



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102355940 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201080012754. 9

D • J • 克劳瑟 P • 布兰特

(22) 申请日 2010. 03. 05

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

(30) 优先权数据

代理人 杨宏军

61/164, 817 2009. 03. 30 US

61/164, 824 2009. 03. 30 US

61/164, 833 2009. 03. 30 US

61/164, 827 2009. 03. 30 US

61/177, 060 2009. 05. 11 US

09160964. 4 2009. 05. 25 EP

09160966. 9 2009. 05. 25 EP

09160967. 7 2009. 05. 25 EP

09160965. 1 2009. 05. 25 EP

61/220, 094 2009. 06. 24 US

09163698. 5 2009. 06. 25 EP

09168194. 0 2009. 08. 19 EP

(51) Int. Cl.

B01D 71/26 (2006. 01)

H01M 2/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2008/057388 A1, 2008. 03. 06,

EP 1947138 A1, 2008. 06. 23,

US 6666969 B1, 2003. 12. 23,

JP 2002-128943 A, 2002. 05. 09,

US 2008/057388 A1, 2008. 03. 06,

审查员 邵景春

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 09. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/026425 2010. 03. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/114674 EN 2010. 10. 07

(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

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

微孔膜及该膜的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明涉及一种含有聚烯烃的微孔膜、该膜作为电池隔膜的应用及该微孔膜的制备方法。特别是涉及一种关闭温度在 120. 0℃~ 130. 0℃的范围内且最大固态热收缩率≤ 30. 0%的微孔膜。

1. 一种含有聚烯烃的微孔膜,所述微孔膜的关闭温度为 120.4°C 以上且 130.0°C 以下、最大固态热收缩率 $\leq 25.0\%$ 、关闭速度 ≥ 10000.0 秒 / $100\text{cm}^3 / ^{\circ}\text{C}$ 、戳穿强度 $\geq 5.0\text{N} / 25\mu\text{m}$ 、透气度在 50.0 秒 / $100\text{cm}^3 / 20\mu\text{m} \sim 500.0$ 秒 / $100\text{cm}^3 / 20\mu\text{m}$ 的范围内,所述聚烯烃含有第 1 聚乙烯、第 2 聚乙烯和第 3 聚乙烯,所述第 1 聚乙烯的 $M_w \geq 1.0 \times 10^6$,所述第 2 聚乙烯的 M_w 在 $1.0 \times 10^5 \sim 0.95 \times 10^6$ 的范围内且 $T_m > 127.0^{\circ}\text{C}$,所述第 3 聚乙烯为乙烯- α -烯烃共聚物,其 M_w 在 $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ 的范围内、 T_m 在 $115.0^{\circ}\text{C} \sim 127.0^{\circ}\text{C}$ 范围内。

2. 如权利要求 1 所述的微孔膜,其中,所述第 2 聚乙烯的末端乙烯基含量 $\leq 0.20 / 10,000$ 个碳原子。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜,其中,基于所述微孔膜的重量,所述微孔膜含有 5 重量% $\sim$ 40 重量%范围内的第 1 聚乙烯。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜,其中,基于所述微孔膜的重量,所述微孔膜含有 5 重量% $\sim$ 30 重量%范围内的第 3 聚乙烯。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的微孔膜,其中,基于所述微孔膜的重量,所述微孔膜含有 5 重量% $\sim$ 90 重量%的第 2 聚乙烯。

6. 一种电池隔膜,包含权利要求 1 $\sim$ 5 中任一项所述的微孔膜。

7. 一种电池,包含阳极、阴极、电解质及位于阳极与阴极之间的隔膜,所述隔膜包含权利要求 1 $\sim$ 5 中任一项所述的微孔膜。

8. 一种微孔膜的制备方法,包括:

(a) 将稀释剂与聚烯烃共聚物的混合物挤出的步骤,所述聚烯烃共聚物的 M_w 在 $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ 的范围内且熔点在 $115.0^{\circ}\text{C} \sim 127.0^{\circ}\text{C}$ 的范围内;

(b) 拉伸挤出物的步骤;

(c) 从拉伸挤出物中除去至少一部分稀释剂的步骤;

(d) 将除去了稀释剂的挤出物拉伸的步骤;接着,

(e) 将经拉伸、且除去了稀释剂的挤出物暴露在高温下的步骤。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其中,所述共聚物含有乙烯- α -烯烃共聚物。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其中,所述混合物还含有 $M_w \geq 1.0 \times 10^6$ 的第 1 聚乙烯、及 $M_w < 1.0 \times 10^6$ 且 $T_m > 127.0^{\circ}\text{C}$ 的第 2 聚乙烯。

11. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其中,所述共聚物的 MWD 在 $1.5 \sim 5$ 的范围内。

12. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其中,所述方法还包括将稀释剂与第 4 聚合物混合的步骤,所述第 4 聚合物选自聚丙烯、聚 1-丁烯、聚 1-戊烯、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚 1-己烯、聚 1-辛烯、聚(乙酸乙烯酯)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯、聚酰胺、聚芳硫醚及这些物质的混合物。

13. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其中,将膜暴露在 $116.0^{\circ}\text{C} \sim 125.0^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下进行所述步骤(d)的拉伸,实现在至少一个平面方向上的放大倍数在 1.5 倍 $\sim$ 2.5 倍的范围内。

14. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其中,在所述步骤(e)中将膜暴露在 $116.0^{\circ}\text{C} \sim 125.0^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下进行热松弛,实现在至少一个平面方向上的放大倍数在 1.2 倍 $\sim$ 1.5 倍的范围内,所述放大倍数基于步骤(d)开始时的膜尺寸。

15. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其中,在将片材暴露在 $110.0^{\circ}\text{C} \sim 125.0^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下进行所述步骤 (b) 的拉伸,实现面积放大倍数在 20 倍 $\sim$ 60 倍的范围内。

16. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其中,步骤 (b) 的拉伸包括一边将片材暴露在 $20.0^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下一边在至少一个平面方向上进行拉伸的一次拉伸,并且还包
括将膜暴露在 $110.0^{\circ}\text{C} \sim 125.0^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下时在至少一个方向上对拉伸后的片材进
行拉伸的二次拉伸,所述一次及二次拉伸实现面积放大倍数在 20 倍 $\sim$ 60 倍的范围内。

17. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其中,还包括对膜进行热定形。

18. 一种通过权利要求 8 $\sim$ 16 中任一项所述的方法制备的膜。

19. 一种电池隔膜,所述电池隔膜包含通过权利要求 8 $\sim$ 16 中任一项所述的方法制备
的膜。

20. 一种含有聚烯烃共聚物的微孔膜,所述聚烯烃共聚物的 M_w 在 $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$
的范围内、且 T_m 在 $115.0^{\circ}\text{C} \sim 127.0^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

21. 如权利要求 20 所述的微孔膜,其中,所述微孔膜的关闭温度 $\leq 130.0^{\circ}\text{C}$ 、且最大固
态热收缩率 $\leq 30.0\%$ 。

微孔膜及该膜的制备方法及应用

[0001] 本申请要求 2009 年 5 月 11 日申请的美国临时申请 61/177,060 及 2009 年 6 月 25 日申请的 EP09163698.5 ; 2009 年 3 月 30 日申请的美国临时申请 61/164,824 及 2009 年 5 月 25 日申请的 EP09160964.4 ; 2009 年 3 月 30 日申请的美国临时申请 61/164,817 及 2009 年 5 月 25 日申请的 EP09160965.1 ; 2009 年 3 月 30 日申请的美国临时申请 61/164,833 及 2009 年 5 月 25 日申请的 EP09160966.9 ; 2009 年 3 月 30 日申请的美国临时申请 61/164,827 及 2009 年 5 月 25 日申请的 EP09160967.7 ; 2009 年 6 月 24 日申请的美国临时申请 61/220,094 及 2009 年 8 月 19 日申请的 EP09168194.0 的优先权, 分别将其全部内容作为参照引入本说明书中。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种含有聚烯烃的热稳定的微孔膜、该膜作为电池隔膜的应用及该微孔膜的制造方法。

背景技术

[0003] 微孔膜可以用作电池隔膜及电解电容器隔膜等隔膜。锂离子电池含有阳极、阴极、作为电解质溶液的非质子极性有机溶剂, 作为电解质的锂盐及位于阳极和阴极之间的电池隔膜。普通的电池隔膜之一是含有聚烯烃的电池隔膜, 例如微孔膜或无纺布膜。由于聚烯烃不溶于有机溶剂、且不与电解质或电极反应, 所以含有例如聚乙烯及 / 或聚丙烯的聚烯烃的电池隔膜较理想。

[0004] 近年来, 已经开发了通过使用超高分子量聚烯烃而具有高强度和高模量的微孔膜。例如, JP60-242035A 公开了通过成型凝胶状片材制备膜, 所述凝胶状片材由含有溶剂和平均分子量 $\geq 7 \times 10^5$ 的聚烯烃的溶液挤出得到。然后拉伸凝胶状片材, 除去溶剂从而制备膜。JP03-064334A 公开了一种具有特定的聚烯烃分子量分布的微孔膜, 来由高度浓缩的聚烯烃溶液制备微孔膜。

[0005] 对于用作电池隔膜的微孔膜来说, 期望在高温下微孔膜的孔自动关闭, 所述高温可能在过度充电或短路条件下遇到。这种特性称作“关闭”, 起因于熔化的聚合物将膜的微孔关闭。期望该关闭在低于膜失去结构完整性的温度 (“熔化” 温度) 下发生。提高关闭温度与熔化温度的差异、及在关闭温度以上的温度下膜孔关闭的速度 (关闭速度), 改善电池的安全限度。优选关闭温度 $\leq 130^\circ\text{C}$ 。在 JP60-023954A、JP03-201360A 及 JP05-025305A 中公开了使用支链低密度聚乙烯 (LDPE) (及 / 或) 直链低密度聚乙烯 (LLDPE) 来降低膜的关闭温度。

[0006] JP11-269289A 公开了一种具有改善 (降低) 了的关闭温度的聚乙烯微孔膜。所述膜含有 20 ~ 98 重量%的重均分子量 $\geq 5 \times 10^5$ 的聚乙烯、2 ~ 80 重量%的熔点为 $95^\circ\text{C} \sim 125^\circ\text{C}$ 的乙烯 - α - 烯烃共聚物, 且所述乙烯 - α - 烯烃共聚物实质上为线状结构。JP2002-338730A 公开了一种聚乙烯微孔膜, 所述聚乙烯微孔膜含有粘度平均分子量在 $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ 的范围内的高密度聚乙烯 (HDPE) 及熔点在 $125^\circ\text{C} \sim 132^\circ\text{C}$ 的范围内的聚

乙烯 (PE)。PE 可以为乙烯- α -烯烃共聚物,所述 α -烯烃为具有 4 个以上碳的烯烃。

[0007] W02007/060990 及 W02007/060991 公开了使用单活性中心催化剂制备的含有聚乙烯的微孔膜。参考文献公开了热收缩率得到改善的膜,即,高温下膜在平面方向上的收缩有减小的趋势的膜。由于锂离子电池中的电极间距很小(毫米的几分之一),隔膜热收缩率可以导致电极直接接触(短路)。参考文献也公开了关闭温度得到改善的膜,但均没有公开关闭温度 $\leq 130^{\circ}\text{C}$ 的膜。

