



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106960930 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(21)申请号 201710014252.3

(22)申请日 2017.01.09

(30)优先权数据

10-2016-0002563 2016.01.08 KR

(71)申请人 三星SDI株式会社

地址 韩国京畿道

(72)发明人 李璟姝 金容庆 徐东完

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 朴圣洁 王珍仙

(51)Int.Cl.

H01M 2/14(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

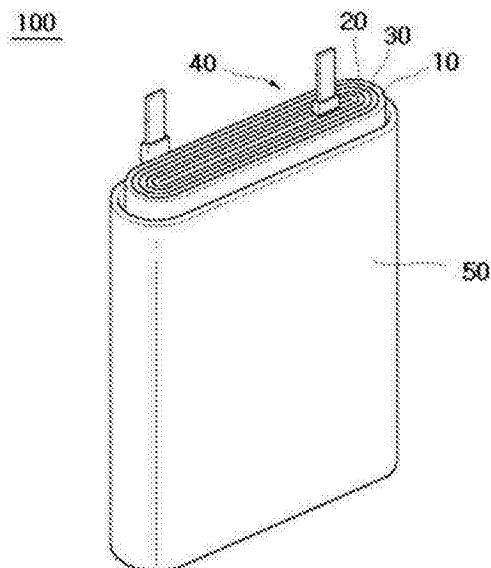
权利要求书2页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

隔膜、二次电池和它们的制造方法及隔膜组合物制造方法

(57)摘要

本发明提供一种隔膜、二次电池和它们的制造方法及隔膜组合物制造方法,用于二次电池的所述隔膜能够提高填料粒子在耐热层组合物内的分散性的同时,能够提高耐热层的基材粘合力。本发明的实施方式所涉及的二次电池用隔膜包括多孔性基材和形成在所述基材的一面或两面上的耐热层,所述耐热层包含粘合剂和填料粒子,所述填料粒子包含芯粒子和结合到所述芯粒子的含氰基有机基团。



1. 一种二次电池用隔膜,包括:
多孔性基材;和
耐热层,形成在所述多孔性基材的一面或两面上,
所述耐热层包含粘合剂和填料粒子,
所述填料粒子包含芯粒子和结合到所述芯粒子的含氰基有机基团。
2. 根据权利要求1所述的二次电池用隔膜,其中,
所述含氰基有机基团包含氰基烷基或氰基烷氧基。
3. 根据权利要求1所述的二次电池用隔膜,其中,
所述含氰基有机基团直接结合到所述芯粒子的表面上,或者经由硅烷偶联剂或含乙烯基偶联剂结合到所述芯粒子。
4. 根据权利要求1所述的二次电池用隔膜,其中,
所述芯粒子为无机粒子或有机粒子。
5. 根据权利要求1所述的二次电池用隔膜,其中,
所述粘合剂包含选自由二烯烃系聚合物、丙烯酸酯系聚合物、苯乙烯系聚合物、聚氨酯系聚合物、聚烯烃系聚合物和聚酯系聚合物组成的组中的一种或它们的混合物。
6. 根据权利要求1所述的二次电池用隔膜,其中,
所述粘合剂包含选自由聚偏二氟乙烯系聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、氰乙基支链淀粉、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖、支链淀粉、羧甲基纤维素和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物组成的组中的一种或它们的混合物。
7. 根据权利要求1所述的二次电池用隔膜,其中,
所述耐热层的基材粘合力为100gf/cm以上。
8. 一种二次电池,包括:
正极;
负极;
位于所述正极与所述负极之间的权利要求1至7中的任一项所述的二次电池用隔膜;和
电解液。
9. 一种电池用隔膜的组合物的制造方法,包括:
准备在芯粒子的表面上结合有含氰基有机基团的填料粒子;以及
将所述填料粒子与粘合剂及溶剂混合。
10. 根据权利要求9所述的电池用隔膜的组合物的制造方法,其中,
准备所述填料粒子包括:
使表面上具有羟基和活性氢的芯粒子与丙烯腈反应。
11. 根据权利要求9所述的电池用隔膜的组合物的制造方法,其中,
准备所述填料粒子包括:
通过使表面上具有羟基的芯粒子与具有活性氢的偶联剂反应而将偶联剂结合到芯粒子的表面上;以及
使所述偶联剂与丙烯腈反应。
12. 根据权利要求9所述的电池用隔膜的组合物的制造方法,其中,

准备所述填料粒子包括：

使芯粒子与含有氰基烷基的偶联剂反应。

13. 根据权利要求9所述的电池用隔膜的组合物的制造方法，其中，

准备所述填料粒子包括：

使含有乙烯基的偶联剂与芯粒子反应；以及

利用所述乙烯基对含氰基烷基的单体进行接枝聚合。

14. 一种二次电池用隔膜的制造方法，包括：

将由权利要求9至13中的任一项所述的电池用隔膜的组合物的制造方法制造的组合物涂布到多孔性基材上而形成耐热层。

15. 一种二次电池制造方法，包括：

使由权利要求14所述的二次电池用隔膜的制造方法制造的隔膜位于正极与负极之间；
以及

在正极与负极之间填满电解液。

隔膜、二次电池和它们的制造方法及隔膜组合物制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包括具有高耐热特性的耐热层的隔膜、使用该隔膜的二次电池以及它们的制造方法。

背景技术

[0002] 一般而言,伴随摄像机、手机、笔记本电脑等携带用电子设备的轻量化及高功能化,进行与用作其驱动电源的二次电池有关的诸多研究。作为这种二次电池,例如可使用镍-镉电池、镍-氢电池、镍-锌电池、锂二次电池等。其中,锂二次电池具有能够实现小型化及大型化、工作电压高且每单位重量的能量密度高的优点,因此在很多领域被使用。

[0003] 电化学电池用隔膜(separator)是指在电池内使正极和负极彼此隔离的同时持续维持离子传导率以能够实现电池的充电和放电的中间膜。

[0004] 另一方面,在电池外部短路的情况下,具有如下问题:由于大电流流动而发热并使电池温度上升,引起热散逸而产生因电解液的蒸发或发热导致的安全阀的工作、起火等。为了防止该问题,通过使用包括由热熔性树脂构成的多孔体的隔膜,在特定的温度以上隔膜熔化而堵塞开孔部而使电池反应停止,能够实现抑制发热的断路功能。

[0005] 但是,在电瓶车等中所使用的大型二次电池的情况下,由于与小型二次电池相比较散热性差,在发生短路等时发热量变大,因此电池内部温度在几秒内上升至200℃以上。此时,由热熔性树脂构成的隔膜,不仅会堵塞开口部,而且发生隔膜自身熔化的熔毁(韩国授权专利第10-0775310号)。如果产生熔毁,则引起电极之间的接触而短路电流再次流动,从而发热状态持续并达到热爆炸。

[0006] 为了提高聚乙烯或聚丙烯等多孔质隔膜的耐热性,具有在多孔质隔膜的一面或两面上形成包含耐热性高的填料粒子的耐热层的技术。填料粒子以包含溶剂和粘合剂的耐热层组合物的浆料形态被涂布从而涂敷在多孔质隔膜上。

[0007] 但是,近年来,为了响应电池的高容量特性要求,进一步要求隔膜的薄膜化。因此,由于还要求耐热层的薄膜化,从而更重要的是在作为薄膜的耐热层内使填料粒子均匀地分散。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献1:韩国公开专利第10-2013-0099544号公报

发明内容

[0010] 本发明所要解决的技术问题在于,提供一种耐热层组合物及具有通过使用该组合物而形成的耐热层的隔膜,其中,所述耐热层组合物能够在水系耐热层组合物及溶剂系耐热层组合物这两组合物中,提高如有机粒子或无机粒子等耐热性填料粒子的分散性,并且能够提高使用这些耐热层组合物而形成的耐热层的基材粘合力。

[0011] 本发明的一实施方式所涉及的二次电池用隔膜的耐热层组合物包含粘合剂、溶剂和填料粒子,所述填料粒子包含芯粒子和结合到所述芯粒子的含有氰基有机基团。

[0012] 本发明的一实施方式所涉及的二次电池用隔膜包括：多孔性基材；和耐热层，形成在所述多孔性基材的一面或两面上，所述耐热层包含粘合剂和填料粒子，所述填料粒子包含芯粒子和结合到所述芯粒子的含氰基有机基团。

[0013] 本发明的一实施方式所涉及的二次电池包括正极、负极、位于所述正极与所述负极之间的上述隔膜和电解液。

[0014] 本发明的一实施方式所涉及的电池用隔膜的组合物制造方法包括：准备在芯粒子的表面上结合有含氰基有机基团的填料粒子；以及将所述填料粒子与粘合剂及溶剂混合。另外，本发明的一实施方式所涉及的二次电池用隔膜制造方法包括将由所述组合物制造方法制造的组合物涂布在多孔性基材上。另外，本发明的一实施方式所涉及的二次电池制造方法包括：将所述二次电池用隔膜配置在正极与负极之间；以及在正极与负极之间填满电解液。

[0015] 根据本发明的一实施方式，能够提供一种通过包含含有极性大的氰基的填料粒子而提高填料粒子的分散性，并且对多孔性基材的粘合力优异的耐热层。因此，能够应对隔膜的薄膜化要求，能够提高电池的性能及寿命。此外，由于填料粒子包含极性高的氰基，因此能够使用所述氰基来传导Li离子，从而尤其能够在水系耐热层中提高Li离子的传导率。

