



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102850649 A

(43) 申请公布日 2013.01.02

(21) 申请号 201210215197.1

B29C 55/02 (2006.01)

(22) 申请日 2012.06.26

B29L 7/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

2011-145225 2011.06.30 JP

2012-093927 2012.04.17 JP

(71) 申请人 捷恩智株式会社

地址 日本东京千代田区大手町二丁目2番1号

申请人 捷恩智石油化学株式会社

(72) 发明人 山本泰弘 佐藤齐 福留和行

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 臧建明

(51) Int. Cl.

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

B29C 69/02 (2006.01)

B29C 47/92 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

微多孔膜及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种不易发生纵裂、耐撕裂性优异的热塑性树脂微多孔膜及其制造方法。一种微多孔膜,主要由热塑性树脂组成,其中,微多孔膜中的热塑性树脂的熔体流动速率为0.1g/10分钟~2.0g/10分钟,横向的拉伸强度为5MPa~10MPa,且横向的拉伸度大于等于300%。

1. 一种微多孔膜,包括热塑性树脂,其中,微多孔膜中的所述热塑性树脂的熔体流动速率为0.1g/10分钟~2.0g/10分钟,横向的拉伸强度为5MPa~10MPa,且横向的拉伸度大于等于300%。

2. 根据权利要求1所述的微多孔膜,是一种从口模中挤出结晶性热塑性树脂,再实施热处理,之后沿流向进行低温拉伸、接着进行高温拉伸而制造的微多孔膜,所述微多孔膜通过下述方法来制造,其中,从所述口模中挤出时的拉伸比为20~150、并且所述热处理的温度低于所述结晶性热塑性树脂的熔点且处于较熔点低10℃的温度范围,所述热处理的时间为3分钟~15分钟。

3. 根据权利要求2所述的微多孔膜,其中,从所述口模中挤出时的拉伸比为20~50。

4. 根据权利要求2或3所述的微多孔膜,其中,用作所述微多孔膜的原料的所述结晶性热塑性树脂为聚烯烃树脂,所述聚烯烃树脂的重量平均分子量/数量平均分子量为4~15,在较熔点低25℃的温度下的等温结晶化时间小于等于200秒。

5. 根据权利要求2或3所述的微多孔膜,其中,所述结晶性热塑性树脂为聚丙烯树脂,所述热处理后的无孔膜的密度为0.912~0.916。

6. 根据权利要求4所述的微多孔膜,其中,所述结晶性热塑性树脂为聚丙烯树脂,所述热处理后的无孔膜的密度为0.912~0.916。

7. 一种微多孔膜的制造方法,是从口模中挤出结晶性热塑性树脂,再实施热处理,之后沿流向进行低温拉伸、接着进行高温拉伸,其中,从所述口模中挤出时的拉伸比为20~150、并且所述热处理的温度低于所述结晶性热塑性树脂的熔点且处于较熔点低10℃的温度范围,所述热处理的时间为3分钟~15分钟。

8. 根据权利要求7所述的微多孔膜的制造方法,其中,从所述口模中挤出时的拉伸比为20~50。

9. 一种微多孔膜,是按照权利要求7或8所述的方法制造的。

微多孔膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐撕裂性优异的热塑性树脂微多孔膜。

背景技术

[0002] 微多孔膜被用于各种用途,其中,热塑性树脂微多孔膜在医疗用、工业用的用于过滤、分离等的分离膜、或纸尿裤用袋片等卫生材料、房屋包层材料 (house wrap) 或屋顶底材等建材等各种用途中广泛使用。特别是聚烯烃系树脂微多孔膜,由于其对有机溶剂及碱性或酸性溶剂具有耐性,因此广泛适用于上述用途。

[0003] 作为聚烯烃系树脂微多孔膜的工业制备方法,相分离法(湿式法)和拉伸法(干式法)这两种方法通常为人们所熟知。

[0004] 在湿式法中,将聚合物和溶剂在高温下混合以制成均匀的溶液,再将所得溶液通过T口模法、吹胀(inflation)法等成膜,之后将溶剂用其他挥发性溶剂提取除去并进行拉伸,从而形成微多孔性膜。

[0005] 在湿式法中,利用聚合物与溶剂的组合方法、辊拉伸的单轴拉伸、辊拉伸与拉幅机拉伸的逐次双轴拉伸、同时双轴拉幅机拉伸的同时双轴拉伸等多种拉伸方法、以及提取前在含有溶剂的状态下进行拉伸的情形和除去溶剂后进行拉伸的情形等加工方法,可以控制多孔结构。