[0008] 虽然电池隔膜的关闭性能已经有所改善,但依然需要进一步改善。特别期待制备具有关闭温度 $\leq 130^{\circ}\text{C}$ 、且热收缩率低的电池隔膜。

发明内容

[0009] 在实施方式之一中,本发明涉及一种含有聚合物的微孔膜,所述微孔膜的关闭温度 $\leq 130.0^{\circ}\text{C}$ 、且最大固态热收缩率 $\leq 30.0\%$ 。

[0010] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种微孔膜,所述微孔膜通过下述步骤制备:

[0011] (a) 将聚合物和稀释剂的混合物挤出,形成片材的步骤;

[0012] (b) 拉伸片材的步骤;

[0013] (c) 从拉伸片材中除去至少一部分稀释剂,形成微孔片材的步骤;

[0014] (d) 拉伸微孔片材的步骤;接着,

[0015] (e) 将经拉伸的微孔片材暴露在高温下,制备关闭温度 $\leq 130.0^{\circ}\text{C}$ 、且最大固态热收缩率 $\leq 30.0\%$ 的微孔膜的步骤。

[0016] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种含有聚烯烃的微孔膜,所述微孔膜的关闭温度在 $120.0^{\circ}\text{C} \sim 130.0^{\circ}\text{C}$ 的范围内、最大固态热收缩率 $\leq 30.0\%$ 、关闭速度 ≥ 10000.0 秒/ $100\text{cm}^3/^{\circ}\text{C}$ 且戳穿强度 $\geq 5.0\text{N}/25\mu\text{m}$ 。以下将本实施方式称作“第 1 实施方式”。

[0017] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种含有聚烯烃的微孔膜,所述微孔膜的关闭温度在 $120.0^{\circ}\text{C} \sim 130.0^{\circ}\text{C}$ 的范围内、最大固态热收缩率 $\leq 30.0\%$ 、透气度在 50.0 秒/ $100\text{cm}^3/20\mu\text{m} \sim 500.0$ 秒/ $100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$ 的范围内且戳穿强度 $\geq 5.0\text{N}/25\mu\text{m}$ 。以下将本实施方式称作“第 2 实施方式”。

[0018] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种微孔膜的制备方法,所述制备方法包括:

[0019] (a) 将聚合物和稀释剂的混合物挤出的步骤;

[0020] (b) 拉伸挤出物的步骤;

[0021] (c) 从拉伸挤出物中除去至少一部分稀释剂的步骤;

[0022] (d) 将除去了稀释剂的挤出物拉伸的步骤;及

[0023] (e) 将经拉伸、且除去了稀释剂的挤出物暴露在高温下的步骤。在实施方式之一中,通过上述方法制备的微孔膜的关闭温度 $\leq 130.0^{\circ}\text{C}$ 、且最大固态热收缩率 $\leq 30.0\%$ 。

[0024] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种微孔膜的制备方法,所述方法包括:

[0025] 步骤 (1):将稀释剂与 (A) 第 1 聚乙烯、(B) 第 2 聚乙烯及 (C) 第 3 聚乙烯的混合物挤出;

[0026] 步骤 (2):在第 1 平面方向上以 4 倍以上的第 1 放大倍数拉伸挤出物、且在第 2 平面方向上以 4 倍以上的第 2 放大倍数拉伸挤出物,所述第 2 平面方向实质上与第 1 平面方向垂直,第 1 及第 2 放大倍数的结果为面积放大倍数在 20 倍 $\sim$ 60 倍的范围内;

[0027] 步骤(3):从拉伸挤出物中除去至少一部分稀释剂;

[0028] 步骤(4):一边将除去了稀释剂的挤出物暴露在 116℃~125℃范围内的温度下,一边在至少一个方向上以 1.5 倍~2.5 倍范围内的第 3 放大倍数拉伸除去了稀释剂的挤出物;及

[0029] 步骤(5):一边将经拉伸、且除去了稀释剂的挤出物暴露在 116℃~125℃的范围内的温度下,一边在步骤(4)的拉伸方向上将经拉伸、且除去了稀释剂的挤出物的尺寸降低到第 4 放大倍数,所述第 4 放大倍数在 1.2 倍~1.5 倍的范围内。在实施方式之一中,通过上述方法制备的微孔膜的关闭温度在 120℃~130℃的范围内,最大固态热收缩率 $\leq 30.0\%$,关闭速度 ≥ 10000.0 秒/100cm³/℃、且戳穿强度 $\geq 5.0\text{N}/25\mu\text{m}$ 。

[0030] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种微孔膜的制备方法,所述方法包括:

[0031] 步骤(1):将稀释剂与(A)第 1 聚乙烯、(B)第 2 聚乙烯及(C)第 3 聚乙烯的混合物挤出,并冷却挤出物;

[0032] 步骤(2):一边将挤出物暴露在 20℃~90℃的范围内的温度下,一边在至少一个方向上拉伸挤出物;

[0033] 步骤(3):一边将拉伸挤出物暴露在 110℃~125℃范围内的温度下,一边将拉伸挤出物在至少一个方向上拉伸,步骤(2)及(3)的拉伸导致面积放大倍数在 20 倍~60 倍的范围内;

[0034] 步骤(4):从拉伸挤出物中除去至少一部分稀释剂;

[0035] 步骤(5):一边将除去了稀释剂的挤出物暴露在 116℃~125℃范围内的温度下,一边在至少一个方向上以 1.5 倍~2.5 倍的第 1 放大倍数拉伸除去了稀释剂的挤出物;然后,

[0036] 步骤(6a):一边将经拉伸、且除去了稀释剂的挤出物暴露在 116℃~125℃范围内的温度下,一边在步骤(5)的拉伸方向上将经拉伸、且除去了稀释剂的挤出物的尺寸减小至第 2 放大倍数,所述第 2 放大倍数在 1.2 倍~1.5 倍的范围内,或

[0037] 步骤(6b):将经拉伸、且除去了稀释剂的挤出物暴露在 116℃~125℃范围内的温度下,而第 1 放大倍数没有实质变化。

[0038] 在实施方式之一中,通过上述方法制备的微孔膜的关闭温度在 120.0℃~130.0℃的范围内、最大固态热收缩率 $\leq 30.0\%$ 、关闭速度 ≥ 10000.0 秒/100cm³/℃、且戳穿强度 $\geq 5.0\text{N}/25\mu\text{m}$ 。

[0039] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种包含微孔膜的电池隔膜,所述微孔膜含有聚合物、且关闭温度在 120.0℃~130.0℃的范围内、最大固态热收缩率 $\leq 30.0\%$ 。

[0040] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种包含阳极、阴极、电解质及位于阳极与阴极之间的微孔膜的电池,所述微孔膜的关闭温度在 120.0℃~130.0℃的范围内、且最大固态热收缩率 $\leq 30.0\%$ 。

[0041] 在另一个实施方式中,本发明涉及一种含有乙烯- α -烯烃共聚物的微孔膜,所述乙烯- α -烯烃共聚物的熔融峰在 115.0℃~127.0℃的范围内、且重均分子量在 $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ 的范围内。

具体实施方式

[0042] 本发明部分基于以下的发现进行：含有低结晶度聚合物及、高密度聚乙烯或超高分子量聚乙烯等高结晶度聚合物的电池隔膜，显示出比较低的关闭温度，但热收缩率也比较低。发现上述困难可以在采用低结晶度聚合物含有重均分子量（“Mw”）在 $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ 的范围内、且熔融峰（“Tm”）在 $115.0^\circ\text{C} \sim 127.0^\circ\text{C}$ 的范围内的聚乙烯时克服。使用上述低结晶度聚合物制备的微孔膜的关闭温度在 $120.0^\circ\text{C} \sim 130.0^\circ\text{C}$ 的范围内、且最大固态热收缩率 $\leq 30.0\%$ 。以下详细地说明第 1 及第 2 实施方式。虽然使用第 1 及第 2 实施方式说明，但本发明并不限于此，所述实施方式的描述并不意味着排除在本发明更广泛范围内的其他实施方式。

[0043] 第 1 实施方式

[0044] 聚合物树脂起始材料

[0045] 在实施方式之一中，微孔膜由第 1、第 2 及第 3 聚乙烯制备。第 1、第 2 及第 3 聚乙烯可以由成分聚乙烯组合得到、或也可以为反应器共混物。

[0046] 第 1 聚乙烯

[0047] 第 1 聚乙烯的 $M_w \geq 1.0 \times 10^6$ ，例如在 $1.0 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ 的范围内，例如为 $1.1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ 或 $1.1 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6$ 。虽然不希望受到任何理论或模型的束缚，但认为使用第 1 聚乙烯导致微孔膜具有更大的机械强度。在实施方式之一中，基于微孔膜的重量，微孔膜含有 5 重量% $\sim$ 70 重量% 的范围内的第 1 聚乙烯，例如为 5 重量% $\sim$ 40 重量%、5 重量% $\sim$ 30 重量% 等。微孔膜中第 1 聚乙烯的量 ≥ 70 重量% 时，更难以达到改善的关闭性能（高关闭速度及低关闭温度）及低热收缩率两者。第 1 聚乙烯可以为超高分子量聚乙烯（“UHMWPE”）。第 1 聚乙烯可以为 (i) 均聚物，或 (ii) 乙烯和共聚单体的共聚物，所述共聚单体选自丙烯、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、其他单体或它们的组合。使用时，共聚物中的共聚单体含量 ≤ 10 摩尔%。第 1 聚乙烯可以为混合物（例如聚乙烯的混合物，包括聚乙烯（一种或多种）与聚烯烃等其他聚合物的混合物）或单组分。可以通过单级聚合或多级聚合制备第 1 聚乙烯。第 1 聚乙烯的分子量分布（“MWD”被定义为重均分子量与数均分子量的比）选择性地在 3 $\sim$ 10 的范围内。

[0048] 第 2 聚乙烯

[0049] 第 2 聚乙烯的 $M_w < 1.0 \times 10^6$ ，例如在 $1 \times 10^4 \sim 0.95 \times 10^6$ 的范围内，且 $T_m > 127.0^\circ\text{C}$ 。虽然不重要，但第 2 聚乙烯的 M_w 可以在 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ 的范围内，例如为 $1 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5$ 或 $1.5 \times 10^5 \sim 7.5 \times 10^5$ 。使用第 2 聚乙烯作为起始材料结果产生更易成型的聚合片材。认为第 2 聚乙烯对改善膜的关闭性能也有用。如下所述按照 JIS K7122 测量 T_m 。将第 1 聚乙烯的样品制成厚 0.5mm 的成型物，所述成型物在 210°C 下熔融压制，然后一边暴露在约 25°C 的温度下一边保存约 24 小时。然后将样品置于差示扫描量热计（购自 Perkin Elmer 公司的 Pyris Diamond DSC）的样品架上，暴露在温度 25°C 、氮气氛下。接着，将样品暴露在以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速率升高至 230°C 的升高温度（第 1 加热循环）下。将样品暴露在 230°C 的温度下 1 分钟，然后暴露在以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速率降低至 30°C 的降温温度下。将样品暴露在 30°C 温度下 1 分钟，然后暴露在以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速率升高至温度 230°C 的升温温度下（第 2 加热循环）。DSC 记录在第 2 加热循环中的对于样品热流动的量。 T_m 为 DSC 所记录的在 $30^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度范围内对于样品热流动的量最大时的温度。聚乙烯

