(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119894977 A
(43)申请公布日 2025.04.25

(21)申请号 202380064436.4
(22)申请日 2023.09.08
(30)优先权数据
FR2209039 2022.09.09 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2023/051355 2023.09.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/052627 FR 2024.03.14
(71)申请人 阿科玛法国公司
地址 法国科隆布
(72)发明人 F·博姆 S·德维斯梅 T·法恩
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 宋莉
(51)Int.Cl.
C08L 27/16(2006.01)
C09D 127/16(2006.01)
H01M 50/426(2006.01)
C08F 259/08(2006.01)
C09D 151/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

用于隔板涂层的基于至少一种含氟聚合物和至少一种亲水性聚合物的组合物

(57)摘要

本发明涉及包含聚合物P1和聚合物P2的组合物,所述聚合物P1包含衍生自偏二氟乙烯以及任选地衍生自与偏二氟乙烯相容的共聚单体M1的单体单元,所述聚合物P2包含衍生自式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体M2的单体单元,其中取代基R^1、R^2和R^3独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-NH$(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR',其中R'选自H和任选地被一个或多个-OH基团取代的C_1-C_{18}烷基或在其环链中包含至少一个氮原子的五元或六元杂环,其特征在于所述组合物的结晶温度为Tc<-3.7496x+130,其中x为相对于聚合物P1总重量的共聚单体M1的重量含量。

CN 119894977 A

1.包含聚合物P1和聚合物P2的组合物,所述聚合物P1包含衍生自偏二氟乙烯以及任选地衍生自与偏二氟乙烯相容的共聚单体M1的单体单元,所述聚合物P2包含衍生自式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体M2的单体单元,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR',其中R'选自H和任选地被一个或多个-OH基团或在其环链中包含至少一个氮原子的五元或六元杂环取代的C_1-C_{18}烷基,其特征在于所述组合物的结晶温度为Tc<-3.7496x+130,其中x为基于所述聚合物P1总重量的共聚单体M1的质量含量。

2.根据权利要求1所述的组合物,其特征在于质量比P1/P2范围为95/5至5/95,有利地为95/5至25/75,优选为95/5至40/60,特别是95/5至50/50。

3.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于所述聚合物P1选自偏二氟乙烯的均聚物和基于偏二氟乙烯和与偏二氟乙烯相容的至少一种共聚单体M1的共聚物。

4.根据前一项权利要求所述的组合物,其特征在于与偏二氟乙烯相容的所述至少一种共聚单体M1选自:氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、三氟丙烯、四氟丙烯、六氟异丁烯、全氟丁基乙烯、五氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、溴三氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯、氯三氟丙烯和乙烯或其混合物。

5.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于所述聚合物P1包含:带有以下官能团的至少一个的单体单元,所述官能团选自羧酸、羧酸酐、羧酸酯、环氧基、酰胺、羟基、羰基、巯基、硫化物、恶唑啉、酚类、酯、醚、硅氧烷、磺酸类、硫酸类、磷酸类或膦酸类基团;优选带有以下官能团的至少一个的单体单元,所述官能团选自羧酸、羧酸酐、羧酸酯、羟基、羰基和巯基。

6.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于所述聚合物P2含有衍生自单体M2的单体单元,所述单体M2选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸脲基酯及其混合物。

7.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于所述组合物的结晶温度为Tc<-3.7496x+128,其中x为基于所述聚合物P1总重量的共聚单体M1的质量含量。

8.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于所述组合物为胶乳的形式。

9.用于电化学装置的隔板,所述电化学装置选自以下组:Li离子、电容器、双电层电容器和燃料电池膜电极组件(MEA),所述隔板包含多孔载体和根据前述权利要求1至8中任一项所述的组合物。

10.根据前一项权利要求所述的隔板,其特征在于所述组合物具有95/5至5/95范围内的质量比P1/P2。

11.Li离子二次电池,包括阳极、阴极和隔板,其中所述隔板是根据权利要求9或权利要求10所述的隔板。

用于隔板涂层的基于至少一种含氟聚合物和至少一种亲水性聚合物的组合物

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及Li离子型可再充电二次电池中的电能存储领域。更具体地,本发明涉及可用作隔板涂层的组合物。

背景技术

[0002] 锂离子电池还包括布置在阴极和阳极之间的隔板。隔板必须同时具有低厚度、足够的机械强度和耐温性、对它们所暴露的电压的良好电化学耐受性、对电解质的最佳亲和力,并且更一般地允许优异的离子传导性。聚偏二氟乙烯(PVDF)及其衍生物作为聚烯烃隔板涂层是有利的,因为它们的电化学稳定性和它们的高介电常数,这促进离子解离并因此促进传导性。US 2015/0155539公开了基于PVDF共聚物的隔板,包括亲水性单元的侧链被接枝到PVDF共聚物上。