[0006] 但是,由于使用大量的溶剂,所以存在着对环境造成的负荷大、制造成本高等本质性的问题。

[0007] 在干式法中,有下述方法:从T口模或圆形口模中挤出熔融聚合物,并以高拉伸比(draft ratio)成膜,之后再对其实施热处理,形成规则性高的晶体结构。之后,进行低温拉伸、再进行高温拉伸以剥离晶体界面,以在片晶(lamella)间制作间隙部分,形成多孔结构的方法(以下称作“单一成分拉伸法”);将聚乙烯和聚丙烯等混合成形成薄片,再将所得薄片至少单方向拉伸,使在不同种类的聚合物间的界面产生空隙(细孔)的方法等。前一种方法公开在专利文献1~5等中。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利特公昭55-32531号公报(美国专利第3,426,754号说明书、美国专利第3,920,785号说明书)

[0011] 专利文献2:日本专利特公平2-11620号公报(美国专利第4,563,317号说明书)

[0012] 专利文献3:日本专利特公平6-18915号公报(美国专利第4,620,956号说明书)

[0013] 专利文献4:日本专利特公平6-76502号公报(美国专利第4,994,335号说明书、美国专利第5,173,235号说明书)

[0014] 专利文献5:日本专利特公平6-79659号公报(日本专利特开平1-270907号公报)

[0015] 由于干式法不使用溶剂,所以对环境造成的负荷小,制造成本也可以控制在低水平。特别是单一成分拉伸法,由于该方法未必需要进行树脂的混合等前处理,而且也不需要

横向拉伸的装置,是非常简单的工艺,因此备受关注。

[0016] 但是,在单一成分拉伸法中,由于拉伸本身就是作为多孔形成的支配原理的工艺,所以在能够使用的树脂的特性方面有限制,而且能够获取的多孔结构的范围窄、口径等也有限定,并且由于单方向具有非常强的取向而容易发生纵裂,存在着耐撕裂性差的问题。

[0017] 作为解决此问题的方法,预料通过使用原料熔体流动速率 (melt-flow rate) (以下简记为原料 MFR) 低的树脂而持有强度的方法是简便且有效率的方法,但由于以往的单一成分拉伸法中的制膜步骤是在高拉伸条件下进行,所以对于低原料 MFR 树脂而言难以稳定生产。此外,为了稳定生产而在低拉伸条件下进行制膜时,结晶化不充分,难以体现作为多孔膜的多孔特性,因此问题尚未得到解决。

发明内容

[0018] 本发明的课题在于提供:在使用低原料 MFR 树脂通过单一成分拉伸法制造的微多孔膜中,耐撕裂性显著提高的微多孔膜、详细而言通过在横向具有适当的拉伸强度和大的拉伸度故柔软性和强度优异的微多孔膜。

[0019] 本发明人等对微多孔膜的材料和理化性质进行了潜心研究,结果发现:

[0020] 使用所制造的微多孔膜中的热塑性树脂的熔体流动速率(以下记作薄膜 MFR) 达到 0.1g/10 分钟~2.0g/10 分钟的树脂,横向的拉伸强度为 5MPa~10MPa 且横向的拉伸度大于等于 300% 的微多孔膜,柔软且强度优异,从而完成了本发明。

[0021] [1] 一种微多孔膜,其特征在于:包括热塑性树脂,其中,微多孔膜中的热塑性树脂的熔体流动速率为 0.1g/10 分钟~2.0g/10 分钟,横向的拉伸强度为 5MPa~10MPa,且横向的拉伸度大于等于 300%。

[0022] [2] 如上述 [1] 所述的微多孔膜,是一种从口模中挤出结晶性热塑性树脂,再实施热处理,之后沿流向进行低温拉伸、接着进行高温拉伸而制造的微多孔膜,所述微多孔膜通过下述方法来制造,所述方法的特征在于:从口模中挤出时的拉伸比为 20~150、并且热处理的温度低于该结晶性热塑性树脂的熔点且处于较熔点低 10℃ 的温度范围,热处理的时间为 3 分钟~15 分钟。

[0023] [3] 如上述 [2] 所述的微多孔膜,其中,从口模中挤出时的拉伸比为 20~50。

[0024] [4] 如上述 [2] 或 [3] 所述的微多孔膜,其中,用作微多孔膜的原料的结晶性热塑性树脂为聚烯烃树脂,该聚烯烃树脂的重量平均分子量/数量平均分子量为 4~15,在较熔点低 25℃ 的温度下的等温结晶化时间小于等于 200 秒。

