



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103608389 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 26

(21) 申请号 201280029612. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 06. 14

C08J 9/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08J 5/18 (2006. 01)

61/497, 733 2011. 06. 16 US

C08J 5/22 (2006. 01)

H01M 2/16 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B01D 61/00 (2006. 01)

2013. 12. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/042406 2012. 06. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/174209 EN 2012. 12. 20

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 詹姆士·S·姆罗津斯基

H·托德·弗里迈尔 林官颖

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 梁晓广 关兆辉

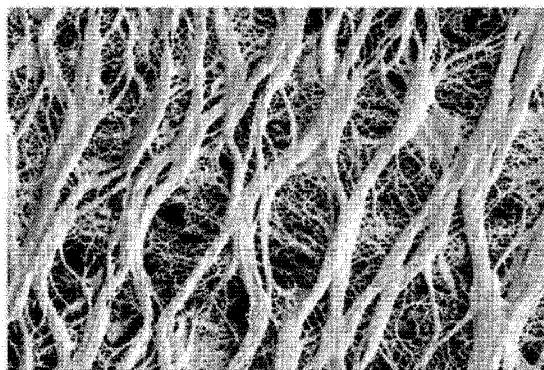
权利要求书2页 说明书16页 附图5页

(54) 发明名称

具有纤维网结构的微孔材料及其制备和使用方法

(57) 摘要

本发明提供了包含可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物的微孔材料,其中当加热至高于所述半结晶性热塑性(共)聚合物的熔融温度时,所述热塑性(共)聚合物可在相容的液体中混溶,且其中所述微孔材料由基本上沿第一纵向排列的多个长丝和在所述长丝之间侧向延伸的网组成,所述网包含互连的孔的网络,所述孔具有小于1微米的中值直径。本发明还描述了制备和使用这种微孔材料(例如作为膜、隔膜、电池隔膜、电容器隔膜、流体过滤制品、分离制品等)的方法。



5.00um

1. 一种制备微孔材料的方法,包括:
 - (a) 熔融共混以形成基本上均匀的熔融共混的混合物,所述混合物包含:
 - (i) 约 20 至约 70 重量份的可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物组分,和
 - (ii) 约 30 至约 80 重量份的包含如下化合物的第二组分,所述化合物能够在高于所述热塑性半结晶性(共)聚合物的熔融温度的温度下与所述热塑性(共)聚合物组分混溶,但是当冷却至低于所述热塑性半结晶性(共)聚合物的结晶温度时与所述热塑性(共)聚合物组分发生相分离;
 - (b) 形成所述熔融共混的混合物的片材;
 - (c) 将所述片材冷却至一温度,在该温度下,通过所述热塑性(共)聚合物组分的结晶沉淀,发生所述第二组分与所述热塑性(共)聚合物组分之间的相分离;
 - (d) 去除所述第二组分的至少大部分,以提供多孔片材;以及
 - (e) 以 1:1 和 3:1 之间的拉伸比在一方向上拉伸所述多孔片材,并以超过 4:1 的拉伸比在基本正交的方向上拉伸所述片材,由此形成包含互连的孔的网络的微孔材料,所述孔具有小于 1 微米的中值直径,任选地,其中所述微孔材料表现出至少 300g/25 微米的耐穿刺性。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在步骤(e)之后,所述多孔片材表现出超过 4:1 的主表面积膨胀比。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在所述多孔片材以 1:1 和 3:1 之间的拉伸比在所述方向上拉伸之前,在所述基本正交的方向上拉伸所述多孔片材。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在所述多孔片材以 1:1 和 3:1 之间的拉伸比在所述方向上拉伸之后,在所述基本正交的方向上拉伸所述多孔片材。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述多孔片材基本上同时在每个方向上拉伸。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述多孔片材以不超过 12:1 的拉伸比在所述基本正交的方向上拉伸。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述热塑性(共)聚合物组分包含选自如下的半结晶性热塑性(共)聚合物:聚丙烯、高密度聚乙烯、聚(乙烯-氯三氟乙烯)和它们的相容的共混物。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第二组分选自矿物油、溶剂油、石蜡、液体石蜡、石油凝胶、邻苯二甲酸二辛酯、十二醇、十六醇、十八醇、硬脂醇、癸二酸二丁酯和它们的混合物,所述第二组分能够在高于所述热塑性半结晶性(共)聚合物的熔融温度的温度下与所述热塑性(共)聚合物混溶。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第二组分还包含选自如下的一种或多种辅剂:抗静电材料、表面活性剂、成核剂、染料、增塑剂、紫外线吸收剂、成核剂、抗氧化剂、颗粒填料、抗氧化剂或它们的组合。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在所述半结晶性热塑性(共)聚合物的 α 结晶温度与熔融温度之间的温度下拉伸所述片材。
11. 一种根据前述权利要求中任一项所述的方法制得的微孔材料。
12. 一种包含可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物的微孔材料,其中当加热至高于所述半结晶性热塑性(共)聚合物的熔融温度时,所述热塑性(共)聚合物能够在相容的液

体中混溶,并且其中所述微孔材料由基本上沿第一纵向排列的多个长丝和在所述长丝之间侧向延伸的网组成,所述网包含互连的孔的网络,所述孔具有小于1微米的中值直径。

13. 根据权利要求12所述的微孔材料,其中所述可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物选自聚丙烯、高密度聚乙烯、聚(乙烯-氯三氟乙烯)和它们的相容的共混物。

14. 根据权利要求12或13所述的微孔材料,其中所述相容的液体选自矿物油、溶剂油、石蜡、液体石蜡、石油凝胶、邻苯二甲酸二辛酯、十二醇、十六醇、十八醇、硬脂醇、癸二酸二丁酯和它们的混合物,所述相容的液体能够在高于所述热塑性半结晶性(共)聚合物的熔融温度的温度下与所述热塑性(共)聚合物混溶。

15. 根据权利要求12-14中任一项所述的微孔材料,还包含选自如下的一种或多种辅剂:抗静电材料、表面活性剂、成核剂、染料、增塑剂、紫外线吸收剂、成核剂、抗氧化剂、颗粒填料、抗氧化剂。

16. 一种包括权利要求10-15中任一项所述的微孔材料的微孔膜。

17. 一种多层微孔隔膜,包括包含第一多孔膜的第一层、设置于所述第一层的主侧面上的第二层、以及设置于所述第二层的与所述第一层相背的主侧面上的任选的第三层,其中所述第二层包括根据权利要求15所述的微孔膜,其中所述第三层包括第二多孔膜。

18. 根据权利要求17所述的多层微孔隔膜,其中所述第一多孔膜和第二多孔膜由不同的材料构成。

19. 一种包括根据权利要求16所述的微孔膜的制品,其中所述制品选自电池隔膜、电容器隔膜、流体过滤制品或分离制品。

20. 根据权利要求19所述的制品,其中所述微孔膜表现出至少300g/25微米的耐穿刺性。

具有纤维网结构的微孔材料及其制备和使用方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2011 年 6 月 16 日提交的美国临时申请序列号 No. 61/497, 733 的优先权, 该专利申请的公开内容以全文引用方式并入本申请。

技术领域

[0003] 本公开涉及微孔材料以及制备和使用此类材料的方法。本公开还涉及由微孔材料制得的制品(例如片材、管、中空纤维、膜、隔膜等)以及制备和使用这种制品的方法。

背景技术

[0004] 多孔材料为具有使流体能够易于通过的多孔结构的材料。微孔材料通常具有如下的孔:所述孔的有效直径通常为通过孔的分子的平均自由程的至少数倍,即从数微米低至约 100 埃(0.01 微米)。由这种微孔材料制得的隔膜通常为不透明的,即使是当隔膜由初始透明的材料制得时,因为隔膜表面和内部孔结构散射可见光。

[0005] 微孔隔膜在广泛的不同应用中具有用途,包括用于流体过滤以去除固体颗粒,用于超滤以从流体中去除胶体物质,用作电化学电池中的扩散隔膜或隔板,以及用于制备合成皮革和织物层合物。微孔隔膜也已用于过滤抗生素、啤酒、油、细菌液体培养基,并用于分析空气、微生物样品、静脉注射流体和疫苗。外科敷料、绷带和其他流体透过或吸收医疗制品同样引入了微孔隔膜和微孔膜。微孔隔膜也广泛用作电池隔膜(例如在锂离子电池中)。

发明内容

[0006] 简言之,本公开描述了一种微孔材料的示例性实施例,所述微孔材料包含可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物,并具有由纤维状股线和在所述纤维状股线之间延伸的微孔网所组成的独特形态。在一些示例性方法中,这些微孔材料可以相对较高的速率和相对较低的成本制得。在某些示例性实施例中,所述微孔材料用于制备具有源自引入所述微孔材料的有利特征的特征的微孔膜、隔膜和制品。

[0007] 因此,在一方面,本公开描述了一种制备微孔材料的方法,其包括:

[0008] (a) 熔融共混以形成基本上均匀的熔融共混的混合物,所述熔融共混的混合物包含约 20 至约 70 重量份的可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物组分,和约 30 至约 80 重量份的包含如下化合物的第二组分,所述化合物在高于所述热塑性半结晶性(共)聚合物的熔融温度的温度下可与所述热塑性(共)聚合物组分混溶,但是当冷却至低于所述热塑性半结晶性(共)聚合物的结晶温度时与所述热塑性(共)聚合物组分发生相分离;

[0009] (b) 形成所述熔融共混的混合物的片材;

[0010] (c) 将所述片材冷却至一温度,在该温度下,通过所述热塑性(共)聚合物组分的结晶沉淀,发生所述第二组分与所述热塑性(共)聚合物组分之间的相分离;

[0011] (d) 去除所述第二组分的至少大部分,以提供多孔片材;以及

[0012] (e) 以 1:1 和 3:1 之间的拉伸比在一方向上拉伸所述多孔片材,并以超过 4:1 的拉

伸比在基本正交的方向上拉伸所述片材,由此形成包含互连的孔的网络的微孔材料,所述孔具有小于 1 微米的中值直径。

[0013] 任选地,所述微孔材料表现出至少 300g/25 微米的耐穿刺性。

[0014] 在一些示例性实施例中,在步骤(e)之后,所述多孔片材表现出超过 4:1 的主表面积膨胀比。在某些示例性实施例中,在所述多孔片材以 1:1 和 3:1 之间的拉伸比在所述方向上拉伸之前,所述多孔片材在所述基本正交的方向上拉伸。在其他示例性实施例中,在所述多孔片材以 1:1 和 3:1 之间的拉伸比在所述方向上拉伸之后,所述多孔片材在所述基本正交的方向上拉伸。在可选择的示例性实施例中,所述多孔片材基本上同时在每个方向上拉伸。在另外的示例性实施例中,所述多孔片材以不超过 12:1 的拉伸比在所述基本正交的方向上拉伸。