[0003] 仍然需要开发用于隔板的新型涂层,其易于使用并且在干粘附性、湿粘附性、离子传导性和热稳定性之间具有良好的折衷。

[0004] 因此,本发明旨在克服现有技术的至少一个缺点。

发明内容

[0005] 根据第一方面,本发明提供包含聚合物P1和聚合物P2的组合物,所述聚合物P1包含衍生自偏二氟乙烯和任选的衍生自与偏二氟乙烯相容的共聚单体M1的单体单元,所述聚合物P2包含衍生自式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体M2的单体单元,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-$NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR',其中R'选自H和任选地被一个或多个-OH基团或在其环链中包含至少一个氮原子的五元或六元杂环取代的C_1-C_{18}烷基,其特征在于,所述组合物的结晶温度为$Tc<-3.7496x+130$,其中x为基于所述聚合物P1总重量的共聚单体M1的质量含量。结晶温度根据标准ASTM D3418测定。

[0006] 本发明提供了一种组合物,当用于实施隔板组合物时,该组合物在不同性质如粘附性、传导性和热稳定性之间具有良好的折衷。特别地,其结晶温度符合上述方程的组合物的生产允许实现期望的性质。在某些情况下,所述组合物可能没有可以根据标准ASTM D3418用DSC测量的结晶温度;这些组合物包括在根据本发明的组合物中,因为认为结晶温度为零。这种类型的组合物可以通过在所述聚合物P1中共聚单体M1的高质量含量而获得,例如基于所述聚合物P1的总重量大于20重量%。

[0007] 根据优选实施方式,质量比P1/P2的范围为95/5至5/95,有利地为95/5至25/75,优选为95/5至40/60,特别是95/5至50/50。

[0008] 根据优选实施方式,所述聚合物P1选自偏二氟乙烯均聚物和基于偏二氟乙烯和至少一种与偏二氟乙烯相容的共聚单体M1的共聚物。

[0009] 根据优选实施方式,所述至少一种与偏二氟乙烯相容的共聚单体M1选自氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、三氟丙烯、四氟丙烯、六氟异丁烯、全氟丁基乙

烯、五氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、溴三氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯、氯三氟丙烯和乙烯或其混合物。

[0010] 根据优选实施方式,所述聚合物P1包含:带有以下官能团的至少一个的单体单元,所述官能团选自羧酸、羧酸酐、羧酸酯、环氧基、酰胺、羟基、羰基、巯基、硫化物、恶唑啉、酚类、酯、醚、硅氧烷、磺酸类、硫酸类、磷酸类或膦酸类基团;优选带有以下官能团的至少一个的单体单元,所述官能团选自羧酸、羧酸酐、羧酸酯、羟基、羰基和巯基。

[0011] 根据优选实施方式,所述聚合物P2含有衍生自选自以下的单体的单体单元:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸脲基酯及其混合物。

[0012] 根据优选实施方式,所述组合物结晶温度为Tc<-3.7496x+128,其中x为基于所述聚合物P1总重量的共聚单体M1的质量含量。

[0013] 根据优选实施方式,所述组合物为胶乳的形式。

[0014] 根据另一方面,本发明提供了一种用于电化学装置的隔板,所述电化学装置选自:Li离子、电容器、双电层电容器和燃料电池膜电极组件(MEA),所述隔板包含多孔载体和根据本发明的所述组合物。

[0015] 根据优选实施方式,所述组合物具有95/5至5/95范围内的质量比P1/P2。

[0016] 根据另一方面,本发明提供了一种Li离子二次电池,其包括阳极、阴极和隔板,其中所述隔板是根据本发明的隔板。

具体实施方式

[0017] 组合物

[0018] 根据本发明的第一方面,提供包含聚合物P1和聚合物P2的组合物。所述聚合物P1为含氟聚合物,即其包含含有至少一个氟原子的单体单元。所述聚合物P2为包含含有至少一个亲水基团的单体单元的聚合物。所述聚合物P1和P2可以是交联或非交联形式,并且可以是直链或支链的。

[0019] 根据优选实施方式,包含所述聚合物P1和P2且具有如本发明所定义的结晶温度的组合物使得能够实现根据使用该组合物的应用的目标性质中的良好折衷。因此,当该组合物用于隔板时,它允许干粘附性和耐溶剂性之间的良好折衷,如本专利申请中所证明的。

[0020] 有利地,当所述组合物的结晶温度为Tc<-3.7496x+128,其中x为基于所述聚合物P1总重量的共聚单体M1质量含量时,获得了上述目标性质。优选地,所述组合物的结晶温度为Tc<-3.7496x+126,其中x为基于所述聚合物P1总重量的共聚单体M1质量含量。更优选地,所述组合物的结晶温度为Tc<-3.7496x+124,其中x为基于所述聚合物P1总重量的共聚单体M1质量含量。特别地,所述组合物的结晶温度为Tc<-3.7496x+122,其中x为基于所述聚合物P1总重量的共聚单体M1质量含量。更特别地,所述组合物的结晶温度为Tc<-3.7496x+120,