[0025] [5] 如上述 [2]~[4] 中任一项所述的微多孔膜,其中,结晶性热塑性树脂为聚丙烯树脂,热处理后的无孔膜的密度为 0.912~0.916。

[0026] [6] 一种微多孔膜的制造方法,是从口模中挤出结晶性热塑性树脂,再实施热处理,之后沿流向进行低温拉伸、接着进行高温拉伸,所述方法的特征在于:从口模中挤出时的拉伸比为 20~150、并且热处理的温度低于该结晶性热塑性树脂的熔点且处于较熔点低 10℃ 的温度范围,热处理的时间为 3 分钟~15 分钟。

[0027] [7] 如上述 [6] 所述的微多孔膜的制造方法,其中,从口模中挤出时的拉伸比为 20~50。

[0028] [8] 一种微多孔膜,是按照如上述 [6] 或 [7] 所述的方法制造的。

[0029] 根据本发明,可以提供横向具有适当的拉伸强度和大的拉伸度的柔软且高强度的微多孔膜。

具体实施方式

[0030] 以下说明本发明的实施方式,但本发明并不限于此。

[0031] 本发明提供一种新型的微多孔膜,该微多孔膜具有 0.1g/10 分钟~2.0g/10 分钟的特定的薄膜 MFR、横向的拉伸强度为 5MPa~10MPa、横向的拉伸度大于等于 300% 的柔软且高强度的特性。

[0032] 此外,本发明还提供一种柔软且高强度的微多孔膜,该微多孔膜可以通过将特定的结晶性热塑性树脂与以低拉伸制膜和热处理为特征的单一成分拉伸法适当组合来制造。

[0033] 为了满足本发明的 0.1g/10 分钟~2.0g/10 分钟的薄膜 MFR,用作原料的结晶性热塑性树脂的原料 MFR 较佳的是容易兼具加工性和作为多孔膜的充分的强度的 0.1g/10 分钟~1.9g/10 分钟。若原料 MFR 大于等于 0.1g/10 分钟,则熔融时的流动性良好,加工变得容易;若原料 MFR 小于等于 1.9g/10 分钟,则作为微多孔膜容易得到良好的强度。

[0034] 本发明中,薄膜 MFR 和原料 MFR 的测定是根据 JISK7210,在温度为 230℃、额定荷重为 2.16kg 的条件下进行。

[0035] 关于结晶性热塑性树脂,只要满足上述条件,则既可以是一种结晶性热塑性树脂,也可以是两种以上的结晶性热塑性树脂组合的结晶性热塑性树脂组合物,作为结晶性热塑性树脂,可以列举:例如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃,可以将两种以上的上述共聚物、或均聚物或共聚物混合使用。

[0036] 本发明中使用的聚丙烯树脂是主要由丙烯聚合单元组成的结晶性聚合物,较佳的是丙烯聚合单元大于等于总体的 90 重量%的聚丙烯。具体而言,既可以是丙烯的均聚物,也可以是大于等于 90 重量%的丙烯聚合单元与小于等于 10 重量%的乙烯或 α -烯烃的无规共聚物或嵌段共聚物。结晶性聚丙烯为共聚物时所使用的烯烃可以列举:乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯等。其中,从制造成本的角度考虑,较佳的是使用丙烯均聚物。

[0037] 本发明中使用的聚乙烯树脂可以列举:乙烯的均聚物、以乙烯作为主要成分的与乙烯以外的单体形成的二元以上的无规共聚物或嵌段共聚物以及两种以上的上述聚合物的混合物。需要说明的是,在本发明中,主要成分是指最多的成分。上述乙烯以外的单体没有特别限定,可以例示:丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等碳原子数为 3~12 的 α -烯烃;乙酸乙烯酯等乙烯基酯;丙烯酸乙酯等丙烯酸酯;甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯;一氧化碳等。上述单体可以使用一种,也可以是两种以上并用。

[0038] 此外,本发明中使用的聚丙烯树脂或聚乙烯树脂等聚烯烃树脂,根据需要可以配合普通聚烯烃树脂中使用的抗氧化剂、中和剂、无机填充剂和防粘连剂、润滑剂、抗静电剂、 α 晶成核剂、表面活性剂等。

[0039] 作为抗氧化剂,可以例示:四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯]甲烷、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、正十八烷基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)异氰尿酸酯等酚系抗氧化剂;或亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、四(2,4-二叔

丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二膦酸酯等磷系抗氧化剂等。

[0040] 作为中和剂,可以例示硬脂酸钙等高级脂肪酸盐类;作为无机填充剂和防粘连剂,可以例示碳酸钙、二氧化硅、水滑石、沸石、硅酸铝、硅酸镁等;作为润滑剂,可以例示硬脂酸酰胺等高级脂肪酸酰胺类;作为抗静电剂,可以例示甘油单硬脂酸酯等脂肪酸酯类。

[0041] 作为 α 晶成核剂,可以列举:滑石、双(4-叔丁基苯甲酸)羟铝、1·3,2·4-二亚苄基山梨醇、1·3,2·4-双(对甲基亚苄基)山梨醇、1·3,2·4-双(对乙基亚苄基)山梨醇、1·3,2·4-双(2',4'-二甲基亚苄基)山梨醇、1·3,2·4-双(3',4'-二甲基亚苄基)山梨醇、1·3-对氯亚苄基-2·4-对甲基亚苄基山梨醇、1·3,2·4-双(对氯亚苄基)山梨醇、双(4-叔丁基苯基)磷酸钠、2·2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠、2·2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钙、2·2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸二羟铝等公知的 α 晶成核剂。上述 α 晶成核剂可以单独使用,也可以是两种以上并用。

[0042] 而且,本发明中使用的聚丙烯树脂或聚乙烯树脂等聚烯烃树脂,通常若分子量分布大则非牛顿特性变大、加工性提高。而分子量分布越窄,则拉伸强度或耐冲击性等机械性质提高。从兼具加工性和强度的角度考虑,重量平均分子量/数量平均分子量为4~15,在较熔点低25°C的温度下的等温结晶化时间较佳的是小于等于200秒、更佳的是10~200秒。若等温结晶化时间为该范围,则原料的结晶性与低拉伸比下的制膜性的均衡良好,原膜制膜变得容易。

[0043] 本发明中的重量平均分子量/数量平均分子量的测定,是以通过凝胶渗透层析(gel permeation chromatography)测定求得的重量平均分子量与数量平均分子量之比的形式来计算。装置使用华特司(Waters)公司制Alliance GPCV2000,使用两根东曹(TOSHIO)制TSKgel GMHHR-H(20)HT的7.8mm(ID)×30.0cm(L)柱,以邻二氯苯为溶剂,在140°C、1mL/分钟的流速下测定。

[0044] 本发明中的熔点是指,使用梅特勒托利多(Mettler Toledo)公司制DSC822,按照该装置的操作说明书设置样品,之后以20°C/分钟从10°C升温至230°C时,样品的熔解所伴随的吸热峰的峰顶温度。

[0045] 本发明中的等温结晶化时间的测定,是使用珀金埃尔默(Perkin Elmer)公司制DSC7-RS,按照该装置的操作说明书设置样品,之后以20°C/分钟升温至230°C,并保持3分钟直至样品充分熔解。之后,以50°C/分钟降温至较熔点低25°C的温度,在该温度下边保持边测定从保持开始到样品的结晶化所伴随的发热峰的峰顶的时间,作为等温结晶化时间。

[0046] 本发明的微多孔膜的制造方法包括下述步骤(A)~(C),进一步较佳的是包括步骤(A)~(D)。

[0047] 步骤(A):将原料在挤出机中熔融混炼,之后从口模中挤出,冷却,成形成膜状;

[0048] 步骤(B):对步骤(A)中得到的膜状成形物进行热处理;

[0049] 步骤(C):将步骤(B)中制作的无孔膜沿纵向进行冷拉伸、以及接着沿纵向进行热拉伸;

[0050] 步骤(D):接着步骤(C)一边使已热拉伸的膜缓和一边进行热处理。

[0051] 详细说明步骤(A)~(D)。

[0052] 在步骤(A)中,可以利用公知的聚烯烃树脂的制膜方法,例如可以按照T口模薄膜

成形法、吹塑薄膜成形法等方法制成膜状成形物。特别是从加工边缘的宽度的角度考虑,较佳的是 T 口模薄膜成形法。

[0053] 采用 T 口模薄膜成形法、吹塑薄膜成形法时,上述树脂可以在大于等于 180℃ 的挤出成形温度下制膜,但为了降低口模内压力、降低后述的拉伸比以及消除树脂的熔斑,适合采用 220℃ ~ 300℃ 的挤出成形温度。

