



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119731861 A

(43) 申请公布日 2025.03.28

(21) 申请号 202380060226.8

(22) 申请日 2023.11.24

(30) 优先权数据

2022-192774 2022.12.01 JP

2023-022373 2023.02.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/042100 2023.11.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/117015 JA 2024.06.06

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 山口刚 富田嘉彦 香川靖之

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 杨宏军 焦成美

(51) Int.Cl.

H01M 50/414 (2006.01)

C08G 12/42 (2006.01)

H01M 50/403 (2006.01)

H01M 50/434 (2006.01)

H01M 50/437 (2006.01)

H01M 50/443 (2006.01)

H01M 50/446 (2006.01)

H01M 50/451 (2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

二次电池隔膜用涂覆材料原料、二次电池隔膜用涂覆材料、二次电池隔膜及二次电池

(57) 摘要

二次电池隔膜用涂覆材料原料包含作为具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇的反应产物的树脂,或者,包含具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和聚乙烯醇。

1. 二次电池隔膜用涂覆材料原料,其包含作为具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇的反应产物的树脂,或者,  
包含所述具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和所述聚乙烯醇。
2. 如权利要求1所述的二次电池隔膜用涂覆材料原料,其包含所述树脂,  
所述酸性基团为磺酸基。
3. 如权利要求1所述的二次电池隔膜用涂覆材料原料,其包含所述具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和所述聚乙烯醇,  
相对于所述改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂100质量份而言,所述聚乙烯醇的含有比例为5质量份以上且小于50质量份。
4. 二次电池隔膜用涂覆材料,其包含权利要求1所述的二次电池隔膜用涂覆材料原料和无机粒子。
5. 二次电池隔膜,其具备:  
多孔膜;和  
配置于所述多孔膜的至少一面的权利要求4所述的二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜。
6. 二次电池,其具备正极、负极、和配置于所述正极与所述负极之间的权利要求5所述的二次电池隔膜。

## 二次电池隔膜用涂覆材料原料、二次电池隔膜用涂覆材料、二次电池隔膜及二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池隔膜用涂覆材料原料、二次电池隔膜用涂覆材料、二次电池隔膜、及二次电池,详细而言,涉及二次电池隔膜用涂覆材料原料、包含该二次电池隔膜用涂覆材料原料的二次电池隔膜用涂覆材料、具备该二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜的二次电池隔膜、及具备该二次电池隔膜的二次电池。

[0002] 以往,在二次电池内,具备用于将正极与负极隔离、并且使电解液中的离子通过的隔膜。

[0003] 作为这样的隔膜,例如,聚烯烃多孔膜是已知的。

[0004] 另一方面,在隔膜的表面,有时为了赋予各种物性而设置涂覆层。这样的涂覆层例如通过在隔膜的表面涂布二次电池隔膜用涂覆材料并使其干燥而形成。

[0005] 作为这样的二次电池隔膜用涂覆材料,例如提出了一种二次电池隔膜用涂覆材料,其包含二次电池隔膜用涂覆材料原料和无机填充剂,所述二次电池隔膜用涂覆材料原料包含使含有甲基丙烯酰胺及甲基丙烯酸的水溶性聚合物原料进行聚合而形成的水溶性聚合物(例如,参见专利文献1。)

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2021-103676号公报

### 发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 另一方面,若隔膜的形状由于热所导致的收缩而变化,则有时在正极与负极之间发生短路。因此,对于涂覆层,要求耐热性。

[0011] 本发明在于提供耐热性及离子透过性优异的二次电池隔膜用涂覆材料原料、包含该二次电池隔膜用涂覆材料原料的二次电池隔膜用涂覆材料、具备该二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜的二次电池隔膜、及具备该二次电池隔膜的二次电池。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明[1]为二次电池隔膜用涂覆材料原料,其包含作为具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇的反应产物的树脂,或者,包含前述具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和前述聚乙烯醇。

[0014] 本发明[2]包括上述[1]所述的二次电池隔膜用涂覆材料原料,其包含前述树脂,前述酸性基团为磺酸基。

[0015] 本发明[3]包括上述[1]所述的二次电池隔膜用涂覆材料原料,其包含前述具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和前述聚乙烯醇,相对于前述改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂100质量份而言,前述聚乙烯醇的含有比例为5质量份以上且小于50质量份。

[0016] 本发明[4]包括二次电池隔膜用涂覆材料,其包含上述[1]~[3]中任一项所述的

二次电池隔膜用涂覆材料原料和无机粒子。

[0017] 本发明[5]包括二次电池隔膜,其具备:多孔膜;和配置于前述多孔膜的至少一面的上述[4]所述的二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜。

[0018] 本发明[6]包括二次电池,其具备正极、负极、和配置于前述正极与前述负极之间的上述[5]所述的二次电池隔膜。

[0019] 发明效果

[0020] 本发明的二次电池隔膜用涂覆材料原料包含作为具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇的反应产物的树脂,或者,包含具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和聚乙烯醇。因此,耐热性及离子透过性优异。

[0021] 本发明的二次电池隔膜用涂覆材料包含本发明的二次电池隔膜用涂覆材料原料。因此,耐热性、离子透过性优异。

[0022] 本发明的二次电池隔膜具备本发明的二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜。因此,耐热性及离子透过性优异。

[0023] 本发明的二次电池具备本发明的二次电池隔膜。因此,耐热性及离子透过性优异。

### 具体实施方式

[0024] 二次电池隔膜用涂覆材料原料包含作为具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇的反应产物的树脂,或者,包含具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和聚乙烯醇。以下,依次对二次电池隔膜用涂覆材料原料包含作为具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇的反应产物的树脂的第1发明、以及二次电池隔膜用涂覆材料原料包含具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和聚乙烯醇的第2发明进行详述。

[0025] 1.二次电池隔膜用涂覆材料原料

[0026] <<第1发明>>

[0027] 二次电池隔膜用涂覆材料原料包含作为具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇的反应产物的树脂。

[0028] 树脂为具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇的反应产物。

[0029] <具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂>

[0030] 具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂(以下,有时称为改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂。)为改性羟甲基三聚氰胺的缩聚物。

[0031] 改性羟甲基三聚氰胺为羟甲基三聚氰胺与酸成分的反应产物。

[0032] [羟甲基三聚氰胺]

[0033] 羟甲基三聚氰胺为三聚氰胺与甲醛或多聚甲醛的反应产物。在使用多聚甲醛的情况下,使多聚甲醛水解为甲醛后与三聚氰胺进行反应。

[0034] 为了使三聚氰胺与甲醛反应,将水、三聚氰胺和甲醛混合,进行加热。

[0035] 相对于三聚氰胺1摩尔而言的甲醛的配合量在后文中详述,但从增大分子量的观点考虑,例如为3.0以上,优选大于3.0,更优选为3.2以上,进一步优选为3.3以上,另外,例如为5.0以下,优选为4.0以下。

[0036] 作为加热条件,加热温度例如为40°C以上,优选为50°C以上,另外,例如为90°C以

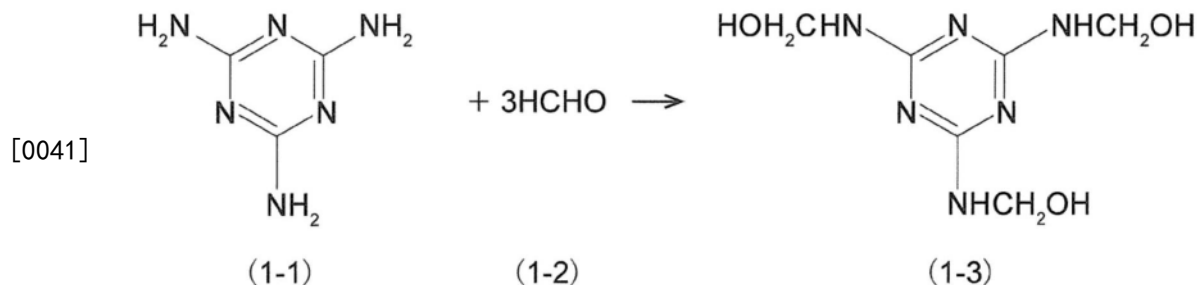
下,优选为80°C以下。另外,加热时间例如为0.5小时以上,优选为2小时以上,另外,例如为6小时以下。