其中x为基于所述聚合物P1总重量的共聚单体M1质量含量。优选地,所述组合物的结晶温度为Tc<-3.7496x+118,其中x为基于所述聚合物P1总重量的共聚单体M1质量含量。以有利的优选方式,所述组合物的结晶温度为Tc<-3.7496x+116,其中x为基于所述聚合物P1总重量的共聚单体M1质量含量。以优先地优选方式,所述组合物的结晶温度为Tc<-3.7496x+115,其中x为基于所述聚合物P1总重量的共聚单体M1质量含量。

[0021] 优选地,在组合物中,聚合物P1和聚合物P2之间的质量比范围为95/5至5/95,有利地为95/5至25/75,优选95/5至40/60,更优选95/5至50/50,特别是95/5至60/40,更优选90/10至65/35。

[0022] 除非另外提及,否则所指示的含量是基于重量表示的。对于所有指示的范围,除非另有说明,否则包括限值。

[0023] i)聚合物P1

[0024] 优选地,所述聚合物P1基于偏二氟乙烯单体($CF_2=CH_2$或VDF),即其包含衍生自偏二氟乙烯的单体单元。所述聚合物P1也可由缩写PVDF表示。

[0025] 根据一个实施方式,聚合物P1为偏二氟乙烯均聚物。在这种情况下,x等于0,且所述组合物的结晶温度小于130℃。

[0026] 根据另一实施方式,聚合物P1是偏二氟乙烯与至少一种与偏二氟乙烯相容的共聚单体M1的共聚物。与偏二氟乙烯相容的共聚单体M1可以是卤化的(含氟的、氯化的或溴化的)或非卤化的。合适的含氟共聚单体M1的实例是:氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、三氟丙烯并且尤其是3,3,3-三氟丙烯、四氟丙烯并且尤其是2,3,3,3-四氟丙烯或1,3,3,3-四氟丙烯、六氟异丁烯、全氟丁基乙烯、五氟丙烯并且尤其是1,1,3,3,3-五氟丙烯或1,2,3,3,3-五氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚并且尤其是具有通式Rf-O-$CF=CF_2$的那些,Rf是烷基、优选地C_1-C_4烷基(优选的实例是全氟丙基乙烯基醚和全氟甲基乙烯基醚)。

[0027] 含氟共聚单体可包括氯或溴原子。它可以特别地选自溴三氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯和氯三氟丙烯。氯氟乙烯可以表示1-氯-1-氟乙烯或1-氯-2-氟乙烯。优选1-氯-1-氟乙烯异构体。氯三氟丙烯优选为1-氯-3,3,3-三氟丙烯或2-氯-3,3,3-三氟丙烯。

[0028] VDF共聚物还可包含非卤化单体,例如乙烯和/或丙烯酸类或甲基丙烯酸类共聚单体。

[0029] 聚合物P1优选包含至少50摩尔%的偏二氟乙烯,有利地至少60摩尔%的偏二氟乙烯,优选至少70摩尔%的偏二氟乙烯。相对于所述聚合物P1的重量计,共聚单体M1可以以1重量%至50重量%,有利地2重量%至30重量%的含量存在。

[0030] 根据一个实施方式,聚合物P1是偏二氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP)的共聚物(P(VDF-HFP)),其六氟丙烯单体单元的重量百分比为2重量%至30重量%,有利地2重量%至25重量%,优选2重量%至20重量%,优选4重量%至15重量%,相对于所述聚合物P1的重量计。根据另一实施方式,聚合物P1是偏二氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP)的共聚物(P(VDF-HFP)),其六氟丙烯单体单元的重量百分比为20重量%至30重量%,有利地20重量%至25重量%,相对于所述聚合物P1的重量计。

[0031] 根据一个实施方式,聚合物P1是偏二氟乙烯和四氟乙烯(TFE)的共聚物。

[0032] 根据一个实施方式,聚合物P1是偏二氟乙烯和三氟氯乙烯(CTFE)的共聚物。

[0033] 根据一个实施方式,聚合物P1为VDF-TFE-HFP三元共聚物。根据一个实施方式,聚

合物P1为VDF-TrFE-TFE三元共聚物(TrFE为三氟乙烯)。在这些三元共聚物中,VDF的质量含量为至少10%,共聚单体以可变比例存在。

[0034] 根据一个实施方式,聚合物P1包含带有以下官能团的至少一个的单体单元:羧酸、羧酸酐、羧酸酯、环氧基(例如缩水甘油基)、酰胺、羟基、羰基、巯基、硫化物、恶唑啉、酚类、酯、醚、硅氧烷、磺酸类、硫酸类、磷酸类、膦酸类基团。该官能团经由化学反应引入,该化学反应可以是偏二氟乙烯(VDF)单体与带有至少一个所述官能团和能够与VDF单体共聚的乙烯基官能团的单体的共聚或接枝,根据本领域技术人员熟知的技术,或通过将带有该官能团的聚合物吸附到聚合物P1中。因此,优选地,所述单体单元衍生自包含它们并且具有小于100 000g/mol、优选小于50 000g/mol、特别是小于20 000g/mol的摩尔质量的聚合物。后者可以接枝到所述聚合物P1上或被所述聚合物P1吸附。