[0054] 已熔融混炼的上述树脂虽然从口模凸缘挤出,但此时以通过口模凸缘的树脂组合物在流向 (MD) 的线速度 V_{cl} 与膜状成形物在流向 (MD) 的线速度 V_f 之比定义的拉伸比 (V_{cl}/V_f) 是用于达成本发明的重要要因。通常单一成分拉伸法中的制膜步骤中的拉伸比大于等于 200,但在本发明的较佳方案中,将该树脂制膜时的拉伸比为 20 ~ 150,更佳方案的拉伸比为 20 ~ 50。拉伸比大于等于 20 时,拉伸步骤中的多孔化变得容易;拉伸比小于等于 150 时,即使是低 MFR 的树脂也可以容易地进行稳定的制膜。由此,即使对于低 MFR 树脂,也可以稳定地制造均匀的薄膜。

[0055] 制膜步骤中得到的膜状成形物的厚度没有特别限定,根据随后的拉伸步骤中的拉伸及热处理条件和微多孔膜的要求特性,较佳的是 10 μm ~ 70 μm 左右,制膜速度适合采用 1m/分钟 ~ 100m/分钟的范围。上述厚度的膜厚成形物,可以利用以 T 口模薄膜成形装置为代表、包含冷却辊和具有吹气口的气刀、冷却辊和一对金属辊、冷却辊和不锈钢传送带等组合的 T 口模薄膜成形装置等各种制膜装置而得到。

[0056] 在步骤 (B) 中,在供给随后的步骤 (C) 之前,为了提高膜状成形物的结晶化度,必须实施热处理。通过进行热处理,步骤 (A) 中得到的薄膜的结晶化度提高,在步骤 (C) 中作为多孔膜可以容易地得到足够的空孔率。关于热处理的方法,例如使用加热空气循环烘箱、加热辊或远红外加热器,必须在低于该树脂的熔点且较熔点低 10℃ 的温度范围内处理 3 分钟 ~ 15 分钟。关于热处理温度,通过在较熔点低 10℃ 的温度以上进行处理,热处理不会不足,并且也不会损及生产率,因此较佳。而若达到熔点,则反而容易损及树脂的结晶性,因此热处理温度较佳的是低于熔点。关于热处理时间,当大于等于 3 分钟时,在步骤 (C) 中容易达到足够的结晶化度;当小于等于 15 分钟时,还可以兼具高生产率,因此较佳。若步骤 (B) 中的热处理不足,则在随后的步骤 (C) 中孔的产生显著减少,作为多孔膜无法体现充分的功能性。

[0057] 关于热处理的状态,例如对聚丙烯均聚物进行热处理时,若无孔膜的密度大于等于 0.912,则可以毫无问题地供给随后的步骤 (C),因此较佳。密度为 0.915 ~ 0.916 的无孔膜特别适合使用。

[0058] 本发明中的薄膜密度,根据使用阿贝折射率计(装置名:株式会社爱宕(ATAGO)制 NAR-1T SOLID)测定的折射率,由密度与折射率的相关关系算出。

[0059] 对于以往视为困难的低 MFR 树脂,通过在上述条件下适当处理拉伸比和热处理,可以制造后述的柔软且高强度、作为多孔膜体现出足够的功能的微多孔膜。

[0060] 在步骤 (C) 中,对步骤 (B) 中得到的无孔膜进行低温拉伸、接着进行高温拉伸。首先,在低温拉伸中,为了减少拉伸不均或作为多孔膜得到充分的理化性质,较佳的是在 15 ~ 35℃ 的环境下、特别佳的是在 15 ~ 25℃ 下沿 MD 方向拉伸。关于此时的倍率,为了抑制拉伸不均、得到均匀的多孔膜,特别佳的是 1.1 ~ 2.5 倍。已进行低温拉伸的薄膜随后供给高温拉伸。关于加热方法,例如可以使用加热空气循环烘箱、加热辊或远红外加热器等普

通的薄膜加热方式。作为高温拉伸条件,为了抑制拉伸不均、得到均匀的多孔膜,较佳的是在控制在较熔点低 60℃ 的温度~较熔点低 5℃ 的温度、更佳的是较熔点低 30℃ 的温度~较熔点低 5℃ 的温度的环境下以 1.5 ~ 3.0 倍沿 MD 方向进行拉伸。

[0061] 在步骤 (D) 中,接着步骤 (C) 对多孔化的薄膜进行热缓和和处理,例如使用加热空气循环烘箱、加热辊或远红外加热器,在控制在较熔点低 30℃ 的温度~较熔点低 5℃ 的温度的环境下以 10% ~ 40% 的缓和率进行热处理,这在作为微多孔膜具有充分的温度稳定性、抑制皱折的产生方面特别佳。