[0015] 在前述任一实施例的另外的示例性实施例中,所述热塑性(共)聚合物组分包含选自如下的半结晶性热塑性(共)聚合物:聚丙烯、高密度聚乙烯、聚(乙烯-氯三氟乙烯)和它们的相容的共混物。

[0016] 在某些示例性实施例中,所述第二组分选自矿物油、溶剂油、石蜡、液体石蜡、石油凝胶、邻苯二甲酸二辛酯、十二醇、十六醇、十八醇、硬脂醇、癸二酸二丁酯和它们的混合物,这些组分在高于所述热塑性半结晶性(共)聚合物的熔融温度的温度下可与所述热塑性(共)聚合物混溶。

[0017] 在另外的示例性实施例中,所述第二组分还包含选自如下的一种或多种辅剂:抗静电材料、表面活性剂、成核剂、染料、增塑剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、阻燃剂、成核剂、抗氧化剂、颗粒填料和抗氧化剂。

[0018] 在前述任一实施例的进一步的示例性实施例中,在所述半结晶性热塑性(共)聚合物的 α 结晶温度与熔融温度之间的温度下拉伸所述片材。

[0019] 在另一方面,根据前述方面和实施例中任一者制得微孔材料。

[0020] 在另一方面,制得一种包含可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物的微孔材料,其中当加热至高于所述半结晶性热塑性(共)聚合物的熔融温度时,所述热塑性(共)聚合物可在相容的液体中混溶,并且其中所述微孔材料由基本上沿第一纵向排列的多个长丝和在所述长丝之间侧向延伸的网组成,所述网包含互连的孔的网络,所述孔具有小于 1 微米的中值直径。

[0021] 在一些示例性实施例中,所述可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物选自聚丙烯、高密度聚乙烯、聚(乙烯-氯三氟乙烯)和它们的相容的共混物。在某些示例性实施例中,所述相容的液体选自矿物油、溶剂油、石蜡、液体石蜡、石油凝胶、邻苯二甲酸二辛酯、十二醇、十六醇、十八醇、硬脂醇、癸二酸二丁酯和它们的混合物,这些相容的液体在高于所述热塑性半结晶性(共)聚合物的熔融温度的温度下可与所述热塑性(共)聚合物混溶。在另外的示例性实施例中,所述微孔材料还包含选自如下的一种或多种辅剂:抗静电材料、表面活性剂、成核剂、染料、增塑剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、阻燃剂、成核剂、抗氧化剂、颗粒填料和抗氧化剂。

[0022] 在又一方面,本公开描述了一种微孔膜,所述微孔膜包含前述微孔材料中的任意者。在另一方面,本公开描述了一种多层微孔隔膜,其包括包含第一多孔膜的第一层,设置于所述第一层的主侧面上的第二层、以及设置于所述第二层的与所述第一层相背的主侧面

上的任选的第三层,其中所述第二层包括前述微孔膜中的任意者,所述第三层包括第二多孔膜。在一些示例性实施例中,所述第一多孔膜和第二多孔膜由不同材料组成。

[0023] 在另一方面,本公开描述了一种包括前述微孔膜中的任意者的制品,其中所述制品选自电池隔膜、电容器隔膜、流体过滤制品或隔离制品。在一些示例性实施例中,所述微孔膜下表现出至少 300g/25 微米的耐穿刺性。

[0024] 已汇总了本发明的示例性实施例的各个方面和优点。以上发明内容并非意图描述本发明的每个图示实施例或每种实施方式。随后的附图和具体实施方式更具体地举例说明使用本发明所公开的原理的某些合适的实施例。

附图说明

[0025] 图 1A 为显示了根据实例 1 的示例性实施例制得的具有纤维网结构的一个示例性微孔隔膜的一部分的显微图。

[0026] 图 1B 为对于引入根据实例 1 的示例性实施例制得的具有纤维网结构的示例性微孔隔膜作为电池隔膜的一个示例性锂离子电池而言,充电容量随循环时间而变化的图。

[0027] 图 2 为显示了根据实例 2 的示例性实施例制得的具有纤维网结构的一个示例性微孔隔膜的一部分的显微图。

[0028] 图 3 为显示了根据实例 3 的示例性实施例制得的具有纤维网结构的一个示例性微孔隔膜的一部分的显微图。

[0029] 图 4 为显示了根据实例 4 的示例性实施例制得的具有纤维网结构的一个示例性微孔隔膜的一部分的显微图。

[0030] 图 5A 为显示了根据实例 5 的示例性实施例制得的具有纤维网结构的一个示例性微孔隔膜的一部分的显微图。

[0031] 图 5B 为显示了根据实例 5 的示例性实施例制得的具有纤维网结构的一个示例性微孔隔膜的一部分的另一显微图。

[0032] 图 6A 为显示了根据实例 6 的示例性实施例制得的具有纤维网结构的一个示例性微孔隔膜的空气骤冷的侧面部分的显微图。

[0033] 图 6B 为显示了根据实例 6 的示例性实施例制得的具有纤维网结构的一个示例性微孔隔膜的滚轮骤冷的侧面部分的另一显微图。

[0034] 图 7 为显示了根据比较例 1 制得的不具有纤维网结构的一个示例性微孔隔膜的显微图。

[0035] 虽然以上说明的可能并非按比例绘制的附图示出了本发明的多个实施例,但是还可以想到其它的实施例,如在具体实施方式中所述。在所有情况下,本公开通过示例性实施例的表示而非通过表达限制来描述当前所公开的公开内容。应该理解,本领域的技术人员可以想到许多其它的修改形式和实施例,这些修改形式和实施例也落入本公开的范围和精神之内。

具体实施方式

[0036] 如本说明书和所附实施例中所用,单数形式“一”和“所述”包括多个指代物,除非内容明确地另外指明。因此,例如,提及的包含“某种化合物”的细旦纤维包括两种或多种

化合物的混合物。如本说明书和所附实施例中所用,术语“或”的含义一般来讲包括“和/或”的含义,除非该内容明确地另外指明。

[0037] 如本说明书和所附实施例中所用,词语“合适的”和“优选地”指在某些情况下可提供某些有益效果的本公开的实施例。然而,其他实施例在相同或其他情况下也可能是合适的。此外,对一个或多个合适实施例的表述并不暗示其他实施例是不可用的,且并不旨在将其他实施例排除在本公开的范围之外。

[0038] 如本说明书和所附实施例中所用,术语“包含”及其变型在这些术语出现于说明书和权利要求书中时不具有限制性含义。

[0039] 如本说明书和所附实施例中所用,通过端点表示的数值范围包括在该范围内所包括的所有数值(例如 1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.8、4 和 5)。

[0040] 除非在本说明书和所附实施例中另外指明,否则在所有情况下,本说明书和实施例中所使用的所有表达数量或成分、性质测量等的数值均应理解成由术语“约”所修饰。因此,除非有相反的指示,否则上述说明书和所附实施例列表中所述的数值参数可以根据本领域技术人员利用本发明的教导内容寻求获得的所需性质而有所变化。在最低程度上,且并不旨在限制等同原则在受权利要求书保护的实施例的保护范围上的应用,至少应该根据所报告的数值的有效数位和通过惯常的四舍五入法来解释每一个数值参数。

[0041] 对于定义术语的如下术语表,这些定义应适用于包括权利要求书的整个申请:

[0042] 术语表

[0043] 术语“(共)聚合物”在本申请用于指均(共)聚合物或(共)聚合物。

[0044] 术语“通常可熔融加工的”或只是“可熔融加工的”在本申请用于指使用常规挤出设备在通常熔融加工条件下可熔融加工而无需添加增塑剂的(共)聚合物。

[0045] 术语“熔融温度”在本申请用于指如下温度:在高于该温度下或在该温度,与化合物或相容的液体的共混物中的(共)聚合物组分将熔融。

[0046] 术语“结晶温度”指如下温度:在该温度下或低于该温度,与化合物或稀释剂的共混物中的(共)聚合物组分将结晶。

[0047] 术语“液-液相分离温度”用于指如下温度:在该温度下或低于该温度,(共)聚合物和相容的液体的混合物的熔体(即均匀(共)聚合物-熔体)通过稳态(binodal)或亚稳态分解而发生相分离。

[0048] 术语“微孔”在本申请用于意指包含互连的孔的网络的材料,所述孔具有小于 1 微米的中值直径。

[0049] 术语“拉伸比”在本申请用于意指在指定拉伸方向上拉伸之后的片材的长度除以在拉伸之前在相同方向上的片材的长度的比例。

[0050] 术语“去除第二组分的至少大部分”在本申请用于意指从片材中去除第二组分的超过 50 重量%直至 100 重量%。

[0051] 术语“相容的”或“相容的混合物”在本申请用于指能够在第二材料的连续基质中形成细分散体(粒度小于 1 微米)或者能够形成两种材料的互渗(共)聚合物网络的材料。

[0052] 用于所公开的制品中的各个元件的位置的诸如“上方”、“之上”、“覆盖”、“最上方”、“之下”等的方向术语指相对于水平设置、面向上方的基材的元件的相对位置。不能认为所述基材或制品在制造期间或制造后具有任何特定的空间方位。

[0053] 相对于两个或更多个其他的层描述层的位置的术语“由……隔开”指层在两个或更多个其他的层之间,但不必邻接其他层的任意者。

[0054] 术语“wt%”根据其常规工业含义使用,并指以所述组合物中的固体的总重量计的量。

[0055] 本公开的微孔材料使用可熔融加工的材料中的可熔融加工的(共)聚合物制得。通过从可熔融加工的材料中相分离如下材料而使可熔融加工的材料产生微孔:所述材料在高于热塑性(共)聚合物组分的熔融温度的温度下可与热塑性(共)聚合物组分混溶,但是当冷却至低于所述组分的结晶温度时与(共)聚合物组分发生相分离。

[0056] 本领域教导了多种用于制备微孔膜和隔膜的方法。最可用的方法之一涉及热致相分离。通常,这种方法基于使用在高温下可溶于稀释剂中,但在相对较低的温度下不可溶于稀释剂材料中的(共)聚合物。这种方法的例子描述于美国专利号 4,539,256、4,726,989 和 5,120,594 以及美国专利申请 20110244013 中。

[0057] 微孔材料

[0058] 现在具体参照实例和附图描述本公开的各个示例性实施例。在不脱离本公开的精神和范围的情况下,可以对本公开的示例性实施例作出各种修改和更改。因此,应当理解,本公开的实施例不受限于以下所述的示例性实施例,但受权利要求书中提出的限制及其任何等同物的支配。

