



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102458842 B

(45) 授权公告日 2016.01.27

(21) 申请号 201080027123.4

(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

2011.12.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/037762 2010.06.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/147800 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

(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)

(56) 对比文件

CN 101208198 A, 2008.06.25,

CN 101272910 A, 2008.09.24,

审查员 刘文军

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

多层微孔膜

(57) 摘要

本发明涉及具有至少两层的微孔膜,其中第1层含有聚甲基戊烯,第2层含有与第1层的组成实质上不同的聚合物。本发明还涉及上述膜的制备方法和上述膜作为锂离子电池等中的电池隔膜的应用。

1. 一种多层微孔膜,该膜包括:
 - i. 第 1 层,含有基于第 1 层的重量为 20.0 重量%以下的聚甲基戊烯;以及
 - ii. 第 2 层,含有基于第 2 层的重量为 10.0 重量%~35.0 重量%的聚甲基戊烯、基于第 2 层的重量为 21 重量%~35.0 重量%的聚丙烯、基于第 2 层的重量为 20.0 重量%以上的聚乙烯;第 2 层具有与第 1 层的组成实质上不同的组成,并且第 2 层具有第 1 层厚度的 1.0 倍以下的厚度。
2. 如权利要求 1 所述的膜,其中,所述第 1 层含有基于该层的重量为小于 20.0 重量%的聚丙烯,且还含有 60.0 重量%以上的聚乙烯。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的膜,其中,所述膜具有 175.0°C 以上的熔化温度和 4.0 秒/ μm 以下的标准化电解质亲合性。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的膜,其中,所述膜还包括第 3 层,所述第 2 层位于第 1 和第 3 层之间,其中,第 2 层中的聚丙烯和聚甲基戊烯的总量基于第 2 层的重量为 65.0 重量%以下。
5. 如权利要求 4 所述的膜,其中,所述聚乙烯包含 $M_w < 1.0 \times 10^6$ 的第 1 聚乙烯和 $M_w \geq 1.0 \times 10^6$ 的第 2 聚乙烯,所述聚丙烯是 $M_w > 0.8 \times 10^6$ 的全同立构聚丙烯,并且所述聚甲基戊烯的 M_w 在 $1.0 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^6$ 的范围内,且 $T_m \geq 200^\circ\text{C}$ 。
6. 如权利要求 5 所述的膜,其中,(i) 所述第 1、第 2 和第 3 层的总厚度 $\geq 10.0 \mu\text{m}$, (ii) 所述第 2 层的厚度 \leq 第 1 和第 3 层各层的厚度,其中,第 3 层具有与第 1 层实质上相同的组成和厚度。
7. 如权利要求 6 所述的膜,其中,所述膜具有 30 秒/ $100\text{cm}^3/\mu\text{m}$ 以下的标准化透气度、 $1.4 \times 10^2 \text{mN}/\mu\text{m}$ 以上的标准化戳穿强度、180.0°C 以上的熔化温度、和 2.0 秒/ μm 以下的标准化电解质亲合性。
8. 一种包含权利要求 1~7 中任一项所述的微孔膜的电池隔膜。
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,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 20 重量%以下的聚甲基戊烯;
 - 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,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 10.0 重量%~35.0 重量%的聚甲基戊烯、基于第 2 聚合物共混物的重量为 21 重量%以上且小于 40.0 重量%的聚丙烯、及基于第 2 聚合物共混物的重量为 20.0 重量%以上的聚乙烯;
 - 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,所述第 3 聚合物共混物含有基于第 3 聚合物共混物的重量为 20.0 重量%以下的聚甲基戊烯;
 - 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,第 2 混合物具有与第 1 和第 3 混合物各自的组成实质上不同的组成,并且第 2 层具有第 1 和第 3 层各自厚度的 1.0 倍以下的厚度;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 或 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。

12. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, 所述第 2 聚合物共混物中聚丙烯和聚甲基戊烯的总量基于第 2 聚合物共混物的重量为 65.0 重量%以下。

13. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, 所述聚乙烯包含 $M_w < 1.0 \times 10^6$ 的第 1 聚乙烯和 $M_w \geq 1.0 \times 10^6$ 的第 2 聚乙烯, 所述聚丙烯是 $M_w > 0.8 \times 10^6$ 的全同立构聚丙烯, 并且所述聚甲基戊烯的 M_w 在 $1.0 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^6$ 的范围内、且 $T_m \geq 200^\circ\text{C}$ 。

14. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 还包括: 在步骤 (d) 之后冷却所述片材。

15. 如权利要求 9 或 10 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。

16. 如权利要求 15 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。

17. 一种通过权利要求 9 ~ 16 中任一项所述的方法制造的微孔膜。

18. 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, 所述隔膜包括:

i. 第 1 层, 含有基于第 1 层的重量为 20.0 重量%以下的聚甲基戊烯; 以及

ii. 第 2 层, 含有基于第 2 层的重量为 10.0 重量% ~ 35.0 重量%的聚甲基戊烯、基于第 2 层的重量为 21 重量%以上且小于 40.0 重量%的聚丙烯、及基于第 2 层的重量为 20.0 重量%以上的聚乙烯;

第 2 层具有与第 1 层的实质上不同的组成, 并且第 2 层具有第 1 层厚度的 1.0 倍以下的厚度。

19. 权利要求 18 所述的电池和同电池电连接的负载。

20. 如权利要求 18 所述的电池, 其中, 所述电解质含有锂离子。

21. 如权利要求 19 所述的电池和同电池电连接的负载, 其中, 所述电池的电解质含有锂离子。

22. 如权利要求 20 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 5 月 20 日提交的美国专利申请 61/346,675 的优先权,并且要求 2010 年 1 月 27 日提交的美国专利申请 61/298,752、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 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] 本发明涉及具有至少两层的微孔膜,其中,第 1 层含有聚甲基戊烯,第 2 层含有聚合物、且具有与第 1 层的组成实质上不同的组成。本发明还涉及上述膜的制造方法和上述膜作为锂离子电池等中的电池隔膜的应用。