[0037] 另外,上述反应中,pH为3.0以上,优选为4.0以上,更优选为8.0以上,进一步优选为9.0以上,尤其优选为10.0以上,另外,例如为13.0以下,优选为12.0以下,更优选为11.8以下。pH可以添加碱(例如,氢氧化钠)来调节。

[0038] 由此,三聚氰胺(下述通式(1-1))与甲醛(下述通式(1-2))反应,从而得到羟甲基三聚氰胺(下述通式(1-3))。

[0039] [化学式1]

[0040] 化学式1



[0042] 优选地,羟甲基三聚氰胺(上述通式(1-3))为三聚氰胺的氨基中的6个氢中的3个被改性成羟甲基而得到的三羟甲基三聚氰胺,或者,羟甲基三聚氰胺为三聚氰胺的氨基中的6个氢中的4个被改性成羟甲基而得到的四羟甲基三聚氰胺。

[0043] [改性羟甲基三聚氰胺]

[0044] 如上所述,改性羟甲基三聚氰胺为羟甲基三聚氰胺与酸成分的反应产物。

[0045] 酸成分为能与羟甲基三聚氰胺的羟甲基反应的成分。而且,酸成分为用于通过与羟甲基三聚氰胺的羟甲基反应而向羟甲基三聚氰胺中导入酸性基团的成分。

[0046] 作为酸成分,例如,可举出羧酸、磷酸及亚硫酸。

[0047] 作为羧酸,例如,可举出马来酸、琥珀酸、邻苯二甲酸、甲酰基苯甲酸、氨基苯甲酸、丙烯酸、甲基丙烯酸及氨基酸(例如,甘氨酸)。另外,羧酸中包括其盐及酸酐。作为羧酸的盐,例如,可举出马来酸钠、及琥珀酸钠。作为羧酸的酸酐,例如,可举出马来酸酐、琥珀酸酐、及邻苯二甲酸酐。

[0048] 作为磷酸,例如,可举出膦酰基苯甲酸、及氨基苯基膦酸。另外,磷酸中包括其盐。作为磷酸的盐,可举出膦酰基苯甲酸钠。

[0049] 作为亚硫酸,例如,可举出磺基苯甲酸、甲酰基苯磺酸、对氨基苯磺酸、焦亚硫酸、及亚硫酸。亚硫酸中包括其盐。作为亚硫酸的盐,例如,可举出亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、及焦亚硫酸钠。作为亚硫酸,优选可举出亚硫酸氢钠、对氨基苯磺酸、焦亚硫酸钠。作为亚硫酸,更优选可举出亚硫酸氢钠。

[0050] 作为酸成分,优选可举出亚硫酸。

[0051] 酸成分可以单独使用或者并用2种以上。

[0052] 而且,改性羟甲基三聚氰胺可通过使羟甲基三聚氰胺与酸成分反应而得到。

[0053] 为了使羟甲基三聚氰胺与酸成分反应,将水、羟甲基三聚氰胺和酸成分混合,进行加热。

[0054] 相对于羟甲基三聚氰胺1摩尔而言,酸成分的配合量例如为0.44摩尔以上,优选为

0.50摩尔以上,更优选为0.60摩尔以上,进一步优选为0.70摩尔以上,另外,例如为1.00摩尔以下,优选为0.90摩尔以下,更优选为0.80摩尔以下。

[0055] 作为加热条件,加热温度例如为50°C以上,优选为70°C以上,另外,例如为100°C以下,优选为90°C以下。另外,加热时间例如为0.5小时以上,优选为1小时以上,另外,例如为6小时以下。

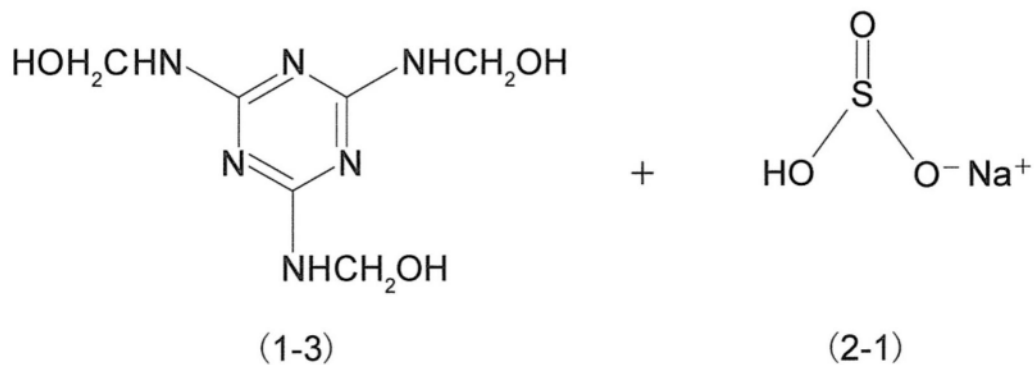
[0056] 由此,羟甲基三聚氰胺与酸成分反应,从而得到改性羟甲基三聚氰胺。详细而言,可以利用酸成分将羟甲基三聚氰胺中的羟甲基中的1个改性成来自酸成分酸性基团。

[0057] 即,改性羟甲基三聚氰胺具有来自酸成分酸性基团。详细而言,在酸成分为羧酸的情况下,改性羟甲基三聚氰胺具有羧基作为酸性基团。另外,在酸成分为磷酸的情况下,改性羟甲基三聚氰胺具有磷酸基作为酸性基团。另外,在酸成分为亚硫酸的情况下,改性羟甲基三聚氰胺具有磺酸基作为酸性基团。作为酸性基团,优选可举出磺酸基。

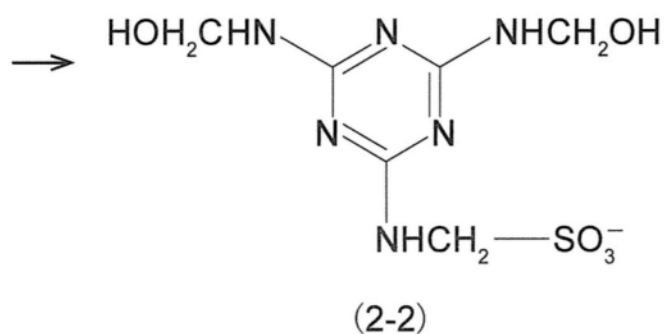
[0058] 更详细而言,在酸成分为亚硫酸氢钠的情况下,羟甲基三聚氰胺(下述通式(1-3))与亚硫酸氢钠(下述通式(2-1))反应,从而得到改性羟甲基三聚氰胺(下述通式(2-2))。下述通式(2-2)所示的改性羟甲基三聚氰胺具有磺酸基作为酸性基团。

[0059] [化学式2]

[0060] 化学式2



[0061]



[0062] 作为改性羟甲基三聚氰胺,优选可举出上述通式(2-2)所示的改性羟甲基三聚氰胺。

[0063] 而且,如上所述,改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂为改性羟甲基三聚氰胺(具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺)的缩聚物。关于改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的制造方法,在后文中说明。