[0035] 根据一个实施方式,官能团带有羧酸官能团,其为选自丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯和(甲基)丙烯酸羟乙基己酯的(甲基)丙烯酸型基团。因此,所述聚合物P1可包含衍生自选自以下的单体的单体单元:丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯和甲基丙烯酸羟乙基己酯。

[0036] 根据一个实施方式,带有羧酸官能团的单元还包含选自氧、硫、氮和磷的杂原子。

[0037] 根据一个实施方式,经由在合成过程期间使用的转移剂引入官能度。优选地,转移剂是摩尔质量小于或等于20 000g/mol并且带有选自以下基团的官能团的聚合物:羧酸、羧酸酐、羧酸酯、环氧基(例如缩水甘油基)、酰胺、羟基、羰基、巯基、硫化物、恶唑啉、酚类、酯、醚、硅氧烷、磺酸类、硫酸类、磷酸类、膦酸类基团;优选羧酸、羧酸酐、羧酸酯。这种类型的转移剂的实例是丙烯酸的低聚物。转移剂可以接枝到聚合物P1上或被聚合物P1吸附。

[0038] 所述聚合物P1可包含由所述转移剂构成的端基。特别地,转移剂是摩尔质量小于或等于20 000g/mol并且带有选自羧酸或羧酸酯的官能团的聚合物。转移剂的摩尔质量可以通过GPC分析在Waters 2695e设备上进行测定,该设备与配备有两个PL凝胶混合C柱和保护柱(7.8mm I.D.×30cm,5μm)的Wyatt Wyatt NEON折射计偶联,在以下条件下进行:温度:35℃;流速:1.0mL/min;注射体积:100μL;THF中浓度为1mg/mL(HPLC级);使用从535至2 210 000g/mol的12个聚(甲基丙烯酸甲酯)样品进行校准。

[0039] 所述聚合物P1的官能团含量为至少0.01摩尔%,优选至少0.1摩尔%,且不大于15摩尔%,优选不大于10摩尔%。

[0040] 聚合物P1优选具有高分子量。如本文所用,术语“高分子量”应理解为是指具有根据ASTM D-3835方法在232℃和100sec-1下的大于100Pa.s,优选大于500Pa.s,更优选大于1000Pa.s的熔体粘度的聚合物P1。

[0041] 根据一个实施方式,带有官能团的聚合物P1可以通过其官能团的自缩合或通过与催化剂和/或交联剂反应进行交联,所述交联剂例如三聚氰胺树脂、环氧树脂等,以及还有已知的低分子量交联剂,例如二-或更高级多异氰酸酯、聚氮丙啶(polyaziridines)、聚碳二亚胺、聚恶唑啉(polyoxazolines)、二醛例如乙二醛、乙酰乙酸酯、丙二酸酯、缩醛、硫醇和丙烯酸酯(其是二-和三官能的)、脂环族环氧分子、有机硅烷例如环氧硅烷和氨基硅烷、氨基甲酸酯、二胺和三胺、无机螯合剂例如某些锌和锆盐、钛、甘脲(glycourils)和其它氨基塑料。在某些情况下,源自其它聚合成分如表面活性剂、引发剂或种子颗粒(seed

particle)的官能团可参与交联反应。当交联过程中涉及两个或更多个官能团时,互补反应性基团对是例如羟基-异氰酸酯、酸-环氧基、胺-环氧基、羟基-三聚氰胺、乙酰乙酸酯-酸。不含能够在聚合后进入交联反应的官能团的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单体应优选占单体混合物总重量的70%或更多,更优选应大于90%。根据一个实施方式,聚合物P1包含选自异氰酸酯、二胺、已二酸、二酰肼(dihydrazides)及其组合的交联剂。

[0042] 根据某些实施方式,PVDF均聚物和VDF共聚物由生物基VDF构成。术语“生物基”意指“衍生自生物质”。这使得可以改善隔板的生态足迹。生物基VDF的特征可在于可再生碳(即源自生物材料或生物质的天然来源的碳)的含量为至少1at%,如根据标准NF EN 16640通过14C的含量测定的。术语“可再生碳”表示碳是天然来源的并且源自生物材料(或源自生物质),如下所示。根据某些实施方式,VDF的生物碳含量可以大于5%、优选大于10%、优选大于25%、优选大于或等于33%、优选大于50%、优选大于或等于66%、优选大于75%、优选大于90%、优选大于95%、优选大于98%、优选大于99%、有利地等于100%。