背景技术

[0004] 微孔膜例如可用作锂离子电池等中的电池隔膜(“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、戳穿强度和电解质亲合力得以改善,而不会显著地降低多孔性、透过性和热稳定性(热收缩)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。电解质亲合性的改善导致电池成品率的提高,这是由于缩短了平衡电极-电解质--BSF 组装所需的时间。

[0005] 为了实现升高的电池温度下的故障保护,含有聚合物的微孔膜已用作锂离子电池中的 BSF。上述膜在升高的电池温度下聚合物移动性增加,它导致渗透性明显降低。该效应(称为“关闭”(shutdown))是有益的,这是因为 BSF 在关闭温度以上透过度的减小引起电池电 化学活性降低,由此减小电池在过度充电、迅速放电或其它高温电池条件下电池故障的风险。由于电池内部温度即使在电 化学活性降低时也会继续升高,所以希望增大 BSF 在升高的温度下的热稳定性以进一步减小电池故障的风险。作为热稳定性的量度之一的 BSF 的熔化温度,与 BSF 能将电池的阳极与阴极电隔离的最高温度有关。通过在 BSF 的聚合物中包含高熔点物质(例如聚丙烯)以提高 BSF 的熔化温度,由此可增大 BSF 的熔化温度。

[0006] 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和更小的电解质亲合性。

发明内容

[0007] 在实施方式之一中,本发明涉及一种多层微孔膜,包括:

[0008] i. 第 1 层,含有基于第 1 层的重量为 20.0 重量%以下的聚甲基戊烯;以及

[0009] ii. 第 2 层,含有基于第 2 层的重量为 9.0 重量%~40.0 重量%的聚甲基戊烯;

[0010] 第 2 层具有与第 1 层的组成实质上不同的组成,并且第 2 层具有第 1 层厚度的 2.0

倍以下的厚度。

[0011] 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:

[0012] 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聚合物共混物的重量为20.0重量%以下的聚甲基戊烯;

[0013] 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聚合物共混物含有基于第2聚合物共混物的重量为9.0重量%~40.0重量%的聚甲基戊烯;

[0014] 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聚合物共混物的重量为20.0重量%以下的聚甲基戊烯;

[0015] 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,第1混合物具有与第1和第3混合物各自的组成实质上不同的组成,并且第2层具有第1和第3层厚度的2.0倍以下的厚度;以及

[0016] 步骤(e),从上述片材中除去第1、第2和第3稀释剂的至少一部分。在另一个实施方式中,本发明涉及一种电池,包括阳极、阴极、电解质和位于阳极与阴极之间的至少一层隔膜,该隔膜含有:

[0017] iii. 第1层,含有基于第1层的重量为20.0重量%以下的聚甲基戊烯;以及

[0018] iv. 第2层,含有基于第2层的重量为9.0重量%~40.0重量%的聚甲基戊烯;

[0019] 第2层具有与第1层的组成实质上不同的组成,并且第2层具有第1层厚度的2.0倍以下的厚度。

具体实施方式

[0020] 确认了含有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和电解质亲合性。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和电解质亲合性,但是具有更低的熔化温度和更高的热收缩率。

[0021] 本发明部分地基于具有第1层及第2层的多层微孔膜的发现,其中,(i)所述第1层含有聚合物(例如聚乙烯和/或聚丙烯)和基于第1层的重量为20.0重量%以下的聚甲基戊烯,(ii)所述第2层含有基于第2层的重量为9.0重量%~40.0重量%的聚甲基戊烯,以及(iii)第1和第2层不具有基本相同的组成;第2层的厚度为第1层厚度的2.0倍以下。已发现上述膜与含有聚甲基戊烯的单层膜相比具有增大的强度、电解质亲合性以及基本相似的熔化温度。虽然不希望被任何理论或模型的约束,但是一般认为当第1层中的聚甲基戊烯的量>20.0重量%且在第2层中的量>40.0重量%时,所述膜的强度和电解质亲合性就降低。还认为,当第2层中聚甲基戊烯的量<9.0重量%时,所述膜具有更低的熔化温度。

[0022] 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 μm ~ 10.0 μm 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。MD 和 TD 可称为膜的平面方向,其中,本说明书中的术语“平面(planar)”表示膜是平的情况下大致位于膜的平面的方向。

[0023] 层的构成成分

[0024] 在实施方式之一中,所述膜包括第 1 和第 2 层。第 1 层含有聚乙烯和/或聚丙烯和基于第 1 层的重量为 20.0 重量%以下的聚甲基戊烯,而且第 2 层含有基于第 2 层的重量为 9.0 重量%~40.0 重量%的聚甲基戊烯。第 2 层的厚度为第 1 层厚度的 2.0 倍以下,例如为 1.5 倍以下,1.1 倍以下或 1.0 倍以下。任选地,第 1 和第 2 层呈 A/B 配置的形式接触,“A”表示第 1 层,而“B”表示第 2 层。所述膜还可包括另外的层(例如“C”、“D”等),这些层任选是多孔性或微孔性、并且含有聚合物。例如,所述膜可具有 A/B/A、A/B/A /B、A/B/C、A/B/C/B/A 等结构。这些层可以为平面接触,例如第 1 层的平坦面与第 2 层的平坦面接触。在实施方式之一中,膜的两个外表面的至少一个包括第 1(即“A”)层。已发现,当第 2 层的厚度 \leq 第 1 层的厚度时,膜具有更高的强度和更高的电解质亲合性。当膜是三层膜时,第 2 层的厚度任选地为第 1 和第 3 层各层的厚度以下(或小于)。