[0062] 利用上述原料和制造方法,可以得到本发明的微多孔膜、即薄膜 MFR 为 0.1g/10 分钟~2.0g/10 分钟、横向的拉伸强度为 5MPa ~ 10MPa、且横向的拉伸度大于等于 300% 的微多孔膜。

[0063] 就本发明的微多孔膜在横向的拉伸强度而言,从绝对强度与柔软性的均衡的角度考虑,较佳的是 5MPa ~ 10MPa。此外,就横向的拉伸度而言,从柔软性与耐撕裂性的均衡的角度考虑,较佳的是大于等于 300%。

[0064] 此外,本发明的微多孔膜的膜厚较佳的是 5 μm ~ 100 μm。例如,当用作过滤器时,考虑到透过性与可靠性的均衡,膜厚较佳的是 5 μm ~ 50 μm,更佳的是 10 μm ~ 30 μm。空孔率较佳的是 30% ~ 70%,更佳的是 40% ~ 60%。孔径以透过性的不均少、不易发生堵塞等的尺寸计算,较佳的是最大孔径为 35nm ~ 小于等于 50nm 且平均孔径为 10nm ~ 30nm。

[0065] 上述的热塑性树脂微多孔膜,由于其多孔特性、耐撕裂性、成本的均衡优异,所以与以往的多孔膜一样,可以适用于空气净化或水处理用的过滤膜或分离膜、建材或衣料等的透湿防水用途等各种领域。

[0066] 以下,根据实施例和比较例来具体说明本发明,但本发明并不受这些例子的限定。

[0067] 实施例

[0068] 本发明的热塑性树脂微多孔膜的各种特性通过下述试验方法来评价。

[0069] 1. 膜厚:将微多孔膜剪成直径为 72mm 的圆形,使用千分表(测头直径为 5mm、测定荷重为 1.5N),按照 JISK7130(1992)A-2 法测定任意 15 个位置的厚度。以这 15 个位置的值的平均值作为膜厚。

[0070] 2. 空孔率:将微多孔膜剪成 100mm×100mm 的方形,求出毛比重,再使用(株)东洋精机制作所制的自动比重计 DENSIMETER, D-S,由未被多孔化的 100mm×100mm 的样品求出真比重,由下式求出空隙率。

[0071] 空孔率(%) = (1 - 毛比重 / 真比重) × 100

[0072] 3. 最大孔径:根据 ASTM F 316,使用匹姆埃(PMI)公司制的 Perm-Porometer,利用 Galvic 测定热塑性树脂微多孔膜的孔径,以泡点细孔径作为最大细孔径。

[0073] 4. 平均孔径:使用西华产业株式会社制的纳米细孔径分布测定装置(装置名: Nano-Perm-Porometer),以氦作为载气,测定己烷蒸气透过性能,以 50% 透过流速径作为平均孔径。

[0074] 5. 拉伸强度和拉伸度:将微多孔膜切成长 120mm×宽 10mm 的矩形,作为样品。需要说明的是,将 120mm 的长度方向(纵向)与膜的横向(与制膜时的拉伸方向垂直的方向)合在一起。使用拉伸试验机(东洋精机制作所制 Strogaph R-3),初期卡盘间距离为 50mm,拉伸速度为 300mm/分钟,沿膜的纵向进行拉伸试验。以膜破裂时施加在膜上的最大应力作

为拉伸强度,并以由此时的破裂时卡盘间距离、由算式破裂时卡盘间距离 / 初期卡盘间距离 $\times 100$ 求得的价值作为拉伸度。

[0075] 6. 耐撕裂性:将微多孔膜剪成直径为 72mm 的圆形,用中央开有直径为 60mm 的孔的金属框固定使周围不动。用直径为 15mm 的圆柱状棒按压中央时,即使压入大于等于 2.5cm 也不发生纵裂的微多孔膜为合格。按照 $n = 3$ 进行测定,合格数为 3 的情形评价为“○”,合格数为 1 ~ 2 的情形评价为“△”,合格数为 0 的情形评价为“×”。

[0076] 微多孔膜的制作

[0077] [实施例 1]