附图说明

[0016] 图1是本发明的一实施方式所涉及的二次电池的立体分解图。

[0017] 附图标记说明

[0018] 10：正极

[0019] 20：负极

[0020] 30：隔膜

[0021] 40：电极组装体

[0022] 50：壳体

[0023] 100：二次电池

具体实施方式

[0024] 下面，对本发明进行更详细说明。对本发明的技术领域或者相似领域中的技术人员能够充分认识并类推的事项省略其详细说明。

[0025] 本发明的一实施方式涉及一种二次电池用隔膜，其包括：多孔性基材和形成在上述基材的一面或两面上的耐热层，上述耐热层包含粘合剂和填料粒子，上述填料粒子包括芯粒子和结合到上述芯粒子的含氰基有机基团。

[0026] 多孔性基材

[0027] 多孔性基材具有多个气孔，可使用通常能够用于电化学元件的多孔性基材。例如，多孔性基材也可以是选自由聚乙烯、聚丙烯、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、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚醚醚酮、聚芳醚酮、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚苯并咪唑、聚醚砜、聚苯醚、环烯烃共聚物、聚苯硫醚和聚乙烯萘组成的组中的任一高分子或者由这些高分子中的两种以上的混合物形成的高分子膜。此外，多孔性基材并不限于上述基材。

[0028] 在一实施方式中,多孔性基材也可以是聚烯烃系基材,由于聚烯烃系基材的断路(shut down)功能优异而有助于提高电池的安全性。聚烯烃系基材也可以选自例如由聚乙烯单膜、聚丙烯单膜、聚乙烯/聚丙烯的双重膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯的三重膜和聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯的三重膜组成的组。在其它实施方式中,聚烯烃系树脂也可以包括烯烃树脂以外的非烯烃树脂,或者也可以包括烯烃与非烯烃单体的共聚物。

[0029] 多孔性基材的厚度为 $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$,具体而言也可以是 $1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$,更具体而言还可以是 $1\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。当使用上述厚度范围内的多孔性基材时,多孔性基材的厚度为能够防止电池的正极和负极的短路的程度的充分厚的厚度,也是不会增加电池的内部电阻的程度的厚度,能够制造具有适当的厚度的隔膜。

[0030] 耐热层

[0031] 耐热层使用耐热层组合物而形成,上述耐热层组合物包含粘合剂、溶剂和填料粒子。

[0032] (粘合剂)

[0033] 粘合剂能够粘合填料粒子之间以及填料粒子和多孔性基材。作为粘合剂的一例,可包括选自由二烯烃系聚合物、丙烯酸酯系聚合物、苯乙烯系聚合物、聚氨酯系聚合物、聚烯烃系聚合物和聚酯系聚合物组成的组中的一种或它们的混合物,但并不限定于这些。作为粘合剂的具体例,可列举苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯酸化苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡胶、丙烯酸橡胶、丁基橡胶、氟橡胶、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、乙烯丙烯共聚物、聚酯聚合物等。

[0034] 作为粘合剂的其它例,可包括选自由聚偏二氟乙烯(PVdF)系聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、氰乙基支链淀粉(Cyanoethyl Pullulan)、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖(Cyanoethyl sucrose)、支链淀粉、羧甲基纤维素和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物组成的组中的一种或它们的混合物。由于耐热层包含上述的粘合剂,因此能够进一步提高耐热层与基材或电极之间的粘合力及耐热性。

[0035] 聚偏二氟乙烯系聚合物例如也可以是聚偏二氟乙烯均聚物(Polyvinylidene fluoride homopolymer)、聚偏二氟乙烯共聚物(polyvinylidene fluoride copolymer)或它们的混合物。聚偏二氟乙烯均聚物是指仅包含来源于偏二氟乙烯(vinylidene fluoride:VDF)单体的结构单元的均聚物。聚偏二氟乙烯共聚物是指同时使用偏二氟乙烯单体以外的其它单体聚合而成的共聚物,具体而言,聚偏二氟乙烯共聚物可包含来源于偏二氟乙烯单体的结构单元和来源于六氟丙烯单体的结构单元,或者可包含来源于偏二氟乙烯单体的结构单元和来源于含有羟基、羧基、酸酐基或酯基的一种以上的单体的结构单元,或者可包含来源于偏二氟乙烯单体的结构单元、来源于六氟丙烯单体的结构单元和来源于除此之外的其它种类的单体的结构单元。

[0036] 另一方面,包含来源于偏二氟乙烯单体的结构单元和来源于含有羟基、羧基、酸酐基或酯基的一种以上的单体的结构单元的聚偏二氟乙烯聚合物,以聚合物整体为基准,可包含1重量份 $\sim$ 20重量份的来源于含有羟基、羧基、酸酐基或酯基的一种以上的单体的结构单元。以聚合物整体为基准,来源于偏二氟乙烯系单体的结构单元可以是80重量份 $\sim$ 99重量份。具体而言,以聚合物整体为基准,可包含1重量份 $\sim$ 10重量份的来源于含有羟基、羧

基、酸酐基或酯基的一种以上的单体的结构单元。含有上述范围内的来源于含有羟基、羧基、酸酐基或酯基的一种以上的单体的结构单元的聚偏二氟乙烯共聚物能够使对电解液的影响最小化的同时,改善电极粘合力或基材粘合力。

[0037] 另外,上述聚合物也可以是进一步包含来源于偏二氟乙烯系单体的结构单元、来源于含有羟基、羧基、酸酐基或酯基的一种以上的单体的结构单元和来源于除此之外的其它单体的结构单元的三元以上的共聚物。

[0038] 如果使用包含来源于偏二氟乙烯单体的结构单元和含有来源于羟基、羧基、酸酐基或酯基的一种以上的单体的结构单元的聚偏二氟乙烯系聚合物,则能提高对多孔性基材或电极的粘合力,进而在与后述的交联型粘合剂一同使用的情况下,能改善隔膜的涂敷性、形态维持力、耐热度、断裂强度或抗拉强度。

[0039] 聚偏二氟乙烯系聚合物的重量平均分子量(Mw)在200,000~1,700,000的范围内,具体而言也可以在800,000~1,500,000的范围内,更具体而言还可以在800,000~1,200,000的范围内,例如还可以在1,000,000~1,200,000的范围内。在使用上述重量平均分子量范围内的聚合物时,具有如下优点:能够生产在隔膜与多孔性基材之间的充放电后粘合力得到强化而实现效率优良的电输出功率的电池。

[0040] 另外,可使用来源于含有羟基、羧基、酸酐基或酯基的一种以上的单体的结构单元的含量为15重量份以下,重量平均分子量为800,000以上的聚偏二氟乙烯系聚合物。在使用满足来源于含有羟基、羧基、酸酐基或酯基的一种以上的单体的结构单元的含量范围和重量平均分子量范围的聚合物的情况下,能改善隔膜的耐热度、断裂强度或抗拉强度,能生产在隔膜与多孔性基材之间的充放电后粘合力得到强化而实现效率优良的电输出功率的电池。

[0041] 粘合剂的熔点(melting point、TM)为130℃以上,具体而言也可以是140℃以上,更具体而言还可以是150℃以上。另外,粘合剂的固有粘度可以在1~10dl/g的范围内,具体而言还可以在2~6dl/g的范围内。

[0042] 另外,作为粘合剂的另一例,可列举交联型粘合剂。交联型粘合剂是指能够通过引起交联反应来生成交联结构粘合剂的物质。交联型粘合剂也可以选自具有一个以上的官能团的单体、低聚物、聚合物或它们的混合物。通过使交联型粘合剂固化,不仅生成单体、低聚物或聚合物之间的物理化学结合,而且因经交联而生成的粘合剂与填料粒子之间的物理化学结合而提高与基材之间的粘合力,从而提高涂敷密度而能够实现隔膜的薄膜化。

[0043] 具体而言,具有一个以上的官能团的单体、低聚物或聚合物也可以是具有一个以上的选自由丙烯酸酯基、乙烯基、羟基、环氧基、氧杂环己基(oxanyl)、氧杂环丁基(oxetanyl)、酯基和异氰酸酯基组成的组中的官能团的单体、低聚物或聚合物。上述官能团也可以是两个以上,更具体而言也可以是三个以上,进一步更具体而言还可以是四个以上。作为具有一个以上的丙烯酸酯基的单体、低聚物或聚合物的例,可列举选自由甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯等的烷基(甲基)丙烯酸酯;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚氧乙烯/聚氧丙烯共聚物的二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯等的二官能(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸甘油酯、甘油的环氧乙烷加成物的三(甲基)丙烯酸酯、甘油的环氧丙烷加成物的三(甲基)丙烯酸酯、甘油的环

氧乙烷加成物、环氧丙烷加成的三(甲基)丙烯酸酯等的三官能(甲基)丙烯酸酯;六(甲基)丙烯酸二甘油酯等的四官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯;多官能聚氨酯丙烯酸酯;多官能环氧丙烯酸酯;以及聚酯丙烯酸酯组成的组中的一种以上的丙烯酸酯。

[0044] 作为具有一个以上的乙烯基的单体或低聚物的例,可列举乙烯基吡咯烷酮(vinyl-pyrrolidone)、乙烯基己内酰胺(vinyl-caprolactam)、乙烯基咪唑(vinyl-imidazole)、乙烯基甲基乙酰胺(vinyl-methylacetamide)、乙基乙烯基醚(ethyl vinyl ether)、丙基乙烯基醚(propyl vinyl ether)、丁基乙烯基醚(butyl vinyl ether)、戊基乙烯基醚(pentyl vinyl ether)、己基乙烯基醚(hexyl vinyl ether)、庚基乙烯基醚(heptyl vinyl ether)、辛基乙烯基醚(octyl vinyl ether)、壬基乙烯基醚(nonyl vinyl ether)、癸基乙烯基醚(decyl vinyl ether)、环己基乙烯基醚(cyclohexyl vinyl ether)、乙基己基乙烯基醚(ethylhexyl vinyl ether)、十二烷基乙烯基醚(dodecyl vinyl ether)、十八烷基乙烯基醚(octadecyl vinyl ether)等。