[0025] 聚甲基戊烯

[0026] 在实施方式之一中,聚甲基戊烯(“PMP”)包括至少 80.0%(个数基准)的重复单元是来自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 $^{\circ}\text{C}$,例如在 200.0 $^{\circ}\text{C}$ ~250.0 $^{\circ}\text{C}$ 、210.0 $^{\circ}\text{C}$ ~240.0 $^{\circ}\text{C}$ 或约 220.0 $^{\circ}\text{C}$ ~约 230.0 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。已发现,当膜含有 $T_m > 240.0^{\circ}\text{C}$ 、尤其 $> 250.0^{\circ}\text{C}$ 的 PMP 时,该膜暴露于高于 170.0 $^{\circ}\text{C}$ 的温度时显示机械强度的丧失。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 的均匀的混合物。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说明的方法同样的差示扫描量热法测定。

[0027] 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 $^{\circ}\text{C}$ /5.0kg) \leq 80.0dg/min,例如在约 0.5dg/min~60.0dg/min、约 1dg/min~约 30dg/min 的范围内,例如在 10dg/min~40dg/min 范围内。当 PMP 的 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 和 MWD 可通过与下文关于聚丙烯说明的方法同样的凝胶渗透色谱法确定,例如按照“Macromolecules, Vol. 38, pp. 7181 ~ 7183 (2005)”中列举的方法。

[0028] 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等)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-戊烯或 1-甲基戊烯等 1-甲基戊烯单体,或者与一种或多种 α -烯烃等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、1-辛烯。在其它实施方式中,所述共聚单体的碳原子数在 $C_{10} \sim C_{18}$ 的范围内,例如 $C_{16} \sim C_{18}$ 。PMP中的共聚单体含量一般为20.0mol.%以下。

[0029] 为了制造 $T_m \leq 250.0^\circ\text{C}$,例如 $T_m \leq 240.0^\circ\text{C}$ 的混合物,PMP可以是PMP的混合物(例如干法混合物或反应器共混物)。

[0030] 聚乙烯

[0031] 在实施方式之一中,所述聚乙烯(“PE”)包括PE的混合物(例如干法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1PE(PE1)和/或第2PE(PE2)与(ii)第4PE(PE4)的混合物。这些实施方式任选还可包括第3PE(PE3)。

[0032] PE1

[0033] 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~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~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0.05~0.14的范围内(例如低于测定方法的检测限)。PE1例如可以是旭化成化学株式会社制的SUNFINESH-800或SH-810(注册商标)高密度PE。

[0034] PE2

[0035] 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~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~约10.0的范围内。作为PE2的非限制性例子, M_w 在约 $3.0 \times 10^5 \sim$ 约 8.0×10^5 的范围内,例如为约 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)。

[0036] PE1和/或PE2例如可以是乙烯均聚物或,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中的一种或多种。这种PE可具有 132°C 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WO 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。

[0037] PE3

[0038] 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的成品膜,例如关闭温度 $\leq 130.5^\circ\text{C}$ 。

[0039] 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、例如在 1.8 ~ 3.5 的范围内。任选地, PE3 的质量密度在 $0.905 \text{g/cm}^3 \sim 0.935 \text{g/cm}^3$ 的范围内, 聚乙烯的质量密度按照 ASTM D1505 测定。

[0040] 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、甲基丙烯酸甲酯或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。

[0041] PE3 可按照任何便利的方法制造, 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。

[0042] PE4

[0043] 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, MWD 在约 1.2 ~ 约 50.0 的范围内。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°C 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-ZEXMILLION240-m (注册商标) 聚乙烯。

[0044] PE1 ~ PE4 的熔点例如可使用 PCT 专利公开号 WO 2008/140835 中公开的方法测定。

[0045] 聚丙烯

[0046] 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 $0.80 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^6$ 的范围内, 例如在约 $0.90 \times 10^6 \sim 3.0 \times 10^6$ 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 ≤ 20.0 , 例如在约 1.5 ~ 约 10.0 的范围内, 例如在约 2.0 ~ 约 8.5 的范围内或在约 2.5 ~ 约 6.0 的范围内。任选地, PP 是丙烯和 5.0mol% 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; 或者为丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等一种或多种二烯烃。

[0047] 在实施方式之一中, PP 是全同立构聚丙烯。所谓“全同立构聚丙烯”是指 PP 的全同立构五单元组分率 (meso pentad fraction) \geq 约 50.0mol% mmmm 五单元组, 任选地为约 94.0mol% mmmm 五单元组以上, 或优选为 96.0mol% mmmm 以上五单元组 (基于全同立构 PP 的总摩尔数)。在实施方式之一中, PP 具有 (a) 全同立构五单元组分率 \geq 约 90.0mol% mmmm

五单元组,优选为 94.0mol% mmmm 五单元组以上;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,例如在每 1.0×10^4 个碳原子中约 10.0 以下,如在每 1.0×10^4 个碳原子中约 5.0 以下。任选地,PP 具有下列特性中的一个或多个:(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 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 0.1dg/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) \leq 0.5 重量%,例如为 0.2 重量%以下,例如为 0.1 重量%以下。

[0048] 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 的全同立构五单元组分率 $\geq 94.0\text{mol}\%$ mmmm 五单元组,立构缺陷的量在每 1.0×10^4 个碳原子中约为 5.0 以下,且 $T_m \geq 162.0^\circ\text{C}$ 。

[0049] PP 的一个非限制性例子、以及 PP 的 T_m 、全同立构五单元组分率、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。

[0050] 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 6.5mg 样品密封入铝制样品盘。从温度 30°C 开始,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率将样品加热至 230°C 测定的 T_m 称为第 1 熔化(不记录数据)。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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率将样品加热至 230°C ,称为(“第 2 熔化”)。关于 PMP 的 T_m ,使用 270°C 的温度代替 230°C 。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) 是结晶化峰的峰温度。

[0051] 其它物质

[0052] 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。

[0053] 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 1wt% 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%。