[0043] 本发明中使用的P1均聚物和VDF共聚物可以经由已知的聚合方法如乳液聚合或悬浮聚合获得。

[0044] 根据一个实施方式,它们通过乳液聚合方法在不存在含氟表面活性剂的情况下制备。

[0045] 偏二氟乙烯的聚合优选产生胶乳,该胶乳一般具有按重量计从10%至60%、优选从10%至50%的固体含量,并且具有小于1微米、优选小于1000nm、优选小于800nm并且更优选小于600nm的重均粒度。颗粒的重均尺寸一般为至少20nm,优选至少50nm,并且有利地平均尺寸在100-400nm的范围内。聚合物颗粒可以形成附聚物,其重均尺寸为1至30微米,优选2至20微米。在配制和施加到基材上期间,附聚物可破碎成离散颗粒。

[0046] ii)聚合物P2

[0047] 如上所述,所述聚合物P2包含衍生自式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体M2的单体单元,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-NH $C(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR',其中R'选自H和任选地被一个或多个-OH基团或在其环链中包含至少一个氮原子的5或10元杂环取代的C_1-C_{18}烷基。所述杂环可以是饱和或不饱和的或芳族的。所述杂环可以是单环或双环的。所述杂环可以是吡咯、吡咯烷、吡啶、哌啶、嘧啶、吡嗪、1,4-二氢吡啶、吲哚、羟吲哚、靛红、喹啉、异喹啉、喹唑啉、咪唑啉、吡唑烷、2-吡咯烷酮、δ-内酰胺、琥珀酰亚胺、2-咪唑烷酮或4-咪唑烷酮环。所述杂环可以被一个或多个C1-C5烷基取代。如上所述,C_1-C_{18}烷基任选地被所述杂环取代。后者可以经由氮原子或形成杂环的任何其它原子与烷基链结合。优选地,杂环是2-吡咯烷酮、δ-内酰胺、琥珀酰亚胺、2-咪唑烷酮或4-咪唑烷酮。

[0048] 优选地,所述聚合物P2包含衍生自式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的(甲基)丙烯酸烷基酯的单体M2的单体单元,其中取代基R^1、R^2和R^3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R选自-NHC$(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$或-OR',其中R'选自任选地被一个或多个-OH基团或在其环链中包含至少一个氮原子的5或10元杂环取代的C_1-C_{18}烷基。所述聚合物P2包含衍生自式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的(甲基)丙烯酸烷基酯的单体M2的单体单元,其中取代基R1、R2和R3彼此独立地选自H和C_1-C_5烷基;R是-OR',其中R'选自H和任选地被一个或多个-OH基团取代的C_1-C_{18}烷基。优选地,杂环如上所定义,特别地,杂环是2-吡咯烷酮、δ-内酰胺、琥珀酰亚胺、2-咪唑烷酮或4-咪唑烷酮。术语“(甲基)丙烯酸烷基酯”涵盖丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯。

[0049] 根据优选的实施方式,取代基R'选自H、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正十二烷基、戊基、异戊基、己基、2-乙基己基、月桂基、正辛基、羟丁基、羟丙基、羟乙基、和乙基,其被以下取代:脲基、羟乙基、羟丙基或羟丁基。

[0050] 特别地,所述聚合物P2包含衍生自式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的(甲基)丙烯酸烷基酯的单体M2的单体单元,其中取代基R^1和R^2为H;R^3是H或CH_3;R是-OR',其中R'选自H、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、羟乙基、羟丙基、羟丁基、2-吡咯烷酮、δ-内酰胺、琥珀酰亚胺、2-咪唑烷酮和4-咪唑烷酮。

[0051] 因此,(甲基)丙烯酸烷基酯可以是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸脲基酯及其混合物。其中,优选烷基含有1-8个碳原子的丙烯酸烷基酯,更优选烷基含有1-5个碳原子的丙烯酸烷基酯。这些化合物可以单独使用或作为两种或更多种的混合物使用。因此,所述聚合物P2可以是如上定义的单体M2的均聚物或衍生自如上定义的一种或多种单体M2的混合物的共聚物。

[0052] 术语"丙烯酸酯"在此包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0053] 可与丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯共聚的任选的烯属不饱和化合物包含:

[0054] -(A)含有官能团的烯基化合物,和

[0055] -(B)不含官能团的烯基化合物。

[0056] 含有官能团的烯基化合物(A)包括,例如,α,β-不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸等;乙烯基酯化合物,如乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯等;酰胺化合物,例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N-烷基甲基丙烯酰胺、N,N-二烷基丙烯酰胺、N,N-二烷基甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺等;丙烯酸酯,例如丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸N-二烷基氨基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸氟烷基酯等;和甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸二烷基氨基乙酯、甲基丙烯酸氟烷基酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯等;马来酸酐,和烯基缩水甘油醚化合物如烯丙基缩水甘油醚等。其中,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯和烯丙基缩水甘油醚。这些化合物可以单独使用或作为两种或更多种的混合物使用。