[0045] 作为具有一个以上的羟基的单体、低聚物或聚合物的例,可列举联苯二酚(biphenol)、双酚A(bisphenol A)、甲烷二醇(methanediol)、乙二醇(ethanediol)、丙二醇(propanediol)、丁二醇(butanediol)、戊二醇(pentanediol)、己二醇(hexanediol)、庚二醇(heptanediol)、辛二醇(octanediol)、壬二醇(nonanediol)、癸二醇(decanediol)等。

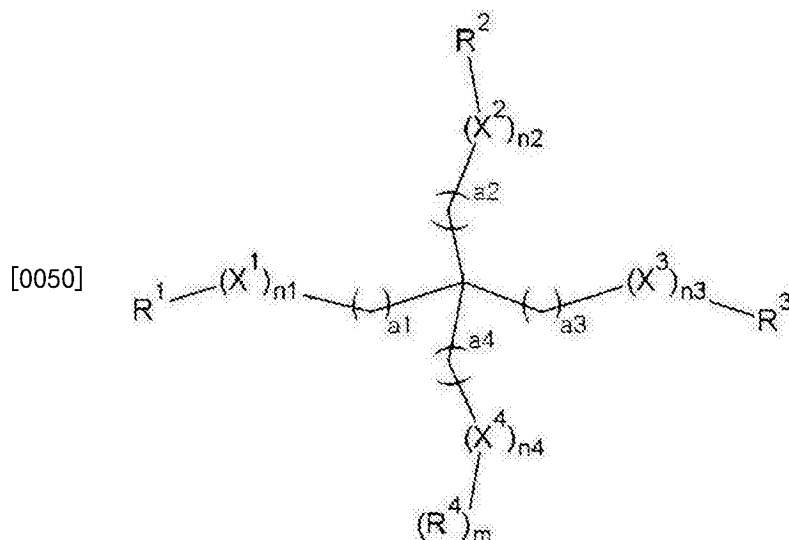
[0046] 作为具有一个以上的环氧基的单体、低聚物或聚合物的例,可列举二环氧乙烷(diepoxyethane)、二环氧丙烷(diepoxypropane)、二环氧丁烷(diepoxybutane)、二环氧戊烷(diepoxytane)、二环氧己烷(diepoxyhexane)、二环氧庚烷(diepoxyheptane)、二环氧辛烷(diepoxyoctane)、二环氧壬烷(diepoxytane)、二环氧十二烷(diepoxydodecane)等的二环氧烷烃;双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、溴化双酚A二缩水甘油醚、苯酚酚醛清漆缩水甘油醚、甲酚酚醛清漆缩水甘油醚等的缩水甘油醚类;六氢化邻苯二甲酸缩水甘油酯、二聚酸缩水甘油酯等的缩水甘油酯类;异氰脲酸缩水甘油酯、四缩水甘油基二氨基甲苯等的缩水甘油胺类;环氧化聚丁二烯等的线状脂肪族环氧化物类;3,4-环氧-6-甲基环己基甲基羧酸酯、3,4-环氧环己基甲基羧酸酯等的脂环族环氧化物类等。

[0047] 作为具有一个以上的异氰酸酯基的单体、低聚物或聚合物的例,可列举4,4'-二苯撑基甲烷二异氰酸酯(4,4'-diphenylenemethane diisocyanate)、甲苯二异氰酸酯(tolylene diisocyanate)、甲苯二异氰酸酯(tolylene diisocyanate)、萘二异氰酸酯(naphthylene diisocyanate)、4-4'-二环己撑基甲烷二异氰酸酯(4-4'-dicyclohexylenemethane diisocyanate)、环己撑二异氰酸酯(cyclohexylene diisocyanate)、3,3'-二甲苯二异氰酸酯(3,3'-dimethylphenylene diisocyanate)、二苯甲烷二异氰酸盐(diphenylmethane diisocyanate)、3,3'-二甲基联苯撑基甲烷二异氰酸盐(3,3'-dimethyl diphenylenemethane diisocyanate)、4,6'-亚二甲苯基二异氰酸酯(4,6'-xylylene diisocyanate)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(dicyclohexylmethane diisocyanate)、3,5,5-三甲基亚环己基二异氰酸酯(3,5,5-trimethylcyclohexylene diisocyanate)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(1,6-hexamethylene diisocyanate)、2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯(2,2,4-trimethyl-hexamethylene diisocyanate)、间二甲苯二异氰酸酯(m-xylene diisocyanate)、三甲基二甲苯二异氰酸酯(trimethylxylene diisocyanate)、对苯二异氰酸酯(p-Phenylene diisocyanate)、异佛尔酮二异氰酸酯

(isophorone diisocyanate)、1,5-萘二异氰酸酯(1,5-naphthalene diisocyanate)、反-1,4-环己基二异氰酸酯(trans-1,4-cyclohexyl diisocyanate)等。

[0048] 另外,除上述列举的单体、低聚物或聚合物以外,也可以使用作为具有上述一个以上的官能团的单体、低聚物或聚合物包含以下的化学式1的结构化合物。

[0049] [化学式1]



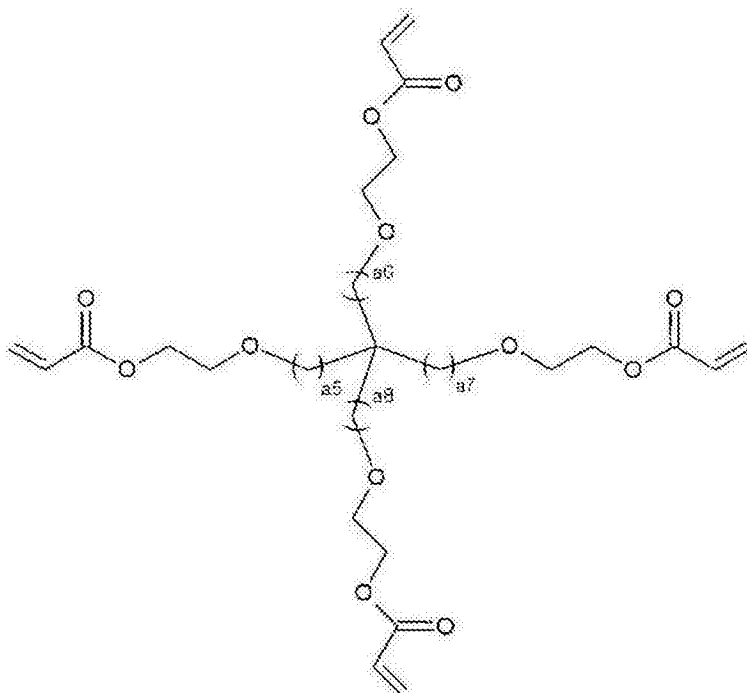
[0051] 在上述化学式1中, $X^1 \sim X^3$ 分别为氧乙基, X^4 为氧乙基或碳原子数为1~10的烷基, $R^1 \sim R^4$ 分别独立地为选自由(甲基)丙烯酸酯基、羟基、羧基、酯基、氰酸酯基、异氰酸酯基、氨基、巯基、碳原子数为1~10的烷氧基、乙烯基和杂环基的官能团组成的组中的任一个, $a^1 \sim a^4$ 分别为1~10的整数, $n^1 \sim n^3$ 分别为0~10的整数, $n^1 \sim n^4$ 中的至少一个为1~10的整数。其中,在 X^4 为上述氧乙基的情况下, n^4 为1~10的整数, m 为1。另外,在 X^4 为上述碳原子数为1~10的烷基的情况下, n^4 为1, m 为0。

[0052] 酯基也可以用 $-COOR$ 来表示,氨基也可以用 $-NR^aR^b$ 来表示, R 、 R^a 及 R^b 分别独立地可以是选自由碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为2~20的炔基、碳原子数为3~20的环烷基、碳原子数为3~20的环烯基、碳原子数为4~20的环炔基和碳原子数为6~30的芳基组成的组中的任一个。另外,上述杂环基可以是选自由碳原子数为2~20的杂环烷基、碳原子数为3~20的杂环烯基、碳原子数为3~20的杂环炔基和碳原子数为6~20杂芳基组成的组中的一个,上述杂环基可包含选自N、O、S中的杂原子。例如,可列举环氧基、氧杂环丁烷基等。

[0053] 化学式1的化合物的具体例可以是以下的化学式2的化合物或化学式3的化合物等。

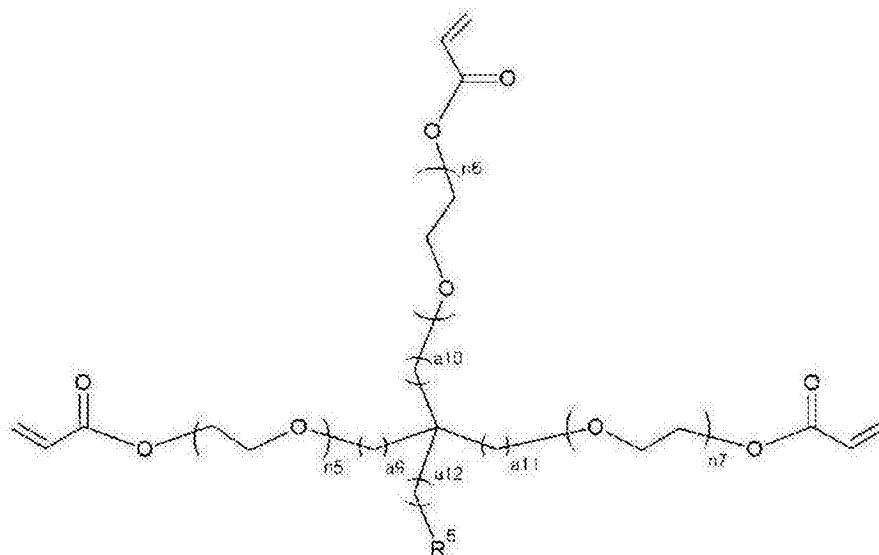
[0054] [化学式2]