[0064] <聚乙烯醇>

[0065] 聚乙烯醇是用于在使用该树脂作为二次电池隔膜用涂覆材料原料的情况下赋予润湿性从而提高密合性的成分。

[0066] 作为聚乙烯醇,例如,可举出未改性聚乙烯醇、及改性聚乙烯醇。

[0067] 作为改性聚乙烯醇,例如,可举出阴离子性基团改性聚乙烯醇(例如,羧基改性聚乙烯醇、磺基改性聚乙烯醇)、及疏水基团改性聚乙烯醇。作为改性聚乙烯醇,优选可举出阴离子性基团改性聚乙烯醇。作为改性聚乙烯醇,更优选可举出羧基改性聚乙烯醇。

[0068] 作为聚乙烯醇,优选可举出改性聚乙烯醇。

[0069] 聚乙烯醇的皂化度例如为70mol%以上,优选为85mol%以上,更优选为90mol%以上,进一步优选为95mol%以上,另外,例如为100mol%以下,优选为99mol%以下。

[0070] 聚乙烯醇可以单独使用或者并用2种以上。

[0071] 另外,聚乙烯醇也可以制备成聚乙烯醇的水溶液。聚乙烯醇的水溶液中,聚乙烯醇的固态成分浓度例如为5质量%以上,另外,例如为50质量%以下。

[0072] <树脂的制造方法>

[0073] 树脂可通过使改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇反应而得到。

[0074] 详细而言,树脂可通过下述方式得到:在通过使改性羟甲基三聚氰胺进行脱水缩合而制造改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的同时,使该改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇反应。即,这样的树脂与通过使改性羟甲基三聚氰胺进行脱水缩合而得到改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂之后使聚乙烯醇进行反应从而得到的树脂相区别。

[0075] 具体而言,首先,在水中配合改性羟甲基三聚氰胺及聚乙烯醇。接着,在使改性羟甲基三聚氰胺进行脱水缩合的同时,使通过脱水缩合而得到的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇反应。

[0076] 上述脱水缩合中,改性羟甲基三聚氰胺中的2个羟甲基进行脱水缩合,由此得到改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂。

[0077] 另外,在改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇的反应中,改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的羟甲基与聚乙烯醇的羟基反应。羟甲基与羟基的反应例如记载于清洁生产杂志(Journal of Cleaner Production)255卷,2020年5月10日,120062,“聚乙烯醇/三聚氰胺-甲醛复合材料的吸附膜对水溶液中的刚果红染料的高效去除及杀菌效果(Efficient removal of Congo red dye from aqueous solution by adsorbent films of polyvinyl alcohol/melamine-formaldehyde composite and bactericidal effects)”中。

[0078] 另外,该反应中,例如添加酸(例如,硫酸),在pH为5以上且小于8的条件下,在水中加热。

[0079] 作为加热条件,加热温度例如为50°C以上,优选为60°C以上,另外,例如为90°C以下,优选为80°C以下。另外,加热时间例如为1小时以上,优选为2小时以上,另外,例如为6小时以下。

[0080] 相对于改性羟甲基三聚氰胺及聚乙烯醇的总量100质量份而言,改性羟甲基三聚氰胺的配合比例例如为70质量份以上,优选为80质量份以上,更优选为85质量份以上,另外,例如为99质量份以下,优选为95质量份以下。

[0081] 另外,相对于改性羟甲基三聚氰胺及聚乙烯醇的总量100质量份而言,聚乙烯醇的

配合比例例如为1质量份以上,优选为5质量份以上,另外,例如为30质量份以下,优选为20质量份以下,更优选为15质量份以下。

[0082] 通过以上方式,改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇反应,从而得到树脂(树脂的水溶液)。

[0083] 需要说明的是,上述的从三聚氰胺至树脂的反应可以连续或分批实施。

[0084] 树脂的水溶液中,改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的固态成分浓度例如为10质量%以上,优选为15质量%以上,另外,例如为40质量%以下。

[0085] 这样的树脂具有与改性羟甲基三聚氰胺相同的酸性基团。

[0086] 需要说明的是,在上述的说明中,使羟甲基三聚氰胺与酸成分反应从而得到改性羟甲基三聚氰胺,接着,通过改性羟甲基三聚氰胺的脱水缩合而得到改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂,但根据酸成分的配合量,有时不使羟甲基三聚氰胺全部与酸成分反应而残存有羟甲基三聚氰胺。在这样的情况下,羟甲基三聚氰胺中的3个羟甲基、与改性羟甲基三聚氰胺的2个羟甲基缩合。

[0087] 树脂为具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇的反应产物。因此,耐热性、离子透过性及储藏稳定性优异。

[0088] 而且,二次电池隔膜用涂覆材料原料包含上述树脂(上述树脂的水溶液)。

[0089] 另外,在二次电池隔膜用涂覆材料原料中,可以根据需要而以适宜的比例配合润湿剂、分散剂、亲水性树脂、湿润剂、消泡剂、pH调节剂等添加剂。即,二次电池隔膜用涂覆材料原料根据需要而包含添加剂。需要说明的是,添加剂可以在上述的树脂的制造时及/或制造后配合。

[0090] 另一方面,由于该二次电池隔膜用涂覆材料原料包含使用聚乙烯醇得到的树脂,因此润湿性优异。因此,二次电池隔膜用涂覆材料原料即使不包含润湿剂,润湿性也优异。即,二次电池隔膜用涂覆材料原料优选包含上述树脂,不包含润湿剂。

[0091] 二次电池隔膜用涂覆材料原料中,上述树脂的固态成分浓度例如为10质量%以上,优选为15质量%以上,另外,例如为40质量%以下。

[0092] 二次电池隔膜用涂覆材料原料包含上述树脂。因此,耐热性、离子透过性及储藏稳定性优异。

[0093] <<第2发明>>

[0094] 二次电池隔膜用涂覆材料原料包含具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和聚乙烯醇。

[0095] <具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂>

[0096] 具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与第1发明中的具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂同样。即,具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂为改性羟甲基三聚氰胺的缩聚物。改性羟甲基三聚氰胺为羟甲基三聚氰胺与酸成分的反应产物。

[0097] 羟甲基三聚氰胺为三聚氰胺与甲醛的反应产物。

[0098] 相对于三聚氰胺1摩尔而言的甲醛的配合量例如为2.4摩尔以上,优选为2.6摩尔以上,更优选为2.8摩尔以上,进一步优选为2.9摩尔以上,另外,例如为5.0以下,优选为4.0以下,更优选为3.3摩尔以下,进一步优选为3.1摩尔以下。

[0099] 若相对于三聚氰胺1摩尔而言的甲醛的配合量为上述下限以上及上述上限以下,则能够将三聚氰胺中的3个氨基几乎全部改性成羟甲基。

[0100] 另外,在三聚氰胺与甲醛的反应中,加热温度、加热时间及pH与第1发明同样。

[0101] 作为羟甲基三聚氰胺,优选可举出三聚氰胺中的3个氨基全部被改性成羟甲基而得到的三羟甲基三聚氰胺。

[0102] 另外,如上所述,改性羟甲基三聚氰胺为羟甲基三聚氰胺与酸成分的反应产物。

[0103] 作为酸成分,可举出在第1发明中举出的酸成分。作为酸成分,优选可举出亚硫酸。

[0104] 酸成分可以单独使用或者并用2种以上。

[0105] 而且,与第1发明同样地,改性羟甲基三聚氰胺可通过使羟甲基三聚氰胺与酸成分反应而得到。具体而言,为了使羟甲基三聚氰胺与酸成分反应,将水、羟甲基三聚氰胺和酸成分混合,进行加热。