可能显示接近于主峰的次级熔融峰及 / 或熔融终点的转变 (end-of-melt transition), 但出于本发明的目的, 所述次级熔融峰一同被认为是单个熔点, 而所述最高峰被认为是 T_m 。在实施方式之一中, 第 2 聚乙烯的 T_m 高于第 3 聚乙烯的 T_m 。在实施方式之一中, 第 2 聚乙烯具有线状结构。认为第 2 聚合物具有线状结构时, 微孔膜的机械强度得到改善。在实施方式之一中, 第 2 聚乙烯的末端乙烯基含量 $\leq 0.20/10,000$ 个碳原子, 例如为 $0.19/10,000$ 个碳原子以下。例如, 可以按照 PCT 公开 W097/23554 中记载的流程测定末端乙烯基的量。认为第 2 聚乙烯的末端乙烯基量 $\leq 0.20/10,000$ 个碳原子时, 易于制备关闭速度得到改善的微孔膜。在实施方式之一中, 基于膜的重量, 微孔膜中的第 2 聚乙烯的量在 5 重量%~90 重量%的范围内, 例如为 30 重量%~90 重量%或 40 重量%~90 重量%。第 2 聚乙烯可以选自高密度聚乙烯 (HDPE)、中密度聚乙烯 (MDPE)、支链状低密度聚乙烯 (LDPE)、线状低密度聚乙烯 (LLDPE) 或它们的组合。在实施方式之一中, 第 2 聚乙烯为 HDPE。第 2 聚乙烯可以为 (i) 均聚物, 或 (ii) 乙烯和共聚单体的共聚物, 所述共聚单体选自丙烯、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、其他单体或它们的组合。使用时, 共聚物中的共聚单体含量 ≤ 10 摩尔%。第 2 聚乙烯可以为混合物 (例如聚乙烯的混合物, 包括聚乙烯 (一种或多种) 与聚烯烃等其他聚合物的混合物) 或单组分。在实施方式之一中, 第 2 聚乙烯的 MWD 在 3~15 的范围内。

[0050] 第 3 聚乙烯

[0051] 第 3 聚乙烯的 M_w 在 $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ 的范围内、且 $T_m \leq 127.0$, 例如在 $115.0^\circ\text{C} \sim 127.0^\circ\text{C}$ 的范围内。认为使用第 3 聚乙烯改善膜的关闭温度。

[0052] 虽然并不重要, 第 3 聚乙烯可以通过使用茂金属催化剂等单活性中心催化剂进行制备。第 3 聚乙烯例如可以通过 JP58-019309A、JP59-095292A、JP60-035005A、JP60-035006A、JP60-035007A、JP60-035008A、JP60-035009A、JP61-130314A、JP03-163088A、EP0420436A1、US5055438A 及 W091/004257A 中记载的方法进行制备。

[0053] 第 3 聚乙烯的 M_w 选择性地在 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$, 例如在 $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 的范围内。第 3 聚乙烯的 M_w 在 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 的范围内时, 更容易制备关闭速度比较快的微孔膜。在实施方式之一中, 第 3 聚乙烯为乙烯和共聚单体的共聚物, 所述共聚单体为 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或它们的组合。共聚物的共聚单体含量例如可以在 1.2 摩尔%~20.0 摩尔%的范围内, 例如为 1.2 摩尔%~10 摩尔%或 1.5 摩尔%~8 摩尔%。当共聚单体含量 < 1.2 摩尔%时, 更难以制备具有改善了的关闭温度及改善了的关闭速度的微孔膜。当共聚单体含量 > 20.0 摩尔%时, 更难以制备具有良好戳穿强度的微孔膜。基于膜中第 1、第 2 及第 3 聚乙烯的总量, 微孔膜中的第 3 聚乙烯的量选择性地在 5~30 重量%的范围内, 例如为 5~20 重量%、10~20 重量%等。当膜中的第 3 聚乙烯的量 < 5 重量%时, 更难以改善膜的关闭温度。当第 3 聚乙烯的量 > 30 重量%时, 易于降低膜关闭温度, 但更难以保持膜的戳穿强度。第 3 聚乙烯的 T_m 选择性地在 $116^\circ\text{C} \sim 125^\circ\text{C}$ 的范围内。当第 3 聚乙烯的 $T_m > 127.0^\circ\text{C}$ 时, 更难以改善关闭温度。当第 3 聚乙烯的 $T_m < 115.0^\circ\text{C}$ 时, 更难以制备在更高的温度 (例如 120°C) 下具有足够低的热收缩率的膜。第 3 聚乙烯的 MWD 选择性地在 1.5~5、或 1.7~3 的范围内。虽然不希望受任何理论或模型的约束, 但仍认为当第 3 聚乙烯的 MWD > 5 时, 更难以改善膜的关闭速度。

[0054] 第 4 聚合物

[0055] 在实施方式之一中,所述膜含有第 3 聚乙烯及第 4 聚合物。所述膜选择性地进一步含有第 2 及第 3 聚乙烯。第 4 聚合物可以为聚丙烯 (PP)、聚 1-丁烯 (PB-1)、聚 1-戊烯、聚 (4-甲基-1-戊烯) (PMP)、聚 1-己烯、聚 1-辛烯、聚 (乙酸乙烯酯)、聚甲基丙烯酸甲酯等聚烯烃;聚酯、聚酰胺、聚芳硫醚等耐热性聚合物;及它们的混合物。在实施方式之一中,第 4 聚合物为聚丙烯等聚烯烃。使用时,聚丙烯可以为均聚物,或丙烯和 10 摩尔%以下的共聚单体的共聚物,所述共聚单体选自乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯及苯乙烯等 α -烯烃;及丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等二烯。

[0056] 使用安装有示差折光率检测器 (DRI) 的高温尺寸排阻色谱仪、即“SEC”(GPC PL 220, Polymer Laboratories 公司制)测定第 1、第 2 及第 3 聚乙烯的 M_w 及 MWD。按照“Macromolecules, Vol. 34, No. 19, pp. 6812-6820 (2001)”中记载的流程进行测定。使用 3 根 PLgel Mixed-B 柱(购自 Polymer Laboratories)测定 M_w 及 MWD。公称流量为 $0.5\text{cm}^3/\text{min}$;公称注入量为 300 μL ;将输送线、柱及 DRI 检测器置于维持在 145°C 的烘箱中。

[0057] 使用的 GPC 溶剂为含有约 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。使用同样的溶剂作为 SEC 洗脱液。聚合物溶液如下制备:将干燥聚合物放入玻璃容器中,加入需要量的 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 $0.25 \sim 0.75\text{mg/ml}$ 。在注入到 GPC 之前,使用型号 SP260 样品制备工作站 (Sample Prep Station)(购自 Polymer Laboratories)用 $2\mu\text{m}$ 过滤器对样品溶液进行离线过滤。

[0058] 使用 M_p (“ M_p ”被定义为 M_w 处的峰)为约 $580 \sim 10,000,000$ 范围的、可用于制成标准曲线的 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。聚苯乙烯标准品从聚合物 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),由此制成标准曲线 ($\log M_p$ 相对于保留体积)。使用购自 Wave Metrics 公司的 IGOR Pro 分析样品。

[0059] 微孔膜的制备方法

[0060] 第 1 实施方式的微孔膜可以通过下述步骤进行制备:

[0061] 步骤 (1):将稀释剂 (例如溶剂) 和第 1、第 2 及第 3 聚乙烯混合,形成聚合物混合物 (例如聚乙烯溶液);

[0062] 步骤 (2):将混合物通过模具挤出并冷却挤出物,形成凝胶状片材;

[0063] 步骤 (3):在机械方向 (“MD”) 上以 4 倍以上的第 1 放大倍数、且在横向 (“TD”) 上以 4 倍以上的第 2 放大倍数拉伸凝胶状片材,实现面积放大倍数在 20 倍 $\sim$ 60 倍范围内;

[0064] 步骤 (4):从拉伸片材中除去至少一部分稀释剂,形成微孔片材;

[0065] 步骤 (5):一边将微孔片材暴露在 $116^\circ\text{C} \sim 125^\circ\text{C}$ 范围内的温度下,一边在至少一个方向上以 1.5 倍 $\sim$ 2.5 倍范围内的第 3 放大倍数 将微孔片材从所述第 1 尺寸拉伸至大于第 1 尺寸的第 2 尺寸;及

[0066] 步骤 (6):一边将微孔片材暴露在 $116^\circ\text{C} \sim 125^\circ\text{C}$ 范围内的温度下,一边以 1.2 倍 $\sim$ 1.5 倍的范围内的倍数从第 2 尺寸缩小至小于第 2 尺寸的第 3 尺寸。

[0067] 根据需要,可以进行一个或多个可选择的步骤,例如热处理步骤(7)、使用电离辐射进行交联的步骤(8)、亲水处理步骤(9)及表面涂布步骤(10)等。上述可选择的步骤例如在 PCT 公开 W02007/052663A 及 W02007/117042A 中公开。

[0068] 以下,更详细地说明所述工序。

[0069] 聚合物与稀释剂的混合

[0070] 在实施方式之一中,将稀释剂(例如溶剂)与第 1、第 2 及第 3 聚乙烯及可选择的第 4 聚合物混合,形成混合物。混合物含有聚乙烯及聚乙烯用溶剂时,所述混合物可以被称作聚乙烯溶液。只要聚合物与稀释剂能够混合并挤出即可,稀释剂的选择并不重要。在加入稀释剂之前,可以使用熔融混合将聚合物的至少一部分混合,但这并不是必须的。聚合物与稀释剂的混合物选择性地含有各种添加剂,例如一种或多种抗氧化剂、无机材料(例如成孔材料)等,在不显著降低微孔膜的期望特性的浓度范围内使用上述物质。在 PCT 公开 W02008/140835A1 中记载了适合的添加剂,将其全部内容作为参照引入本说明书中。

[0071] 稀释剂优选为在室温下为液体的溶剂。在实施方式之一中,溶剂可以为下述物质中的至少一种:壬烷、癸烷、萘烷、对二甲苯、十一烷、十二烷、液体石蜡等脂肪族、脂环族或芳香族烃中的至少一种,具有与上述烃类相当的沸点的矿物油蒸馏物;及邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯等室温下的邻苯二甲酸酯溶液。在 W02007/132942A 中记载了适当的稀释剂,将其全部内容作为参照引入本说明书中。

[0072] 使用熔融混合将聚合物混合时,熔融混合温度并不重要。例如,在熔融混合中的聚合物溶液温度(熔融混合温度)可以在例如从高于混合物中具有最低 T_m 的聚乙烯的 T_m 约 10°C 至高于 T_m 约 120°C 的范围内。上述范围可以表示为 $T_m+10^{\circ}\text{C}\sim T_m+120^{\circ}\text{C}$ 。在实施方式之一中,其中, T_m 在约 $130^{\circ}\text{C}\sim$ 约 140°C 的范围内,熔融混合温度可以在约 $140^{\circ}\text{C}\sim$ 约 250°C 、或约 $170^{\circ}\text{C}\sim$ 约 240°C 的范围内。可以在聚乙烯的熔融混合之前、之后、或之中提供稀释剂。

[0073] 聚合物-稀释剂混合物中的聚合物量并不重要。在实施方式之一中,基于聚合物-稀释剂的混合物的重量,聚合物的量在约 1 重量%~约 75 重量%的范围内,例如为约 20 重量%~约 70 重量%。