[0059] 本公开在示例性实施例中示出了一种具有独特形态的微孔膜,其通过拉伸固/液热致相分离(TIPS)膜而制得。所述微孔膜由基本上沿第一纵向排列的多个长丝和在所述长丝之间延伸的网组成,所述网包含互连的孔(即微孔)的网络,所述孔具有1微米或更小的有效直径。所述微孔膜通过如下方式形成:在去除稀释剂相的大部分,例如通过使用流体洗涤后,双向(例如双轴)拉伸由TIPS工艺所形成的膜的(共)聚合物片材,所述流体选择性地基本上作为稀释剂相的溶剂,且基本上作为(共)聚合物相的非溶剂。

[0060] 优选地,所述双向拉伸以低伸长率(例如1:1和3:1之间的拉伸比)在第一方向上,并以较高伸长率(例如拉伸比大于3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、10:1、11:1或甚至高达12:1)在第二方向上发生。优选地,所述第一方向与所述第二方向基本正交。

[0061] 在一些示例性实施例中,制得一种包含可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物的微孔材料,其中当加热至高于所述半结晶性热塑性(共)聚合物的熔融温度时,所述热塑性(共)聚合物可在相容的液体中混溶,且其中所述微孔材料由基本上沿第一纵向排列的多个长丝和在所述长丝之间侧向延伸的网组成,所述网包含互连的孔的网络,所述孔具有小于1微米的中值直径。在另外的示例性实施例中,微孔材料根据下述方法中的任意者制得。

[0062] 可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物组分

[0063] 在示例性实施例中,微孔材料包含可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物组分,所述可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物组分包含选自聚丙烯、高密度聚乙烯、聚(乙烯-氯三氟乙烯)和它们的相容的共混物的半结晶性热塑性(共)聚合物。

[0064] 通常,可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物为在或不在增塑材料的协助下可通过单螺杆挤出机或双螺杆挤出机挤出的那些。可用的热塑性(共)聚合物为可经过处理而以提高机械完整性的方式赋予高定向比,并具有半结晶性质的那些。可用于本公开的热塑性(共)聚合物通常为可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物。

[0065] 使半结晶性热塑性(共)聚合物取向可显著改进在取向方向上的强度和弹性模量,且在低于熔点的半结晶性热塑性(共)聚合物的取向可产生具有更少链折叠和缺陷的伸展链晶体。使半结晶性(共)聚合物取向的最有效的温度范围在(共)聚合物的 α 结晶温度与其熔点之间。 α 结晶温度(或 α 过渡温度)对应于(共)聚合物的次级转变,在该次级转变中晶体亚单元可在较大的晶体单元中移动。熔点对应于固相转变成液相的温度。

[0066] 因此,特别合适的(共)聚合物为表现出 α 过渡温度的那些,并包括例如:高密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、乙烯 α -烯烃(共)聚合物、聚丙烯、聚(乙烯-氯三氟乙烯)以及它们的相容的共混物。一种或多种“相容的”(共)聚合物的共混物也可用于实施本发明。(共)聚合物的可混溶性和相容性通过热力学和动力学考虑确定。非极性(共)聚合物的常用可混溶性预测因子为溶解度参数或 Flory-Huggins 相互作用参数的差异。

[0067] 聚烯烃半结晶性热塑性(共)聚合物

[0068] 对于具有非特定相互作用的(共)聚合物,如聚烯烃,Flory-Huggins 相互作用参数可通过溶解度参数差异的平方乘以系数 (V/RT) 而计算,其中 V 为重复单元非晶相的摩尔体积 $V=M_w/\rho$ (分子量/密度), R 为普适气体常数,且 T 为绝对温度。因此,两种非极性(共)聚合物之间的 Flory-Huggins 相互作用参数始终为正数。热力学考虑要求为了两种(共)聚合物在熔体中完全可混溶,Flory-Huggins 相互作用参数必须非常小(例如小于 0.002,以在室温下产生始于 100,000 重均分子量组分可混溶的共混物)。

[0069] 难以找到具有足够低的相互作用参数的(共)聚合物共混物以在整个组成范围内满足可混溶性的热力学条件。然而,工业经验给出,尽管基于热力学考虑具有足够低的 Flory-Huggins 相互作用参数的一些共混物仍然不是可混溶的,但它们形成相容的共混物。不同于可混溶性,相容性难以以确切的热力学参数定义,因为动力学因素,如熔融加工条件、混合程度和扩散速率也可决定相容性的程度。

[0070] 相容的聚烯烃共混物的一些例子为:高密度聚乙烯和乙烯 α -烯烃(共)聚合物;聚丙烯和乙烯丙烯橡胶;聚丙烯和乙烯 α -烯烃(共)聚合物;聚丙烯和聚丁烯。

[0071] 在存在在高于熔融温度下可与共混物中的所有(共)聚合物混溶的常见稀释剂或油组分的情况下,可混溶性的热力学要求变松。Flory-Huggins 相互作用参数显著大于二元体系中的可混溶性的临界值的两种(共)聚合物仍然可在至少一定范围的组成内在包含具有常见溶剂的三元体系的熔体中混溶。

[0072] 当使用(共)聚合物共混物时,相容性影响可用的(共)聚合物浓度的范围。如果(共)聚合物不相容,则组成范围可能非常窄,局限于极低的(共)聚合物浓度,且对于制备本发明的制品具有最小的实际有效性。然而,如果(共)聚合物可相容,则常见溶剂可将它们的混溶性提高至高得多的(共)聚合物浓度的组成区域,由此允许使用常见加工技术(如挤出)来制备本公开的制品。在这些条件下,熔体中的全部组分可混溶,并通过结晶发生相分离。冷却速率非常迅速,并受控于使相分离的聚合物微区的尺寸达到最小的加工条件,并提供微观水平上的均匀度。

[0073] 相容性也影响膜均匀度。通过本公开的方法由相容的共混物制得的浇铸膜为透明的,这证实了微观水平上的均匀度。该均匀度对于成功的后加工非常重要:由不相容的(共)聚合物制得的具有较低程度的均匀度的膜在拉伸过程中易于断裂。膜均匀度在一些应用中也是重要的,如热关机电池隔膜,其微观水平上的可靠关机性能是期望的。

[0074] ECTFE 半结晶性热塑性(共)聚合物

[0075] 通常,合适的 ECTFE (共)聚合物为具有组合机械性能的部分氟化的半结晶性(例如至少部分结晶的)(共)聚合物。合适的 ECTFE (共)聚合物包括可得自商业来源的树脂,如可以商品名“HALAR”得自苏威苏莱克斯公司(新泽西州西德特福德)(Solvay Solexis, Inc. (West Deptford, NJ))的那些。合适的商业树脂包括 HALAR300、901 和 902 ECTFE (共)聚合物材料,并用于本公开的各个实施例中。

[0076] 第二组分或化合物(稀释剂)

[0077] 可用作第二组分或化合物的材料为在用以形成溶液的高温下与所选的可熔融加工的热塑性(共)聚合物或(共)聚合物混合物形成溶液,并在冷却时允许组分发生相分离的那些。该组分可有时缩略简称为“共混化合物”或“稀释剂”。可用的共混化合物材料包括在以引用方式并入本申请的 Shipman 的美国专利号 4,539,256 中作为可用的化合物提及的那些,以及诸如十二醇、十六醇、十八醇、石蜡、液体石蜡、硬脂醇和癸二酸二丁酯的另外的材料。

[0078] 适用于通过结晶沉淀制备本公开的微孔材料的化合物在室温下可为液体或固体。这些化合物通常也为如下材料:在高于热塑性(共)聚合物组分的熔融温度的温度下可结晶热塑性(共)聚合物将溶于所述材料中,以形成溶液,但在热塑性(共)聚合物组分的结晶温度下或在低于热塑性(共)聚合物组分的结晶温度在冷却时所述材料将发生相分离。这些化合物在大气压下优选具有至少像热塑性(共)聚合物的熔融温度那样高的沸点。具有较低沸点的化合物可用于其中超大气压可用于将化合物的沸点升高至至少像热塑性(共)聚合物组分的熔融温度那样高的温度的那些实例。

[0079] 在某些示例性实施例中,第二组分或化合物选自矿物油、溶剂油、石蜡、液体石蜡、石油凝胶、邻苯二甲酸二辛酯、十二醇、十六醇、十八醇、硬脂醇、癸二酸二丁酯和它们的混合物,这些第二组分或化合物在高于所述热塑性半结晶性(共)聚合物的熔融温度的温度下可与所述热塑性(共)聚合物混溶。

[0080] 用于聚烯烃的第二组分化合物(稀释剂)

[0081] 用于聚烯烃的示例性稀释剂包括但不限于例如矿物油、石蜡油、石油凝胶、癸二酸二丁酯、蜡和溶剂油。(共)聚合物和稀释剂的组合的一些例子包括但不限于聚丙烯与矿物油、石油凝胶、蜡或溶剂油;聚丙烯-聚乙烯(共)聚合物与矿物油;聚乙烯与矿物油、癸二酸二丁酯、蜡或溶剂油;以及它们的混合物和共混物。

[0082] 与聚丙烯的特别可用的稀释剂为矿物油、邻苯二甲酸二辛酯或溶剂油。矿物油和溶剂油为共混化合物的混合物的例子,因为它们通常为烃类液体的共混物。这些特别可用于本公开的(共)聚合物混合物中的一些中。

[0083] 稀释剂的量可至少部分取决于特定的稀释剂、特定的(共)聚合物、(共)聚合物和成核剂(如果必要的话)的量、所需的孔隙率、孔尺寸、穿刺强度和模量,或它们的组合。在一个实施例中,熔融共混物可包含以熔融共混物总重量计少于 80% 的稀释剂至以熔融共混物的总重量计约 30% 的稀释剂。

[0084] ECTFE (共)聚合物的第二组分化合物(稀释剂)

[0085] 合适的稀释剂包括有机酯,如癸二酸二丁酯(DBS);邻苯二甲酸酯,如邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP);偏苯三酸酯;己二酸酯;磷酸酯;壬二酸酯,以及

前述中的两种或更多种的组合。用于制备本公开的微孔材料的稀释剂的量可以变化。在本公开的实施例中，ECTFE（共）聚合物和稀释剂的混合物以约 70/30 至约 30/70 之间的范围内的 ECTFE（共）聚合物 / 稀释剂重量比制得。

[0086] 任选的添加剂(辅剂)