[0106] 相对于羟甲基三聚氰胺1摩尔而言,酸成分的配合量例如为0.10摩尔以上,优选为0.15摩尔以上,更优选为0.30摩尔以上,进一步优选为0.40摩尔以上,尤其优选为0.43摩尔以上,另外,例如,小于0.70摩尔,优选为0.65摩尔以下,更优选为0.60摩尔以下,进一步优选为0.50摩尔以下。

[0107] 加热条件与第1发明的加热条件同样。

[0108] 由此,羟甲基三聚氰胺与酸成分反应,从而得到改性羟甲基三聚氰胺。详细而言,可以利用酸成分将羟甲基三聚氰胺中的羟甲基中的1个改性成来自酸成分的酸性基团。作为酸性基团,优选可举出磺酸。

[0109] 而且,如上所述,具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂为改性羟甲基三聚氰胺(具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺)的缩聚物。

[0110] 为了使改性羟甲基三聚氰胺缩聚,例如,对于pH而言,例如添加酸(例如,硫酸)而使pH为5以上且小于8,在水中使改性羟甲基三聚氰胺进行加热。

[0111] 作为加热条件,加热温度例如为50°C以上,优选为60°C以上,另外,例如为90°C以下,优选为80°C以下。另外,加热时间例如为1小时以上,优选为2小时以上,另外,例如为6小时以下。

[0112] 然后,添加碱(例如,氢氧化钠),将pH调节为例如11以上13以下,使缩聚反应停止。

[0113] 通过以上方式,改性羟甲基三聚氰胺中的2个羟甲基进行脱水缩合,从而得到改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂(改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的水分散液)。

[0114] 需要说明的是,上述的从三聚氰胺至改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的反应可以连续或分批实施。

[0115] 改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的水分散液中,改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的固态成分浓度例如为10质量%以上,优选为15质量%以上,另外,例如为40质量%以下。

[0116] 这样的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂具有与改性羟甲基三聚氰胺相同的酸性基团。

[0117] 相对于改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂及聚乙烯醇的总量100质量份而言,改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的含有比例例如为60质量份以上,优选为70质量份以上,更优选为80质量份以上,另外,例如为98质量份以下,优选为90质量份以下。

[0118] 需要说明的是,在上述的说明中,使羟甲基三聚氰胺与酸成分反应从而得到改性

羟甲基三聚氰胺,接着,通过改性羟甲基三聚氰胺的脱水缩合而得到改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂,但根据酸成分的配合量,有时不使羟甲基三聚氰胺全部与酸成分反应而残存有羟甲基三聚氰胺。在这样的情况下,羟甲基三聚氰胺中的3个羟甲基、与改性羟甲基三聚氰胺的2个羟甲基缩合。

[0119] <聚乙烯醇>

[0120] 作为聚乙烯醇,可举出在第1发明中举出的聚乙烯醇。作为聚乙烯醇,优选可举出阴离子性基团改性聚乙烯醇。作为改性聚乙烯醇,更优选可举出羧基改性聚乙烯醇。

[0121] 聚乙烯醇的皂化度与在第1发明中举出的皂化度同样。

[0122] 聚乙烯醇可以单独使用或者并用2种以上。

[0123] 相对于改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂100质量份而言,聚乙烯醇的含有比例例如为3质量份以上,从提高耐热性的观点考虑,优选为5质量份以上,更优选为6质量份以上,进一步优选为10质量份以上,另外,例如为60质量份以下,从提高耐热性及离子透过性的观点考虑,优选小于50质量份,更优选为40质量份以下,进一步优选为30质量份以下,尤其优选为20质量份以下。

[0124] 另外,相对于改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂及聚乙烯醇的总量100质量份而言,聚乙烯醇的含有比例例如为2质量份以上,从提高耐热性的观点考虑,优选为10质量份以上,另外,例如为40质量份以下,从提高耐热性及离子透过性的观点考虑,优选为30质量份以下,更优选为20质量份以下。

[0125] 另外,聚乙烯醇也可以制备成聚乙烯醇的水溶液。聚乙烯醇的水溶液中,聚乙烯醇的固态成分浓度例如为5质量%以上,另外,例如为50质量%以下。

[0126] <二次电池隔膜用涂覆材料原料的制备>

[0127] 二次电池隔膜用涂覆材料原料以具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂(改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的水分散液)和聚乙烯醇各自独立的包装的形式制备。然后,在使用时将它们配合。

[0128] 另外,在二次电池隔膜用涂覆材料原料中,可以根据需要而以适宜的比例配合润湿剂、分散剂、亲水性树脂、湿润剂、消泡剂、pH调节剂等添加剂。即,二次电池隔膜用涂覆材料原料根据需要而包含添加剂。需要说明的是,添加剂可以配合在具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂及/或聚乙烯醇中。

[0129] 另一方面,由于该二次电池隔膜用涂覆材料原料包含具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和聚乙烯醇,因此润湿性优异。因此,二次电池隔膜用涂覆材料原料即使不包含润湿剂,润湿性也优异。即,二次电池隔膜用涂覆材料原料优选包含具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和聚乙烯醇,不包含润湿剂。

[0130] 由于二次电池隔膜用涂覆材料原料包含具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和聚乙烯醇,因此耐热性及离子透过性优异。

[0131] 而且,这样的二次电池隔膜用涂覆材料原料(第1发明及第2发明)尤其能够合适地用作二次电池隔膜用涂覆材料的原料。

[0132] 以下,对使用该二次电池隔膜用涂覆材料原料得到的二次电池隔膜用涂覆材料进行详述。

[0133] 2.二次电池隔膜用涂覆材料

[0134] 二次电池隔膜用涂覆材料包含上述二次电池隔膜用涂覆材料原料和无机粒子。

[0135] 作为无机粒子,例如,可举出氧化物、氮化物、碳化物、硫酸物、氢氧化物、及钛酸钾。作为氧化物,例如,可举出氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、二氧化铈、氧化钇、氧化锌、及氧化铁。作为氮化物,例如,可举出氮化硅、氮化钛、及氮化硼。作为碳化物,例如,可举出碳化硅、及碳酸钙。作为硫酸物,例如,可举出硫酸镁、及硫酸铝。作为氢氧化物,例如,可举出氢氧化铝、及一水硬铝石。作为硅酸物,例如,可举出滑石、高岭石、地开石、珍珠陶土、埃洛石、叶腊石、蒙脱石、绢云母、云母、镁绿泥石、膨润土、石棉、沸石、硅酸钙、硅酸镁、硅藻土、硅砂、及玻璃。

[0136] 作为无机粒子,优选可举出氢氧化物。作为无机粒子,更优选可举出一水硬铝石。

[0137] 无机粒子的平均中值粒径D50例如为0.1 $\mu\text{m}$ 以上,优选为0.5 $\mu\text{m}$ 以上,另外,例如为5 $\mu\text{m}$ 以下,优选为1 $\mu\text{m}$ 以下。

[0138] 无机粒子可以单独使用或者并用2种以上。

[0139] 关于无机粒子的配合比例,在后文中说明。

[0140] 而且,为了制造二次电池隔膜用涂覆材料,首先,在水中配合无机粒子、及根据需要而使用的分散剂,制备无机粒子的水分散液。在配合分散剂的情况下,二次电池隔膜用涂覆材料包含分散剂。

[0141] 作为分散剂,例如,可举出聚羧酸铵、聚羧酸钠。作为分散剂,优选可举出聚羧酸铵。

[0142] 相对于无机粒子100质量份而言,分散剂(固态成分)的配合比例例如为0.1质量份以上,优选为0.5质量份以上,另外,例如为10质量份以下,优选为3质量份以下。