[0057] 不含官能团的烯基化合物(B)包括例如共轭二烯,例如1,3-丁二烯、异戊二烯等;二乙烯基烃化合物,如二乙烯基苯等;和烯基氰化物,如丙烯腈、甲基丙烯腈等。其中,优选的化合物是1,3-丁二烯和丙烯腈。这些化合物可以单独使用或作为两种或更多种的混合物使用。

[0058] 优选官能的烯基化合物(A)以相对于单体混合物的重量小于50重量%的比例使用,并且不含官能团的烯基化合物(B)以相对于单体混合物的重量小于30重量%的比例使用。

[0059] 制备组合物的方法

[0060] 根据本发明的所述组合物可以通过包括以下步骤的方法制备:

[0061] a)提供含有所述聚合物P1的反应器,所述聚合物P1包含衍生自偏二氟乙烯的单体单元,

[0062] b)将如本专利申请中所定义的式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的至少一种单体M2添加到所述反应器中并使所述聚合物P1与所述至少一种单体M2接触至少5分钟;

[0063] c)进行所述至少一种单体M2的聚合以形成所述组合物。

[0064] 所述聚合物P1优选为胶乳形式。

[0065] 在步骤b)期间,将如本专利申请中所定义的式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的至少一种单体M2添加到所述反应器中。在步骤b)期间,优选添加构成聚合物P2的所有单体,如果其含有不同的式$R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$的单体单元的话。在步骤b)中添加构成聚合物P2的所有所述至少一种单体M2允许改善聚合物P1与构成聚合物P2的所有单体单元之间的混合紧密性。优选地,所述至少一种单体M2选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸脲基酯及其组合。步骤b)还可任选包括添加如上关于聚合物P2所述的烯基化合物(A)和/或(B)。

[0066] 在步骤b)期间,使聚合物P1和所述至少一种单体M2接触足够长的时间,以使所述单体M2浸渍聚合物P1的颗粒,然后进行其聚合。该接触时间为至少5分钟,优选10分钟,特别是至少15分钟,更特别至少20分钟。优选地,在引发剂之前添加单体M2。这允许获得本发明的优选组合物。

[0067] 所述方法还包括步骤c),在该步骤c)期间聚合所述至少一种单体M2。步骤c)优选在水的存在下进行。所述至少一种单体M2的聚合的步骤c)在引发剂的存在下进行。所述引发剂可以是过硫酸盐类型的引发剂,例如过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸钡或过硫酸铵;碱金属亚硫酸氢盐;过氧化物,如苯甲酰过氧化物或二枯基过氧化物;氢过氧化物,如甲基氢过氧化物或叔丁基氢过氧化物;偶姻类如苯偶姻;过乙酸酯,例如过乙酸甲酯或过乙酸叔丁酯;过苯甲酸酯,例如过苯甲酸叔丁酯;过草酸酯,例如过草酸二甲酯或过草酸二(叔丁基)酯;偶氮化合物,例如偶氮二异丁腈或偶氮二异丁酸二甲酯。基于所述至少一种单体M2和任选的所述烯基化合物(A)和(B)(如果存在的话)的重量,引发剂优选以0.005重量%至1重量%的含量加入。

[0068] 任选地,步骤c)在链转移剂的存在下进行。链转移剂可以是含氧化合物,例如醇、碳酸酯、酮、酯或醚;卤烃或氢卤烃化合物,例如氯烃、氢氯烃、氯氟烃或氢氯氟烃;乙烷或丙烷。替代地,链转移剂可以是摩尔质量小于或等于20 000g/mol并且带有选自以下基团的官能团的聚合物:羧酸、羧酸酐、羧酸酯、环氧基(例如缩水甘油基)、酰胺、羟基、羰基、巯基、硫化物、恶唑啉、酚类、酯、醚、硅氧烷、磺酸类、硫酸类、磷酸类和膦酸类基团。这种类型的转移剂的实例是丙烯酸的低聚物。优选地,如果其存在,则基于所述至少一种单体M2和任选的所述烯基化合物(A)和(B)(如果存在)的重量,链转移剂以按重量计0.05%至5%的含量添加。

[0069] 如WO 2007/018783中描述的方案中提及的,其它化合物也可以存在于根据本方法的所述组合物的实施中。

[0070] 步骤c)可以在20℃至160℃的温度下进行。步骤c)可以在280至20 000kPa的压力下进行。

[0071] 优选地,步骤b)和c)在搅拌下进行。

[0072] 所述组合物优选以胶乳的形式获得,即以在水性介质中的分散体的形式获得。

[0073] 因此,所述组合物是通过5至100,优选5至95重量份的单体混合物在水性介质中在100重量份的如上定义的聚合物P1的颗粒存在下乳液聚合获得的水性分散体,所述单体混合物包含至少一种选自其烷基含有1-18个碳原子的丙烯酸烷基酯和其烷基含有1-18个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯的单体M2和任选的可与丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯共聚的烯属不饱和化合物。聚合物P1的颗粒用作单体M2聚合的种子。聚合物P1的颗粒可以以任何状态添加到聚合体系中,只要以颗粒的形式分散在水性介质中即可。由于聚合物P1通常以水性分散体的形式制备,因此将所制备的水性分散体用作种子颗粒是方便的。