[0087] 除了上述化合物之外，本公开的微孔材料也可含有选自如下的一种或多种辅剂：抗静电材料、表面活性剂、成核剂、染料、增塑剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、阻燃剂、成核剂、抗氧化剂、颗粒填料、抗氧化剂等。

[0088] 辅剂，特别是颗粒填料，通常应该以受限的量添加，例如少于 50 重量 %、40 重量 %、30 重量 %、25 重量 %、20 重量 %、15 重量 % 或甚至 10 重量 %，以不干扰微孔材料的形成，并且不导致不希望的添加剂流出。辅剂的量通常小于（共）聚合物混合物的重量的 10%，优选小于（共）聚合物混合物的重量的 5 重量 % 或甚至 2.5 重量 %。

[0089] 吸入的填料

[0090] 微孔膜可吸入各种填料，以提供多种特定功能中的任意者，由此提供独特的制品。例如，吸入材料或填料可为液体、溶剂溶液、溶剂分散体或固体。填料可为颗粒填料。填料可通过多种已知方法中的任意者吸入，这使得这些填料在微孔片材的多孔结构内沉积。一些吸入材料仅仅物理设置于微孔片材内。在一些情况中，使用两种或更多种反应性组分作为吸入材料允许在微孔片材结构内的反应。合适的吸入材料的例子包括抗静电剂、表面活性剂、固体颗粒材料（如活性炭和颜料），以及热稳定剂和 UV 稳定剂。

[0091] 成核剂

[0092] 如果需要，可使用成核剂。本发明中所用的成核剂可起到如下重要功能：诱导（共）聚合物从液态结晶并增强聚合物结晶位点的引发，以加速聚合物的结晶。由于成核剂用于提高（共）聚合物的结晶速率，因此所得（共）聚合物粒子或球粒的尺寸降低。

[0093] 成核剂在制备微孔材料中的使用已描述于美国专利号 4,726,989 (Mrozinski) 中。通常，如果存在，则成核剂以相对于片材组合物（即（共）聚合物、稀释剂和任何其他辅剂的组合）0.05 至 5 重量份的量使用。

[0094] 用于聚烯烃的可用的成核剂的一些例子包括芳基链烷酸化合物、苯甲酸化合物和某些二羧酸化合物和某些颜料。具体地，已发现如下特定的成核剂为可用的：二亚苄基山梨糖醇、二氧化钛 (TiO₂)、滑石、己二酸、苯甲酸、偶氮红颜料、绿色和蓝色酞菁颜料，以及细金属离子。

[0095] 应理解前述成核剂仅以举例的方式提供，前述列表并不意图全面。可结合热塑性聚合物使用的其他成核剂为公知的，且也可用于制备根据本发明的微孔材料。另外，选择使用时不会不利影响成核剂的异质成核功能的含氟化合物添加剂。

[0096] 用于 ECTFE（共）聚合物的成核剂

[0097] 在包括 ECTFE（共）聚合物的示例性实施例中，ECTFE（共）聚合物 / 稀释剂共混物优选包含至少一种成核剂，以在 TIPS 过程中诱导、加速和增强 ECTFE（共）聚合物的结晶，并提供具有（共）聚合物域的强的微结构的膜或隔膜产物，所述微结构在 ECTFE（共）聚合物从熔体结晶时形成。在去除稀释剂、干燥并不平衡拉伸之后，微结构则变得高模量和多孔。

[0098] 可用于 ECTFE（共）聚合物的成核剂包含悬浮于（共）聚合物基中的细颗粒，所述成核剂可以如下的量均匀分散于 ECTFE（共）聚合物 / 稀释剂中：所述量足以引发 ECTFE（共）

聚合物在足够的成核位点结晶,以在拉伸之前产生初始(共)聚合物结点和原纤结构。

[0099] 在本公开的一些示例性实施例中,所需的成核剂的量为 ECTFE/ 稀释剂混合物的约 0.01 重量%(100ppm) 至约 2.0 重量%之间。在其他实施例中,成核剂的量不超过 ECTFE/ 稀释剂混合物的约 1.0 重量%,或在 ECTFE/ 稀释剂混合物的约 0.05 重量%至约 1.0 重量%范围内,或在 ECTFE/ 稀释剂混合物的约 0.25 重量%至约 1.0 重量%的范围内。

[0100] 在本公开的一些示例性实施例中,用于从 TIPS 稀释剂溶液中结晶 ECTFE (共)聚合物的有效的成核剂包括选自如下的多种含氟(共)聚合物中的任意者:四氟乙烯和乙烯的(共)聚合物(ETFE);四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的(共)聚合物(THV);四氟乙烯和六氟丙烯的(共)聚合物(FEP);以及前述中的两种或更多种的组合。适合用作成核剂的商购含氟(共)聚合物包括可以商品名“ETFE6235Z”得自明尼苏达州奥克戴尔的泰良公司(Dyneon LLC of Oakdale, Minnesota)的 ETFE (共)聚合物;可以商品名“THV815Z”得自泰良公司的 THV (共)聚合物;可以商品名“FEP6322Z”得自泰良公司的 FEP (共)聚合物;以及可以以商品名“Tefzel”(例如 Tefzel200、Tefzel750 和 Tefzel12188)得自特拉华州威明顿的杜邦公司(DuPont of Wilmington, Delaware)的 ETFE (共)聚合物。

[0101] 含氟(共)聚合物具有可考虑作为用于本申请所述的 ECTFE TIPS 过程中的成核剂的特性。旨在用作成核剂的材料必须可基本上均匀分散于 ECTFE (共)聚合物中,以形成基本上均匀的熔体混合的组合物。另外,成核剂的结晶温度应高于 ECTFE (共)聚合物的结晶温度,使得在挤出之后冷却熔体混合的组合物过程中成核剂将首先结晶。以此方式,含氟(共)聚合物的微粒将形成,并可在 ECTFE (共)聚合物达到其本身的结晶温度时充当真正的成核剂。

[0102] 制备微孔材料的方法

[0103] 在示例性实施例中,本公开描述了一种制备微孔材料的方法,其包括:

[0104] (a) 熔融共混以形成基本上均匀的熔融共混的混合物,所述熔融共混的混合物包含约 20 至约 70 重量份的可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物组分,和约 30 至约 80 重量份的包含如下化合物的第二组分,所述化合物在高于所述热塑性半结晶性(共)聚合物的熔融温度的温度下与所述热塑性(共)聚合物组分可混溶,但是当冷却至低于所述热塑性半结晶性(共)聚合物的结晶温度时与所述热塑性(共)聚合物组分发生相分离;

[0105] (b) 形成所述熔融共混的混合物的片材;

[0106] (c) 将所述片材冷却至一定温度,在该温度下,通过所述热塑性(共)聚合物组分的结晶沉淀,发生所述第二组分与所述热塑性(共)聚合物组分之间的相分离;

[0107] (d) 去除所述第二组分的至少大部分,以提供多孔片材;以及

[0108] (e) 以 1:1 和 3:1 之间的拉伸比在一方向上拉伸所述多孔片材,并以超过 4:1 的拉伸比在基本正交的方向上拉伸所述片材,由此形成包含互连的孔的网络的微孔材料,所述孔具有小于 1 微米的中值直径。

[0109] 任选地,所述微孔材料表现出至少 300g/25 微米、至少 350g/25、至少 375 微米、至少 400g/25 微米、至少 425g/25 微米或甚至高达 450g/25 微米的耐穿刺性。

[0110] 在示例性的方法中,熔体溶液可通过如下方式制得:在(如由挤出机所提供的)搅拌下混合热塑性(共)聚合物组分和共混化合物,并加热直至混合物的温度高于(共)聚合物组分的熔点。在此时,混合物变为熔体溶液或单相。

[0111] 熔体溶液也可通过如下方式制得：在连续混合装置(如挤出机)中混合(共)聚合物和共混化合物或相容的液体。优选地，在(共)聚合物组分熔融之后添加共混化合物。当熔体溶液充分混合以制得均匀熔体时，其通过平片或膜模具或通过环形模具(如在吹塑膜设备中)成形为膜或片材的形式。

[0112] 片材的冷却可例如通过使成形材料与浇铸轮、水浴或空气接触而进行。冷却导致共混组分与热塑性(共)聚合物组分之间发生相分离。尽管不希望受限于任何特定的理论，但目前据信，相分离通过(共)聚合物组分结晶沉淀以形成(共)聚合物域的网络而发生。应理解结晶必须足以获得总体所需数量的晶体位点。结晶速率受到已知加工条件的影响，并且在其中结晶速率过慢的那些情况中，必须考虑另外的因素，如增加的热传递(即更快的骤冷速率)和/或成核剂的添加。

[0113] 第二组分(化合物或稀释剂)的去除通过在拉伸或取向步骤之前的去除步骤实现，以获得多孔片材。去除可通过洗涤、溶剂提取或通过使用其他已知方法(例如描述于美国专利号 5,993,954 中的那些)而进行。

[0114] 规定的拉伸或取向用于获得与已知微孔膜相比新的纤维网结构或形态。片材、幅材或膜形式的材料被双轴(即在至少两个正交(即垂直)方向上)拉伸。多孔片材以 1:1 和 3:1 之间的拉伸比在一方向上拉伸，并以超过 4:1 的拉伸比在基本正交的方向上拉伸，由此形成包含互连的孔的网络的微孔材料，所述孔具有小于 1 微米的中值直径。

[0115] 在一些示例性实施例中，在双轴拉伸(步骤(e))之后，多孔片材表现出超过 4:1，至少 5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、10:1、11:1 或甚至高达 12:1 或甚至 15:1 的主表面积膨胀比。在某些示例性实施例中，在多孔片材以 1:1 和 3:1 之间的拉伸比在一定方向上拉伸之前，所述多孔片材在基本正交的方向上拉伸。在其他示例性实施例中，在多孔片材以 1:1 和 3:1 之间的拉伸比在一定方向上拉伸之后，所述多孔片材在基本正交的方向上拉伸。在可选择的示例性实施例中，多孔片材基本上同时在每个方向上拉伸。

[0116] 在另外的示例性实施例中，多孔片材以不超过 12:1，不超过 11:1、10:1、9:1、8:1、7:1、6:1 或甚至 5:1 的拉伸比在基本正交的方向上拉伸。

[0117] 如上所述，双轴拉伸可顺序或同时进行。顺续拉伸可通过使用长度定方位器和拉伸机(即分别在幅材纵向和幅材横向取向)拉引多孔片材而进行。同时拉伸可通过同时在两个方向上拉引膜而进行。然而，在每种情况下，拉伸程度在每个方向上不同。