[0143] 分散剂可以单独使用或者并用2种以上。

[0144] 接着,在无机粒子的水分散液中配合二次电池隔膜用涂覆材料原料(二次电池隔膜用涂覆材料原料的水分散液),进行搅拌。

[0145] 搅拌方法没有特别限定,例如,可举出球磨机、珠磨机、行星球磨机、振动球磨机、砂磨机、胶体磨、磨碎机、辊式破碎机、高速叶轮分散、搅拌器、分散器、均化器、高速冲击磨、超声波分散、及搅拌叶片。

[0146] 另外,在二次电池隔膜用涂覆材料中,可以根据需要而以适宜的比例配合上述添加剂。即,二次电池隔膜用涂覆材料根据需要而包含上述添加剂。另外,二次电池隔膜用涂覆材料优选不包含润湿剂。

[0147] 这些添加剂可以单独使用或者并用2种以上。

[0148] 由此,可得到二次电池隔膜用涂覆材料。另外,这样的二次电池隔膜用涂覆材料可以分散于水中的水分散液的形态得到。

[0149] 二次电池隔膜用涂覆材料的水分散液的固态成分浓度例如为10质量%以上,优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,另外,例如为50质量%以下。

[0150] 另外,二次电池隔膜用涂覆材料(固态成分)中,相对于二次电池隔膜用涂覆材料原料(固态成分)及无机粒子的总量100质量份而言,二次电池隔膜用涂覆材料原料(固态成分)的含量例如为3.0质量份以上,优选为4.2质量份以上,另外,为10.0质量份以下,优选为7.0质量份以下,更优选为6.0质量份以下。另外,相对于二次电池隔膜用涂覆材料原料(固态成分)及无机粒子的总量100质量份而言,无机粒子的含量为90.0质量份以上,优选为

93.0质量份以上,更优选为94.0质量份以上,另外,例如为97.0质量份以下,优选为95.8质量份以下。

[0151] 另外,二次电池隔膜用涂覆材料(固态成分)中,相对于无机粒子的总量100质量份而言,二次电池隔膜用涂覆材料原料(固态成分)的含量例如为3.0质量份以上,优选为4.0质量份以上,更优选为4.4质量份以上,另外,例如为10.0质量份以下,优选为7.0质量份以下,更优选为6.0质量份以下,进一步优选为5.0质量份以下。

[0152] 二次电池隔膜用涂覆材料包含二次电池隔膜用涂覆材料原料。因此,具备使用该二次电池隔膜用涂覆材料得到的涂布膜的二次电池隔膜的耐热性及离子透过性优异。

[0153] 以下,对该使用二次电池隔膜用涂覆材料得到的二次电池隔膜进行详述。

[0154] 3.二次电池隔膜

[0155] 二次电池隔膜具备多孔膜、和配置于多孔膜的至少一面的二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜。

[0156] [多孔膜]

[0157] 作为多孔膜,例如,可举出聚烯烃多孔膜、及芳香族聚酰胺多孔膜。作为聚烯烃多孔膜,例如,可举出聚乙烯多孔膜及聚丙烯多孔膜。作为多孔膜,优选可举出聚烯烃多孔膜。

[0158] 多孔膜的厚度例如为1 $\mu\text{m}$ 以上,优选为5 $\mu\text{m}$ 以上,另外,例如为40 $\mu\text{m}$ 以下,优选为20 $\mu\text{m}$ 以下。

[0159] [涂布膜]

[0160] 涂布膜向多孔膜赋予耐热性。涂布膜由二次电池隔膜用涂覆材料形成。

[0161] 涂布膜的厚度例如为1 $\mu\text{m}$ 以上,另外,例如为10 $\mu\text{m}$ 以下,优选为8 $\mu\text{m}$ 以下。

[0162] [二次电池隔膜的制造方法]

[0163] 二次电池隔膜的制造方法具备下述工序:第1工序,准备多孔膜;以及第2工序,在多孔膜的至少一面涂布隔膜用涂覆材料。

[0164] (第1工序)

[0165] 第1工序中,准备多孔膜。

[0166] (第2工序)

[0167] 第2工序中,在多孔膜的至少一面涂布二次电池隔膜用涂覆材料,然后,根据需要进行干燥。由此,得到涂布膜。

[0168] 为了在多孔膜的至少一面涂布二次电池隔膜用涂覆材料,首先,根据需要对多孔膜的一面实施表面处理,在多孔膜的一面形成表面处理层。即,在这样的情况下,二次电池隔膜具备多孔膜、表面处理层、和二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜。

[0169] 作为表面处理,例如,可举出电晕放电处理、辉光放电处理、等离子体处理、及臭氧处理。该制造方法中,从提高离子透过性的观点考虑,优选不实施表面处理。换言之,二次电池隔膜优选不具备表面处理层。

[0170] 而且,作为涂布二次电池隔膜用涂覆材料的涂布方法,没有特别限制,例如,可举出线棒法、凹版涂布法、小径凹版涂布法、逆转辊涂布法、转印辊涂布法、吻式涂布法、浸渍涂布法、微凹版涂布法、刮刀涂布法、气刀涂布法、刮板涂布法、棒式涂布法、挤压涂布法、流延涂布法、模涂法、丝网印刷法、及喷雾涂布法。作为涂布方法,优选可举出线棒法。

[0171] 干燥温度例如为40 $^{\circ}\text{C}$ 以上,另外,例如为80 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0172] 由此,制造具备多孔膜、和配置于多孔膜的至少一面的上述二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜的二次电池隔膜。

[0173] 需要说明的是,在上述的说明中,在多孔膜的至少一面配置了二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜,但也可以在多孔膜的两面配置上述的涂布膜。

[0174] 该二次电池隔膜具备上述的二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜。因此,二次电池隔膜的耐热性及离子透过性优异。因此,该二次电池隔膜可以合适地用于二次电池的制造。

[0175] 4. 二次电池

[0176] 二次电池具备正极、负极、配置于正极与负极之间的上述二次电池隔膜、和含浸于正极、负极及上述二次电池隔膜中的电解质。

[0177] 作为正极,例如可使用具备正极用集电体、和层叠于正极用集电体上的正极活性物质的已知电极。

[0178] 作为正极用集电体,例如,可举出铝、钛、不锈钢、镍、烧成碳、导电性高分子、导电性玻璃的导电材料。

[0179] 作为正极活性物质,没有特别限制,例如,可举出含锂的过渡金属氧化物、含锂的磷酸盐、含锂的硫酸盐等已知的正极活性物质。

[0180] 这些正极活性物质可以单独使用或者并用2种以上。

[0181] 作为负极,例如可使用具备负极用集电体、和层叠于负极用集电体上的负极活性物质的已知电极。

[0182] 作为负极用集电体,例如,可举出铜、镍的导电材料。

[0183] 作为负极活性物质,没有特别限制,可举出碳活性物质。作为碳活性物质,例如,可举出石墨、软碳、硬碳。

[0184] 这些负极活性物质可以单独使用或者并用2种以上。

[0185] 作为电解质,在采用锂离子电池作为二次电池的情况下,例如,可举出锂盐被溶解于碳酸亚乙酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)等碳酸酯化合物中而成的溶液。

[0186] 而且,为了制造二次电池,例如,将二次电池的隔膜夹入正极与负极之间,将它们收容在电池壳体(电池单元(cell))中,将电解质注入至电池壳体中。由此,能够得到二次电池。

[0187] 上述的二次电池具备上述的二次电池隔膜。因此,耐热性及离子透过性优异。

[0188] <作用效果>

[0189] 第1发明中,二次电池隔膜用涂覆材料原料包含作为具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇的反应产物的树脂。因此,耐热性及离子透过性优异。

[0190] 详细而言,树脂是使用耐热性优异的具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂得到的。因此,耐热性优异。