[0074] 聚合物-稀释剂混合物的挤出

[0075] 在实施方式之一中,从模具中挤出聚合物-稀释剂混合物,形成挤出物,然后冷却形成片材。当冷却后的片材具有凝胶的外观时,可以称为凝胶状片材。可以将聚合物-稀释剂混合物挤出,然后从第 1 挤出机直接送入模具。聚合物-稀释剂混合物在挤出过程中通常为熔融状态,在挤出时可以暴露在约 $140^{\circ}\text{C}\sim$ 约 250°C 范围内的温度下。通常将挤出物以例如约 50°C /分钟以上的冷却速度进行冷却直至挤出物达到挤出物的胶凝温度(即挤出物片材开始胶凝的温度)以下的温度。在 PCT 公开 W02007/132942 中公开了完成挤出的适宜工艺条件。

[0076] 含有聚合物和稀释剂的片材的拉伸

[0077] 在实施方式之一中,在至少一个方向上拉伸片材(即冷却后的挤出物),形成拉伸片材。由于片材含有聚合物及稀释剂,所以可以称作“湿式拉伸”来区别在之后的工序中除去一部分稀释剂后进行的拉伸(“干燥拉伸”)。拉伸方法的选择并不重要。在实施方式之一中,通过一个或多个拉幅机拉伸、辊拉伸或膨胀拉伸(例如使用空气)完成拉伸。双轴拉

伸包括在例如机械方向和横向两个平面方向上拉伸冷却的挤出物。在本说明书中,机械方向(“MD”)为为膜(在这一情况下为冷却后的挤出物)的平面方向,所述方向大致沿着膜形成时的行进方向、即制备中膜的最长轴的方向。横向(“TD”)也位于膜的平面且与机械方向和第3轴两者大致垂直,所述第3轴与膜的厚度基本平行于。双轴拉伸(也称作双轴定向)时,拉伸可以为同时双轴拉伸、先沿着一个轴拉伸然后沿着另一个轴拉伸的逐次拉伸、或多级拉伸(例如同时双轴拉伸和逐次拉伸的组合)。在实施方式之一中,使用同时双轴拉伸。认为双轴拉伸冷却得到的挤出物可以改善最终膜的戳穿强度。

[0078] 在实施方式之一中,在湿式拉伸时将冷却后的挤出物暴露在 $90^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下。认为当湿式拉伸温度 $> 125^{\circ}\text{C}$,更难以将冷却后的挤出物中的聚乙烯分子链定向。当湿式拉伸温度 $< 90^{\circ}\text{C}$ 时,更难以拉伸冷却后的挤出物而没有破损或裂口,结果可以导致达不到所需的湿式拉伸放大倍数。

[0079] 使用双轴拉伸时,在至少两个大致垂直的平面方向上,例如MD及TD上,线性拉伸放大倍数例如可以为至少约4倍,达到面积放大倍数在约20倍~约60倍的范围内。认为使用4倍以上的线性拉伸放大倍数及约16倍以上的面积放大倍数可以制备戳穿强度比较高的微孔膜。认为拉伸达到约60倍以下的面积放大倍数能够制备热收缩率比较低的微孔膜。放大倍数以增倍的方式对膜的大小产生影响。例如,具有2.0cm初始宽度(TD)的膜在TD上拉伸至放大倍数为4倍,最终宽度将为8.0cm。

[0080] 可以选择性地在温度梯度的存在下、在挤出物的厚度方向(即与微孔性聚烯烃膜的平面表面大致垂直的方向)上进行拉伸。这种情况下,可以更容易制备机械强度得到改善的微孔性聚烯烃膜。在日本专利号3347854中记载了所述方法的详细内容。

[0081] 稀释剂除去步骤

[0082] 在实施方式之一中,从拉伸片材中除去(或置换)至少一部分稀释剂,以形成微孔片材。出于上述目的使用第2稀释剂时,将其称作第2稀释剂以区别于用于制备聚合物-稀释剂混合物的稀释剂(第1稀释剂)。第2稀释剂应可溶于第1稀释剂或与第1稀释剂混溶。例如参见PCT公开号W02008/016174。

[0083] 在实施方式之一中,在除去稀释剂后,从拉伸片材中除去至少一部分任意残留的挥发性物质(例如一部分第2稀释剂)。可以使用能够除去挥发性物质的任意方法,包括加热干燥、风干(移动空气)等现有方法。用于除去第2稀释剂(由于洗去第1稀释剂,所以可以被称作“洗涤溶剂”)等挥发性物质的操作条件例如可以与PCT公开号W02008/016174中公开的条件相同。

[0084] 微孔片材的拉伸

[0085] 在除去至少一部分第1稀释剂后,在热处理的至少2个阶段、即第2拉伸处理与其后的热松弛处理之间对微孔片材进行拉伸。由于在第2拉伸开始前除去至少一部分第1稀释剂,所以第2拉伸可以被称作“干燥”拉伸或干燥定向。

[0086] 在干燥拉伸时,在至少一个方向上拉伸微孔片材。认为干燥拉伸改善膜的透过率及戳穿强度两者。可以在将微孔片材暴露在 $116.0^{\circ}\text{C}\sim 125.0^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下时进行干燥拉伸。

[0087] 在干燥拉伸时微孔片材暴露的温度影响最终膜的特性。在干燥拉伸中将膜暴露在小于 116.0°C 的温度下时,得到的膜具有不希望的较大热收缩率。在干燥拉伸时将膜暴露在

大于 125.0℃ 的温度下,通常导致膜透气度的丧失。

[0088] 在实施方式之一中,在至少一个方向上将微孔片材从第 1 尺寸拉伸至第 2 尺寸,所述第 2 尺寸以线性放大倍数计大于第 1 尺寸 1.5 倍~2.5 倍。在干燥拉伸时达到的放大倍数影响最终膜的特性。例如,线性放大倍数<1.5 倍时,更难以制备透气度及戳穿强度得到改善的微孔膜。线性放大倍数>2.5 倍时,更难以制备热收缩率得到改善的微孔膜(虽然戳穿强度没有显示出受到不利影响)。选择性地,进行干燥拉伸以实现面积放大倍数为 1.5 倍~3 倍。可以使用通常的拉伸方法用于干燥拉伸,例如一个或多个拉幅机拉伸、辊拉伸或膨胀拉伸(例如使用空气)。例如,可以使用在公开号 W02008/016174 及 W02007/132942 中记载的方法。

[0089] 微孔片材的热松弛

[0090] 在实施方式之一中,一边将微孔片材暴露在 116.0℃~125.0℃ 范围内的温度下,一边沿着步骤(5)的拉伸方向将微孔片材的尺寸从第 2 尺寸缩小至第 3 尺寸,所述第 3 尺寸小于第 2 尺寸、但以 1.2 倍~1.5 倍范围内的放大倍数大于第 1 尺寸。上述步骤可以称为(“热松弛”)。在尺寸缩小时微孔片材所暴露的温度能够影响最终膜的特性。例如,在尺寸缩小时将微孔片材暴露在小于 116.0℃ 的温度下时,片材中的应变集中可以导致热收缩率特性恶化。将微孔片材暴露在大于 125.0℃ 的温度下时,更难以制备具有期望透气度的膜。

[0091] 例如选择性地,进行 10 秒~5 小时范围内的一段时间的热松弛。热松弛方法的选择并不重要。在实施方式之一中,使用拉幅机进行热松弛,其中,对置的拉幅机布铗间的距离在 TD 上逐渐缩小。热松弛制备具有低关闭温度、快关闭速度、高戳穿强度及低热收缩率的最终微孔膜。

[0092] 第 2 实施方式

[0093] 以下说明第 2 实施方式的微孔膜。

[0094] 用于制备第 2 实施方式的微孔膜的聚合物。

[0095] 可以由第 1、第 2 及第 3 聚乙烯及选择性的第 4 聚合物制备第 2 实施方式的微孔膜。第 1 及第 3 聚乙烯及第 4 聚合物可以与第 1 实施方式中使用的相同。第 2 聚乙烯与用于制备第 1 实施方式中的微孔膜的第 2 聚乙烯相同,除了第 2 实施方式的第 2 聚乙烯的 Mw 在 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ 的范围内、且末端乙烯基含量不相关。

[0096] 微孔膜的制备方法

[0097] 第 2 实施方式中的微孔膜可以通过与用于制备第 1 实施方式中的微孔膜的方法同样的方法进行制备。混合步骤(1)及挤出步骤(2)与第 1 实施方式相同。湿式拉伸步骤(3)与第 1 实施方式不同。在第 2 实施方式中,一边将片材暴露在 20.0℃~90.0℃ 范围内的温度下,一边在至少一个方向上拉伸片材(冷却后的挤出物)(初次湿式拉伸)。继初次湿式拉伸之后,一边将片材暴露在 110.0℃~125.0℃ 范围内的温度下,一边在至少一个方向(与初次拉伸的方向为相同的方向或不同的方向)上拉伸经拉伸的片材(二次湿式拉伸),以达到面积放大倍数基于初次拉伸开始时片材的面积在 20 倍~60 倍范围内。稀释剂的除去、干燥拉伸、热松弛及可选择的步骤与第 1 实施方式相同。如下所述,可以用热处理步骤(热定形)代替热松弛步骤,所述热处理步骤为一边保持微孔片材的尺寸实质上不变一边将膜暴露在 116.0℃~125.0℃ 范围内的温度下。

[0098] 以下,更详细说明初次湿式拉伸。

[0099] 初次湿式拉伸步骤

[0100] 可以通过一个或多个拉幅机拉伸、辊拉伸或膨胀拉伸(例如使用空气)完成初次湿式拉伸步骤。可以使用通常的拉伸方法,例如上述引用的 PCT 公报中记载的方法。如第 1 实施方式所述,拉伸可以沿着一个方向(例如 MD 或 TD 等平面方向)或两个方向(例如 MD 及 TD 等大致上垂直的平面方向)。当拉伸为双轴拉伸时,拉伸可以为逐次拉伸(首先在一个方向上进行拉伸然后在另一个方向上拉伸)或同时拉伸。在实施方式之一中,使用同时双轴拉伸。

[0101] 在初次拉伸时,将冷却后的挤出物暴露在 20.0℃~90.0℃范围内的温度下。高于 90.0℃的温度可以导致凝胶状片材的断裂,所述断裂可以导致最终膜中的不良的透气度及孔大小。低于 20.0℃的温度可以导致拉伸时的片材张力增加,使更难以达到期望的放大倍数。

[0102] 在实施方式之一中,对于初次拉伸使用同时双轴拉伸。在例如 MD 及 TD 等大致垂直的平面方向上将冷却后的挤出物拉伸至每个平面方向上的放大倍数在 1.01~5 倍的范围内,例如为 1.05~4 倍。放大倍数<1.01 倍可以导致最终膜具有不良的孔径及透气度。放大倍数>5 倍可以导致最终膜具有不良的大的热收缩率。选择性地,基于初次拉伸开始时的膜面积,由初次双轴拉伸产生的面积放大倍数选择性地在 1.1~20 倍或 1.2~16 倍的范围内。面积放大倍数<1.1 可以导致最终微孔膜具有不良的孔径及透气度。面积放大倍数>20 可以导致最终膜具有不良的大的热收缩率。在初次湿式拉伸后进行二次湿式拉伸,选择性地不插入其他处理。

