的 TD 热收缩率(%)	15	19	16	14
170°C 下的 TD 热收缩率(%)	35	37	32	31
Alpha (重量%)	≤0.1 mg	≤0.1 mg	≤0.1 mg	除去液体石蜡 时层离
电化学稳定性(mAh)	18	19	27	-

[0158] 表1(续)

[0159]

编号	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 1	比较例 2	比较例 3
树脂组合物						
第 1 层材料						
PMP 含量 (重量%)	30	30	30	—	16.7	30
PP 含量 (重量%)	30	30	30	—	—	40
PE1 含量 (重量%)	40	30	30	82	50	30
PE4 含量 (重量%)	0	10	10	18	33.3	0
第 1 混合物中聚合物的量 (重量%) 余量是液体石蜡	33.0	33.0	33.0	24.0	24.0	30.0
第 2 层材料						
PMP 含量 (重量%)	8	12	2	—	—	0
PP 含量 (重量%)	8	12	2	—	—	0
PE1 含量 (重量%)	54	46	66	—	—	82
PE4 含量 (重量%)	30	30	30	—	—	18
第 2 混合物中聚合物的量 (重量%) 余量是液体石蜡	28.5	28.5	28.5	—	—	25.0
制造条件						
挤出物						
层结构	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)	(I)	(I)/(II)/(I)
层厚度比	15/70/15	15/70/15	15/70/15	100	100	15/70/15
凝胶状片材的拉伸						
温度 (°C)	115	115	115	120	120	115
放大倍数(MD×TD)	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
干燥膜的拉伸						
温度 (°C)	—	—	—	—	—	—
放大倍数(TD)	—	—	—	—	—	—
热定形, 温度(°C)	125	125	125	125	125	—
特性						
平均厚度 (μm)	19	20	22	19	20	—
标准化透气度(sec/100cm ³ /20μm)	5980	6349	3210	270	162	—
孔隙率 %	33	37	39	39	57	—
标准化戳穿强度(mN/20μm)	3560	2970	3270	n.m.*	n.m.	—
熔化温度(°C)	198	200	197	148	150	—
关闭温度 (°C)	131	131	133	—	—	—
105°C 下的 TD 热收缩率(%)	3.1	3.5	3.6	2.9	3.1	—
130°C 下的 TD 热收缩率(%)	14	15	16	34.7	24.6	—
170°C 下的 TD 热收缩率(%)	37	38	34	破裂	33.5	—
Alpha (重量%)	≤0.1 mg	≤0.1 mg	≤0.1 mg	N/A	N/A	除去液体石蜡时层离
电化学稳定性(mAh)	23	21	22	54	40	—

[0160] *n.m.=未测出

[0161] N/A=层离测量法不适合单层膜

[0162] 结论

[0163] 实施例1~4阐明了可制造尺寸稳定的多层膜,该膜具有PMP含量≥20.0重量%的表层和含有与PMP相容的有效量第2聚合物的芯层。所述膜的熔化温度≥180.0℃,标准化戳穿强度≥2.0×10³mN/20μm,标准化透气度≤600.0×10³秒/100cm³/20μm,105.0℃下的TD热收缩率≤3.0%,且电化学稳定性≤30.0mAh。实施例5示出,当(i)所述膜是三层膜,(ii)芯

层和表层含有PE,(iii)增容剂是PMP,且(iv)芯层中的增容剂的量基于芯层的重量为25.0重量%以上时,所得膜与实施例1~4的膜相比透气度减小(Gurley值增大),强度下降。表层内PP含量的增大和芯层内增容剂含量的减小导致强度变得更高但熔化温度变得更低(例如参见实施例5和6)。当使用PMP代替PP作为增容剂时,膜的强度略微降低(例如参见实施例2和7)。实施例8示出,当增容剂是PMP和PP时,如果第2混合物中聚合物的含量基于第2混合物的重量 ≤ 28.0 重量%,表层PMP与芯层内增容剂的比例应当为3.70以下。实施例3、4、9和10示出,芯层PE4含量基于芯层的重量为25.0重量%以上,会导致较高渗透性膜的更高的强度。比较例1和2由于PMP含量 ≤ 20.0 重量%,所以显示了低熔化温度。比较例3发生层离,一般认为是由于该膜的芯层不含增容剂。

[0164] 包括优先权文献在内的、本说明书引用的全部专利、试验流程和其它文献,在其公开的内容与本发明不矛盾的范围内,全部引入本说明书作参考,另外,上述引入被允许的权限为完全引入。

[0165] 虽然本说明书中公开的示例形式以特殊形式记载,但是可以理解各种其它的变化形式对本领域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,权利要求应理解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、本说明书所具有的可以取得专利的全部新特征。

[0166] 本说明书列举数值的下限和上限时,一般认为是从任意下限至任意上限的范围。