[0191] 另外,由于树脂是使用聚乙烯醇得到的,因此润湿性优异。因此,能够均匀地形成涂布膜。这样的话,能够提高耐热性及离子透过性。

[0192] 另外,树脂的润湿性优异,因此,例如在将包含该树脂的二次电池隔膜用涂覆材料原料涂布于多孔膜的表面的情况下,即使不对多孔膜的表面实施表面处理(例如,电晕放电处理),也能够形成涂布膜。

[0193] 若对多孔膜的表面实施表面处理,则二次电池隔膜用涂覆材料原料与多孔膜的相

互作用变强,有时二次电池隔膜用涂覆材料原料的一部分进入多孔膜的孔中。这样的话,有时离子透过性降低。

[0194] 另一方面,根据该二次电池隔膜用涂覆材料原料,即使不对多孔膜的表面实施表面处理,也能够形成涂布膜,因此,能够抑制二次电池隔膜用涂覆材料原料的一部分进入多孔膜的孔中。因此,能够进一步提高离子透过性。

[0195] 另外,该树脂的储藏稳定性也优异。

[0196] 详细而言,从提高润湿性的观点考虑,还研究了下述方式:预先使改性羟甲基三聚氰胺进行缩聚而得到具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂,针对该改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂,添加聚乙烯醇。即,在这样的情况下,在后面添加聚乙烯醇。

[0197] 但是,在这样的情况下,若添加了聚乙烯醇之后在一定期间内储藏,则由于聚乙烯醇的羟基与改性羟甲基三聚氰胺树脂的羟甲基的相互作用而发生凝胶化。

[0198] 另一方面,该树脂是通过下述方式得到的:在使改性羟甲基三聚氰胺进行脱水缩合的同时,使通过脱水缩合而得到的具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇事先反应。即,在这样的情况下,预先添加聚乙烯醇。

[0199] 通过预先使改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇反应,能够抑制上述凝胶化。理由虽不明确,但可推测如下:通过预先使改性羟甲基三聚氰胺树脂与聚乙烯醇反应,聚乙烯醇的羟基在反应中被消耗,因此,在储藏时聚乙烯醇的羟基得以减少,其结果是,能够提高储藏稳定性。

[0200] 第2发明中,二次电池隔膜用涂覆材料原料包含具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和聚乙烯醇。因此,耐热性及离子透过性优异。

[0201] 详细而言,二次电池隔膜用涂覆材料原料包含耐热性优异的具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂。因此,耐热性优异。

[0202] 另外,由于二次电池隔膜用涂覆材料原料包含聚乙烯醇,因此润湿性优异。因此,能够均匀地形成涂布膜。这样的话,能够提高耐热性及离子透过性。

[0203] 另外,二次电池隔膜用涂覆材料原料的润湿性优异,因此,即使不对多孔膜的表面实施表面处理(例如,电晕放电处理),也能够形成涂布膜。

[0204] 若对多孔膜的表面实施表面处理,则二次电池隔膜用涂覆材料原料与多孔膜的相互作用变强,有时二次电池隔膜用涂覆材料原料的一部分进入多孔膜的孔中。这样的话,有时离子透过性降低。

[0205] 另一方面,根据该二次电池隔膜用涂覆材料原料,即使不对多孔膜的表面实施表面处理,也能够形成涂布膜,因此,能够抑制二次电池隔膜用涂覆材料原料的一部分进入多孔膜的孔中。因此,能够进一步提高离子透过性。

[0206] 二次电池隔膜用涂覆材料包含上述的二次电池隔膜用涂覆材料原料。因此,耐热性及离子透过性优异。

[0207] 二次电池隔膜具备上述的二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜。因此,耐热性及离子透过性优异。

[0208] 二次电池具备上述的二次电池隔膜。因此,耐热性及离子透过性优异。

[0209] 实施例

[0210] 以下的记载中使用的配合比例(含有比例)、物性值、参数等的具体数值可以替换

为上述的“具体实施方式”中记载的、与之对应的配合比例(含有比例)、物性值、参数等相应记载的上限值(以“以下”、“小于”的形式定义的数值)或下限值(以“以上”、“大于”的形式定义的数值)。另外,在以下的记载中,只要没有特别说明,则“份”及“%”是以质量为基准。

[0211] <成分的详情>

[0212] 对各实施例及各比较例中使用的成分的商品名及缩写进行详述。

[0213] AF17:羧基改性聚乙烯醇,皂化度大于96mol%,JAPAN VAM&POVAL CO.,LTD.制

[0214] GOHSENX CKS-50:磺基改性聚乙烯醇,皂化度为99mol%,Mitsubishi Chemical Corporation制

[0215] GOHSENX W0-320:亲水基团改性聚乙烯醇,皂化度为98.5mol%,Mitsubishi Chemical Corporation制

[0216] Kuraray Poval 5-98:未改性聚乙烯醇,皂化度为98mol%~99mol%,KURARAY Co.,Ltd.制

[0217] Kuraray Poval 60-98:未改性聚乙烯醇,皂化度为98mol%~99mol%,KURARAY Co.,Ltd.制

[0218] Kuraray Poval 44-88:未改性聚乙烯醇,皂化度为87mol%~89mol%,KURARAY Co.,Ltd.制

[0219] Kuraray Poval 5-74:未改性聚乙烯醇,皂化度为72.5~74.5mol%,KURARAY Co.,Ltd.制

[0220] 润湿剂:乙炔系表面活性剂,OLFINE E1010,日信化学工业株式会社制

[0221] 聚羧酸铵:分散剂,聚羧酸铵水溶液,商品名SN5468,SAN NOPCO LIMITED制

[0222] <<第1发明>>

[0223] <聚乙烯醇的水溶液的制备>

[0224] 向具备搅拌机的可分离式烧瓶中投入水100质量份,一边搅拌一边一点一点地添加各聚乙烯醇(AF17、GOHSENX CKS-50、GOHSENX W0-320及Kuraray Poval 5-98)10质量份,升温至95℃,保持5小时。确认聚乙烯醇已完全溶解后,进行冷却,加入适量的水,针对各聚乙烯醇而制备了聚乙烯醇的10%水溶液。

[0225] <树脂的制造>

[0226] 制造例1

[0227] 将水33.0质量份、及37%甲醛114.8质量份投入至带有搅拌机、温度计及回流管的四颈瓶中,进行搅拌混合。进一步,在搅拌下添加三聚氰胺51份。接着,升温至60℃,利用40%氢氧化钠水溶液使pH为11.0后,进一步于67℃进行2小时反应,冷却至50℃。由此,得到羟甲基三聚氰胺。

[0228] 接着,添加亚硫酸氢钠32质量份,利用40%氢氧化钠水溶液将pH调节为11.5,于80℃进行4小时反应。由此,得到改性羟甲基三聚氰胺。接着,加入AF17的水溶液(10%)150质量份、及水342质量份后,利用40%硫酸将pH调节为6.6,于72℃进行8小时反应后,利用25%氢氧化钠水溶液将pH调节为12.0,使反应停止。然后,加入适量的水。由此,得到树脂(树脂的水溶液)(固态成分浓度为16质量%)。

[0229] 制造例2~制造例4

[0230] 基于与制造例1同样的步骤,得到树脂(树脂的水溶液)(固态成分浓度为16质

量%)。但是,按照表1变更了各成分的配方。需要说明的是,表1中记载的数值为质量份(固态成分)。

[0231] 比较制造例1

[0232] 向带有搅拌机、回流冷凝器的可分离式烧瓶中投入200.0质量份蒸馏水,利用氮气进行置换后,升温至80°C。接着,添加0.6质量份过硫酸铵后,历经3小时连续地添加下述单体组合物,进一步保持3小时,完成聚合。加入氨水而将pH调节为9.0,进一步,接着加入适量的水,得到固态成分为16.0%的水溶性聚合物的水溶液。