[0055]



[0056] [化学式3]

[0057]



[0058] 在化学式2及化学式3中, R^5 可以是碳原子数为1~10的烷基, $n^5 \sim n^7$ 分别可以是1~5的整数, $a^5 \sim a^{12}$ 分别可以是1~10的整数。

[0059] 作为化学式1的化合物的具体例, 可列举乙氧基季戊四醇四丙烯酸酯 (Ethoxylated pentaerythritol tetraacrylate)、乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate) 等, 但并不限于此。

[0060] 以耐热层组合物的固体成分总体为基准, 可包含5~50重量份的选自上述具有一个以上的官能团的单体、低聚物、聚合物或它们的混合物的交联型粘合剂, 具体而言也可以包含5~40重量份的该交联型粘合剂, 更具体而言还可以包含5~25重量份的该交联型粘合剂。在耐热层组合物中包含上述范围内的交联型粘合剂的情况下, 能提高隔膜的耐热收缩及断裂特性。

[0061] 在耐热层同时包含非交联型粘合剂和交联结构粘合剂的情况下, 交联结构粘合剂

和非交联型粘合剂的重量比为8:2~2:8,具体而言也可以是3:7~7:3。在上述重量比的范围内,耐热层能得到优异的粘合力及耐热性增补效果。

[0062] 另外,作为粘合剂的另一例,可列举水溶性聚合物。水溶性聚合物也可以单独使用或也可以与其它粘合剂一同使用,并且也可以作为分散剂添加到其它粘合剂中。在耐热层组合物中,为了进一步改善填料粒子的分散性而可使用水溶性聚合物。水溶性聚合物通过吸附到填充离子的表面而覆盖该表面,从而能够抑制填料粒子之间的凝集而提高填料粒子的分散性。由于水溶性聚合物进一步提高填料粒子的分散性,因此能够进一步使耐热层的厚度变薄。

[0063] 水溶性聚合物是指在25℃下将0.5g的该聚合物溶解到100g的水中时不溶解组分小于0.5重量份的聚合物。

[0064] 作为水溶性聚合物的例,可列举包含磺酸基的水溶性聚合物。当水溶性聚合物所具有的磺酸基的密度增加时,填料粒子的分散性得到提高,并且可降低耐热层组合物的粘度。具体而言,磺酸基在100重量份的水溶性聚合物中的重量比率为1重量份以上,具体而言也可是2重量份以上,更具体而言还可以是4重量份以上。另外,磺酸基在水溶性聚合物中的重量比率的上限为70重量份以下,具体而言也可以是60重量份以下,更具体而言还可以是50重量份以下。

[0065] 上述水溶性聚合物可具有:具有磺酸基的结构单元、具有羧基的结构单元或具有磺酸基和羧基的结构单元。

[0066] 具有磺酸基的单元可来源于如下的单体。即,为将异戊二烯及丁二烯等的二烯烃化合物的一个共轭双键磺酰化而成的单体;乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、磺乙基甲基丙烯酸酯(Sulfoethyl Methacrylate)、磺丙基甲基丙烯酸酯(Sulfopropyl Methacrylate)等的含磺酸基单体或其盐;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)等的含有酰胺基和磺酸基的单体或其盐;3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸(HAPS)等的含有羟基和磺酸基的单体或其盐。另外,水溶性聚合物可仅含有一种具有磺酸基的结构单元,也可通过以任意比率组合两种以上的结构单元来含有。

[0067] 100重量份的水溶性聚合物所含有的具有磺酸基的结构单元量通常为10重量份以上且100重量份以下,具体而言为20重量份以上且90重量份以下。通过将具有磺酸基的结构单元量设为上述范围内,能够与填料粒子的分散性一同提高耐热层的强度。

[0068] 另外,水溶性聚合物可含有羧基(-COOH)。通过水溶性聚合物含有羧基,能够促进水溶性聚合物对填料粒子的吸附而进一步提高填料粒子的分散性。羧基在100重量份的水溶性聚合物中的重量比率为1重量份以上,具体而言为2重量份以上,更具体而言为4重量份以上,并且羧基在100重量份的水溶性聚合物中的重量比率可以是60重量份以下,具体而言还可以是50重量份以下。在羧基的重量比率为上述范围内的情况下,能提高水溶性聚合物对水的溶解性而提高填料粒子的分散性,并且由于对填料粒子的吸附性提高而能防止填料粒子的凝集。水溶性聚合物可具备具有羧基的结构单元。具有羧基的结构单元可来源于如下的单体。即,一元羧酸及其衍生物、二元羧酸及酸酐以及它们的衍生物。

[0069] 作为一元羧酸的例,可列举丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸等。作为一元羧酸的衍生物,可列举2-乙基丙烯酸、异丁烯酸、 α -乙酰氧基丙烯酸、 β -反-芳氧基丙烯酸、 α -氯 β -E-甲氧基丙烯酸、 β -二氨基丙烯酸等。

[0070] 作为二元羧酸的例,可列举马来酸、富马酸、衣康酸等。作为二元羧酸的酸酐的例,可列举马来酸酐、丙烯酸酐、甲基马来酸酐、二甲基马来酸酐等。作为二元羧酸的衍生物的例,可列举甲基马来酸、二甲基马来酸、苯基马来酸、氯代马来酸、二氯马来酸、氟代马来酸等的马来酸衍生物;以及马来酸甲基烯丙酯(Maleic acid methyl allyl)、马来酸二苯酯、马来酸壬酯、马来酸癸酯、马来酸十二烷酯、马来酸十八烷酯、马来酸氟烷基酯等的马来酸酯等。

[0071] 另外,水溶性聚合物也可以仅含有一种具有羧基的结构单元,还可以通过以任意比率组合两种以上的结构单元来含有。100重量份的水溶性聚合物所含有的具有羧基的结构单元量为20重量份以上,更具体而言为25重量份以上,并且100重量份的水溶性聚合物所含有的具有羧基的结构单元量可以是100重量份以下,更具体而言还可以是90重量份以下。通过将具有羧基的结构单元量设为上述范围内,能够将羧基量控制在适当的范围内。

[0072] 在水溶性聚合物含有磺酸基和羧基这两个基的情况下,磺酸基和羧基的摩尔比(磺酸基/羧基)为5/95以上,具体而言为10/90以上,并且磺酸基和羧基的摩尔比为95/5以下,更具体而言90/10以下。通过将磺酸基和羧基的摩尔比设为上述范围内,形成磺酸基和羧基的结合,从而能提高耐热层的强度,并且由于填料粒子的吸附性得到提高而能提高填料粒子的分散性。

[0073] 在不显著阻碍本发明的效果的范围内,水溶性聚合物也可以含有除含有磺酸基的结构单元及含有羧基的结构单元以外的结构单元。另外,在水溶性聚合物含有两种以上的不同的结构单元的情况下,水溶性聚合物为共聚物。在该情况下,水溶性聚合物例如可以是无规共聚物,也可以是嵌段共聚物,还可以是接枝共聚物,还可以是组合这些而成的结构。

[0074] 作为水溶性聚合物的具体例,可列举羧甲基纤维素等的纤维素衍生物、聚(甲基)丙烯酸钠等的聚(甲基)丙烯酸盐、聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚乙烯吡咯烷酮、多元羧酸、氧化淀粉、磷酸淀粉、酪蛋白、各种改性淀粉、壳多糖、壳聚糖衍生物等。

[0075] 纤维素衍生物为将纤维素的羟基的至少一部分醚化或酯化而成的化合物,优选为水溶性。纤维素衍生物通常不具备玻璃化转变点。具体而言,纤维素衍生物也可以是羧甲基纤维素、羧基甲乙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羟乙基纤维素和羟丙基纤维素等。另外,还可以是它们的铵盐和碱金属盐。

[0076] 水溶性聚合物的重量平均分子量为1,000以上,具体而言为1,500以上,并且水溶性聚合物的重量平均分子量可以是150,000以下,更具体而言也可以是100,000以下。当水溶性聚合物的重量平均分子量小于上述范围的下限时,水溶性聚合物的耐水性有可能降低。另外,当水溶性聚合物的重量平均分子量超过上述范围的上限时,吸附性有可能降低。

[0077] 相对于100重量份的填料粒子,耐热层组合物中所含有的水溶性聚合物量可以是0.1重量份以上,具体而言也可以是0.2重量份以上,更具体而言还可以是0.3重量份以上,并且相对于100重量份的填料粒子,耐热层组合物中所含有的水溶性聚合物的量可以是8重量份以下,具体而言也可以是5重量份以下,更具体而言还可以是3重量份以下。通过将水溶性聚合物的量设为上述范围内,能稳定地提高填料粒子的分散性,并且能够相对地增加填料粒子的量,因此能进一步提高耐热性。

[0078] 粘合剂例如可以是粒子形态,还可以以乳液、悬浮液或胶质形态包含在耐热层组

合物中。

[0079] 此外,粘合剂以提高通过本发明得到的隔膜的耐热性为目的,具体而言,100℃下的储能模量可以在30MPa~150MPa的范围内。在该范围内,能够抑制通过本发明得到的隔膜的热收缩。

[0080] (溶剂)