[0103] 二次湿式拉伸导致膜尺寸增加至总面积放大倍数在 20 倍~60 倍的范围内。面积放大倍数<20 倍可以导致最终膜具有不良的戳穿强度。面积放大倍数>60 倍可以导致最终膜具有不良的较大的热收缩率。拉伸方法可以与初次拉伸中使用的方法相同,例如一个或多个拉幅机拉伸、辊拉伸等。

[0104] 在二次湿式拉伸时,将膜暴露在 110.0℃~125.0℃范围内的温度下。当温度>125.0℃时,片材熔融使得更难以达到期望的放大倍数。当温度<110.0℃时,更难以均匀地拉伸冷却的挤出物。

[0105] 选择性地,通过在两个大致垂直的平面方向上同时拉伸冷却后的挤出物进行二次湿式拉伸,分别至放大倍数在 2.0~10.0 倍的范围内,例如为 2.5~8 倍。线性拉伸放大倍数<2.0 倍可以导致最终微孔膜具有不良的戳穿强度。线性拉伸放大倍数>10.0 倍可以导致最终微孔膜具有不良的热收缩率。选择性地,进行二次拉伸实现面积放大倍数在 2.0 倍~50.0 倍的范围内,例如为 2.5 倍~45 倍。

[0106] 热松弛及/或热定形

[0107] 继稀释剂的除去之后,对微孔片材进行热松弛、热定形或二者都进行。当使用热松弛时,可以在与第 1 实施方式相同的条件下进行。适宜的热定形条件包括上述引用的 PCT 公报中记载的条件。选择性地,在热定形时,将微孔片材暴露在 116.0℃~125.0℃范围内的温度下。温度<116.0℃可以导致最终膜中不良的热收缩率,认为其原因为内部的应变集中。温度>125.0℃可以导致膜透气度的丧失。

[0108] 微孔膜

[0109] 最终微孔膜的关闭温度在 120.0℃～130.0℃ 的范围内、且最大固态热收缩率 ≤ 30.0%。在实施方式之一中,膜的厚度通常在约 1 μm～约 100 μm 的范围内,例如为约 5 μm～约 30 μm。用接触式厚度计在 20cm 宽度上以 1cm 纵向间隔测定微孔膜的厚度,然后求出平均值,得到微孔膜的厚度。例如购自 Mitsutoyo 公司的 Litematic 等厚度计较适合。非接触式厚度测定也适合例如光学厚度测定方法。

[0110] 微孔膜可以为单层膜。在实施方式之一中,微孔膜还包含第二层膜。所述第二层膜例如可以为微孔层。

[0111] 关闭温度

[0112] 使用 PCT 公开 W02007/052663 中公开的方法测定微孔膜的关闭温度,将其全部内容作为参照引入本说明书中。根据上述方法,将微孔膜暴露在升高的温度(5℃/分钟,从 30℃开始)下,测定膜的透气度。微孔膜的关闭温度被定义为微孔膜的透气度首次超过 100,000 秒/100cm³ 时的温度。按照 JIS P8117、使用透气度计(购自 Asahi Seiko 公司的 EGO-1T)测定微孔膜的透气度。

[0113] 在实施方式之一中,膜的关闭温度在 120.0℃～130.0℃ 的范围内,例如在 124℃～129℃ 的范围内。

[0114] 最大固态收缩率

[0115] 使用热机械分析装置(购自 Seiko Instruments 公司的 TMA/SS6000)测定微孔膜的最大固态热收缩率。测定 TD 最大收缩率时,从微孔膜上切下 3mm×50mm 的长方形样品,使样品的长轴与 TD 成一直线且短轴与 MD 成一直线。测定 MD 最大收缩率时,从微孔膜上切下使用过的 3mm×50mm 的长方形样品,使样品的长轴与 MD 成一直线且短轴与 TD 成一直线。

[0116] 将样品设置在热机械分析装置内,使样品的长轴位于分析装置的卡盘之间。将卡盘距离设定为 10mm,即,从上部卡盘至下部卡盘的距离为 10mm。固定下部卡盘,在上部卡盘对样品施加 19.6mN 的荷重。将两卡盘及样品封入能加热的管中使微孔膜样品暴露在高温下。从 30℃开始,以 5℃/分钟的速度使管内部的温度上升,以 0.5 秒的间隔测定 19.6mN 荷重下的样品长度的变化,并随温度的上升进行记录。最大固态热收缩率为如下定义的比率:23℃下测定的位于卡盘间的最大样品长度(L1 等于 10mm)减去约 125℃～约 135℃ 范围内测定的最小长度(等于 L2)再除以 L1,即, $[L1-L2]/L1 \times 100\%$ 。

[0117] 在实施方式之一中,微孔膜的最大 TD 及 MD 固态热收缩率分别为 30.0% 以下,例如为 25% 以下。选择性地,TD 最大固态热收缩率在 5.0%～30.0% 的范围内,例如为 10%～25%。选择性地,MD 最大固态热收缩率在 5.0%～30.0% 的范围内,例如为 10%～25%。

[0118] 最终微孔膜通常含有用于制备挤出物的聚合物。也可以存在少量在操作时引入的稀释剂或其他物质,基于微孔性聚烯烃膜的重量,通常为小于 1 重量%的量。在操作时少量聚合物分子量可能降低,但这是可以接受的。在实施方式之一中,在操作时如果存在分子量降低,引起膜中的聚合物的 MWD 值与用于制备膜的聚合物的 MWD 的差异不超过例如约 10%、或不超过约 1%、或不超过约 0.1%。

[0119] 虽然挤出物及微孔膜可以含有无机物(含有硅及/或铝原子的物质等)、及/或 PCT 公开 W02007/132942 及 W02008/016174 中记载的聚合物等耐热性聚合物,但这并不是必须的。在实施方式之一中,挤出物及膜实质上不含上述材料。在本文中“实质上不含”,是指基于用于制备挤出物的聚合物的总重量,微孔膜中的上述材料的量小于 1 重量%。

[0120] 选择性地,微孔膜可以具有一个或多个下述性质:

[0121] 关闭速度

[0122] 选择性地,微孔膜的关闭速度 ≥ 10000 秒/100cm³/°C,例如为12000秒/100cm³/°C以上、例如15000秒/100cm³/°C以上等。在实施方式之一中,微孔膜的关闭速度在10000秒/100cm³/°C~50000秒/100cm³/°C的范围内。关闭速度如下测定。将微孔膜暴露在升高的温度(5°C/分钟,从30°C开始)下,测定膜的透气度。微孔膜的关闭速度被定义为在加热测定时、以Gurley值为10000秒/100cm³时的温度作为常数的透气度(Gurley值)的梯度。

[0123] 戳穿强度

[0124] 微孔膜的戳穿强度被表示为与厚25μm的膜同等的戳穿强度。换言之,测定的微孔膜的戳穿强度被标准化为膜厚度为25μm的相当值,且以“力/25μm”的单位表示。

[0125] 选择性地,微孔膜的戳穿强度 $\geq 5\text{N}/25\mu\text{m}$,例如为6N/25μm以上,例如为6.2N/25μm以上或6.5N/25μm以上。在实施方式之一中,微孔膜的戳穿强度在5.0N/25μm~10.0N/25μm的范围内。戳穿强度如下测定。用末端为球面(曲率半径R:0.5mm)的直径为1.0mm的针,以2.0mm/秒的速度对具有 T_1 厚度的微孔膜进行刺戳时测定最大荷重。使用式 $S_2 = 25\mu\text{m} \cdot (S_1)/T_1$ 定义戳穿强度(“S”),其中, S_1 为戳穿强度的测定值, S_2 为将戳穿强度标准化为25μm同等膜厚度的戳穿强度, T_1 为膜的平均厚度。

[0126] 透气度

[0127] 选择性地,微孔膜的透气度 ≥ 50.0 秒/100cm³/20μm(Gurley值,标准化为20μm同等的膜厚的透气度)。由于透气度值被标准化为20μm膜厚度的同等膜的透气度值,所以透气度值以“秒/100cm³/20μm”的单位表示。在实施方式之一中,膜的透气度在50.0秒/100cm³/20μm~500.0秒/100cm³/20μm的范围内。当微孔膜的透气度 < 50.0 秒/100cm³/20μm时,更难以防止在膜用作电池隔膜时微孔膜中锂枝晶(lithium dendrites)的形成。

[0128] 按照JIS P8117测定标准化透气度,使用等式 $A = 20\mu\text{m} \cdot (X)/T_1$ 将结果标准化为20μm厚度的值,其中X是实际厚度 T_1 的膜的透气度的测量值,A为在厚20μm的同等膜上的标准化透气度。

[0129] 孔隙率

[0130] 选择性地,微孔膜的孔隙率 $\geq 30.0\%$,例如在30%~95%的范围内。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 ”为微孔膜的实际重量,“ w_2 ”为具有相同大小及厚度的同等的非多孔性膜的重量。

[0131] 熔化温度

[0132] 选择性地,微孔膜的熔化温度 $\geq 145.0^\circ\text{C}$,例如为150°C以上。熔化温度可以如下测定。通过将测定为5cm×5cm的微孔膜样品夹在分别具有直径12mm的圆形开口部的金属块之间,沿样品外周进行固定。接着,放置上述金属块使膜的平面为水平。将直径10mm的碳化钨球置于在上侧块的圆形开口部内的微孔膜上。接着将膜暴露在从30°C开始、以5°C/分钟的速度上升的温度下。将在球的作用下微孔膜破裂的温度定义为膜的熔化温度。

[0133] 在实施方式之一中,膜的熔化温度在145°C~200°C的范围内。

[0134] 电池隔膜

[0135] 本发明的微孔膜作为电池隔膜有用,例如锂离子一次电池及二次电池。所述电池

在 PCT 公开 W02008/016174 中有记载。

[0136] 电池作为一个或多个电气或电子部件的电源是有用的。上述部件包括变压器等电阻器、电容器、感应器等被动元件；电动机及发电机等电动装置；及二极管、晶体管及集成电路等电装置。上述部件可以以串联及 / 或并联电路连接到电池上形成电池系统。电路可以直接或间接地与电池连接。例如，在一个或多个上述部件中电被消耗或蓄积之前，从电池中流出的电可以被电化学地（例如通过二次电池或燃料电池）及 / 或电机机械地（例如通过操作发电机的电动机）转换。电池系统可以用作驱动电动工具中的电动车等比较高功率的电源。

[0137] 本发明并不限于微孔膜作为锂离子二次电池中的电池隔膜的应用。由于本发明的微孔膜具有比较低的关闭温度、比较高的关闭速度、比较高的戳穿强度及比较低的热收缩率等均衡性良好的特性，所以微孔膜作为镍 - 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一次及二次电池中的电池隔膜有用。膜对过滤及分离也有用。

实施例

[0138] 下述实施例进一步说明了本发明的实施方式。下述实施例及比较例中使用的第 3 聚乙烯通过 PCT 公开 W02000/068279A 记载的方法制备，此处将其全部内容作为参照引入本说明书中。