[0118] 为了获得半结晶性热塑性(共)聚合物组分的足够取向，膜优选在高于 α 结晶温度的温度下拉伸，并通常应该充分拉伸以将非固定的晶体结构取向为纤维状形态。使半结晶性(共)聚合物取向的最有效的温度范围在(共)聚合物的 α 结晶温度与其熔点之间。尽管不希望受限于任何特定的理论，但目前据信在高于 α 结晶温度，在更大晶体单元(如球粒)中发生层状滑动，并形成伸展链晶体。难以在任何大的程度上有效取向不具有 α 转变的(共)聚合物，因为它们的晶体片段不易于重排成一致状态。

[0119] 方向。

[0120] 通常，经洗涤和拉伸的微孔材料的孔尺寸和空隙体积百分比由用于制备所述微孔材料的共混化合物或相容的液体的量、骤冷条件和在洗涤以去除稀释剂之后赋予膜的拉伸量而确定。优选地，每 100 份总组合物使用 20 至 70 份聚合物化合物或 30 至 80 份相容的液体。当使用较少的共混化合物或相容的液体时，孔隙率和孔互连性通常降低。当使用更

多的共混化合物或相容的液体时,孔隙率和孔互连性通常增加,但机械性能(例如拉伸性能和耐穿刺性)通常降低。

[0121] 然而,孔隙率、孔互连性和机械性能也受到(共)聚合物类型、组分浓度、加工条件(例如骤冷速率和 / 或拉伸温度)和成核剂的存在与否的影响。因此,(共)聚合物材料和浓度、共混化合物或相容的液体的浓度以及加工条件的明智选择将产生所需的孔隙率、孔互连性和机械性能。

[0122] 引入微孔材料的制品

[0123] 在另外的示例性实施例中,本公开提供了一种包括前述微孔材料中的任意者的微孔膜。在一些示例性实施例中,本公开提供了一种多层微孔隔膜,其包括包含第一多孔膜的第一层、设置于所述第一层的主侧面上的第二层、以及设置于所述第二层的与所述第一层相背的主侧面上的任选的第三层,其中所述第二层包括前述微孔膜中的任意者,所述第三层包括第二多孔膜。在一些示例性实施例中,所述第一多孔膜和第二多孔膜由不同材料组成。

[0124] 在另外的示例性实施例中,本公开提供了一种包括前述微孔膜中的任意者的制品,其中所述制品选自电池隔膜、电容器隔膜、流体过滤制品或分离制品。在一些示例性实施例中,所述微孔膜表现出至少 300g/25 微米的耐穿刺性。

[0125] 因此,微孔材料(和含有如本申请公开的至少一种微孔材料的制品)可用于多种应用中,包括但不限于透皮药物递送、用于锂离子电池和电容器的隔板、用于例如生物制药、食品和饮料或电子工业中的流体流的提纯、灭菌或提纯及灭菌两者的过滤器、用于保持凝胶制剂和功能涂料的基材,以及用以分离但仍然允许隔膜内部的液体 / 液体提取的基材。

[0126] 此外,本申请公开的微孔材料可用于形成较小孔尺寸的隔膜,其中将粒子和 / 或涂料引入多孔隔膜的多孔结构中,以将功能赋予如本申请公开的多孔隔膜的外表面和 / 或空隙表面。例如,可将局部涂料、外表面和 / 或空隙表面处理或凝胶掺入多孔隔膜中,以将功能(例如亲水性、选择性低粘结特性或选择性高粘结特性)赋予多孔隔膜。

[0127] 通过起始于具有较大孔尺寸的隔膜,多孔隔膜可允许加工灵活性,以制备多种专门的、功能化的多孔隔膜,所述专门的、功能化的多孔隔膜具有适当的涂料 / 空隙填充材料,并仍然能够具有可接受的通过多孔隔膜的流体流动速率。用于为如本申请公开的多孔隔膜提供功能化表面的示例性技术和材料描述于美国专利号 7,553,417 中。

[0128] 本公开的另一方面涉及产生一种多层膜材料,其由具有新形成的隔膜形态的至少一层与具有类似的新形态但具有不同孔尺寸的至少一个其他层,或与具有常规形态的隔膜的层,和 / 或与具有纤维形态的非织造物的层组成。

[0129] 本公开的多层微孔材料或膜可使用上述微孔材料作为一层与至少一层另外的多孔层制得。举例而言,在三层体系中,上述多孔层优选为夹在另外的多孔层中(即在另外的多孔层之间)的中心层。

[0130] 另外的多孔层可包括与上述相同的多孔层,即发生相分离的(共)聚合物膜,或者也可包括结晶相分离的可熔融加工的(共)聚合物(如描述于美国专利号 4,539,256 中),或包含液-液相分离的可熔融加工的(共)聚合物的多孔层(如描述于美国专利号 4,867,881 中)。

[0131] 另外的多孔层可通过熔融共混溶液制得,如描述于美国专利号 4,539,256 和

4,867,881 中,美国专利号 4,539,256 描述了化合物与结晶相分离的可熔融加工的(共)聚合物的熔融共混溶液,而美国专利号 4,867,881 描述了液-液相分离的可熔融加工的(共)聚合物和相容的液体的熔融共混溶液。

[0132] 多层膜可通过如下方式形成:共挤出两种或更多种(共)聚合物组合物并随后冷却,以导致发生相分离,洗涤以去除稀释剂,然后使多层膜取向,以形成如前所述的多孔膜结构。共挤出可使用送料区块或多歧管模具。或者,多层膜也可通过将一个或多个层层合在一起而制得。

[0133] 本公开的微孔材料或多层膜可用于其中可使用微孔结构的多种情况中的任意者中。它们具有作为药物递送隔膜和电池隔膜的特定的用途。

[0134] 因此,在又一方面,本公开的微孔材料可用于制备作为锂离子电池(LiIon 电池)或电动车辆(EV)电池或混合动力 EV(HEV) 电池中的隔板或作为电容器的隔板的单独的或与其他常规材料组合的隔膜。电池构造包括纽扣电池或硬币电池、堆叠螺旋缠绕圆柱形电池和螺旋缠绕棱柱状电池。合适的 LiIon 电池构造和材料公开于美国专利号 6,680,145、6,964,828、7,078,128、7,368,071、7,767,349 和 7,811,710 中。

[0135] 高性能螺旋缠绕圆柱形电池隔板隔膜的可用的属性包括不含缺陷(例如无凝胶或空穴)、均匀的厚度(例如厚度 $<25\mu\text{m}$)、易于使用电介质润湿、孔隙率 $>30\%$ 、孔尺寸为约 0.05 至约 $0.50\mu\text{m}$ 、自上而下均匀的形态、良好的弯曲度、低收缩(在 90°C 下在纵向上和幅材横向上 $<5\%$)、高模量(在纵向上 $>90000\text{psi}$ 以解绕 & 转换)、耐穿刺性 $>300\text{g/密耳厚度}$,以及 $<135^\circ\text{C}$ 的关机温度。

[0136] 本公开的另一方面为本申请公开的微孔材料在小孔尺寸的病毒过滤隔膜中或在可用于超滤和/或气体分离应用的掺入经涂布的薄膜($\sim 2\text{--}5\mu\text{m}$ 厚)的复合材料基材等中的用途。

[0137] 本公开的示例性实施例已在上文中进行描述,且进一步通过以下实例在下文中进行说明,不应当以任何方式将这些实例理解为对本公开范围的限制。相反,应当清楚地理解,可以采取多种其它实施例、修改形式及其等同物,本领域的技术人员在阅读本申请的说明之后,在不脱离本发明的精神和/或所附权利要求书的范围的前提下,这些其它实施例、修改形式及其等同物将显而易见。

[0138] 实例

[0139] 如下实例旨在说明在本公开范围内的示例性实施例。虽然,阐述本发明广义范围的数值范围和参数是近似值,但是在具体实施例中所列出的数值则是尽可能精确地报告的。然而,任何数值都固有地含有一定的误差,这些误差必定是由它们各自的试验测定中存在的标准偏差引起。在最低程度上,每一个数值参数并不旨在限制等同原则在权利要求书保护范围上的应用,至少应该根据所记录的数值的有效数位和通过惯常的四舍五入法来解释每一个数值参数。

[0140] 材料

[0141] 如下术语、缩写和材料的商品名在实例中使用:

[0142] 可熔融加工的半结晶性热塑性(共)聚合物

[0143] 聚丙烯(PP),可以名称 F008F 得自太阳石油化学公司(宾夕法尼亚州费城)(Sunoco Chemicals(Philadelphia, PA))。

[0144] 高密度聚乙烯 (HDPE), 可以名称 FINATHENE1285 得自道达尔石化公司 (得克萨斯州帕萨迪纳) (Total Petrochemicals(Pasadena TX))。

[0145] 聚(乙烯-氯三氟乙烯) (ECTFE), 可以名称 901DA 和 902 得自苏威苏莱克斯公司 (比利时布鲁塞尔) (Solvay Solexis(Brussels Belgium))。

[0146] 第二组分(稀释剂)

[0147] 矿物油稀释剂, 可以名称 SUPERLA WHITE31 得自阿莫科润滑剂公司 (Amoco Lubricants) (现为加利福尼亚州里士满的雪佛龙润滑油公司 (Chevron Lubricants, Richmond, CA))。

[0148] 癸二酸二丁酯稀释剂, 可得自 Parchem 公司 (纽约州新罗谢尔) (Parchem(New Rochelle, NY))。

[0149] 成核剂

[0150] 聚丙烯成核剂, 可以名称 NX10 得自米利肯化工有限公司 (南卡罗来纳州斯帕坦堡) (Milliken Chemical Co. (Spartanburg, SC))。

[0151] 乙烯四氟乙烯 (ETFE) 成核剂, 可以名称 6235 得自 3M 泰良公司 (明尼苏达州圣保罗) (3M Dyneon (St. Paul, MN))。

[0152] 测试方法

[0153] 如下测试方法已用于评价根据本公开制得的微孔材料。

[0154] 对空气流的格利(Gurley)抗性

[0155] 对空气流的格利抗性为根据 ASTM D726-58, 方法 A, 在 124mm 的水压下, 50 立方厘米 (cc) 或另一指定体积空气通过 6.35cm^2 (1 平方英寸) 的多孔隔膜的时间 (以秒计)。

[0156] 孔隙率

[0157] 多孔隔膜的孔隙率为使用如下等式, 基于 (i) 经洗涤和拉伸的膜的测量堆密度 (d_{sf}) 和 (ii) 纯的 (共) 聚合物的测量堆密度 (d_{pp}) 的计算出的孔隙率值 P_{cal} :