[0054] M_w 和 MWD 的测定

[0055] 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 $0.5\text{cm}^3/$

min, 公称注入量为 300 μ 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 cm^3/min , 公称注入量为 300 μ L; 将输送线、柱和 DRI 检测器置于保持在 160°C 的烘箱中。

[0056] 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, 然后将混合物一边连续地搅拌一边在 160°C 下加热约 2 小时。聚合物溶液的浓度为 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。

[0057] 使用 M_p (“ M_p ”被定义为 M_w 处的峰) 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。聚苯乙烯标准样从 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 ($\log M_p$ 相对于保留体积)。使用购自 Wave Metrics 公司的 IGOR Pro 分析样品。

[0058] 三层结构

[0059] 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, (i) 第 1 和第 3 层各自含有聚乙烯和 / 或聚丙烯和基于第 1 或第 3 层 (根据具体情况而定) 的重量为 20.0 重量% 以下的聚甲基戊烯; 以及 (ii) 第 2 层含有基于第 2 层的重量为 9.0 重量% ~ 40.0 重量% 的聚甲基戊烯。第 2 层的厚度小于第 1、第 2 和第 3 层总厚度的 50.0%。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。

[0060] 第 1 和第 3 层 - 聚乙烯的量

[0061] 在一个或多个实施方式中, 第 1 和第 3 层各自含有基于 (根据具体情况为第 1 或第 3 层) 各层的重量为 60.0 重量% 以上的 PE, 例如 80.0 重量% 以上, 例如 90.0 重量% 以上。第 1 和第 3 层各自可选择性地含有基于各层的重量为约 60.0 重量% ~ 约 100.0 重量%、例如 80.0 重量% ~ 99.0 重量%、例如 90.0 重量% ~ 98.0 重量% 范围内的 PE。在实施方式之一中, 第 1 和第 3 层由 PE 组成或基本由 PE 组成, 且具有大致相同的组成。

[0062] 在实施方式之一中, 第 1 和第 3 层各自含有 PE4, 基于各层的重量, 例如为 5.0 重量% 以上、例如 15.0 重量% 以上、如 25.0 重量% 以上。在实施方式之一中, 第 1 和第 3 层各自含有 PE1 或 PE2, 或者混合的 PE1 和 PE2, 基于各层的重量为 40.0 重量% 以上, 例如为 50.0 重量% 以上、如 60.0 重量% 以上。在实施方式之一中, 第 1 和第 3 层各自含有 PE3, 基于各层的重量为 25.0 重量% 以下, 例如为 20.0 重量% 以下, 例如为 10.0 重量% 以下。

[0063] 第 1 和第 3 层 - 聚甲基戊烯的量

[0064] 在一个或多个实施方式中, 基于该层 (根据具体情况为第 1 或第 3 层) 的重量, 第 1 和第 3 层各自含有 20.0 重量% 以下的 PMP, 例如为 10.0 重量% 以下、例如 4.0 重量% 以下。第 1 和第 3 层可选择性地各自含有基于该层的重量在约 0.0 重量% ~ 约 20.0 重量% 范围内的 PMP, 例如在 0.5 重量% ~ 10.0 重量%、例如 1.0 重量% ~ 5.0 重量% 范围内。在

实施方式之一中,第 1 和第 3 层基本不含 PMP,例如 PMP 的含量基于该层的重量为 0.01 重量%以下。

[0065] 第 1 和第 3 层 - 聚丙烯的量

[0066] 选择性地,第 1 和 / 或第 3 层含有 PP,PP 以基于各层的重量(根据具体情况为第 1 或第 3)为 20.0 重量%以下、例如 ≤ 10.0 重量%、如 ≤ 5.0 重量%的量存在。当第 1 和 / 或第 3 层含有 PP 时,PP 和 PMP 的合并量基于该层的重量为 20.0 重量%以下,例如为 10.0 重量%以下、例如为 5.0 重量%以下。

[0067] 第 2 层 - 聚甲基戊烯的量

[0068] 在实施方式之一中,第 2 层含有基于第 2 层的重量为 9.0 重量%以上的 PMP,例如为 10.0 重量%以上、如为 15.0 重量%以上。例如,第 2 层可以以基于第 2 层的重量为约 9.0 重量%~ 40.0 重量%范围内的量含有 PMP,例如 10.0 重量%~ 35.0 重量%、如 15.0 重量%~ 35.0 重量%的 PMP。

[0069] 在实施方式之一中,(i) 第 1 层中 PMP 的含量(“PMP₁”,以基于第 1 层重量的重量百分数表示)与第 3 层中 PMP 的含量(PMP₃,以基于第 3 层重量的重量百分数表示)大致相同。任选地,(i) 第 2 层中 PMP 的含量(“PMP₂”,以基于第 2 层重量的重量百分数表示) \geq PMP₁;以及(ii)PMP₂-PMP₁在 0.0 重量% \leq PMP₂-PMP₁ \leq 20.0 重量%的范围内,例如 5.0 重量% \leq PMP₂-PMP₁ \leq 10.0 重量%。一般认为,该实施方式的膜通常更耐层离。

[0070] 第 2 层 - 聚丙烯的量

[0071] 第 2 层选择性地含有 PP,PP 的含量基于第 2 层的重量为 40.0 重量%以下,例如为 20.0 重量%以下、例如为 10.0 重量%以下。

[0072] 例如,第 2 层可以含有基于第 2 层的重量在约 0.0 重量%~约 40.0 重量%的范围内的量的 PP,例如约 5.0 重量%~ 35.0 重量%、例如 10.0 重量%~ 30.0 重量%的 PP。在实施方式之一中,第 2 层基本不含 PP,例如,PP 的含量基于第 2 层的重量为 0.01 重量%以下。