[0139] 首先，说明第 1 实施方式的实施例。

[0140] 实施例 1

[0141] 制备 100 质量份的聚乙烯组合物。所述聚乙烯组合物含有下述量的如上所述的第 1、第 2 及第 3 聚乙烯：30 质量%的 M_w 为 1.95×10^6 的 UHMWPE（第 1 聚乙烯 - “组分 A”）；57 质量%的 M_w 为 5.6×10^5 、 T_m 为 135.0°C 且末端乙烯基含量为 0.15/10000 个碳原子的 HDPE（第 2 聚乙烯 - “组分 B”）；及 13 质量%的 M_w 为 2.0×10^4 的乙烯 - 辛烯共聚物（m-PE）（由单活性中心催化剂制备）（第 3 聚乙烯 - 组分 C），所述乙烯 - 辛烯共聚物含有 4.0 摩尔%的辛烯共聚单体、且 T_m 为 120.0°C 、MWD 为 2.0。将聚乙烯组合物与 0.375 质量份的作为抗氧化剂的四〔亚甲基 -3-(3,5-二叔丁基 -4-羟基苯基) - 丙酸酯〕甲烷进行干混。

[0142] 将 30 质量份的抗氧化剂与聚乙烯组合物的混合物填充到内径为 58mm、L/D 为 42 的强混合型双螺杆挤出机中，通过侧进料口向双螺杆挤出机中加入 70 质量份的液体石蜡（在 40°C 下为 50cst）。在 210°C 及 200rpm 下进行熔融混合以制备聚乙烯溶液。

[0143] 将聚乙烯溶液从安装在双螺杆挤出机前端的 T- 模中挤出，然后一边将挤出物绕在辊上一边通过控制在 50°C 的冷却辊进行拉伸及冷却，制备厚 1.0mm 的凝胶状片材。一边将片材暴露在 116°C 的温度下，一边使用拉幅拉伸机同时双轴拉伸凝胶状片材（湿式拉伸），使 MD 及 TD 上的拉伸放大倍数分别为 5 倍。将拉伸的凝胶状片材固定在 $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ 的铝框上，将其浸渍在被控制在 25°C 的二氯甲烷浴中，在 100rpm 下振动 3 分钟进行洗涤，除去液体石蜡。

[0144] 将洗涤后的凝胶状片材在室温下进行气流干燥，制备微孔膜，在 118°C 下，使用分批拉伸机同时双轴再拉伸至在 MD 及 TD 上为 1.5 倍（干燥拉伸）。然后，对干燥拉伸微孔膜进行热松弛，基于干燥拉伸开始时在 MD 及 TD 上的膜尺寸，使在 MD 及 TD 上使膜尺寸缩小至

放大倍数为 1.4 倍。换言之,热松弛的量为 6.7%。选择的膜的特性示于表 1。

[0145] 实施例 2

[0146] 除使用 30 质量%的 UHMWPE 作为组分 (A)、55 质量%的 HDPE 作为组分 (B) 及 15 质量%的乙烯-辛烯共聚物作为组分 (C) 之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0147] 实施例 3

[0148] 除使用乙烯-己烯共聚物作为组分 (C) 之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜,所述乙烯-己烯共聚物含有含量为 3.7 摩尔%的己烯共聚单体、 M_w 为 3.0×10^4 、熔点为 121.4℃且 MWD 为 2.5。

[0149] 实施例 4

[0150] 使用拉幅拉伸机在 115℃下同时双轴拉伸凝胶状片材(初次拉伸),使 MD 及 TD 方向上的拉伸放大倍数为 6 倍;使用分批拉伸机在 119℃下同时双轴干燥拉伸微孔膜至 MD 及 TD 上为 1.8 倍;一边将膜暴露在 119℃的温度下,一边进行热松弛,达到在 MD 及 TD 上的最终放大倍数(基于干燥拉伸开始时的膜尺寸)为 1.6 倍,除此之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。换言之,热松弛导致膜的 TD 及 MD 尺寸缩小了 11.1%。

[0151] 实施例 5

[0152] 一边将膜暴露在 115℃的温度下,一边同时双轴拉伸凝胶状片材(初次拉伸),使 MD 上的拉伸放大倍数为 7 倍且 TD 上的拉伸放大倍数为 5 倍;一边将微孔膜暴露在 119℃的温度下,一边同时双轴干燥拉伸微孔膜至 MD 放大倍数为 1.5 倍且 TD 放大倍数为 2.1 倍;一边将膜暴露在 119℃的温度下,一边对干燥拉伸的微孔膜进行热松弛,以达到 MD 上的最终放大倍数为 1.4 倍(基于干燥拉伸开始时膜的 MD 尺寸)且最终 TD 上的放大倍数为 1.8 倍(基于干燥拉伸开始时膜的 TD 尺寸),除此之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。换言之,热松弛导致 MD 尺寸减少 6.7%且 TD 尺寸减少 14.3%。

[0153] 实施例 6

[0154] 除使用 M_w 为 7.5×10^5 且末端乙烯基为 0.85/10000 个碳原子的 HDPE 作为成分 (B) 之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0155] 实施例 7

[0156] 不使用 UHMWPE 作为组分 (A),使用 85 质量%的重均分子量为 5.6×10^5 且末端乙烯基为 0.15/10000 个碳原子的 HDPE 作为组分 (B),除此之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0157] 实施例 8

[0158] 使用 10 质量%的 M_w 为 2.0×10^4 、MWD 为 5.0、熔点为 120℃且含有含量为 8.0 摩尔%的辛烯共聚单体的乙烯-辛烯共聚物,除此之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0159] 实施例 9

[0160] 在 MD 及 TD 上同时双轴干燥拉伸微孔膜至放大倍数为 1.3 倍,对干燥拉伸的微孔膜进行热松弛以达到 MD 及 TD 上的最终放大倍数(基于干燥拉伸开始时的膜尺寸)为 1.2 倍,除此之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。换言之,热松弛导致 MD 及 TD 尺寸减少 7.7%。

[0161] 实施例 10

[0162] 对干燥拉伸的微孔性膜进行热松弛,以达到在 MD 及 TD 上的最终放大倍数基于干燥拉伸开始时的膜尺寸为 1.1 倍,除此之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。换言之,热松弛导致 MD 及 TD 尺寸减少 26.7%。

[0163] 比较例 1

[0164] 将 100 质量份的聚乙烯组合物与 0.3 质量份的作为抗氧化剂的四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯]甲烷进行干混,所述聚乙烯组合物含有 80 质量%的 Mw 为 5.6×10^5 、熔点为 135.0℃ 且末端乙烯基为 0.15/10000 个碳原子的 HDPE 作为组分 (B) 及 20 质量%的 Mw 为 7.0×10^4 、含有 1.0 摩尔%的量的辛烯共聚单体、熔点为 127.0℃ 且 MWD 为 4.2 的乙烯-辛烯共聚物 (m-PE) (由单活性中心催化剂制备) 作为组分 (C)。

[0165] 将 45 质量份的所得混合物填充到内径为 58mm、L/D 为 42 的强混合型双螺杆挤出机中,通过侧进料口向双螺杆挤出机中加入 55 质量份的液体石蜡 (在 40℃ 下为 50cst)。熔融混合在 240℃ 及 200rpm 下进行,制备聚乙烯溶液。从安装在双螺杆挤出机前端的 T 模中挤出上述聚乙烯溶液,一边将挤出物绕在辊上,一边通过控制在 50℃ 的冷却辊进行拉伸及冷却,制备厚 1.0mm 的凝胶状片材。使用拉幅拉伸机,在 116℃ 下同时双轴拉伸凝胶状片材 (湿式拉伸),使在 MD 及 TD 上的拉伸放大倍数为 7 倍。将拉伸的凝胶状片材固定在 20cm×20cm 的铝框上,将其浸渍在被控制在 25℃ 的甲基乙基酮 (MEK) 的洗涤浴中,在 100rpm 下振动 3 分钟进行洗涤,除去液体石蜡。

[0166] 通过在室温下的气流使经洗涤后的凝胶状片材干燥,制备微孔膜,一边将膜暴露在 118℃ 的温度下,一边使用分批拉伸机同时进行双轴干燥拉伸至 MD 及 TD 上的放大倍数为 1.3 倍。然后,一边保持膜的 MD 及 TD 尺寸实质上不变一边将干燥拉伸的微孔膜暴露在 118℃ 的温度下,由此进行热定形。按照 JP2002-338730A 中公开的方法实施比较例。

[0167] 比较例 2

[0168] 除不进行热松弛之外,用与实施例 4 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0169] 比较例 3

[0170] 除一边将片材暴露在 110℃ 的温度下一边进行湿式拉伸之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0171] 比较例 4

[0172] 除在 127℃ 的温度下进行湿式拉伸之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0173] 比较例 5

[0174] 一边将膜暴露在 118℃ 的温度下一边同时双轴干燥拉伸微孔膜至 MD 及 TD 上的放大倍数为 3 倍,除此之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0175] 比较例 6

[0176] 除使用乙烯-辛烯共聚物 (由单活性中心催化剂制备) 作为组分 (C) 之外,用与实施例 1 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜,所述乙烯-辛烯共聚物含有含量为 15.0 摩尔%的辛烯共聚单体、熔点为 110℃ 且 MWD 为 2.0。

[0177] 如上所述测定实施例 1~10 及比较例 1~5 中制备的聚乙烯微孔膜的特性。选择的膜特性示于表 1 及 2。使用接触式厚度计在选择的 MD 位置测量膜厚度。以 5mm 的间隔

在 30cm 的距离上在沿着膜的 TD(宽度)的点进行测量。测量值的算术平均值为样品厚度。
其他膜特性如上进行测定。

[0178]

表 1

PO 组分		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
第 1PE	Mw 质量%	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 25	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 30	NA	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 30
第 2PE	Mw 质量%	5.6×10 ⁵ 57	5.6×10 ⁵ 55	5.6×10 ⁵ 57	5.6×10 ⁵ 65	5.6×10 ⁵ 57	7.5×10 ⁵ 57	5.6×10 ⁵ 85	5.6×10 ⁵ 57	5.6×10 ⁵ 57	5.6×10 ⁵ 57
	末端乙烯基含量 (每 10,000 个 C 碳原子)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.85	0.15	0.15	0.15	0.15
第 3PE	熔点 (°C)	135.0	135.0	135.0	135.0	135.0	135.0	135.0	135.0	135.0	135.0
	Mw	2.0×10 ⁴	2.0×10 ⁴	3.0×10 ⁴	2.0×10 ⁴	2.0×10 ⁴	2.0×10 ⁴	2.0×10 ⁴	2.0×10 ⁴	2.0×10 ⁴	2.0×10 ⁴
	Mw/Mn	2.0	2.0	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	质量%	13	15	13	10	13	13	15	13	13	13
	共聚单体的种类	辛烯	辛烯	己烯	辛烯	辛烯	辛烯	辛烯	辛烯	辛烯	辛烯
	共聚单体含量 (摩尔%)	4.0	4.0	3.7	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	熔点 (°C)	120.0	120.0	121.4	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
制备条件											
PE 浓度 (质量%)		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
湿式拉伸											
温度 (°C)		116	116	116	115	115	116	116	115	116	116
放大倍数 (MD×TD)		5×5	5×5	5×5	6×6	7×7	5×5	5×5	7×7	5×5	5×5
再拉伸											
温度 (°C)		118	118	118	119	119	118	118	119	118	118
放大倍数 (MD×TD)		1.5×1.5	1.5×1.5	1.5×1.5	1.8×1.8	1.5×1.5	1.5×1.5	1.5×1.5	1.5×1.5	1.3×1.3	1.5×1.5
热松弛 (退火)											
温度 (°C)		118	118	118	119	119	118	118	119	118	118
再拉伸之前的放大倍数 (MD×TD)		1.4×1.4	1.4×1.4	1.4×1.4	1.6×1.6	1.4×1.4	1.4×1.4	1.4×1.4	1.4×1.4	1.2×1.2	1.1×1.1
热定形											
温度 (°C)		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
物理特性											
平均厚度 (μm)		24	24	23	25	24	24	24	24	23	25
透气度 (秒/100cm ² /20μm)		720	740	745	650	510	890	450	630	470	400
孔隙率 (%)		38	37	37	42	42	36	47	39	42	44
截断强度 (N/25μm)		6.1	6.0	6.3	7.0	7.7	6.3	4.6	6.0	4.5	5.0
最大收缩率% (MD/TD) (在固态下)		18.1/19.0	17.8/18.5	18.4/19.2	20.1/21.4	24.1/23.1	19.0/20.1	23.1/24.5	25.0/26.1	11.4/13.0	15.2/16.4
关闭温度 (°C)		122.0	123.0	122.5	124.5	124.0	122.0	121.2	121.3	122.0	120.4
关闭速度 (秒/100cm ² /°C)		11,000	11,540	11,100	10,300	11,500	9,700	12,500	9,200	11,000	11,400