[0078] 使用排料宽度为 1100mm、排料口散度为 1.2mm 的 T 口模,将 MFR 为 0.5、等温结晶化时间为 190 秒、 M_w/M_n 为 10、熔点为 163°C 的聚丙烯(日本聚丙烯(POLYPROPYLENE)株式会社制 Novatec(注册商标)EA9BT)在 210°C 下熔融挤出。无孔原膜以拉伸比 32 导入到 110°C 的冷却辊中后卷绕。膜厚为 31 μm 。接下来,将所得的无孔原膜导入热风循环烘箱中,在不松弛的 5% 紧张下进行 155°C、10 分钟的热处理。此时热处理后原膜的密度为 0.915。热处理后将原膜导入 MD 拉伸装置中,在控制在 25°C 的温度条件下进行 20% 辊拉伸。随后导入到控制在 155°C 的热拉伸槽中,在辊间进行热拉伸使总拉伸量达到 250%,之后在 120°C 下缓和 20%,从而得到微多孔膜。得到的微多孔膜的理化性质见表 1。

[0079] [实施例 2]

[0080] 使用排料宽度为 1100mm、排料口散度为 1.6mm 的 T 口模,将 MFR 为 0.5、等温结晶化时间为 190 秒、 M_w/M_n 为 10、熔点为 163°C 的聚丙烯(日本 POLYPROPYLENE 株式会社制 Novatec(注册商标)EA9BT)在 210°C 下熔融挤出。无孔原膜以拉伸比 35 导入到 110°C 的冷却辊中后卷绕。膜厚为 45 μm 。除此以外,按照与实施例 1 相同的方式进行制造,从而得到微多孔膜。得到的微多孔膜的理化性质见表 1。

[0081] [实施例 3]

[0082] 使用排料宽度为 1100mm、排料口散度为 1.2mm 的 T 口模,将 MFR 为 0.2、等温结晶化时间为 120 秒、 M_w/M_n 为 14、熔点为 133°C 的聚乙烯均聚物在 180°C 下熔融挤出。无孔原膜以拉伸比 33 导入到 80°C 的冷却辊中后卷绕。膜厚为 35 μm 。接下来,将所得的无孔原膜导入热风循环烘箱中,在不松弛的 5% 紧张下进行 125°C、10 分钟的热处理。此时热处理后原膜的密度为 0.955。热处理后将原膜导入 MD 拉伸装置中,在控制在 25°C 的温度条件下进行 20% 辊拉伸。随后导入到控制在 125°C 的热拉伸槽中,在辊间进行热拉伸使总拉伸量达到 250%,之后在 120°C 下缓和 20%,从而得到微多孔膜。得到的微多孔膜的理化性质见表 1。

[0083] [实施例 4]

[0084] 使用排料宽度为 1100mm、排料口散度为 1.0mm 的 T 口模,将 MFR 为 0.2、等温结晶化时间为 120 秒、 M_w/M_n 为 14、熔点为 133°C 的聚乙烯均聚物在 180°C 下熔融挤出。无孔原膜以拉伸比 40 导入到 80°C 的冷却辊中后卷绕。膜厚为 25 μm 。除此以外,按照与实施例 3 相同的方式进行制造,从而得到微多孔膜。得到的微多孔膜的理化性质见表 1。

[0085] [实施例 5]

[0086] 在无孔原膜的热处理步骤中,在不松弛的 5% 紧张下进行 150°C、10 分钟的热处理。此时热处理后原膜的密度为 0.912。除此以外,按照与实施例 1 相同的方式进行制造,

从而得到微多孔膜。得到的微多孔膜的理化性质见表 1。

[0087] [实施例 6]

[0088] 使用排料口散度为 1.6mm 的 T 口模,将 MFR 为 1.8、等温结晶化时间为 195 秒、Mw/Mn 为 5、熔点为 160°C 的聚丙烯均聚物在 210°C 下熔融挤出。无孔原膜以拉伸比 47 导入到 110°C 的冷却辊中后卷绕。膜厚为 32 μ m。接下来,将所得的无孔原膜导入热风循环烘箱中,在不松弛的 5% 紧张下进行 155°C、10 分钟的热处理。此时热处理后原膜的密度为 0.915。除此以外,按照与实施例 1 相同的方式进行制造,从而得到微多孔膜。得到的微多孔膜的理化性质见表 1。

[0089] [实施例 7]

[0090] 使用排料宽度为 1100mm、排料口散度为 3.5mm 的 T 口模,将 MFR 为 0.5、等温结晶化时间为 190 秒、Mw/Mn 为 10、熔点为 163°C 的聚丙烯(日本 POLYPROPYLENE 株式会社 Novatec(注册商标)EA9BT)在 210°C 下熔融挤出。无孔原膜以拉伸比 133 导入到 110°C 的冷却辊中后卷绕。膜厚为 29 μ m。接下来,将所得的无孔原膜导入热风循环烘箱中,在不松弛的 5% 紧张下进行 155°C、10 分钟的热处理。此时热处理后原膜的密度为 0.915。除此以外,按照与实施例 1 相同的方式进行制造,从而得到微多孔膜。得到的微多孔膜的理化性质见表 1。