[0073] 第 2 层 - 聚丙烯和聚甲基戊烯的量

[0074] 在第 2 层含有 PP 和 PMP(例如共混物)的实施方式中,第 2 层中 PP 和 PMP 的合并量(以基于第 2 层重量的重量百分数表示)为 65.0 重量%以下,例如 60.0 重量%以下、例如 50.0 重量%以下。一般认为,该实施方式的膜通常具有更高的强度。

[0075] 第 2 层 - 聚乙烯的量

[0076] 在实施方式之一中,基于第 2 层重量,第 2 层含有 ≥ 20.0 重量%的 PE,在其它实施方式中 ≥ 30.0 重量%,在其它实施方式中 ≥ 40.0 重量%,在其它实施方式中 ≥ 55.0 重量%,在其它实施方式中 ≥ 60.0 重量%。例如,第 2 层可以含有基于第 2 层重量为 91.0 重量%以下的 PE,例如 ≤ 85.0 重量%、例如 ≤ 75.0 重量%。在这些或其它实施方式中,第 2 层含有 PE 的量基于第 2 层的重量在约 20.0 重量%~约 91.0 重量%,例如 30.0 重量%~ 85.0 重量%、例如 40.0 重量%~ 75.0 重量%的范围内。在实施方式之一中,第 2 层含有基于第 2 层重量为 (i) ≥ 5.0 重量%的 PE₄,例如 ≥ 15.0 重量%;和 / 或 (ii) ≥ 50.0 重量%,例如 75.0 重量%以上的 PE₁ 或 PE₂ 或者 PE₁ 和 PE₂ 的组合。

[0077] 如下膜的实施方式是代表性的,但是本发明不限于此。在该实施方式中,膜是包括三层的多层微孔膜,第 1 和第 3 层都是表层,而第 2 层是芯层。该实施方式的膜的厚度在

20.0 μm ~ 30.0 μm 的范围内,芯层的厚度在 2.5 μm ~ 3.0 μm 的范围内。该实施方式的膜的熔化温度 $\geq 175^\circ\text{C}$, 标准化戳穿强度在 160.0 $\text{mN}/\mu\text{m}$ ~ 200.0 $\text{mN}/\mu\text{m}$ 的范围内, 标准化透气度在 12 秒 / $100\text{cm}^2/\mu\text{m}$ ~ 20.0 秒 / $100\text{cm}^2/\mu\text{m}$ 的范围内, 且 NEA 为 0.60 秒 / μm ~ 1.20 秒 / μm 。

[0078] 在该实施方式中,第 1 和第 3 层具有基本相等的厚度和组成,并且含有基于该层(根据具体情况为第 1 或第 3 层)重量为 ≥ 98.0 重量%的 PE,例如 ≥ 99.0 重量%的 PE、例如 ≥ 99.5 重量%的 PE。第 1 和第 3 层选择性地含有基于该层重量为 75.0 重量% ~ 85.0 重量%的 PE 1 和 15.0 重量% ~ 25.0 重量%的 PE4, PE1 具有 (a) 约 1.0×10^5 ~ 约 0.90×10^6 范围内的 M_w , (b) 约 3.0 ~ 约 10.0 范围内的 MWD, 以及 (c) 在每 1.0×10^4 个碳原子中小于 0.20 的末端不饱和基量, 且 PE4 具有约 1.0×10^6 ~ 约 5.0×10^6 范围内的 M_w 和约 4.0 ~ 约 15.0 范围内的 MWD。在该实施方式中,第 2 层含有 9.0 重量% ~ 15.0 重量%的 PMP、21.0 重量% ~ 35.0 重量%的 PP、25.0 重量% ~ 35.0 重量%的 PE1 和 25.0 重量% ~ 35.0 重量%的 PE4, 上述重量百分数基于各层的重量, 所述 PMP 具有 (a) 约 220.0°C ~ 约 230.0°C 范围内的 T_m 和 (b) 约 10.0 dg/min ~ 约 40.0 dg/min 范围内的 MFR; 所述 PP 是全同立构 PP, 所述 PP 具有 (a) 约 0.8×10^6 ~ 约 2.0×10^6 范围内的 M_w , (b) 大于 160.0°C 的 T_m , (c) 大于 90.0 J/g 的熔化热 (“ ΔH_m ”) \geq , 以及 (d) 在约 2.5 ~ 约 6.0 范围内的 MWD; 并且 PE1 和 PE4 与第 1 和第 3 层中的上述参数实质上相同。

[0079] 膜的制造方法

[0080] 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。

[0081] 在实施方式之一中,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(例如第 1 聚合物共混物)通常含有与前文关于膜的层 1 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(例如第 2 聚合物共混物)通常含有与前文关于膜的层 2 所作说明的相同聚合物(以相同的相对含量)。

[0082] 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。

[0083] 第 1 混合物

[0084] 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,或者例如它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%。

[0085] 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。可以使用 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 WO 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。

[0086] 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。

[0087] 第 2 混合物

[0088] 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,但是不具有与第 1(或第 3)混合物大致相同的组成。第 2 稀释剂可选自与第 1 稀释剂相同的稀释剂。虽然可能(且通常就是)与第 1 稀释剂彼此独立地选择第 2 稀释剂,但是该稀释剂可以与第 1 稀释剂相同,并且可使用与第 1 混合物中使用的第 1 稀释剂相同的相对浓度。在混合期间,第 2 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。

[0089] 挤出

[0090] 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,其中,第 3 混合物可与第 1 混合物实质上相同。第 2 层的厚度为第 1 和第 3 层各自厚度的 2.0 倍以下,例如 ≤ 1.5 倍,例如 ≤ 1.1 倍或 ≤ 1.0 倍。

[0091] 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的分子量显著降低的温度。一般认为,第 1 和第 2 混合物的粘度一致时有利于减小最终膜的厚度变化量。可通过例如下列方法的一种或多种来实现该目的:(i) 保持芯层 PMP 含量(以重量百分数表示,基于该层聚合物的重量)在表层 PMP 含量(以重量百分数表示,基于该层聚合物的重量)的约 20.0% 以内;(ii) 调节挤出温度和模具温度;或者 (iii) 调节至少一种聚合物-稀释剂混合物中稀释剂的量。