[0158] $P_{cal} = [1 - (d_{sf} / (d_{pp}))] \times 100\%$ 。

[0159] 厚度

[0160] 采用 TMI 卡尺 (纽约阿米蒂维尔的测量设备公司 (Testing Machines Inc., Amityville New York)) 测定材料的厚度, 精确到千分之一英寸。将测量值转换成微米。

[0161] 起泡点

[0162] 起泡点孔径是代表样品中最大有效孔径的起泡点值, 其根据 ASTM-F-316-80 测量, 单位为微米。

[0163] 拉伸强度和模量

[0164] 拉伸和模量值使用 Instron 型 1122 根据 ASTM D882-97 测得。

[0165] 耐穿刺性

[0166] 耐穿刺性为穿刺周边受限的膜所需的主要负载的量度。针直径为 1.65mm, 半径为 0.5mm。下降速率为 2mm/秒, 下降量为 6mm。膜在具有 11.3mm 的中心孔的安置装置中牢固保持。被针穿过的膜的位移 (以 mm 计) 相对于由测试膜产生的抵抗力 (以克力计) 记录。最大抵抗力为穿刺强度。该值报道为克 / 单位厚度。

[0167] 实例 1

[0168] 具有新形态的微孔材料如下制得：

[0169] 将可熔融加工的半结晶性(共)聚合物(PP)粒料和聚丙烯成核剂(NX10)的母料粒料引入螺杆速度为225RPM的40mm共旋转双螺杆挤出机的料斗中。将SUPERLA WHITE31稀释剂注射至挤出机中并与PP和成核剂熔融混合,以形成均匀溶液。(共)聚合物/稀释剂/成核剂的重量比为59.825/40.0/0.175重量%。总挤出速率为约13.6千克/小时(kg/hr)。挤出机具有八个区,且温度分布为在混合区设定在260℃,并在挤出机出口/片材模具处温度降低至204℃。模具具有25.4cm×0.05cm的孔口。

[0170] 熔体溶液以6.1米/分钟(m/min)浇铸在保持在60℃下的光滑浇铸轮上。浇铸膜被进料至溶剂洗涤工序中,其中使用3M Novec71DE溶剂去除矿物油。然后膜在100℃下干燥,以蒸发溶剂。在干燥之后,膜在110℃下以4.2:1在纵向MD上以连续方式拉伸,并在160℃下以1.95:1在横向TD上以连续方式拉伸。

[0171] 所得微孔材料的孔性质和模量值列于表1中。

[0172] 表1

[0173]	实例	1	2	3	4	5	比较例1
	(共)聚合物类型	PP	PP	HDPE	HDPE	ECTFE	PP
	起泡点(psi)	97	105	80	88	27	88
	起泡点(μm)	0.093	0.085	0.110	0.102	0.33	0.102
	厚度(μm)	20	20	23	25	40	28
	孔隙度(%)	55	60	60	49	57	65
	模量 MD (psi)	97,000	125,000	104,000	105,600	45,000	45,000
	格利抗性(秒/50立方厘米 (sec/50cc))	73	60	55	90	106	94
	耐穿刺性(g/25μm)	320	350	280	450	140	150

[0174] 图1A为显示了根据实例1的示例性实施例制得的具有纤维网结构的一个示例性微孔材料(即隔膜或膜)的一部分的显微图。

[0175] 将具有实例1的新形态的微孔材料(隔膜)结合到18650螺旋缠绕圆柱形锂离子电池300个循环。图1B为对于加入根据实例1的示例性实施例制得的具有纤维网结构的示例性微孔隔膜作为电池隔膜的一个示例性锂离子电池而言,充电容量随循环次数而变化的图。

[0176] 实例2

[0177] 如实例1制得具有新形态的微孔材料,不同的是MD拉伸比为5.0:1,且TD拉伸比为2.6:1。微孔材料的孔性质和模量值列于表1中。图2为显示了根据实例2的示例性实施例制得的具有纤维网结构的一个示例性微孔材料(即隔膜或膜)的一部分的显微图。

[0178] 实例3

[0179] 具有新形态的微孔材料如下制得：

[0180] 将可熔融加工的半结晶性(共)聚合物(HDPE)粒料引入螺杆速度为250RPM的40mm共旋转双螺杆挤出机的料斗中。将SUPERLAWHITE31稀释剂注射至挤出机中,并与HDPE熔融混合,以形成均匀溶液。(共)聚合物/稀释剂的重量比为45/55重量%。总挤出速率为约15.9千克/小时(kg/hr)。挤出机具有八个区,且温度分布为在混合区设定在260℃,并在挤出机出口/片材模具处温度降低至210℃。模具具有25.4cm×0.05cm的孔口。

[0181] 熔体溶液以4.3米/分钟(m/min)浇铸在保持在29.4℃下的光滑浇铸轮上。浇铸膜被进料至溶剂洗涤工序中,其中使用3M Novec71DE溶剂去除矿物油。然后膜在77℃下干燥,以蒸发溶剂。在干燥之后,膜在65.5℃下MD拉伸5.8:1,并在116℃下TD拉伸1.62:1。

[0182] 微孔材料的孔性质和模量值列于表1中。图3为显示了根据实例3的示例性实施例制得的具有纤维网结构的一个示例性微孔隔膜的一部分的显微图。

[0183] 实例4

[0184] 将与实例3中所用的相同的HDPE半结晶性热塑性(共)聚合物粒料和SUPERLA31矿物油稀释剂引入螺杆速度为275RPM的40mm共旋转的双螺杆挤出机中。(共)聚合物/稀释剂的重量比为47/53重量%。总挤出速率为约19.0千克/小时(kg/hr)。挤出机具有八个区,且温度分布为在混合区设定在265℃,并在挤出机出口/片材模具处温度降低至210℃。熔体溶液以5.2米/分钟(m/min)浇铸在保持在26.7℃下的光滑浇铸轮上。

[0185] 浇铸膜与实例3相同洗涤并干燥。在干燥之后,膜在65.5℃下MD拉伸5.8:1,并在116℃下TD拉伸1.54:1。孔性质和模量值列于表1中。图4为显示了根据实例4的示例性实施例制得的具有纤维网结构的一个示例性微孔隔膜的一部分的显微图。

[0186] 实例5

[0187] 具有新形态的微孔材料如下制得:

[0188] 将可熔融加工的半结晶性(共)聚合物(ECTFE)粒料和用作ECTFE的成核剂的乙烯四氟乙烯ETFE(共)聚合物(来自3M泰良(3M Dyneon)的6235)引入螺杆速度为225RPM的40mm共旋转的双螺杆挤出机中。将癸二酸二丁酯注射至挤出机中并与ECTFE基料(共)聚合物和ETFE成核剂(共)聚合物熔融混合,以形成均匀溶液。ECTFE(共)聚合物/癸二酸二丁酯稀释剂/ETFE成核剂(共)聚合物的重量比分别为66.50/33.0/0.50。总挤出速率为约15.9千克/小时(kg/hr)。挤出机具有八个区,且温度分布为在混合区设定在260℃,并在挤出机出口/片材模具处温度降低至224℃。模具具有25.4cm×0.05cm的孔口。

[0189] 熔体溶液以6.1米/分钟(m/min)浇铸在保持在49℃下的图案化浇铸轮上。浇铸膜被进料至溶剂洗涤工序中,其中使用3M Novec71DE溶剂去除矿物油。然后膜在77℃下干燥,以蒸发溶剂。在干燥之后,膜在160℃下以4.0:1在纵向MD上拉伸,并在160℃下以1.75:1在横向TD上拉伸。

[0190] 孔性质列于表1中。图5A为显示了根据实例5的示例性实施例制得的具有纤维网结构的一个示例性微孔隔膜的一部分的显微图。图5B为显示了根据实例5的示例性实施例制得的具有纤维网结构的一个示例性微孔隔膜的一部分的另一显微图。

[0191] 实例6

[0192] 具有新形态的微孔材料根据实例5制得,不同的是在配方中使用ECTFE902聚合物;ECTFE(共)聚合物/癸二酸二丁酯稀释剂/ETFE成核剂(共)聚合物的重量比分别为58.0/41.0/1.0;熔融溶液浇铸在保持在60℃下的光滑轮上;膜在138℃下以5.0:1在纵向

MD 上拉伸,并在 160℃下以 2.0:1 在横向 TD 上拉伸。示例性隔膜为 18um 厚,孔隙率为 50%。图 6A 为显示了空气骤冷侧的一部分的显微图,图 6B 为显示了根据实例 6 制得的具有纤维网结构的示例性微孔 ECTFE 隔膜的轮骤冷侧的一部分的显微图。当相比于表现出更紧密不对称结构的示于图 6B 中的隔膜的轮骤冷侧时,示于图 6A 中的隔膜的空气骤冷侧表现出更开放的结构。

[0193] 比较例 1

[0194] 多孔隔膜与实例 1 相同制得,不同的是 PP/ 稀释剂 / 成核剂的重量比为 39.8/60.0/0.20,且膜模具保持在 177℃下,MD 拉伸比为 1.5:1 (99℃下)且 TD 拉伸比为 2.6:1(132℃下)。表 1 列出了孔性质和模量值。模量值较低,且加工条件不产生新的形态。图 7 为显示了根据比较例 1 制得的不具有纤维网结构的一个示例性微孔隔膜的显微图。

[0195] 虽然本说明书详细描述了某些示例性实施例,但应当理解,本领域的技术人员在理解上述内容后,可以轻易设想这些实施例的更改形式、变型形式和等同形式。因此,应当理解,本发明不应不当地受限于以上示出的示例性实施例。此外,本申请引用的所有出版物、公布的专利申请和公布的专利均以引用方式全文并入本申请,正如具体而单独地指出各个单独的出版物或专利都以引用方式并入本申请的程序相同。各个示例性实施例均已进行了描述。这些实施例和其它实施例属于以下列出的公开的实施例的范围内。