[0081] 作为溶剂的一例,可列举水、酮类、醇类、醚类、二醇类、酯类、卤代烃类、脂肪族烃类、脂环烃类、芳香族烃类、它们的混合物等,但并不限于这些。例如,溶剂也可以是水、二丙酮醇、 γ -丁内酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮、环己酮、丁醇、2-丁醇、异丁醇、异丙醇、乙醇、甲醇、正丙醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇等的二醇类;丙二醇单甲醚、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、乙二醇叔丁醚、丁基溶纤剂、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇单丙醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇丁醚、二丙二醇单甲醚、1,3-二氧戊环、1,4-二氧戊环、四氢呋喃、乙醚、二氧六环、四氢丁烷、甲基乙酸、乙酸乙酯、丙基乙酸、异丙基乙酸、丁基乙酸、异丁基乙酸、戊基乙酸、异戊基乙酸、二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷、二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯、正己烷、环己醇、甲基环己醇、苯、甲苯或它们的混合物。

[0082] 以耐热层组合物的重量为基准,溶剂为20~99重量份,具体而言也可以是50~95重量份,更具体而言还可以是70~95重量份。通过将溶剂设为上述范围内,容易进行组合物的制造,能够顺利地进行以后的干燥工序。

[0083] (填料粒子)

[0084] 在一实施方式中,填料粒子包含芯粒子和结合到芯粒子的含氰基有机基团。由于氰基的极性大且介电常数高,因此增加锂(Li)离子的传导率,并且在耐热层组合物内增加填料粒子的分散性,从而增加耐热层的基材粘合力。

[0085] 芯粒子可以是无机粒子或有机粒子。无机粒子并不特别限定,可使用在该技术领域通常使用的耐热性无机粒子。例如,无机粒子可以选自 Al_2O_3 、 ZnO_2 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Ga_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 、一水软铝石或滑石等。它们可单独使用或可通过混合两种以上来使用。

[0086] 无机粒子的大小并不特别限定,平均粒径为10nm~5000nm,具体而言可以是100nm~1000nm,更具体而言还可以是100nm~800nm。在使用上述范围内的大小的无机粒子的情况下,能够防止在耐热层组合物内无机粒子的分散性及加工性降低,可通过适当调节耐热层的厚度来防止力学性能的降低及电阻的增加。另外,具有可通过适当调节耐热层中生成的气孔的大小来降低在电池的充放电时产生内部短路的概率的优点。

[0087] 有机粒子并不特别限定,可使用在该技术领域通常使用的耐热性有机粒子。例如,耐热性有机粒子为在150℃条件下也不会熔化的聚合物,并且也可以是含有具有活性氢的官能团或与偶联剂的官能团反应的官能团的聚合物。作为在150℃条件下也不会熔化的聚合物,也可以是通过使乙烯基单体、交联单体和含活性氢基单体共聚而得到的聚合物。有机粒子的平均粒径为50nm~1000nm。

[0088] 以耐热层组合物的固化成分总体为基准,填料粒子为50重量份~99重量份,具体而言也可以含有50重量份~95重量份的填料粒子,更具体而言还可以含有80重量份~95重量份的填料粒子。在上述耐热层含有上述范围内的填料粒子的情况下,能充分发挥填料粒子的散热特性,并且在使用它来涂敷隔膜的情况下,能有效抑制隔膜的热收缩。

[0089] (聚合引发剂)

[0090] 耐热层组合物可包含聚合引发剂,该聚合引发剂用于通过在交联型粘合剂之间生成交联结构而生成交联结构粘合剂。聚合引发剂作为通过加热或光而产生游离基的固化剂来发挥作用,可根据上述交联型粘合剂的种类来适当选择聚合引发剂。

[0091] 例如,聚合引发剂可使用过氧化物、偶氮系、胺系、咪唑系或异氰酸酯系等的热聚合引发剂或者翁盐、有机金属盐等的光聚合引发剂。

[0092] 作为过氧化物系引发剂的例,可列举过氧化月桂酸叔丁酯、过氧化2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧)己烷、过氧化2-乙基己酸1-环己基-1-甲基乙酯、2,5-二甲基-2,5-二(间甲苯基过氧)己烷、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己基碳酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔己酯、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷、过氧化叔丁基异丙苯、过氧化新癸酸叔己酯、过氧化2-乙基己酸叔己酯、过氧化-2-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、1,1-双(过氧化叔丁基)环己烷、过氧化异丙基单碳酸叔己酯、过氧化3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化叔戊酸叔丁酯、过氧化新癸酸异丙苯酯、过氧化氢二异丙苯、过氧化氢异丙苯、过氧化异丁醇、2,4-二氯过氧苯甲酰、3,5,5-三甲基己酰过氧化物、过氧化辛酰、过氧化十二酰、过氧化十八烷酰、过氧化丁二酸、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酰甲苯、过氧化新癸酸-1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化新癸酸-1-环己基-1-甲基乙酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸二异丙酯、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二-2-乙氧基甲氧基过氧化二碳酸酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己)酯、过氧化二碳酸二甲氧基丁酯、过氧化二碳酸二(3-甲基-甲氧基丁)酯、1,1-双(过氧化叔己基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(过氧化叔己基)环己烷、1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(过氧化叔丁基)环己烷、2,2-双(过氧化叔丁基)癸烷、叔丁基三甲基过氧硅烷、双(叔丁基)二甲基过氧硅烷、叔丁基三烯丙基过氧硅烷、双(叔丁基)过氧二烯丙酯、三(叔丁基)烯丙基过氧硅烷等。作为偶氮系引发剂,可列举2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、二甲基2,2'-偶氮双(2-丙酸甲酯)、2,2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺]、2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、1-[(氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺等。

[0093] 作为异氰酸酯系引发剂的例,可使用聚异氰酸酯系引发剂,并且也可以使用脂肪族聚异氰酸酯、脂环族聚异氰酸酯、芳香脂肪族聚异氰酸酯、芳香族聚异氰酸酯和它们的衍生物或改性物。例如,可使用三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-丙烯二异氰酸酯、1,2-丁烯二异氰酸酯、2,3-丁烯二异氰酸酯、1,3-丁烯二异氰酸酯、2,4,4-或2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、己酸甲酯-2,6-二异氰酸酯、赖氨酸酯三异氰酸酯、1,4,8-三异氰酸酯辛烷、1,6,11-十一烷三异氰酸酯、1,8-二异氰酸酯-4-异氰酸酯甲基辛烷、1,3,6-三异氰酸酯辛烷、2,5,7-三甲基-1,8-二异氰酸酯-5-异氰酸酯甲基辛烷等。

[0094] 作为包含胺系引发剂的其它热聚合引发剂,例如也可以是二苯甲酮(BZP,来自aldrich)、2,6-双(叠氮亚苄基)-4-甲基环己酮(bisazido from aldrich)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-苯甲酰基-1-羟基环己烷、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、3-甲基-2-丁烯基四亚甲基铈六氟锑酸盐、三氟甲烷磺酸铯盐、三氟甲烷磺酸钐盐、三氟甲烷磺酸铟

盐、三氟甲烷磺酸镓盐、三氟甲烷磺酸镧盐、四丁基甲磺酸盐、乙基三苯基溴化膦盐、苄基二甲胺、二甲氨基甲基苯酚、三乙醇胺、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1,8-二氮杂二环(5,4,0)十一烯-7、三乙二胺和2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚等。

[0095] 作为光聚合引发剂的例,可列举芳基硫六氟铈酸盐、二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓六氟铈酸盐、二甲苯基碘鎓六氟磷酸盐、9-(4-羟基乙氧基苯基)噻蒎六氟磷酸盐(9-(4-hydroxyethoxyphenyl)thianthrenium hexafluorophosphate)等。

[0096] 以交联型粘合剂为基准,含有1~10重量份的聚合引发剂,具体而言也可以含有1~5重量份的聚合引发剂。

[0097] (表面活性剂)

[0098] 耐热层组合物可进一步含有表面活性剂。作为表面活性剂,可列举阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂等。

[0099] 作为阴离子表面活性剂,可列举肥皂、烷基苯磺酸盐、高级醇硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、 α -磺基脂肪酸酯、 α -烯烴磺酸盐、单烷基磷酸酯盐、链烷磺酸盐等。作为非离子表面活性剂,可列举聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯酚醚、烷基苯酚(聚)乙氧基醇、烷基糖苷、聚氧乙烯脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、脂肪酸链烷醇酰胺。

[0100] 作为阳离子表面活性剂,可列举烷基三甲基铵盐、二烷基二甲基铵盐、烷基二甲基苄基铵盐、胺盐系等。作为两性表面活性剂,可列举烷基氨基脂肪酸盐、烷基甜菜碱、氧化胺。通过混合表面活性剂,能够防止涂装时产生的缩孔(cratering),能提高电极的平滑性。

[0101] 表面活性剂在耐热层组合物中的含量只需在对电池特性不带来影响的范围内即可,具体而言相对于100重量份的填料粒子,表面活性剂的含量可以是0.01~3重量份,并且优选为0.03~1.5重量份,更优选为0.05~1重量份。如果在耐热层组合物中表面活性剂的含量过多,则有时因耐热层组合物过度侵入到多孔性基材内而耐热层组合物到达多孔性基材的背面。

[0102] 另外,耐热层组合物可进一步包含消泡剂和具有电解液分解抑制等功能的电解液添加剂。如果这些消泡剂和电解液添加剂为对电池反应不带来影响的添加剂,则并不特别限定。

[0103] (耐热层组合物的制造方法)

[0104] 下面,对本发明的一实施方式所涉及的二次电池用隔膜的耐热层组合物制造方法进行说明。耐热层组合物制造方法包括:准备在芯粒子的表面上结合有含氰基有机基团的填料粒子;将填料粒子与粘合剂及溶剂混合。