[0233] {单体组合物}

	甲基丙烯酰胺	95.0 质量份
	甲基丙烯酸	5.0 质量份
[0234]	25%氨水	5.0 质量份
	蒸馏水	300.0 质量份

[0235] 参考制造例1

[0236] 将水692.0质量份、及37%甲醛277.8质量份投入至带有搅拌机、温度计及回流管的四颈瓶中,进行搅拌混合。进一步,在搅拌下添加三聚氰胺144.0份。升温至60°C,利用25%氢氧化钠水溶液使pH为11.0后,进一步于75°C进行3小时反应,冷却至60°C。由此,得到羟甲基三聚氰胺。

[0237] 接着,添加作为酸成分的亚硫酸氢钠50.9质量份,于80°C进行2小时反应。由此,得到改性羟甲基三聚氰胺。

[0238] 接着,冷却至40°C以下后,加入水而将固态成分浓度调节为20质量%。进一步利用40%硫酸将pH调节为6.8,于70°C进行3小时缩合后,利用25%氢氧化钠水溶液将pH调节为12.0,使反应停止。接着,加入适量的水,得到树脂(树脂的水溶液)(固态成分浓度为18质量%)。

[0239] <二次电池隔膜用涂覆材料原料、二次电池隔膜用涂覆材料及二次电池隔膜的制造>

[0240] 实施例1

[0241] (二次电池隔膜用涂覆材料原料的制造)

[0242] 使用制造例1的树脂作为二次电池隔膜用涂覆材料原料。

[0243] (二次电池隔膜用涂覆材料的制造)

[0244] 按照表2中记载的配方,向水123质量份中添加分散剂。接着,一边利用分散器(1000rpm)进行搅拌,一边缓缓地添加作为无机粒子的勃姆石(一水硬铝石,Nabaltec制,商品名“APYRAL A0H60”,平均中值粒径D50:0.9 $\mu$ m)100质量份。添加后,进一步利用均化器(5000rpm)进行搅拌。由此,得到无机粒子的水分散液(无机粒子的固态成分浓度为45质量%)。

[0245] 接着,在无机粒子的水分散液中配合二次电池隔膜用涂覆材料原料,适宜地加入水,进行搅拌。

[0246] 然后,利用300目(过滤粒度为48 $\mu$ m)的过滤器对其进行过滤。由此,制造二次电池隔膜用涂覆材料(二次电池隔膜用涂覆材料的分散液)。二次电池隔膜用涂覆材料的分散液

的固态成分浓度为40质量%。

[0247] (二次电池隔膜的制造)

[0248] [第1工序]

[0249] 作为多孔膜,准备聚烯烃多孔膜(无表面处理(电晕处理))。

[0250] [第2工序]

[0251] 使用线棒,在聚烯烃多孔膜的一面涂布上述二次电池隔膜用涂覆材料(二次电池隔膜用涂覆材料的分散液),然后,于50°C进行干燥。由此,在聚烯烃多孔膜的一面形成二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜(厚度4 $\mu\text{m}$ 及厚度2 $\mu\text{m}$ )。由此,制造二次电池隔膜。

[0252] 实施例2~实施例4、比较例1及参考例1

[0253] 基于与实施例1同样的步骤,得到二次电池隔膜用涂覆材料原料、二次电池隔膜用涂覆材料及二次电池隔膜。但是,按照表2变更了各成分的配方。需要说明的是,表2中记载的数值为质量份(固态成分)。另外,在比较例1中,配合作为二次电池隔膜用涂覆材料原料的制造比较例1的水溶性聚合物的水溶液、和E1010,从而制造二次电池隔膜用涂覆材料。另外,在参考例1中,配合作为二次电池隔膜用涂覆材料原料的制造参考例1的树脂、和AF的水溶液(10%),从而制造二次电池隔膜用涂覆材料。

[0254] <评价>

[0255] [耐热性]

[0256] 将各实施例、各比较例及各参考例的二次电池隔膜切割成5cm $\times$ 5cm,将其作为试验片。在烘箱内将该试验片于150°C放置1小时。在放置前后,测定试验片的各边的长度。基于下述式(1),由收缩前的各边的长度和收缩后的各边的长度算出收缩率。将其结果示于表2。

[0257] 收缩率(%) = {收缩前的1边的平均长度(cm) - 收缩后的1边的平均长度(cm)} / 收缩前的1边的平均长度(cm)  $\times$  100 (1)

[0258] [离子透过性]

[0259] 对于各实施例、各比较例及各参考例的二次电池隔膜,利用旭精工公司制的王研式透气度平滑度试验机,依照JIS-P-8117进行测定从而求出透气抵抗度。将相对于多孔膜自身的透气度而言的透气度的降低量作为 $\Delta$ 透气度。具体而言,基于下述式(2),算出 $\Delta$ 透气度。 $\Delta$ 透气度越小,则评价为离子透过性越优异。将其结果示于表2。

[0260]  $\Delta$ 透气度 = 测定的透气度 - 180(多孔膜自身的透气度) (2)

[0261] [储藏稳定性]

[0262] 对于各制造例及各制造参考例的树脂、以及比较例1的水溶性聚合物的水溶液,测定于40°C保管1个月时的粘度的变化量。对于粘度而言,使用东机产业株式会社制VISCOMETER,在60rpm、25°C的条件下进行测定。另外,粘度变化量是基于下述式(3)算出的。将其结果示于表2。

[0263] 粘度变化量 = (于40°C保管1个月后的粘度 - 刚聚合后的粘度) / 刚聚合后的粘度 (3)

[0264] <讨论>

[0265] 可知与使用丙烯酸系的水溶性聚合物的比较例1相比,使用作为具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂与聚乙烯醇的反应产物的树脂的实施例1~实施例4的耐热

性优异。

[0266] 可知与在后面添加聚乙烯醇的参考例1相比,预先添加聚乙烯醇的实施例1~实施例4的储藏稳定性优异。

[0267] <<第2发明>>

[0268] <具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的制造>

[0269] 制造例5

[0270] 将水692.0质量份、及37%甲醛277.8质量份(3.43摩尔)投入至带有搅拌机、温度计及回流管的四颈瓶中,进行搅拌混合。进一步,在搅拌下添加三聚氰胺144.0质量份(1.14摩尔)。升温至60°C,利用25%氢氧化钠水溶液使pH为11.0后,进一步于75°C进行3小时反应,冷却至60°C。由此,得到羟甲基三聚氰胺。

[0271] 接着,添加作为酸成分的亚硫酸氢钠50.9质量份(0.489摩尔),于80°C进行2小时反应。由此,得到改性羟甲基三聚氰胺。

[0272] 接着,冷却至40°C以下后,加入水而将固态成分浓度调节为20质量%。进一步利用40%硫酸将pH调节为6.8,于70°C进行3小时缩合后,利用25%氢氧化钠水溶液将pH调节为12.0,使反应停止。由此,得到改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂(改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的水分散液)。接着,加入适量的水,将改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的水分散液的固态成分浓度调节为18质量%。

[0273] 制造例6

[0274] 将水692.0质量份、及37%甲醛259.3质量份(3.20摩尔)投入至带有搅拌机、温度计及回流管的四颈瓶中,进行搅拌混合。进一步,在搅拌下添加三聚氰胺144.0质量份(1.14摩尔)。升温至60°C,利用25%氢氧化钠水溶液使pH为11.0后,进一步于75°C进行3小时反应,冷却至60°C。由此,得到羟甲基三聚氰胺。