[0091] [比较例 1]

[0092] 使用排料宽度为 1100mm、排料口散度为 2.5mm 的 T 口模,将 MFR 为 0.5、等温结晶化时间为 190 秒、Mw/Mn 为 10、熔点为 163°C 的聚丙烯(日本 POLYPROPYLENE 株式会社 Novatec(注册商标)EA9BT)在 210°C 下熔融挤出。无孔原膜以拉伸比 155 导入到 110°C 的冷却辊中后卷绕。膜厚为 31 μ m。但所得的无孔原膜的厚度极不均匀,无法供给以后的步骤。

[0093] [比较例 2]

[0094] 使用排料宽度为 1100mm、排料口散度为 1.2mm 的 T 口模,将 MFR 为 4.0、等温结晶化时间为 195 秒、Mw/Mn 为 5、熔点为 161°C 的聚丙烯均聚物在 210°C 下熔融挤出。无孔原膜以拉伸比 32 导入到 110°C 的冷却辊中后卷绕。膜厚为 31 μ m。除此以外,按照与实施例 1 相同的方式进行制造,从而得到微多孔膜。此时热处理后原膜的密度为 0.914。得到的微多孔膜的理化性质见表 2。

[0095] [比较例 3]

[0096] 使用排料宽度为 1100mm、排料口散度为 4.0mm 的 T 口模,将 MFR 为 4、等温结晶化时间为 220 秒、Mw/Mn 为 4、熔点为 161°C 的聚丙烯均聚物在 200°C 下熔融挤出。无孔原膜以拉伸比 200 导入到 90°C 的冷却辊中后卷绕。膜厚为 25 μ m。接下来,将所得的无孔原膜导入热风循环烘箱中,在不松弛的 5% 紧张下进行 125°C、1 分钟的热处理。此时热处理后原膜的密度为 0.914。热处理后将原膜导入 MD 拉伸装置中,在控制在 25°C 的温度条件下进行 20% 辊拉伸。随后导入到控制在 110°C 的热拉伸槽中,在辊间进行热拉伸使总拉伸量达到 220%,之后在 120°C 下缓和 20%,从而得到微多孔膜。得到的微多孔膜的理化性质见表 2。

[0097] [表 1]

[0098]

[0099]

项目		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
原料 MFR	g/10 分钟	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5	1.8	0.5
熔点	℃	163	163	133	133	163	160	163
拉伸比		32	35	33	40	32	47	133
制膜薄膜状态		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
热处理温度	℃	155	155	125	125	150	155	155
热处理时间	分钟	10	10	10	10	10	10	10
热处理后密度	g/cm ³	0.915	0.915	0.955	0.955	0.912	0.915	0.915
薄膜 MFR	g/10 分钟	1.0	1.0	0.2	0.4	1.0	2.0	1.0
膜厚	μm	25	35	25	18	20	20	22
空孔率	%	42	40	45	44	20	35	43
最大孔径	nm	<30	<30	<40	<40	<30	<30	<30
平均孔径	nm	12	11	20	9	22	11	12
拉伸强度 (TD)	MPa	7	7	8	6	8	6	6
拉伸度 (TD)	%	880	800	450	670	600	350	850
耐撕裂性		○	○	○	○	○	○	○

[0100] [表 2]

[0101]

[0102]

项目		比较例 1	比较例 2	比较例 3
原料 MFR	g/10 分钟	0.5	4	4
熔点	℃	163	161	161
拉伸比		155	32	200
制膜薄膜状态		不好	良好	良好
热处理温度	℃	-	155	125
热处理时间	分钟	-	10	1
热处理后密度	g/cm ³	-	0.914	0.914
薄膜 MFR	g/10 分钟	-	5	4.5
膜厚	μm	-	24	18
空孔率	%	-	35	45
最大孔径	nm	-	≤ 30	≤ 30
平均孔径	nm	-	10	18
拉伸强度 (TD)	MPa	-	6	4
拉伸度 (TD)	%	-	600	250
耐撕裂性		-	△	×

[0103] 产业实用性

[0104] 本发明的微多孔膜, 由于具有作为多孔膜的功能, 并且兼具柔软和高强度, 因此可以提供特性、成本和耐撕裂性优异的微多孔膜。