[0105] 含氰基有机基团例如可包含氰基烷基或氰基烷氧基。将含氰基有机基团结合到芯粒子的表面上的方法并不特别限定,以下对几个具体例进行说明。

[0106] (1) 作为将含氰基有机基团结合到芯粒子的表面上的方法,具有使丙烯腈与芯粒子(无机粒子或有机粒子)表面的羟基或具有活性氢的官能团反应的方法。丙烯腈能够在碱性催化剂的存在下简单地反应。可通过羟基与丙烯腈的反应来形成结合有氰基烷氧基的填料粒子。另一方面,在如氧化铝的无机粒子表面上存在少量的羟基的情况下,可通过磨碎等操作使氧化铝活性化之后,实施水合反应来增加羟基。

[0107] 作为在此使用的碱性催化剂,可单独使用或组合使用碱金属氢氧化物、碱土类金

属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐或季铵盐。作为季铵盐的例,可列举苄基三乙基氯化铵、苄基三甲基氯化铵、氢氧化苄基三甲基铵、氢氧化苄基三乙基铵等。

[0108] 相对于100重量份的无机粒子,碱性催化剂的使用量也可以是0.01~0.5重量份。当碱性催化剂的使用量多于0.5重量份时副产物量增加且难以去除,当碱性催化剂的使用量少于0.01重量份时难以进行反应。

[0109] 相对于100重量份的芯粒子,丙烯腈的使用量可以是100~1000重量份。当丙烯腈的使用量过少时氰乙基的导入量少,当丙烯腈的使用量过多时产生经济上的负担。

[0110] 丙烯腈反应为平衡反应,经30分钟~两小时滴下丙烯腈。另外,水分越多则越促进水与丙烯腈的反应,从而不优选。因此,可通过以接近饱和水溶液的浓度使用强碱性催化剂例如KOH来抑制水与丙烯腈的反应。

[0111] 丙烯腈反应温度在50℃以下,具体而言也可以在40℃以下,更具体而言还可以在30℃以下。当反应温度超过50℃时进行丙烯腈的聚合反应、还原反应,因此提纯变得困难。

[0112] (2) 作为将含氰基有机基团结合到芯粒子的表面上的其它方法,具有如下方法:即在使含活性氢偶联剂与芯粒子(无机粒子或有机粒子)反应之后,使丙烯腈与活性氢反应。可利用公知方法使偶联剂与芯粒子反应。可通过使偶联剂与芯粒子表面的羟基反应来结合到芯粒子。接着,可利用如(1)中所述的方法,在碱性催化剂的存在下使偶联剂与丙烯腈反应。

[0113] 作为含活性氢偶联剂,可列举N-2(氨基乙基)3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷或3-氨基丙基三乙氧基硅烷等的氨基系硅烷偶联剂、3-巯丙基三乙氧基硅烷或3-巯丙基三甲氧基硅烷等的巯系硅烷偶联剂。

[0114] 由于偶联剂的使用量可通过芯粒子表面的羟基量来变化,因此并不特别限定,相对于100重量份的芯粒子,偶联剂的使用量为1.5~10重量份即可,具体而言也可以是1.5~3重量份。在使用上述范围内的偶联剂的情况下,能实现本发明的效果,并且能提高分散性和基材粘合力。

[0115] 另一方面,在通过磨碎等操作对氧化铝等粒子进行活性化处理之后,可实施水合反应来增加羟基,或者通过磨碎等操作对氧化铝等粒子进行活性化处理之后,可使其与偶联剂反应来有效地增加含氰基有机基团的导入量。

[0116] (3) 作为将含氰基有机基团结合到芯粒子的表面上的其它方法,具有使含有含氰基有机基团的偶联剂与芯粒子(无机粒子或有机粒子)反应的方法。通过使含有氰基烷基或氰基烷氧基等的偶联剂与芯粒子反应,能够使氰基结合到芯粒子的表面上。可通过使偶联剂与芯粒子表面的羟基反应来结合到芯粒子。

[0117] 作为含有氰基烷基的偶联剂,可列举氰乙基三乙氧基硅烷、氰丙基三乙氧基硅烷、氰乙基三甲氧基硅烷、氰丙基三甲氧基硅烷等。

[0118] 如前述,在通过磨碎等操作对氧化铝等粒子进行活性化处理之后,可实施水合反应来增加羟基,或者在通过磨碎等操作对氧化铝等粒子进行活性化处理之后,可使其与偶联剂反应来有效地增加含氰基有机基团的导入量。

[0119] (4) 作为将含氰基有机基团结合到芯粒子的表面上的其它方法,具有如下方法:通过使含乙烯基偶联剂与芯粒子反应之后,使用上述乙烯基将含有含氰基有机基团的单体接

枝聚合到芯粒子的表面上。可通过使用结合到芯粒子的表面上的偶联剂的乙烯基来对含有氰基烷基或氰基烷氧基的单体进行接枝聚合。例如,可对含氰基烷基单体单独进行共聚合,或者可对含氰基烷基单体和自由基聚合性单体进行共聚合。

[0120] 作为含乙烯基偶联剂的例,可列举p-苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酸氧基丙基三甲氧基硅烷等。

[0121] 作为含氰基烷基单体的例,可列举2-氰乙基甲基丙烯酸酯。该2-氰乙基甲基丙烯酸酯通过对具有多个羟基的化合物进行氰乙基化之后,利用残留羟基与甲基丙烯酸进行酯化而获得。能够与具有氰乙基的单体共聚合的自由基聚合性单体只要是能够进行自由基聚合的单体则并不特别限定,优选能够得到不会溶解到所使用的电解液中的聚合物的单体。

[0122] (5)作为将含氰基有机基团结合到芯粒子的表面上的其它方法,具有如下方法:在制造有机粒子的步骤中对含氰基烷基单体或含氰基烷氧基单体进行共聚合。因此,在制造有机粒子的过程中制造出结合有含氰基有机基团的有机粒子。

[0123] (6)作为将含氰基有机基团结合到芯粒子的表面上的其它方法,具有如下方法:在使有机粒子的官能团和具有烷氧基的偶联剂反应之后,对烷氧基进行水解而在碱性催化剂的存在下使其与丙烯腈反应。作为导入到有机粒子的官能团,可列举羧基、环氧基、羟基、氨基等。偶联剂除烷氧基以外包含与有机粒子的官能团反应的官能团,作为这种官能团,可列举氨基、异氰酸酯基、环氧基和乙烯基等。

[0124] 以上,记载了使含氰基有机基团结合到芯粒子的表面上的多种方法,但使含氰基有机基团结合到芯粒子的表面上的方法并不限于这些方法。为了实现本发明的目的,可使用将含氰基有机基团结合到芯粒子的表面上的多种方法。

[0125] 在用于形成耐热层的组合物的制造中,含有含氰基有机基团的填料粒子能够以将这些填料粒子分散在适当的溶剂中的形态使用。制造分散液的方法并不特别限定,可使用通常的方法,例如可通过将经表面处理的 Al_2O_3 以适当含量添加到适当的溶剂中并使用珠磨机(Beads mill)磨碎而使其分散的方式来制造分散液。

[0126] 之后,将含有含氰基有机基团的填料粒子与粘合剂及溶剂混合,并适当搅拌以制造耐热层组合物。

[0127] 粘合剂例如可使用聚合性单体且通过公知的乳化聚合、溶液聚合等制造方法来获得。对聚合来说,并不特别限定聚合温度、聚合时的压力、聚合单体等的添加方法、所使用的添加剂(聚合引发剂、分子量调节剂、pH调节剂等)。

[0128] 除粘合剂以外,也可以混合水溶性聚合物。水溶性聚合物的制造方法并不特别限定。另外,在水溶性聚合物中导入磺酸基和根据需要导入羧酸基的方法也并无限定,例如在制造水溶性聚合物时可使用具有磺酸基或羧酸基的单体,或者可使用具有磺酸基或羧酸基的聚合引发剂实施聚合,或者可通过组合它们来实施。另外,调整磺酸基的含有比率的方法也并无限定,例如可根据具有磺酸基的单体的种类及重量比率来调整磺酸基的含有比率。

[0129] 此外,聚合引发剂、表面活性剂、消泡剂或具有电解液分解抑制等功能的电解液添加剂也可以与粘合剂及溶剂一同混合。

[0130] 混合时,可利用球磨机(Ball mill)、珠磨机(Beads mill)或螺旋混料机(screw

mixer) 等。

[0131] 隔膜的制作方法

[0132] 下面,对用于制造本发明的一实施方式所涉及的隔膜的方法进行说明。

[0133] 利用耐热层组合物在多孔性基材的一面或两面形成耐热层。在形成耐热层之前,为了改善多孔性基材的一面或两面与耐热层之间的粘附性,可对多孔性基材任意实施磺酰化处理、接枝处理、电晕放电处理、紫外线照射处理、等离子处理或溅射蚀刻处理等的前处理。通过前处理耐热层例如可形成为岛(island)形状或薄膜形状。

[0134] 使用耐热层组合物在多孔性基材上形成耐热层的方法并不特别限定,可使用本发明技术领域通常使用的方法例如涂敷法、层压(lamination)、共挤出(coextrusion)等。作为涂敷法的例,具有辊(Roll)涂、旋(Spin)涂、浸(dip)涂、浇(Flow)涂、喷(Spray)涂、棒(bar)涂等,但并不限于这些。本发明所涉及的隔膜的耐热层例如可以通过浸涂或旋涂来形成。

[0135] 之后,按照需要可通过光固化或热固化而使耐热层固化。具体而言,光固化也可以是紫外线固化或远红外线固化,例如还可以是紫外线固化。光固化可包括例如将 $500\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的光量具体而言将 $500\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的光量照射到多孔性耐热层上。照射时间可以是1小时 $\sim$ 15小时。在上述光固化之后,可通过后续热处理来得到均匀的固化密度,该后续热处理可在约 50°C 以上且约 180°C 以下的温度下进行1小时 $\sim$ 10小时。另外,在热固化的情况下,可包括在约 $40^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 下具体而言在 $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 下进行1小时 $\sim$ 36小时的固化、具体而言进行约5小时 $\sim$ 24小时的固化。