[0275] 接着,添加作为酸成分的亚硫酸氢钠33.9质量份(0.426摩尔),于80°C进行2小时反应。由此,得到改性羟甲基三聚氰胺。

[0276] 接着,冷却至40°C以下后,加入水而将固态成分浓度调节为20质量%。进一步利用40%硫酸将pH调节为6.8,于70°C进行3小时缩合后,利用25%氢氧化钠水溶液将pH调节为12.0,使反应停止。由此,得到改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂(改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的水分散液)。接着,加入适量的水,将改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的水分散液的固态成分浓度调节为18质量%。

[0277] <丙烯酸系水溶性聚合物的制造>

[0278] 制造例7

[0279] 向带有搅拌机、回流冷凝器的可分离式烧瓶中投入200.0质量份蒸馏水,利用氮气进行置换后,升温至80°C。接着,添加0.6质量份过硫酸铵后,历经3小时连续地添加下述单体组合物,进一步保持3小时,完成聚合。加入氨水而将pH调节为9.0,进一步,接着加入适量的水,得到固态成分为20.0%的水溶性聚合物的水溶液。

[0280] {单体组合物}

	甲基丙烯酰胺	95.0 质量份
[0281]	甲基丙烯酸	5.0 质量份
	25%氨水	5.0 质量份
	蒸馏水	300.0 质量份

[0282] <聚乙烯醇的制备>

[0283] 各聚乙烯醇(Kuraray Poval 60-98、AF17、Kuraray Poval 44-88、Kuraray Poval 5-74)如下所述地制备。具体而言,向配备有搅拌机的可分离式烧瓶中投入水100质量份,一边搅拌一边一点一点地添加聚乙烯醇10质量份,然后,升温至95°C,保持3小时。确认聚乙烯醇已完全溶解后,进行冷却,加入适量的水,制备聚乙烯醇的10%水溶液。

[0284] <二次电池隔膜用涂覆材料原料、二次电池隔膜用涂覆材料及二次电池隔膜的制造>

[0285] 实施例5~实施例11、及比较例2~比较例4

[0286] (二次电池隔膜用涂覆材料原料的制造)

[0287] 按照表3中记载的配方,分别准备具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和聚乙烯醇。由此,制造二次电池隔膜用涂覆材料原料。另外,在比较例4中,代替具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂而使用丙烯酸系水溶性聚合物。需要说明的是,表3中记载的数值为固态成分的数值。

[0288] (二次电池隔膜用涂覆材料的制造)

[0289] 按照表3中记载的配方,向水123质量份中添加分散剂。接着,一边利用分散器(1000rpm)进行搅拌,一边缓缓地添加作为无机粒子的勃姆石(一水硬铝石,Nabaltec制,商品名“APYRAL AOH60”,平均中值粒径D50:0.9 $\mu$ m)100质量份。添加后,进一步利用均化器(5000rpm)进行搅拌。由此,得到无机粒子的水分散液(无机粒子的固态成分浓度为45质量%)。

[0290] 接着,在无机粒子的水分散液中配合二次电池隔膜用涂覆材料原料(具体而言,将分别准备的具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂(或丙烯酸系水溶性聚合物)与聚乙烯醇混合并配合),适宜地加入水,进行搅拌。

[0291] 然后,利用300目(过滤粒度为48 $\mu$ m)的过滤器对其进行过滤。由此,制造二次电池隔膜用涂覆材料(二次电池隔膜用涂覆材料的分散液)。二次电池隔膜用涂覆材料的分散液的固态成分浓度为40质量%。

[0292] (二次电池隔膜的制造)

[0293] [第1工序]

[0294] 作为多孔膜,准备聚烯烃多孔膜(无表面处理(电晕处理))。

[0295] [第2工序]

[0296] 使用线棒,在聚烯烃多孔膜的一面涂布上述二次电池隔膜用涂覆材料(二次电池隔膜用涂覆材料的分散液),然后,于50°C进行干燥。由此,在聚烯烃多孔膜的一面形成二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜(厚度4 $\mu$ m)。由此,制造二次电池隔膜。

[0297] <评价>

[0298] [耐热性]

[0299] 与第1发明同样地对耐热性进行评价。将其结果示于表3。

[0300] [离子透过性]

[0301] 与第1发明同样地对离子透过性进行评价。将其结果示于表3。

[0302] <讨论>

[0303] 可知与不包含聚乙烯醇的比较例2、及不包含具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂的比较例3及比较例4相比,包含具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂和聚乙烯醇的实施例5~实施例11的耐热性优异,并且具有优异的离子透过性。

[0304] [表1]

[0305] 表1

制造例·制造参考例No.		制造例1	制造例2	制造例3	制造例4	制造参考例1	
[0306] 树脂	甲醛	42.476	42.476	42.476	42.476	102.786	
	三聚氰胺	51	51	51	51	144.0	
	酸成分	亚硫酸氢钠	32	32	32	32	50.9
	聚乙烯醇	AF17	15	-	-	-	-
		GOHSENX CKS-50	-	15	-	-	-
		GOHSENX WO-320	-	-	15	-	-
		Kuraray Poval 5-98	-	-	-	15	-
	相对于三聚氰胺1摩尔而言的 甲醛的配合量(mol)		3.5	3.5	3.5	3.5	3
相对于羟甲基三聚氰胺 1摩尔而言的酸成分 的配合量(mol)		0.75	0.75	0.75	0.75	0.43	

[0307] [表2]

[0308] 表2

[0309]

实施例·比较例·参考例No.			实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	参考例1	
二次电池隔膜用涂覆材料	树脂	制造例1	5	-	-	-	-	-	
		制造例2	-	5	-	-	-	-	
		制造例3	-	-	5	-	-	-	
		制造例4	-	-	-	5	-	-	
		制造例1	-	-	-	-	4	-	
		制造参考例1	-	-	-	-	-	4	
	无机粒子	一水硬铝石	100	100	100	100	100	100	
	添加剂	分散剂	聚羧酸铵	1	1	1	1	1	1
		润湿剂	E1010	-	-	-	-	0.6	-
		聚乙烯醇	AF17	-	-	-	-	-	0.6
评价	耐热性	收缩率(%)	2 μm	22	21	25	25	80	22
			4 μm	7	9	12	9	22	13
	离子透过性	Δ透气度 (s/100ml)	2 μm	20	20	30	30	40	20
			4 μm	25	30	40	35	80	30
	储藏稳定性	粘度变化量	0.2	0.2	0.1	0.2	-0.7	无限大(在3天时凝胶化)	

[0310] [表3]

[0311]

表3

实施例·比较例No.		比较例2	比较例3	比较例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	实施例11	
二次电池隔膜用涂覆材料	具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂	4	-	-	4	4	-	4	4	4	4	
		-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	
		-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	
	丙烯酸系水溶性聚合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		聚乙炔醇	-	4.6	-	-	0.6	-	-	-	-	-
			未改性聚乙炔醇	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
	聚乙炔醇	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
		羧基改性聚乙炔醇	-	-	-	0.6	-	-	-	0.2	2.0	1.6
		AF17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	二次电池隔膜用涂覆材料	润湿剂	0.6	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-
相对于具有酸性基团的改性羟甲基三聚氰胺缩合树脂100质量份而言的聚乙炔醇的含有比例(质量份)		15	-	-	15	15	15	15	5	50	4	
二次电池隔膜用涂覆材料	无机粒子	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	分散剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	耐热性	30	25	40	13	13	14	13	10	13	21	
	离子透过性	75	300	75	30	35	45	75	20	75	18	
评价												

[0312] 需要说明的是,上述发明是作为本发明的示例实施方式而提供的,其只不过是单纯的例示,不作限定性解释。本技术领域的技术人员所明了的本发明的变形例也被包含在

所附的权利要求书内。

[0313] 本发明的二次电池隔膜用涂覆材料原料、二次电池隔膜用涂覆材料、二次电池隔膜可合适地用于二次电池的制造。