[0092] 挤出物的冷却(任选的)

[0093] 任选地,将所述多层挤出物暴露在 15°C ~ 50°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 0.1mm ~ 10mm、或 0.5mm ~ 5mm 的范围内。通常,冷却挤出物的第 2 层的厚度为冷却挤出物的总厚度的 50% 以下;且冷却挤出物的第 1 和第 3 层任选具有实质上相同的厚度。

[0094] 挤出物的拉伸(上游拉伸)

[0095] 可沿至少一个方向、例如 MD 或 TD 等平面方向上拉伸挤出物或冷却挤出物(称作“上游拉伸”或“湿式拉伸”)。一般认为,这样的拉伸导致挤出物中的聚合物在至少几个方向上的取向。该取向被称为“上游”取向。例如可以使用 PCT 专利公开号 WO 2008/16174 中公开的利用拉幅法、辊法、吹胀法或上述方法的组合进行拉伸。可单轴或双轴进行拉伸,在某种特定实施方式中,将挤出物进行双轴拉伸。在双轴拉伸的情况下,可使用同时双轴拉伸、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;在某种特定实施方式中,将挤出物进行同时双轴拉伸。当使用双轴拉伸时,在各个拉伸方向的放大倍数不需要相同。

[0096] 任选地,将挤出物沿 TD 和 MD 同时拉伸至 4 ~ 6 范围内的放大倍数。例如,PCT 专利公开号 WO 2008/016174 中公开了优选的拉伸方法。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} ~ 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聚乙烯的熔点。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。在 T_{cd} 在约 90 ~ 约 100°C 范围内的实施方式中,拉伸温度可以是约 90°C ~ 约 125°C,优选是约 100°C ~ 约 125°C,更优选是 105°C ~ 125°C。

[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(更热)下。拉伸挤出物被暴露于更高温度下时,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,拉伸挤出物被暴露于 110°C ~ 125°C 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 方向上没有扩大或缩小(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拉伸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成品膜的孔隙率,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] 膜的拉伸(下游拉伸)

[0104] 可沿至少一个方向、例如 MD 和 / 或 TD 上拉伸干燥膜(因为稀释剂的至少一部分已被除去或置换,所以称作“下游拉伸”或“干燥拉伸”)。一般认为这种拉伸导致膜内聚合物在至少几个方向上取向。该取向被称为“下游取向”。在下游拉伸之前,干燥膜具有 MD 上的最初尺寸(第 1 干燥长度)和 TD 上的最初尺寸(第 1 干燥宽度)。本说明书中使用的术语“第 1 干燥宽度”,是指干燥拉伸开始之前的干燥膜在 TD 上的尺寸。所谓“第 1 干燥长度”是指在干燥拉伸开始之前的干燥膜在 MD 上的尺寸。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 热收缩率与 MD 热收缩率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,干燥拉伸可以沿 MD 和 TD 方向同时或逐次进行。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。当 (i) 第 2 层的 PE4 含量小于 5.0 重量%时,(ii) 第 2 层的 PMP 含量 ≥ 30.0 重量%时,以及 (iii) 第 2 层的厚度为第 1、第 2 和第 3 层的总厚度的 45% 以上时,可能需要下游取向至放大倍数 ≥ 1.2 以制造标准化戳穿强度 $\geq 1.2 \times 10^2 \text{ mN}/\mu\text{m}$ 和标准化透气度 $\leq 40.0 \text{ 秒}/100\text{cm}^3/\mu\text{m}$ 的膜。

[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] 受控制的膜宽度的缩小(任选的)

[0109] 在下游拉伸之后,对干燥膜实施宽度受控制的缩小,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 的温度下时进行。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干燥宽度在第1干燥宽度的约1.1倍~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、宽度的被控制缩小后、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°C ~约 135°C 、例如约 120°C ~约 132°C 、或约 122°C ~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,例如为1,000秒以下,例如在1~600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 降低了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] 任选地,所述微孔膜具有一个或多个下述特性。

[0118] 厚度

[0119] 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,第2层位于第1和第3层之间。在实施方式之一中, $T_2 \leq T_1 + T_3$ 。在实施方式之一中, T_1 为 T_3 的0.8倍以上,例如, T_1 为 T_3 的0.9倍以上,例如 $T_1 = T_3$ 。例如,在实施方式之一中,(i) T_1 与 T_3 实质上相同,以及(ii) T_2 为 $T_1 + T_2 + T_3$ 总和的50.0%以下,例如在 $T_1 + T_2 + T_3$ 总和的5.0%~33.3%的范围内,例如为 $T_1 + T_2 + T_3$ 总和的10.0%~30.0%以下、例如为 $T_1 + T_2 + T_3$ 总和的12.0%~25.0%以下。任选地, T_1 与 T_3 实质上相同且 $T_2 \leq T_1$ 。

[0120] 在实施方式之一中, T_1 、 T_2 和 T_3 各自 $\geq 1.5 \mu\text{m}$,例如 $\geq 5.0 \mu\text{m}$,如 $\geq 10.0 \mu\text{m}$ 。例如,在实施方式之一中,(i) T_1 与 T_3 实质上相同,(ii) T_1 在 $8.0 \mu\text{m} \sim 30.0 \mu\text{m}$ 的范围内,(iii) T_2 在 $1.5 \mu\text{m} \sim 10.0 \mu\text{m}$ 的范围内,且 T_3 在 $8.0 \mu\text{m} \sim 30.0 \mu\text{m}$ 的范围内。