[0074] 聚合的产物是胶乳,其可以以这种形式使用,通常在过滤掉聚合过程的固体副产物之后。为了以胶乳形式使用,胶乳可以通过添加表面活性剂来稳定,所述表面活性剂可以与聚合期间存在的表面活性剂相同或不同(在合适的情况下)。另外添加的这种表面活性剂可以是例如离子或非离子表面活性剂。就组成(例如HFP共聚单体含量)和/或分子质量而言,用作种子的聚合物P1的颗粒可在颗粒的核和表面之间具有均匀或不均匀的特征或梯度。在所述组合物中,P1和P2聚合物链缠结以形成由IUPAC定义的互穿聚合物网络(IPN);其不同于预形成的聚合物的混合物。优选地,P1和P2聚合物链缠结以形成由IUPAC定义的顺序互穿聚合物网络。

[0075] 隔板

[0076] 根据本发明的所述组合物可以用作用于制备电化学装置中的隔板的材料之一。在该应用中,质量比P1/P2的范围优选为95/5至5/95,特别是95/5至40/60,更优选90/10至50/50。优选地,聚合物P1是偏二氟乙烯和至少一种如上所述的与其相容的共聚单体的共聚物。特别地,聚合物P1可以是偏二氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP)的共聚物(P(VDF-HFP)),其中六氟丙烯单体单元的重量百分比为2重量%至30重量%,有利地2重量%至25重量%,优选2重量%至20重量%,相对于聚合物P1的重量计;或偏二氟乙烯和四氟乙烯(TFE)的共聚物;或偏二氟乙烯和三氟氯乙烯(CTFE)的共聚物;或VDF-TFE-HFP三元共聚物,如上所述。此外,所述聚合物P1可包含选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯和甲基丙烯酸羟乙基己酯的单体单元。

[0077] 所述组合物优选用于隔板涂层中。除了所述组合物之外,隔板涂层可含有无机颗粒,其用于在涂层中形成微孔(无机颗粒之间的间隙)。无机颗粒的添加也可以有助于耐热性或提高润湿性。根据一个实施方式,相对于涂层的重量,所述涂层包括按重量计从50%至99%的无机颗粒。这些无机颗粒必须是电化学稳定的(在所使用的电压范围内不经受氧化和/或还原)。此外,粉状无机材料优选具有高离子传导性。低密度材料优于较高密度的材料,因为可以降低所生产的电池的重量。介电常数优选等于或大于5。根据一个实施方式,所述无机颗粒选自:$BaTiO_3$、$Pb(Zr,Ti)O_3$、$Pb_{1-x}La_xZr_yO_3$($0<x<1$,$0<y<1$)、$PbMg_3Nb_{2/3})_3$、$PbTiO_3$、氧化铪($HfO(HfO_2)$)、$SrTiO_3$、SnO_2、CeO_2、MgO、NiO、CaO、ZnO、Y_2O_3、勃姆石(γ-AlO(OH))、Al_2O_3、TiO_2、SiC、ZrO_2、硅酸硼、$BaSO_4$、纳米粘土或其混合物。在这种情况下,聚合物P1和P2的固体与无机颗粒的比例为以每60至99.5重量份无机颗粒计0.5至40重量份聚合物P1和P2的

固体。有利地,聚合物P1和P2的固体与无机颗粒的比例为以每65至99.5重量份无机颗粒计0.5至35。优选地,聚合物P1和P2的固体与无机颗粒的比例为以每70至99.5重量份无机颗粒计0.5至30。隔板涂层可任选地包含基于聚合物的0重量%至15重量%,优选0.1重量%至10重量%的添加剂,所述添加剂选自增稠剂、pH调节剂、抗沉降剂、表面活性剂、润湿剂、填料、消泡剂和逃逸(fugitive)或非逃逸型粘附促进剂。在此在添加剂中提及的填料与上述无机颗粒不同。

[0078] 根据本发明的所述隔板包括如上所述的涂层,其任选地布置在多孔载体的一个或两个面上。在这种情况下,涂层用于在至少一个面上以单层或多层的形式涂覆隔板的载体。对涂覆有本发明涂层的载体的选择没有特别限制,只要它是具有孔的多孔基材即可。载体可以包括单层或多个不同的层。当其包含多个层时,如本发明中所述的涂层布置在载体的外表面上,即布置在将首先与电池中使用的电解质组合物接触的面上。有利地,通过水性途径或通过溶剂途径将涂层施加到载体上。多孔基材可以是膜状物或纤维织物的形式。当多孔基材是纤维时,它可以是形成多孔网的非织造网,例如通过直接纺丝或熔喷(纺粘或熔喷型)或静电纺丝获得的网。可用于本发明作为载体的多孔基材的实例包括但不限于:聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚萘二甲酸乙二醇酯或其混合物。然而,可以使用其它耐热的工程塑料,而没有特别的限制。由天然或合成材料制成的非织造材料也可用作隔板的基材。多孔基材通常具有1μm至50μm的厚度,并且通常是通过挤出和拉伸(湿法或干法)获得的膜状物或浇铸非织造物。多孔基材优选具有5%至95%的孔隙率。孔的平均尺寸(直径)优选为0.001至50μm,更优选0.01至10μm。