[0179]

表 2

PO 组分	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
第 1PE	NA NA	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 30
第 2PE	5.6×10 ⁵ 80 0.15 135.0	5.6×10 ⁵ 57 0.15 135.0	5.6×10 ⁵ 57 0.15 135.0	5.6×10 ⁵ 57 0.15 135.0	5.6×10 ⁵ 57 0.15 135.0	5.6×10 ⁵ 57 0.15 135.0
第 3PE	7.0×10 ⁴ 4.2 13 辛烯 1.0 127.0	2.0×10 ⁴ 2.0 13 辛烯 4.0 120.0	3.0×10 ⁴ 2.5 13 辛烯 4.0 121.4	2.0×10 ⁴ 2.0 13 辛烯 4.0 120.0	2.0×10 ⁴ 2.0 13 辛烯 4.0 120.0	2.0×10 ⁴ 2.0 13 辛烯 4.0 120.0
制备条件						
PE 浓度 (质量%)	45	30	30	30	30	30
湿式拉伸						
温度 (°C)	116	116	110	127	115	115
放大倍数 (MD×TD)	7×7	5×5	5×5	5×5	7×7	7×7
再拉伸						
温度 (°C)	118	118	118	118	118	118
放大倍数 (MD×TD)	1.3×1.3	1.8×1.8	1.5×1.5	1.5×1.5	1.4×1.4	1.4×1.4
热松弛 (退火)						
温度 (°C)	NA	NA	118	118	119	118
再拉伸之前的放大倍数 (MD×TD)	NA	NA	1.4×1.4	1.4×1.4	1.4×1.4	1.4×1.4
热定形						
温度 (°C)	118	NA	NA	NA	NA	NA
物理特性						
平均厚度 (μm)	25	25	24	24	24	24
透气度 (秒/100cm ³ /20μm)	350	420	660	1050	470	820
孔隙率 (%)	40	43	39	30	40	38
戳穿强度 (N/25μm)	4.9	6.4	7.0	3.5	7.5	5.2
最大收缩率% (MD/TD) (在固态下)	38.7/32.5	30.2/31.4	31.4/32.5	9.7/11.2	35.3/36.2	32.4/33.3
关闭温度 (°C)	129.5	126.3	123.5	130.5	131.0	113.0
关闭速度 (秒/100cm ³ /°C)	11,400	12,200	11,400	12,700	12,500	9,600

[0180] 表 1 表明实施例 1 ~ 10 的微孔膜具有比较低的热收缩率及在 120°C ~ 130°C 范围内的比较低的关闭温度。进而,表 1 表明实施例 1 ~ 5 的聚乙烯微孔膜具有比较高的关闭速度及比较高的戳穿强度。如上所述,实施例 1 ~ 5 的微孔膜对应于第 1 实施方式。表 2 表示比较例 1 ~ 6 的聚乙烯微孔膜。由于认为第 3 聚乙烯具有更高的熔点及比较宽的 MWD,所以比较例 1 具有比较高的热收缩率。进而,由于认为比较例 1 的膜不含有 UHMWPE,所以认为比较例 1 具有更低的戳穿强度。由于比较例 2 省略了热松弛步骤(退火),所以具有高热收缩率。认为由于比较例 3 的湿式拉伸温度过低,所以显示比较高的热收缩率。认为由于比较例 4 的湿式拉伸温度过高,所以显示出比较高的关闭温度及比较低的气透度。认为

由于比较例 5 的干燥拉伸放大倍数过大,所以显示出比较高的关闭温度及比较高的热收缩率。认为由于第 3 聚乙烯具有过低的熔点,所以比较例 6 显示出比较高的热收缩率。

[0181] 下述实施例涉及第 2 实施方式。

[0182] 实施例 11

[0183] 将 100 质量份的聚乙烯 (PE) 组合物与 0.375 质量份的作为抗氧化剂的四 [亚甲基 -3-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) - 丙酸酯] 甲烷进行干混,所述聚乙烯 (PE) 组合物含有 30 质量%的 M_w 为 1.95×10^6 的 UHMWPE 作为组分 (A);57 质量%的 M_w 为 5.6×10^5 、熔点为 135.0°C 且末端乙烯基含量为 0.15/10000 个碳原子的 HDPE 作为组分 (B);及 13 质量%的乙烯 - 辛烯共聚物 (m-PE) 作为组分 (C),所述乙烯 - 辛烯共聚物由单活性中心催化剂制备,含有 8.0 摩尔%的量的辛烯共聚单体、 M_w 为 2.0×10^4 、熔点为 120°C 且 MWD 为 2.0。

[0184] 将 30 质量份的所得混合物填充到内径为 58mm、L/D 为 42 的强混合型双螺杆挤出机中,通过侧进料口向双螺杆挤出机中加入 70 质量份的液体石蜡 (在 40°C 下为 50cst)。熔融混合在 210°C 及 200rpm 下进行,制备聚乙烯溶液。

[0185] 从安装在双螺杆挤出机前端的 T 模中挤出上述聚乙烯溶液,一边将挤出物卷绕在辊上一边通过控制在 50°C 的冷却辊进行拉伸和冷却,制备厚 1.0mm 的凝胶状片材。使用拉幅拉伸机,一边将片材暴露在 80°C 的温度下一边同时双轴拉伸凝胶状片材 (初次湿式拉伸),以达到 MD 及 TD 上的初次湿式拉伸放大倍数为 2 倍。接着,一边将片材暴露在 116°C 的温度下一边同时双轴拉伸片材 (二次湿式拉伸),以达到在 MD 及 TD 上的二次湿式拉伸放大倍数为 3.5 倍。在初次及二次湿式拉伸结束时的总放大倍数为 49 倍。将拉伸的凝胶状片材固定在 $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ 的铝框上,将其浸渍在被控制在 25°C 的二氯甲烷洗涤浴中,在 100rpm 下振动 3 分钟进行洗涤,除去液体石蜡。

[0186] 通过室温下的气流使经洗涤的凝胶状片材干燥形成微孔膜,一边将膜暴露在 120°C 的温度下一边同时双轴干燥拉伸至 MD 及 TD 上的放大倍数为 2.0 倍。然后,一边将膜暴露在 122°C 的温度下,一边对干燥拉伸微孔膜进行热松弛以达到最终 TD 及 MD 上的放大倍数为 1.4 倍 (基于干燥拉伸开始时的膜尺寸)。换言之,热松弛导致 MD 及 TD 上尺寸在 MD 及 TD 上减小 30%。

[0187] 实施例 12

[0188] 除使用 M_w 为 7.46×10^5 且末端乙烯基含量为 0.88/10000 个碳原子的 HDPE 作为组分 (B) 之外,用与实施例 11 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0189] 实施例 13

[0190] 在初次湿式拉伸时,一边将片材暴露在 85°C 的温度下一边同时双轴拉伸凝胶状片材,在 MD 及 TD 上的初次湿式拉伸放大倍数为 3.5 倍,接着,一边将片材暴露在 114°C 的温度下一边进行二次湿式拉伸,使达到 MD 及 TD 上的二次湿式拉伸放大倍数为 2 倍。除此之外,用与实施例 11 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0191] 实施例 14

[0192] 一边将膜暴露在 118°C 的温度下,一边使用分批拉伸机对微孔膜进行双轴干燥拉伸至 MD 及 TD 上的放大倍数为 1.7 倍 (干燥拉伸),接着,一边将膜暴露在 122°C 的温度下,一边对干燥拉伸微孔膜进行热松弛以达到 MD 及 TD 上的最终放大倍数为 1.4 倍,除此之外,用与实施例 11 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。换言之,热松弛导致 MD 及 TD 尺寸减

小 17.6%。

[0193] 实施例 15

[0194] 一边将膜暴露在 80℃ 的温度下一边同时双轴拉伸凝胶状片材（初次湿式拉伸），使 MD 及 TD 上的拉伸放大倍数为 2.5 倍，接着，一边将片材暴露在 116℃ 的温度下一边同时双轴拉伸片材（二次湿式拉伸）以达到 MD 及 TD 上的二次拉伸放大倍数为 2 倍，除此之外，用与实施例 11 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。一边将膜暴露在 120℃ 的温度下，一边使用分批拉伸机同时双轴干燥拉伸膜至 MD 及 TD 上的放大倍数为 1.5 倍，接着，一边保持膜的 MD 及 TD 尺寸实质上不变一边将膜暴露在 121℃ 的温度下，对膜进行热定形。不进行热松弛。

[0195] 实施例 16

[0196] 除不进行初次湿式拉伸之外，用与实施例 11 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0197] 实施例 17

[0198] 省略组分 A (UHMWPE)、使用 87 质量 % 的 M_w 为 3.0×10^5 且末端乙烯基含量为 0.15/10000 个碳原子的 HDPE 作为组分 (B)，除此之外，用与实施例 11 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0199] 实施例 18

[0200] 使用拉幅拉伸机同时双轴干燥拉伸微孔膜至 MD 及 TD 上为 1.3 倍（干燥拉伸），然后，对膜进行热松弛以达到最终 MD 及 TD 放大倍数基于干燥拉伸开始时膜的尺寸为 1.2 倍，除此之外，用与实施例 11 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。换言之，热松弛导致 MD 及 TD 尺寸减小 7.7%。

[0201] 比较例 7

[0202] 在 80℃ 下同时双轴拉伸凝胶状片材（初次湿式拉伸）以达到 MD 及 TD 上的初次湿式拉伸放大倍数为 2 倍，接着，将片材一边暴露在 116℃ 的温度下一边同时双轴拉伸（二次湿式拉伸）以达到 MD 及 TD 上的二次湿式拉伸放大倍数为 4 倍，除此之外，用与实施例 11 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0203] 比较例 8

[0204] 省略组分 (B) (HDPE)，使用 30 质量 % 的 UHMWPE 作为组分 (A) 及 70 质量 % 的 m-PE 作为组分 (C)，除此之外，用与实施例 11 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0205] 比较例 9