[0121] 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 $10.0 \mu\text{m}$ 以上,例如 $\geq 20.0 \mu\text{m}$,例如在约 $10.0 \mu\text{m} \sim$ 约 2.0×10^2 的范围内,例如约 $10.0 \mu\text{m} \sim$ 约 $30.0 \mu\text{m}$ 。任选地,第2层的厚度在膜的总厚度的12.0%~25.0%的范围内;且第1和第3层各自的厚度在膜的总厚度的37.5%~44%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。

[0122] 孔隙率

[0123] 膜的孔隙率通常如下测定的,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的重量。任选地,膜的孔隙率 $\geq 20\%$, 例如在 25.0% ~ 85.0%、例如 35.0% ~ 60.0% 的范围内。

[0124] 标准化透气度

[0125] 在实施方式之一中,所述膜的标准化透气度 ≤ 40.0 秒 / $100\text{cm}^3 / \mu\text{m}$ (按照 JIS P8117 测定), 例如 ≤ 30.0 秒 / $100\text{cm}^3 / \mu\text{m}$, 如 ≤ 20.0 秒 / $100\text{cm}^3 / \mu\text{m}$ 。由于透气度值被标准化为 $1.0 \mu\text{m}$ 厚度同等膜的透气度值,所以膜的透气度值以“秒 / $100\text{cm}^3 / \mu\text{m}$ ”的单位表示。任选地,膜的标准化透气度在约 1.0 秒 / $100\text{cm}^3 / \mu\text{m}$ ~ 约 30.0 秒 / $100\text{cm}^3 / \mu\text{m}$ 、或约 5.0 秒 / $100\text{cm}^3 / \mu\text{m}$ ~ 约 20.0 秒 / $100\text{cm}^3 / \mu\text{m}$ 的范围内。按照 JIS P8117 测定标准化透气度,使用等式 $A = 1.0 \mu\text{m} * (X) / T_1$ 将结果标准化为 $1.0 \mu\text{m}$ 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 $1.0 \mu\text{m}$ 厚的同等膜的标准化透气度。

[0126] 标准化戳穿强度

[0127] 膜的戳穿强度以 $1.0 \mu\text{m}$ 厚的同等膜的戳穿强度 [$\text{mN} / \mu\text{m}$] 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 $S = [1.0 \mu\text{m} * (S_1)] / T_1$ 将戳穿强度(“ S ”)标准化为膜厚 $1 \mu\text{m}$ 的值,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 $\geq 1.2 \times 10^2 \text{mN} / \mu\text{m}$, 例如 $\geq 1.4 \times 10^2 \text{mN} / \mu\text{m}$, 例如 $\geq 1.6 \times 10^2 \text{mN} / \mu\text{m}$ 。在实施方式之一中,膜的标准化戳穿强度在约 $1.1 \times 10^2 \text{mN} / \mu\text{m}$ ~ 约 $2.5 \times 10^2 \text{mN} / \mu\text{m}$ 的范围内。

[0128] 关闭温度

[0129] 微孔膜的关闭温度是通过 PCT 专利公布号 WO 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($5^\circ\text{C} / \text{分钟}$,始于 30°C)。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 1.0×10^5 秒 / 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, EGO-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°C ~ 约 140.0°C 、例如 130.0°C ~ 138.0°C 的范围内。

[0130] 熔化温度

[0131] 熔化温度测定如下:将 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的微孔膜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 $\geq 180.0^\circ\text{C}$ 、如 $\geq 200.0^\circ\text{C}$ 。在实施方式之一中,膜的熔化温度在约 175.0°C ~ 约 210.0°C 的范围内,例如在约 180.0°C ~ 约 205.0°C 的范围内。

[0132] 标准化电解质亲合性

[0133] 制备 50mm×50mm 的膜样品,平放在比该膜具有更大面积的玻璃基板上。用可见光从上方照射膜,测定开始时的膜不透光(不透明)。将膜暴露在 25℃,±3℃ 的温度下,取 500.0 μl 的 (i)97.0 重量%的碳酸亚丙酯(纯度为 99vol%以上)和 (ii)3.0 重量%碳酸二甲酯的混合物液滴(重量百分数基于混合物的重量)滴在膜的表面。膜的电解质亲合性(“EA”)被定义为液滴开始接触膜后至膜变得透明 的平均经过时间。重复测定五次得到平均值。

[0134] 标准化电解质亲合性(“NEA”)被定义为 EA/(以 μm 表示的平均膜厚)。NEA 的单位是 [秒/μm]。在实施方式之一中,膜的 NEA ≤ 4.0 秒/μm,例如 ≤ 2.0 秒/μm,例如在 0.1 秒/μm ~ 1.5 秒/μm 的范围内。

[0135] 沿至少一个平面方向在 105℃ 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 平衡化小时,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% ~ 5.0% 的范围内,例如为 0.20% ~ 1.0%。

[0138] 在 130℃ 下的 TD 热收缩率 ≤ 25.0% 且 170℃ 下的 TD 热收缩率 ≤ 55.0%

[0139] 在实施方式之一中,膜在 130℃ 下的 TD 热收缩率 ≤ 25.0%,例如在约 1.0% ~ 约 25.0% 的范围内,和 / 或在 170℃ 下的 TD 热收缩率 ≤ 50.0%,例如约 1.0% ~ 约 50.0%。

[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 82.0 重量%的、Mw 为 5.6×10^5 且 Tm 为 134.0℃ 的 PE(PE1),与 18.0 重量%的、Mw 为 1.9×10^6 且 Tm 为 136.0℃ 的 PE(PE4) 混合,所述重量百