[0136] 耐热层的厚度可以是 $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$,具体而言也可以是 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$,更具体而言还可以是 $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 。在形成上述厚度范围内的耐热层的情况下,能得到优异的热稳定性和粘合力,能防止因隔膜整体的厚度过厚而抑制电池的内部电阻增加。

[0137] 耐热层与多孔性基材之间的粘合力(以下,称作基材粘合力)为 $100\text{gf}/\text{cm}$ 以上即可,例如可以是 $120\text{gf}/\text{cm}$ 以上,更具体而言也可以是 $150\text{gf}/\text{cm}$ 以上。

[0138] 在具有上述范围的基材粘合力的情况下,耐热层与多孔性基材之间的粘合力优异并能长时间维持电池的性能。测定基材粘合力的方法并不特别限定,可使用本发明技术领域通常使用的方法。测定耐热层的基材粘合力的具体方法如下所述,但并不限于此。首先,利用双面胶带将一面上涂敷有耐热层的多孔性基材的未涂敷面粘贴在玻璃板上,并在涂敷面即耐热层上粘贴胶带且以规定的拉伸速度实施90度剥离试验后用万能试验机(UTM, Universal Test Machine)测定多孔性基材和耐热层剥离的力求出基材粘合力。

[0139] 二次电池

[0140] 本发明的其它实施方式涉及一种二次电池,该二次电池包括正极、负极、位于正极与负极之间的本申请所公开的隔膜和电解液。

[0141] 二次电池的种类并不特别限定,为本发明技术领域所周知的种类的电池即可。具体而言,本发明的二次电池也可以是锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池等的锂二次电池。

[0142] 制造本发明的二次电池的方法并不特别限定,可使用本发明技术领域通常使用的方法。

[0143] 具体而言,制造二次电池的方法的一例如下所述。即,可以在使包含本发明所涉

及的耐热层的隔膜位于电池的正极与负极之间后,对正极与负极之间填满电解液的方式制造电池。但是,本发明所涉及的二次电池的制造方法并不限于此。

[0144] 图1是作为本发明的二次电池的一例的锂二次电池的分解立体图。本发明的一实施方式所涉及的二次电池以长方形的二次电池为例进行说明,但本发明并不限于此,可应用于锂聚合物电池、圆筒形电池等多种方式的电池。

[0145] 参照图1,本发明的一实施方式所涉及的二次电池100包括:电极组装体40,在正极10与负极20之间通过隔膜30卷取而成;和壳体50,内装有电极组装体40。正极10、负极20和隔膜30被含浸到电解液(未图示)中。

[0146] 隔膜30如前述所述。

[0147] 正极10可包括正极集电体和形成在正极集电体上的正极活性物质层。正极活性物质层可包含正极活性物质和粘合剂,并且可选择性地包含导电剂。

[0148] 作为正极集电体,可使用铝(Al)、镍(Ni)等,但并不限于此。

[0149] 作为正极活性物质,可使用能够可逆地对锂进行嵌入及脱嵌的化合物。具体而言,可使用钴、锰、镍、铝、铁或者它们的组合金属与锂的复合氧化物或复合磷酸化物中的一种以上。更具体而言,可使用锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、锂铁磷酸化物或它们的组合。

[0150] 粘合剂发挥不仅使正极活性物质粒子彼此良好地附着,而且使正极活性物质良好地附着在正极集电体上的功能。作为粘合剂的具体例,具有聚乙烯醇、羧基甲基纤维素、羟基丙基纤维素、二乙酰基纤维素、氯化聚乙烯、经羧化的氯化聚乙烯、聚氟乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯橡胶、环氧树脂、尼龙等,但并不限于这些。这些可单独使用或通过混合两种以上来使用。

[0151] 导电剂为对电极赋予导电性的导电材料。作为导电材料的例,具有天然石墨、人造石墨、炭黑、碳纤维、金属粉末、金属纤维等,但并不限于这些。这些可单独使用或通过混合两种以上来使用。金属粉末和金属纤维可使用铜、镍、铝、银等。

[0152] 负极20可包括负极集电体和形成在负极集电体上的负极活性物质层。

[0153] 负极集电体可使用铜(Cu)、金(Au)、镍(Ni)、铜合金等,但并不限于这些。

[0154] 负极活性物质层可包含负极活性物质和粘合剂,并且可选择性地包含导电剂。

[0155] 作为负极活性物质,可使用能够可逆地对锂离子进行嵌入及脱嵌的物质、锂金属、锂金属合金、能够掺杂及脱掺杂锂的物质、过渡金属氧化物或它们的组合。

[0156] 作为能够可逆地嵌入及脱嵌锂离子的物质,可列举碳系物质,作为该碳系物质的例,可列举结晶碳、非晶碳或它们的组合。作为结晶碳的例,可列举非定形、板状、鳞片状(flake)、球状或者纤维状的天然石墨或人造石墨。作为非晶碳的例,可列举软碳(soft carbon)或硬碳(hard carbon)、中间相沥青碳化物、经烧成的焦炭等。作为锂金属合金,可使用选自由锂和Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al及Sn组成的组中的金属合金。作为能够掺杂及脱掺杂锂的物质,可列举Si、SiO_x (0 < x < 2)、Si-C复合体、Si-Y合金、Sn、SnO₂、Sn-C复合体、Sn-Y等,并且也可以通过混合它们中的至少一个和SiO₂来使用。作为元素Y,也可以选自由Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、

Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po和它们的组合组成的组。作为过渡金属氧化物,可列举钒氧化物、锂钒氧化物等。

[0157] 负极20中所使用的粘合剂和导电剂的种类与前述的正极中所使用的粘合剂和导电剂的种类相同。

[0158] 正极10和负极20可通过如下方法来制造:在溶剂中混合各个活性物质和粘合剂以及选择性地混合导电剂以制造各活性物质组合物,并将该活性物质组合物涂布到各个集电体。此时,溶剂可使用N-甲基吡咯烷酮等,但并不限于此。这种电极制造方法为该领域熟知的内容,因此在本说明书中省略详细说明。

[0159] 电解液包含有机溶剂和锂盐。

[0160] 有机溶剂发挥能够使参与电池的化学反应的离子移动的介质的作用。作为该有机溶剂的具体例,也可以从碳酸酯系溶剂、酯系溶剂、醚系溶剂、酮系溶剂、醇系溶剂及非质子性溶剂中选择。

[0161] 作为碳酸酯系溶剂的例,可列举二甲基碳酸酯(DMC)、二乙基碳酸酯(DEC)、二丙基碳酸酯(DPC)、甲基丙基碳酸酯(MPC)、乙基丙基碳酸酯(EPC)、乙基甲基碳酸酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)等。具体而言,在混合使用链状碳酸酯化合物和环状碳酸酯化合物的情况下,提高导电率的同时能制造粘性小的溶剂。此时,可通过以1:1~1:9的体积比混合环状碳酸酯化合物和链状碳酸酯化合物来使用。

[0162] 作为酯系溶剂的一例,可列举甲基乙酸酯、乙基乙酸酯、正丙基乙酸酯、二甲基乙酸酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯、癸内酯(decanolide)、戊内酯、甲瓦龙酸内酯(mevalonolactone)、己内酯(caprolactone)等。作为醚系溶剂,可列举二丁基醚、四乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃等。作为酮系溶剂,可列举环己酮等,作为醇系溶剂,可列举乙醇、异丙醇等。

[0163] 有机溶剂可单独使用或通过混合两种以上来使用,混合两种以上来使用的情况下的混合比率可根据电池性能的目标来适当调节。

[0164] 锂盐为如下物质:其可溶解到有机溶剂中,并在电池内作为锂离子的供给源来发挥作用而使基本的二次电池的工作能够进行,从而促进锂离子在正极与负极之间的移动。

[0165] 作为锂盐的例,可列举 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 及 y 为自然数)、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 或它们的组合。

[0166] 锂盐的浓度可在0.1M~2.0M范围内使用。当锂盐的浓度在上述范围内时,电解液具有适当的传导率和粘度,因此能显示出优异的电解液性能,能够使锂离子有效地移动。

[0167] [实施例]

[0168] 下面,通过本发明的实施例对本发明的结构及作用进行更详细说明。但是,本发明的实施例作为本发明的示例来提出,在任何意义上并不解释为通过这些实施例限定本发明。

[0169] 下面,关于该技术领域中的技术人员在技术上能够充分类推的事项省略其说明。

[0170] [实施例1(无机粒子与丙烯腈的直接反应)]

[0171] (步骤1:氧化铝粒子的表面处理)

[0172] 在安装有冷却管的反应器中使氧化铝(AKP3000、住友化学公司制造)100gr、99%

的丙烯腈 (Samchun Pure Chemical 公司制造) 100gr 及 40% 的 KOH (Samchun Pure Chemical 公司制造) 0.25gr 的混合物在 40℃ 下反应 12 小时之后冷却至 5℃, 并利用 5% 的乙酸使其中和而停止反应。

[0173] 接着, 使用蒸发器去除未反应丙烯腈及副产物的一部分, 并添加水进行搅拌之后, 使用离心分离机来分离固体物和液体以去除液体, 并再次添加丙酮进行搅拌之后, 使用离心分离机来分离固体物和液体。之后, 使用水和丙酮进行相同的操作并反复提纯而得到经表面处理的氧化铝。

[0174] (步骤2: 耐热层组合物的制造)