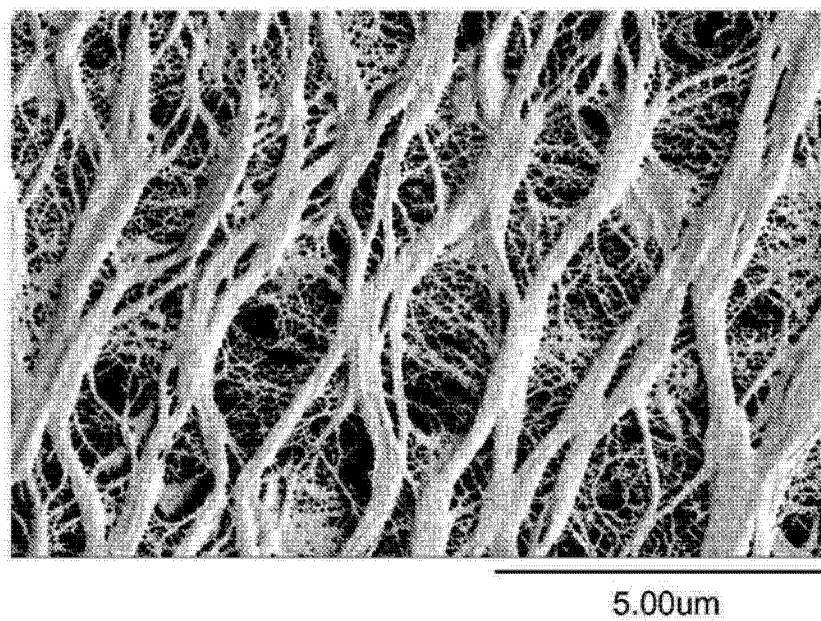


图 1A

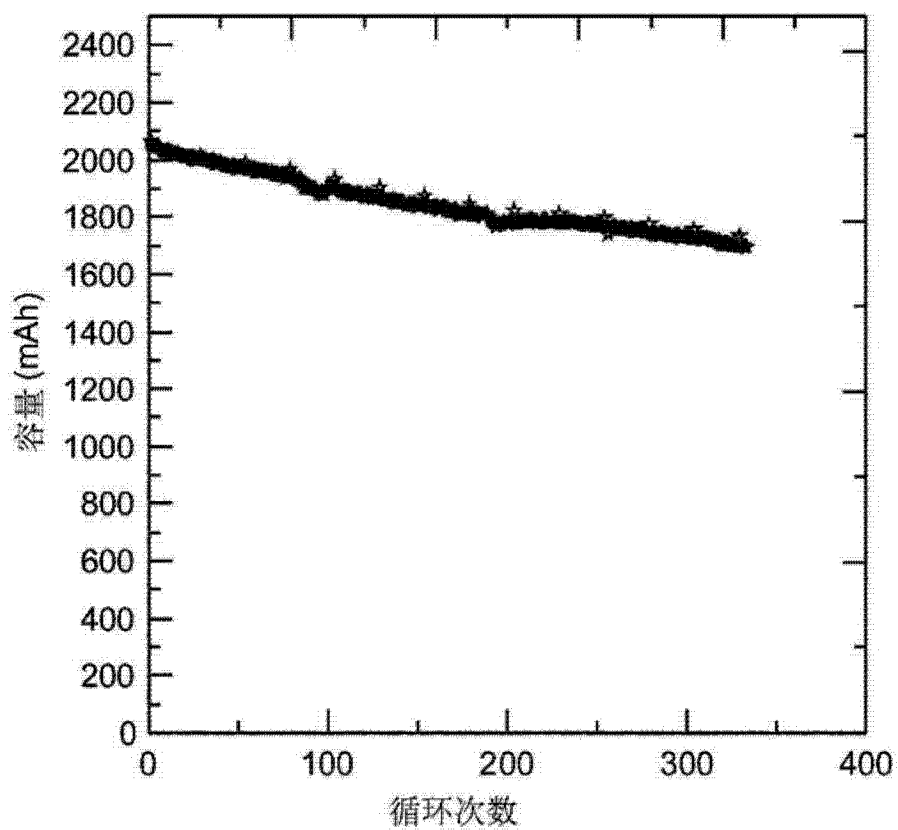


图 1B

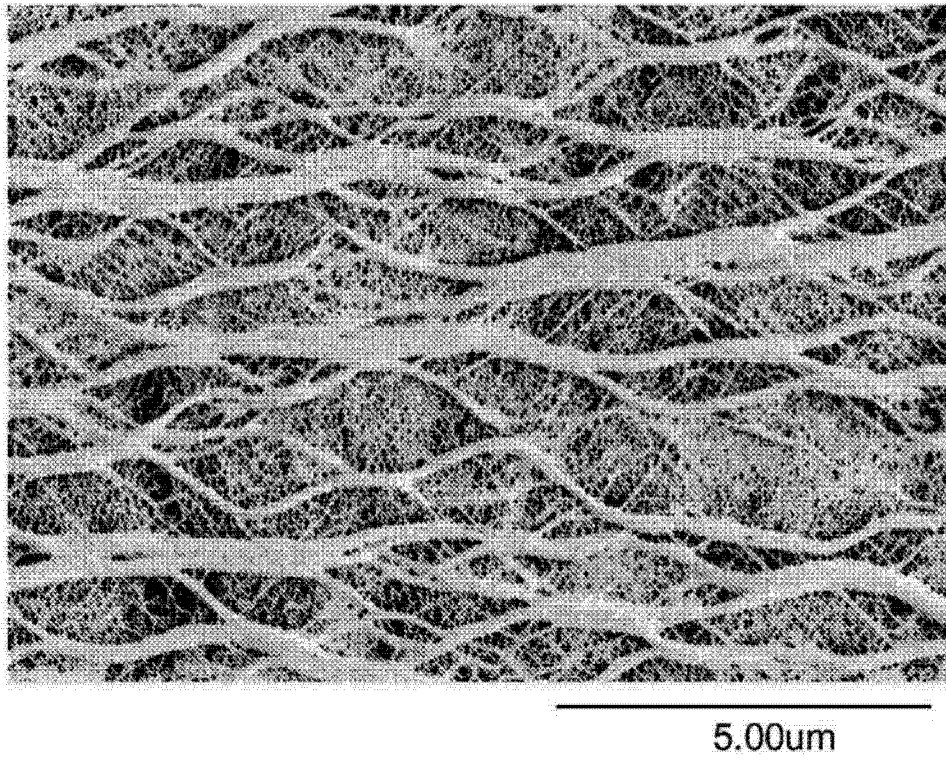


图 2

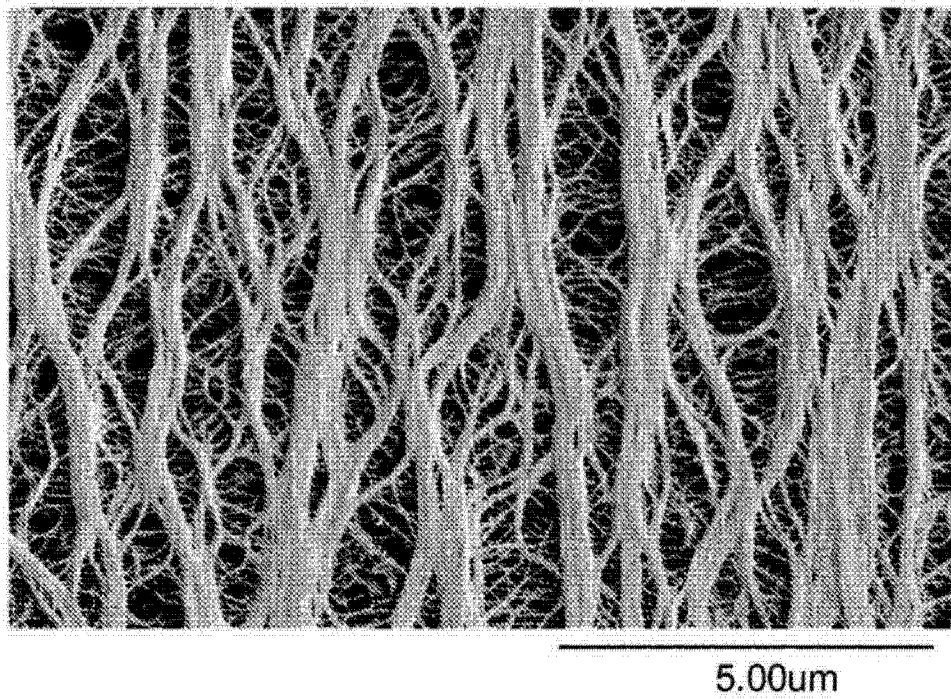


图 3

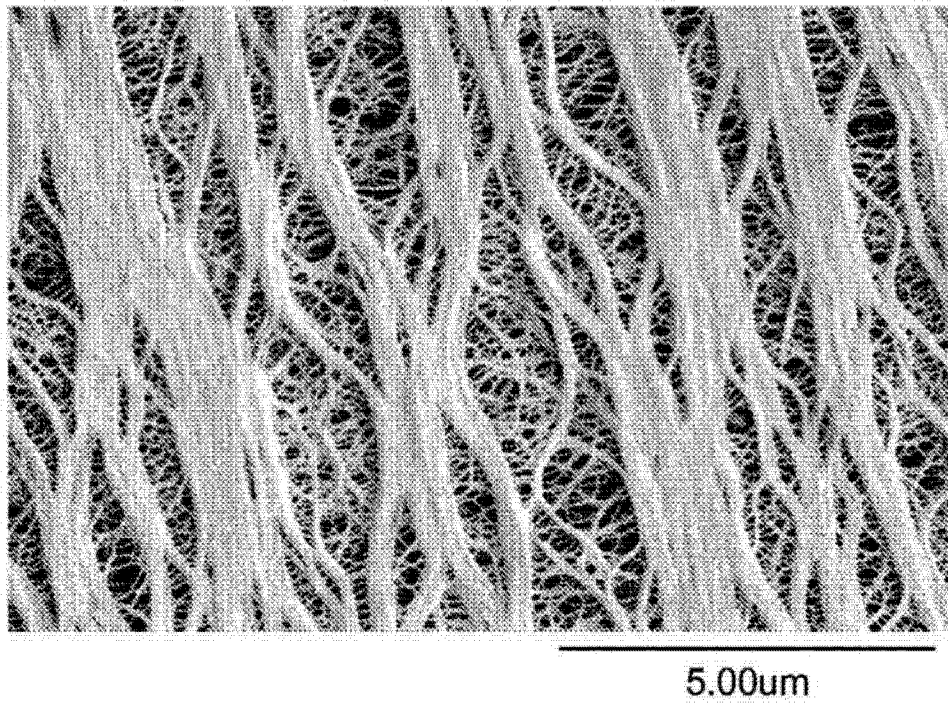


图 4