[0079] 根据替代实施方式,所述隔板不包括多孔载体。在这种情况下,所述隔板由如上所述并包含所述组合物的涂层构成;它直接沉积在电化学装置的阴极上或阳极上。不存在多孔载体允许限制电化学装置的生产成本及其尺寸。在这种情况下,所述涂层代替多孔载体。在该实施方式中,所述聚合物树脂优选具有5%至95%的孔隙率。所述聚合物树脂的孔的平均尺寸优选在0.001和50μm之间,更优选在0.01和10μm之间。

[0080] 根据另一替代实施方式,所述隔板不包括多孔载体,并且所述隔板为凝胶形式。所述隔板如本专利申请中所述。所述隔板通过常规技术如溶剂浇铸或挤出形成凝胶形式。本发明的隔板涂层对于隔板涂层应用具有优异的性质折衷:良好的干粘附性和湿粘附性,良好的电解质溶剂耐受性,其特征在于良好的保存完整性和适度的溶胀性。

[0081] 实施例

[0082] 结晶温度在冷却期间通过DSC测量,根据以下程序:

[0083] -以10℃/min从10℃加热至200℃

[0084] -在200℃下保持1min

[0085] -以5℃/min从200℃冷却至-80℃。

[0086] 根据本发明的组合物的制备(实施例1)

[0087] 实施例1中使用的聚合物P1是P(VDF-HFP)共聚物的胶乳。其用作种子以在摩尔质量小于20 000g/mol的丙烯酸低聚物类型的链转移剂的存在下根据WO 2007/018783中描述的方案经由乳液聚合方法合成根据本专利申请的组合物。在实施例1中,用于制备聚合物P2的单体M2是(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸以58/40/2的质量比例的混合物。

使单体M2与聚合物P1接触25分钟,然后进行单体M2的聚合。

[0088] 胶乳混合物的制备(实施例2-对比组合物):聚合物P1和聚合物P2通过乳液聚合方法彼此独立地制备。在本实施例中,聚合物P2在不存在聚合物P1的种子的情况下制备。然后将胶乳形式的两种聚合物以70/30的比例混合。聚合物P1和P2的组成与实施例1的聚合物P1和P2的组成相同。

[0089] 实施例3的对比组合物

[0090] 实施例3使用由实施例1的胶乳形式的聚合物P1组成的组合物进行。

[0091] 涂层组合物的制备:

[0092] 在室温下:将10g氧化铝(Sumitomo Chemical AES-11)添加在20g 0.5重量%CMC水溶液(Nippon paper FT-3)中,然后在混合器(Filmix Model 40-L)中以30m/s分散30秒。向该分散体中添加胶乳(或在PVDF胶乳和丙烯酸类胶乳的混合物的情况下,根据表中所示的比例添加两种胶乳),以便掺入4g相应的一种或多种聚合物(胶乳的量根据每种胶乳的在30%-45%范围内的固体比例进行调节)和软化的水,以完成总共50g的制剂。然后用垂直搅拌器(IKA,Euro-ST)以600rpm将混合物均化10分钟。向48g该混合物中添加0.24g润湿剂(BYK349),旨在促进制剂在隔板上的铺展,并在与胶乳相同的条件下混合。

[0093] 涂层组合物的施加:

[0094] 在室温~22℃下使用手动涂覆器(刮棒涂覆器Hohsen Corp.,湿沉积物厚度为~23μm,手动涂覆速度约100mm/sec)将涂层组合物涂覆到Celgard2400隔板样品(单层PP,厚度25μm,宽度89mm,长度约30cm)上,然后在65℃下在板上干燥10min。干燥的沉积物具有5-6μm的测量厚度,其取决于样品(千分尺Mitsutoyo Digimatic Indicator IDH053D)。所获得的隔板具有89mm的宽度和30cm的长度。

[0095] 结果示于下表1中。

[0096] [表1]

[0097]

实施例	P1中的HFP%(按重量计)	比例P1/P2(按重量计)	Tc(°C)	干粘附性(N/m)	电解液溶剂耐受性
1(发明)	6.8	70/30	93.4	1.9	135
2(对比)	6.8	70/30	106.0	4.9	完整性丧失
3(对比)	6.8	100/0	109.2	~0	55

[0098] 根据本发明的隔板涂层对于目标应用具有优异的性质折衷:良好的干粘附性、良好的电解质溶剂耐受性,其特征在于良好的保存完整性。另一方面,对比例(其中结晶温度高于由方程-3.7496x+130定义的值)显示出至少一种非常不利的性质。