[0206] 一边将膜暴露在 118℃ 的温度下，一边同时双轴干燥拉伸微孔膜至 MD 及 TD 上的放大倍数为 3 倍，除此之外，用与实施例 16 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0207] 比较例 10

[0208] 除不进行热松弛和热定形之外，用与实施例 16 同样的方法制备微孔性聚乙烯膜。

[0209] 使用上述方法测定实施例 11 ~ 18 及比较例 7 ~ 10 中制备的聚乙烯微孔膜的特性。选择的聚乙烯微孔膜的特性示于表 3 及 4。

[0210]

表 3

PO 组分		实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
第 1PE	Mw 质量%	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 30	1.95×10 ⁶ 30	NA	1.95×10 ⁶ 30
第 2PE	Mw 质量% 末端乙烯基含量 (每 10,000 个碳原子) 熔点 (°C)	5.6×10 ⁵ 57 0.15 135.0	7.5×10 ⁵ 57 0.88 135.0	5.6×10 ⁵ 57 0.15 135.0	5.6×10 ⁵ 57 0.15 135.0	5.6×10 ⁵ 57 0.15 135.0	7.5×10 ⁵ 57 0.85 135.0	5.6×10 ⁵ 87 0.15 135.0	5.6×10 ⁵ 57 0.15 135.0
第 3PE	Mw Mw/Mn 质量% 共聚单体的种类 共聚单体含量 (摩尔%) 熔点 (°C)	2.0×10 ⁴ 2.0 13 辛烯 4.0 120.0	2.0×10 ⁴ 2.0 15 辛烯 4.0 120.0	2.0×10 ⁴ 2.0 13 辛烯 4.0 120.0	2.0×10 ⁴ 2.5 13 辛烯 4.0 120.0	2.0×10 ⁴ 2.0 13 辛烯 8.0 120.0	2.0×10 ⁴ 2.0 13 辛烯 8.0 120.0	2.0×10 ⁴ 2.0 13 辛烯 8.0 120.0	2.0×10 ⁴ 5.0 13 辛烯 8.0 120.0
制备条件									
PE 浓度 (质量%)		30	30	30	30	30	30	30	30
初次湿式拉伸 温度 (°C)		80	80	85	80	80	NA	80	80
放大倍数 (MD×TD)		2×2	2×2	3.5×3.5	2×2	2×2	NA	2×2	2×2
二次湿式拉伸 温度 (°C)		116	116	114	116	116	116	116	116
放大倍数 (MD×TD)		3.5×3.5	3.5×3.5	2×2	3.5×3.5	3.5×3.5	3.5×3.5	3.5×3.5	3.5×3.5
再拉伸 温度 (°C)		120	120	120	118	120	120	120	120
放大倍数 (MD×TD)		2.0×2.0	2.0×2.0	2.0×2.0	1.7×1.7	1.5×1.5	2.0×2.0	2.0×2.0	1.3×1.3
热松弛 (退火) 温度 (°C)		122	122	122	122	NA	122	122	122
再拉伸之前的放大倍数 (MD×TD)		1.4×1.4	1.4×1.4	1.4×1.4	1.4×1.4	NA	1.4×1.4	1.4×1.4	1.2×1.2
热定形 温度 (°C)		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
物理特性									
平均厚度 (μm)		24	24	23	25	24	25	24	24
透气度 (秒/100cm ³ /20μm)		210	280	185	310	200	870	190	620
孔隙率 (%)		48	46	49	46	49	32	49	42
截穿强度 (N/25μm)		6.7	6.6	6.2	6.7	6.9	4.5	4.9	6.2
最大收缩率% (MD/TD) (在固态下)		20.0/20.9	21.1/22.0	28.2/29.1	22.4/23.2	25.4/26.3	19.8/20.1	18.0/19.2	14.2/15.5
关闭温度 (°C)		123.0	122.4	124.0	123.5	123.5	120.0	121.0	121.5

[0211]

表 4

PO 组分		比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10
第 1PE	Mw	1.95×10^6	1.95×10^6	1.95×10^6	1.95×10^6
	质量%	30	30	30	30
第 2PE	Mw	5.6×10^5	NA	5.6×10^5	5.6×10^5
	质量%	57	NA	57	57
	末端乙烯基含量 (每 10,000 个碳原子)	0.15	NA	0.15	0.15
	熔点 (°C)	135.0	NA	135.0	135.0
第 3PE	Mw	2.0×10^4	2.0×10^4	2.0×10^4	2.0×10^4
	Mw/Mn	2.0	2.0	2.0	2.0
	质量%	13	70	13	13
	共聚单体的种类	辛烯	辛烯	辛烯	辛烯
	共聚单体含量 (摩尔%)	4.0	4.0	4.0	4.0
	熔点 (°C)	120.0	120.0	120.0	120.0
制备条件					
PE 浓度 (质量%)		30	30	30	30
初次湿式拉伸					
温度 (°C)		80	80	80	80
放大倍数 (MD×TD)		2×2	2×2	2×2	2×2
二次湿式拉伸					
温度 (°C)		116	116	116	116
放大倍数 (MD×TD)		4×4	3.5×3.5	3.5×3.5	3.5×3.5
再拉伸					
温度 (°C)		120	120	118	120
放大倍数 (MD×TD)		2.0×2.0	2.0×2.0	3.0×3.0	2.0×2.0
热松弛 (退火)					
温度 (°C)		122	122	122	NA
再拉伸之前的放大倍数 (MD×TD)		1.4×1.4	1.4×1.4	1.4×1.4	NA
热定形					
温度 (°C)		NA	NA	NA	NA
物理特性					
平均厚度 (μm)		24	24	24	22
透气度 (秒/100cm ³ /20μm)		190	1100	180	200
孔隙率 (%)		48	29	48	47
戳穿强度 (N/25μm)		7.7	3.9	7.1	6.3
最大收缩率% (MD/TD) (在固态下)		35.1/36.2	30.2/31.1	40.0/41.2	35.0/36.1
关闭温度 (°C)		131.0	120.2	129.0	124.0

[0212] 表 3 表示实施例 11 ~ 18 的聚乙烯微孔膜具有比较低的热收缩率及 120°C ~ 130°C 范围内的关闭温度。进而,表 3 表示实施例 11 ~ 15 的聚乙烯微孔膜具有比较高的戳穿强度、改善后的透气度及比较低的热收缩率。

[0213] 表 4 表示比较例 7 ~ 10 的微孔膜。认为由于比较例 7 的微孔膜总湿式拉伸放大倍数 (64 倍) > 60 倍,所以具有比较高的热收缩率及比较高的关闭温度。认为由于比较例 8 的微孔膜不含有 HDPE、且第 3 聚乙烯的含量 > 30 质量%,所以具有比较高的热收缩率。认为由于比较例 9 的微孔膜的再拉伸放大倍数过大,所以具有比较高的收缩率。认为由于比较例 10 的微孔膜不进行热松弛步骤和热定形步骤,所以微孔膜具有比较大的热缩率。

[0214] 本发明还可以列举出以下实施方式。

[0215] 1、一种含有聚烯烃的聚合物微孔膜,所述微孔膜的关闭温度为 120°C 以上、小于 130°C 且固态下的最大热收缩率 ≤ 30%。

[0216] 2、一种聚合物微孔膜,所述聚合物微孔膜通过以下步骤制备:

[0217] (a) 将含有聚烯烃的聚合物与稀释剂混合,制备聚合物溶液的步骤,

- [0218] (b) 将聚合物溶液挤出形成凝胶状片材的步骤,
- [0219] (c) 拉伸凝胶状片材的步骤,
- [0220] (d) 从拉伸片材中除去稀释剂的步骤,
- [0221] (e) 将除去稀释剂后的片材进行热拉伸的步骤, 及
- [0222] (f) 将经热拉伸、且除去了稀释剂的片材进行热松弛, 形成含有聚烯烃的膜的步骤, 所述膜的关闭温度为 120°C 以上、小于 130°C 且固态下的最大热收缩率 $\leq 30\%$ 。
- [0223] 3、如实施方式 1 或 2 所述的聚合物微孔膜, 其中, 所述聚合物微孔膜还具有 $10000 \text{ 秒} / 100\text{cm}^3 / ^{\circ}\text{C}$ 以上的关闭速度、及 $5\text{N} / 25 \mu\text{m}$ 以上的戳穿强度。
- [0224] 4、如实施方式 1 或 2 所述的聚合物微孔膜, 其中, 所述聚合物微孔膜还具有 $50 \text{ 秒} / 100\text{cm}^3 / 20 \mu\text{m} \sim 500 \text{ 秒} / 100\text{cm}^3 / 20 \mu\text{m}$ 的透气度、及 $5\text{N} / 25 \mu\text{m}$ 以上的戳穿强度。
- [0225] 5、一种含有聚合物微孔膜的电池隔膜, 所述电池隔膜含有聚烯烃、且关闭温度为 120°C 以上、小于 130°C 且固态下的最大热收缩率 $\leq 30\%$ 。
- [0226] 6、如实施方式 5 所述的含有聚合物微孔膜的电池隔膜, 其中, 所述电池隔膜还具有 $10000 \text{ 秒} / 100\text{cm}^3 / ^{\circ}\text{C}$ 以上的关闭速度、及 $5\text{N} / 25 \mu\text{m}$ 以上的戳穿强度。
- [0227] 7、如实施方式 5 所述的含有聚合物微孔膜的电池隔膜, 其中, 所述电池隔膜还具有 $50 \text{ 秒} / 100\text{cm}^3 / 20 \mu\text{m} \sim 500 \text{ 秒} / 100\text{cm}^3 / 20 \mu\text{m}$ 的透气度、及 $5\text{N} / 25 \mu\text{m}$ 以上的戳穿强度。
- [0228] 8、一种使用含有聚烯烃的微孔膜作为电池隔膜的电池, 其中, 所述微孔膜的关闭温度为 120°C 以上、小于 130°C 且固态下的最大热收缩率 $\leq 30\%$ 。
- [0229] 9、如实施方式 8 所述的使用含有聚烯烃的微孔膜作为电池隔膜的电池, 其中, 所述微孔膜还具有 $10000 \text{ 秒} / 100\text{cm}^3 / ^{\circ}\text{C}$ 以上的关闭速度、及 $5\text{N} / 25 \mu\text{m}$ 以上的戳穿强度。
- [0230] 10、如实施方式 8 所述的使用含有聚烯烃的微孔膜作为电池隔膜的电池, 其中, 所述微孔膜还具有 $50 \text{ 秒} / 100\text{cm}^3 / 20 \mu\text{m} \sim 500 \text{ 秒} / 100\text{cm}^3 / 20 \mu\text{m}$ 的透气度、及 $5\text{N} / 25 \mu\text{m}$ 以上的戳穿强度。
- [0231] 包括优先权文献在内的、本说明书引用的全部专利、试验流程及其他文献, 在其公开的内容与本发明不矛盾的范围内, 作为参考被全部引入本说明书, 上述引入被允许的权限为完全引入。
- [0232] 虽然本说明书中公开的示例形式以特殊的形式记载, 但是可以理解各种其他的变形形式对本领域的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及范围内可以容易地实施本发明。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及说明, 权利要求应理解为包括本申请所述领域的技术人员看作等同特征的全部特征在内的、本说明书所具有的可以取得专利的全部新特征。
- [0233] 本说明书列举数值的下限及上限时, 一般认为是从任意下限至任意上限的范围。