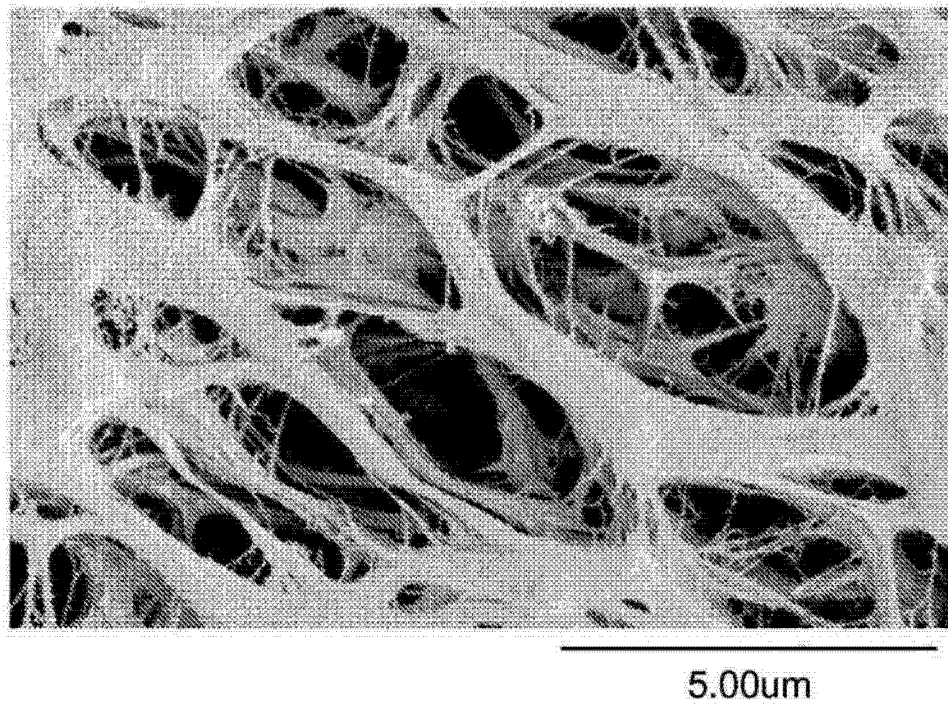


图 5A

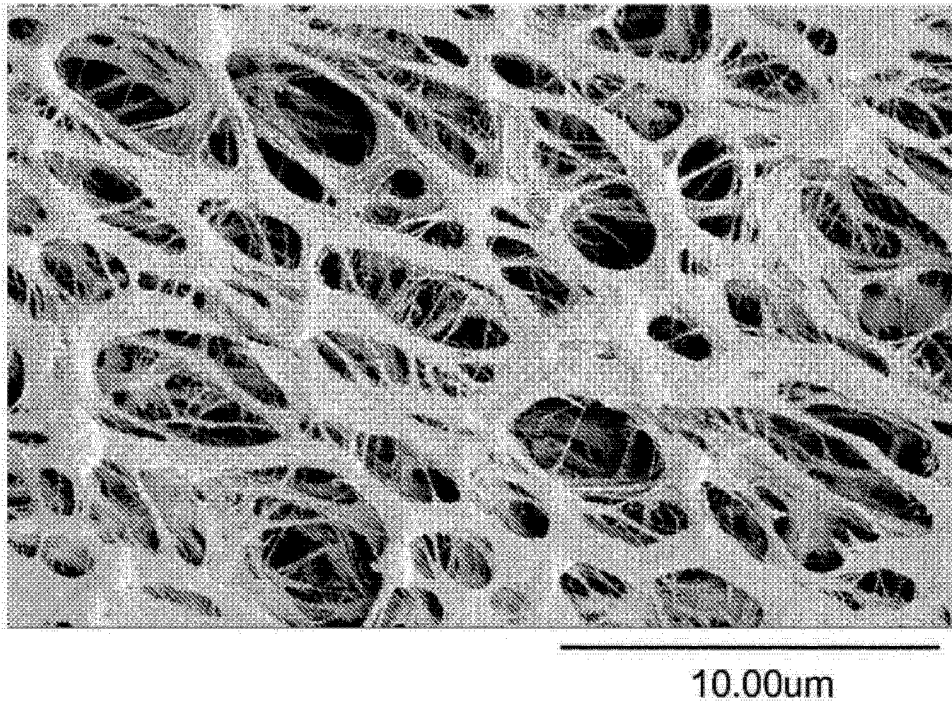


图 5B

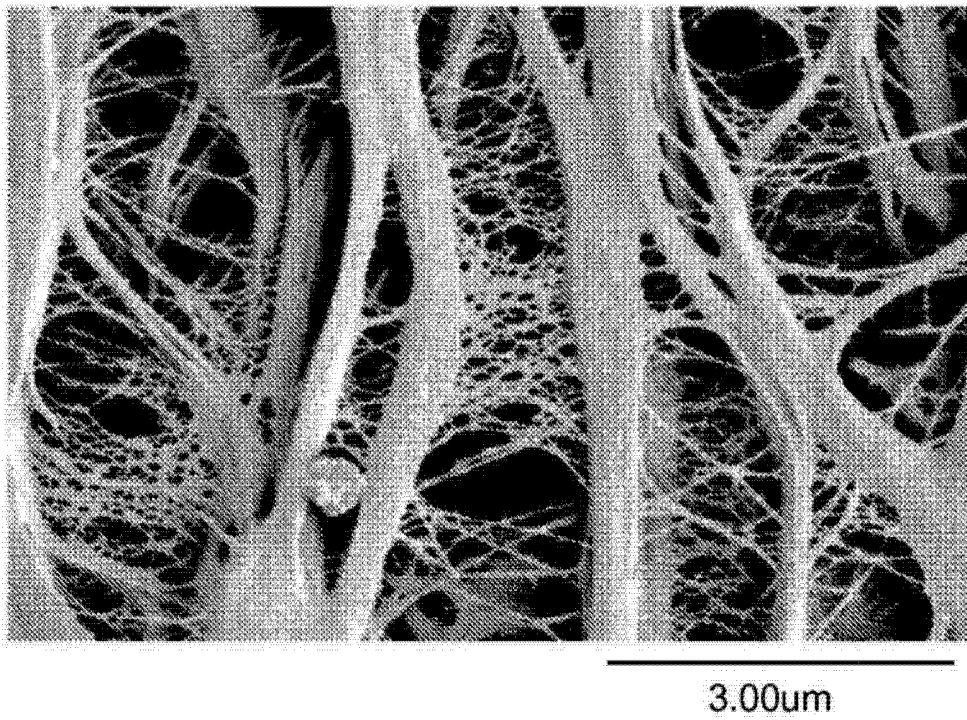


图 6A

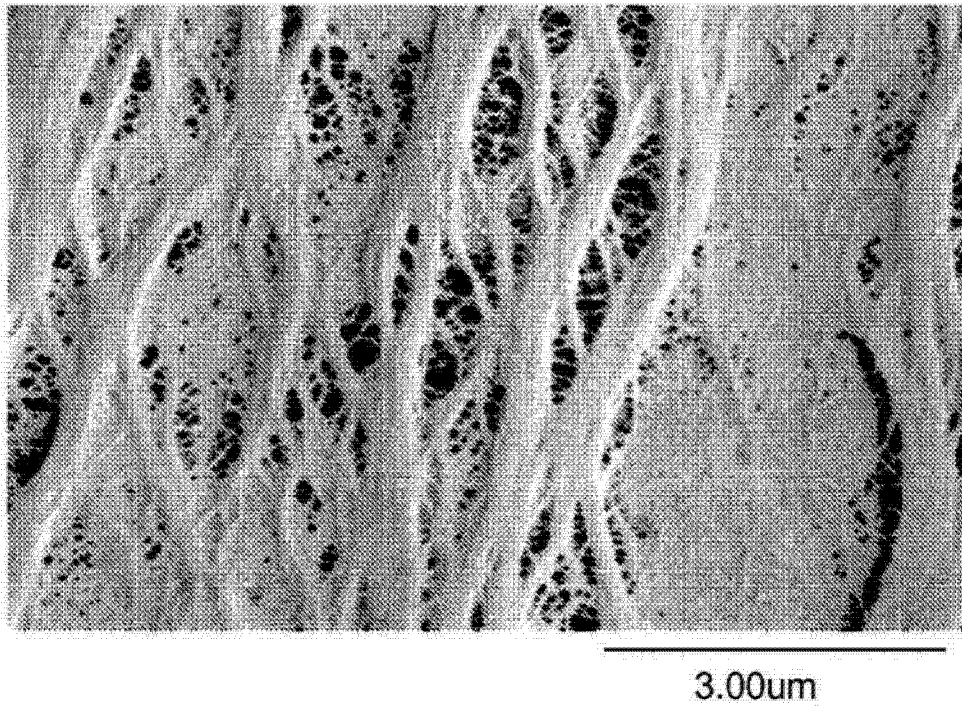


图 6B

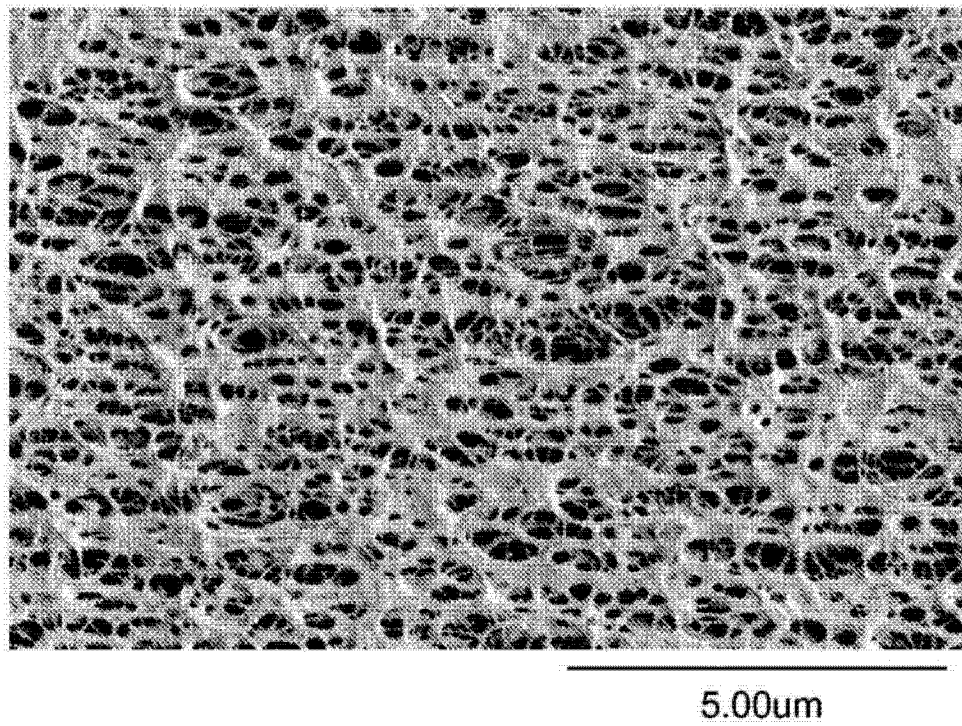


图 7