分数基于混合聚合物的重量。

[0147] 然后,将 25.0 重量%的所得混合聚合物填充入内径为 58mm、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加入 75.0 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) 10.0 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) 30.0wt%的、 M_w 为 1.1×10^6 且 T_m 为 163.8℃的全同立构聚丙烯(PP), (c) 58.6wt%的 PE1, 以及 (d) 1.4 重量%的 PE4, 所述重量百分数基于混合聚合物的重量。将 30.0 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加入 70.0 重量%的液体石蜡。在 220℃和 200rpm 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 43/14/43 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 113℃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。然后,一边 (i) 保持膜的长度恒定和 (ii) 将膜暴露在 126℃的温度,一边使膜的宽度增大至 1.4 倍的放大倍数(TD 下游拉伸)。在下游拉伸后,将膜一边暴露在 126℃的温度下一边进行膜宽度受控制的缩小,实现基于下游拉伸开始时膜沿 TD 的宽度的最终放大倍数为 1.2 倍。保持膜的尺寸(长度和宽度)基本恒定,然后将其在 126℃下热定形 10 分钟以制造最终微孔膜。选定的起始原料、处理条件和膜的特性示于表 1。

[0152] 实施例 2 和 3、以及比较例 1~ 4

[0153] 除表 1 记载的内容外,重复实施例 1。应用的起始材料和处理条件除表中记载的不同之外与实施例 1 相同。例如,比较例 1~ 4 都不经历下游拉伸。

[0154] 表 1

[0155]

编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3
第 1 层材料			
PMP 含量 (重量%)	0	0	4
PP 含量 (重量%)	0	0	4
PE1 含量 (重量%)	82	82	74
PE4 含量 (重量%)	18	18	18
第 1 混合物中聚合物的量 (重量%);余量是液体石蜡	25	25	25
第 2 层材料			
PMP 含量 (重量%)	10	10	25
PP 含量 (重量%)	30	30	25
PE1 含量 (重量%)	58.6	58.6	20
PE4 含量 (重量%)	1.4	1.4	30
第 2 混合物中聚合物的量(重量%);余量是液体石蜡	30	30	27.5
挤出物			
层结构	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)
层厚度比	43/14/43	40/20/40	32.5/35/32.5
凝胶状片材的拉伸			
温度 (°C)	113	113	113
放大倍数(MD × TD)	5×5	5×5	5×5
干燥膜的拉伸			
温度(°C)	126	126	125
放大倍数(TD)	1.4	1.4	1.0
宽度受控制的缩小			
温度 (°C)	126	126	125
放大倍数 (TD)	1.2	1.2	1.0
热定形, 温度(°C)	126	126	125
平均厚度 (μm)	25	25	22
标准化透气度 (秒/100cm ³ /μm)	16.2	15.0	23
孔隙率 %	44	44	52
标准化戳穿强度 (mN/μm)	227	220.	102
熔化温度 (°C)	185	185	192
105°C 下的 TD 热收缩率(%)	0.5	0.4	3.0
130°C 下的 TD 热收缩率(%)	19	22	17
170°C 下的 TD 热收缩率在 (%)	49	49	35
NEA (秒/μm)	0.14	0.13	1.3*

[0156] * = 使用 90.0 重量%碳酸亚丙酯相对于 10.0 重量%碳酸二甲酯的比例

[0157] 表 1 (续)

[0158]

编号	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
第 1 层材料				
PMP 含量 (重量%)	10	20	0	5
PP 含量 (重量%)	0	0	0	0
PE1 含量 (重量%)	72	62	82	77
PE4 含量 (重量%)	18	18	18	18
第 1 混合物中聚合物的量 (wt%);余量是液体石蜡	25	25	25	25
第 2 层材料				
PMP 含量 (重量%)	40	40	25	25
PP 含量 (重量%)	0	0	0	0
PE1 含量 (重量%)	30	30	57	57
PE4 含量 (重量%)	30	30	18	18
第 2 混合物中聚合物的量(重量%);余量是液体石蜡	25	25	25	25
挤出物 层结构 层厚度比	(I)/(II)/(I) 15/70/15	(I)/(II)/(I) 15/70/15	(I)/(II)/(I) 17.5/65/17.5	(I)/(II)/(I) 17.5/65/17.5
凝胶状片材的拉伸 温度 (°C) 放大倍数 (MD × TD)	115 5×5	115 5×5	115 5×5	120 5×5
干燥膜的拉伸 温度 (°C) 放大倍数 (TD)	-	-	-	-
宽度受控制的缩小 温度 (°C) 放大倍数 (TD)	-	-	-	-
热定形 温度 (°C)	125	125	125	125
平均厚度 (μm)	25	21	18	24
标准化透气度 (秒/100cm ³ /μm)	123	214	142	47.3
孔隙率 %	44	38	30	48
标准化戳穿强度(mN/μm) (mN/jim)	107	148	188	105
熔化温度 (°C)	197	203	201	204
105°C 下的 TD 热收缩率(%)	2.9	3.2	2.4	2.8
130°C 下的 TD 热收缩率(%)	14	17	14	14
170°C 下的 TD 热收缩率 (%)	破裂	32	32	38
NEA (秒/μm)	≥7.5	≥7.5	≥7.5	≥7.5

[0159] 结论

[0160] 实施例 1、2 和 3 阐明了可制造尺寸稳定的多层膜,该膜具有 (i) 第 1 层,含有聚乙烯和 / 或聚丙烯和基于第 1 层的重量为 20.0 重量%以下的聚甲基戊烯;以及 (ii) 第 2 层,含有基于第 2 层的重量为 9.0 重量%~ 40.0 重量%的聚甲基戊烯;第 2 层具有第 1 层的厚度以下的厚度。

[0161] 所述膜的熔化温度 $\geq 175.0^{\circ}\text{C}$, 标准化戳穿强度 $\geq 1.60 \times 10^2 \text{mN}/\mu\text{m}$, 标准化透气

度 ≤ 40.0 秒 / $100\text{cm}^3 / \mu\text{m}$, 105.0°C 下的 TD 热收缩率 $\leq 5.0\%$, 且 NEA ≤ 4.0 秒 / μm 。芯层厚度较大的比较例 1 ~ 4 导致更低的渗透性和更长的 NEA 时间, 具有相同的或减小的强度。

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] 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。