[0175] 在使用球磨机将经表面处理的氧化铝 1000gr、用氢氧化钠中和后的 (中和度 0.8) 异丁烯聚合物 (ISOBAM#10、可乐丽公司制造) 5% 的水溶液 300gr、5% 的聚丙烯酸/聚苯乙烯磺酸共聚物 (Aqualic GL366、日本触媒公司制造) 的水溶液 100gr、异丙醇的 50% 的水溶液 60gr、10% 的氟系表面活性剂 (FC4432、3M 公司制造) 的水溶液 5gr 以及水 2020gr 混合一周之后, 添加 250gr 的聚合物乳液 (40% 的水分散液、BM451B、日本瑞翁公司制造) 并用搅拌机进行搅拌以获得固体成分浓度为 30% 的实施例 1 的组合物。

[0176] [实施例 2 (利用硅烷偶联剂对无机粒子进行表面处理之后与丙烯腈反应)]

[0177] 在混合氧化铝 (AKP300、住友化学公司制造) 100gr、3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (信越化学公司制造) 2gr 及水 30gr 之后, 装入到密封容器中并在 80℃ 下反应 1 小时, 接着在 80℃ 下使其干燥以获得用硅烷偶联剂进行表面处理后的氧化铝。

[0178] 接着, 在实施例 1 的步骤 1 中使用利用硅烷偶联剂进行表面处理后的氧化铝 100gr 来代替未经表面处理的氧化铝 100gr, 并且使用 40% 的 KOH (Samchun Pure Chemical 公司制造) 0.4gr, 除此之外与实施例 1 相同地对氧化铝进行表面处理, 粉碎经提纯而得到的固体物之后, 以与实施例的步骤 2 相同的方式获得实施例 2 的组合物。

[0179] [实施例 3 (用含氰基烷基硅烷偶联剂对无机粒子进行表面处理)]

[0180] 在混合氧化铝 (AKP300、住友化学公司制造) 100gr、氰乙基三乙氧基硅烷 (Aldrich 公司制造) 2gr 及水 30gr 之后, 装入到密封容器中并在 80℃ 下反应 1 小时, 接着在 80℃ 下使其干燥以获得用硅烷偶联剂进行表面处理后的氧化铝。

[0181] 粉碎干燥后的上述氧化铝并以与实施例 1 的步骤 2 相同的方式获得实施例 3 的组合物。

[0182] [实施例 4]

[0183] 在实施例 2 中, 使用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (信越化学公司制造) 1.5gr (相对于氧化铝重量为 1.5 重量%) 且利用硅烷偶联剂对氧化铝进行表面处理, 除此之外以与实施例 2 相同的方式获得实施例 4 的组合物。

[0184] [实施例 5]

[0185] 在实施例 2 中, 除使用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (信越化学公司制造) 3gr (相对于氧化铝重量为 3 重量%) 且利用硅烷偶联剂对氧化铝进行表面处理之外, 以与实施例 2 相同的方式获得实施例 5 的组合物。

[0186] [比较例 1]

[0187] 除使用未经表面处理的氧化铝 (AKP300、住友化学公司制造) 之外, 以与实施例 1 的步骤 2 相同的方式获得比较例 1 的组合物。

[0188] [比较例2]

[0189] 除使用未经表面处理的氢氧化铝 (APYRAL 200SM、Nabaltec公司制造) 之外, 以与比较例1相同的方式获得比较例2的组合物。

[0190] 将实施例1~5及比较例1和2的耐热层组合物的无机粒子及表面处理剂归纳在表1中。

[0191] [表1]

[0192]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2
粒子	氧化铝						氢氧化铝
表面处理	丙烯酸 丙烯酸	硅烷偶联剂 (2wt%) / 丙烯酸	含氟基硅烷 偶联剂	硅烷偶联剂 (1.5wt%) / 丙烯酸	硅烷偶联剂 (3wt%) / 丙烯酸	-	-

[0193] [实施例6]

[0194] 用搅拌机对上述实施例1的经表面处理的氧化铝75gr、5%的聚偏二氟乙烯 (KF9300、吴羽公司制造) 的N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 溶液500gr和NMP92gr进行10小时的搅拌以获得实施例6的组合物。

[0195] [实施例7]

[0196] 用搅拌机对上述实施例2的经表面处理的氧化铝75gr、5%的聚偏二氟乙烯 (KF9300、吴羽公司制造) 的N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 溶液500gr和NMP92gr进行10小时的搅拌以获得实施例7的组合物。

[0197] [实施例8]

[0198] 用搅拌机对上述实施例3的经表面处理的氧化铝75gr、5%的聚偏二氟乙烯 (KF9300、吴羽公司制造) 的N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 溶液500gr和NMP92gr进行10小时的搅拌以获得实施例8的组合物。

[0199] [实施例9]

[0200] 在实施例2中, 使用3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (信越化学公司制造) 1.5gr (相对于氧化铝重量为1.5重量%) 且利用硅烷偶联剂对氧化铝进行表面处理, 除此之外以与实施例7相同的方式获得实施例9的组合物。

[0201] [实施例10]

[0202] 在实施例2中, 使用3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (信越化学公司制造) 3gr (相对于氧化铝重量为3重量%) 且利用硅烷偶联剂对氧化铝进行表面处理, 除此之外以与实施例7相同的方式获得实施例10的组合物。

[0203] [实施例11]

[0204] 在实施例2中, 使用3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (信越化学公司制造) 10gr (相对于氧化铝重量为10重量%) 且利用硅烷偶联剂对氧化铝进行表面处理, 除此之外以与实施例7相同的方式获得实施例11的组合物。

[0205] [比较例3]

[0206] 除使用未经表面处理的氧化铝 (AKP300、住友化学公司制造) 之外, 以与实施例6相同的方式获得比较例3的组合物。

[0207] [比较例4]

[0208] 除使用未经表面处理的氢氧化铝 (APYRAL 200SM、Nabaltec公司制造) 之外, 以与比较例3相同的方式获得比较例4的组合物。

[0209] 将实施例6~11及比较例3和4的耐热层组合物的无机粒子及表面处理剂归纳在表2中。

[0210] [表2]

[0211]

	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	比较例3	比较例4
粒子	氧化铝							氢氧化铝
表面处理	丙烯酸 酯	硅烷偶联剂 (2wt%) /丙烯酸 酯	含氟基 硅烷偶 联剂	硅烷偶联剂 (1.5wt%) / 丙烯酸 酯	硅烷偶联剂 (3wt%) /丙烯酸 酯	硅烷偶联 剂 (10wt%) /丙烯酸 酯	-	-

[0212] 实验例1: 分散性

[0213] 用肉眼在由实施例1~5及比较例1和2制造的组合物中观察沉淀的有无, 在产生沉淀的组合物的情况下, 评价是否容易进行再分散。将未观察到沉淀的组合物表示为×, 将观察到沉淀的组合物表示为0, 将产生沉淀但容易进行再分散的组合物表示为△, 并在表3中示出。

[0214] 另外, 对由实施例6~11及比较例3和4制造的组合物也确认沉淀的有无并在表4中示出。

[0215] 实施例2: 基材粘合力

[0216] 将由实施例1~5及比较例1和2制造的耐热层组合物分别以5μm的厚度涂布在厚度为12μm且进行电晕处理的聚乙烯原片 (SKI公司制造) 的一面上, 并用干燥机在60℃下干燥10分钟以制作各隔膜。用双面胶带将如此制造的各隔膜的未涂敷面粘贴在玻璃板上后, 在涂敷面上粘贴宽度为18mm的透明胶带并以100mm/min的拉伸速度实施90度剥离试验后测定耐热层和聚乙烯多孔质膜的基材粘合力并记载在表3中。

[0217] 另外, 将由实施例6~11及比较例3和4制造的耐热层组合物分别以3μm的厚度涂布在厚度为12μm的聚乙烯原片 (SKI公司制造) 的一面上, 并用干燥机快速干燥以制作各隔膜。对如此制造的隔膜也以与前述的方法相同的方法测定基材粘合力并记载在表4中。

[0218] [表3]

[0219]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2
沉淀	×	×	×	×	×	△	△
基材粘合力 (gf/cm)	137	122	121	120	135	94	88

[0220] [表4]

[0221]

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 3	比较例 4
沉淀	×	×	×	×	×	△	○	○
基材粘合力 (gf/cm)	180	167	198	162	178	156	100	102

[0222] 从表3及表4可知,在利用含有氰基的有机化合物对氧化铝进行表面处理的情况下,不会产生沉淀,分散性良好。与此相对地,在未对氧化铝或氢氧化铝无机粒子进行表面处理的比较例1、2、3、4中,产生沉淀,特别是,在使用非水相溶剂的比较例3、4的情况下,产生严重的沉淀而分散性差。

[0223] 另外,在利用硅烷偶联剂预先进行表面处理之后再结合氰基的实施例7、9、10中,未产生沉淀。在相对于氧化铝重量使用10重量%的硅烷偶联剂的实施例11的情况下,虽然产生了沉淀,但容易进行再分散,从而基材粘合力也优异。

[0224] 使用实施例1~5的耐热层组合物的耐热层为120gr/cm以上,与使用未经表面处理的比较例1和比较例2的耐热层组合物的耐热层相比显示出优异的基材粘合力。

[0225] 另外,与均使用未经表面处理的无机粒子的比较例3和比较例4相比,对氧化铝进行表面处理的实施例6~11显示出高基材粘合力。另外,在利用硅烷偶联剂预先进行表面处理后结合氰基的实施例7、9、10及11中,当硅烷偶联剂的使用量为1.5重量%~10重量%时,显示出150gr/cm以上的基材粘合力,在这些实施例中,相对于氧化铝重量而硅烷偶联剂的使用量为3重量%的实施例10显示出最强的基材粘合力。

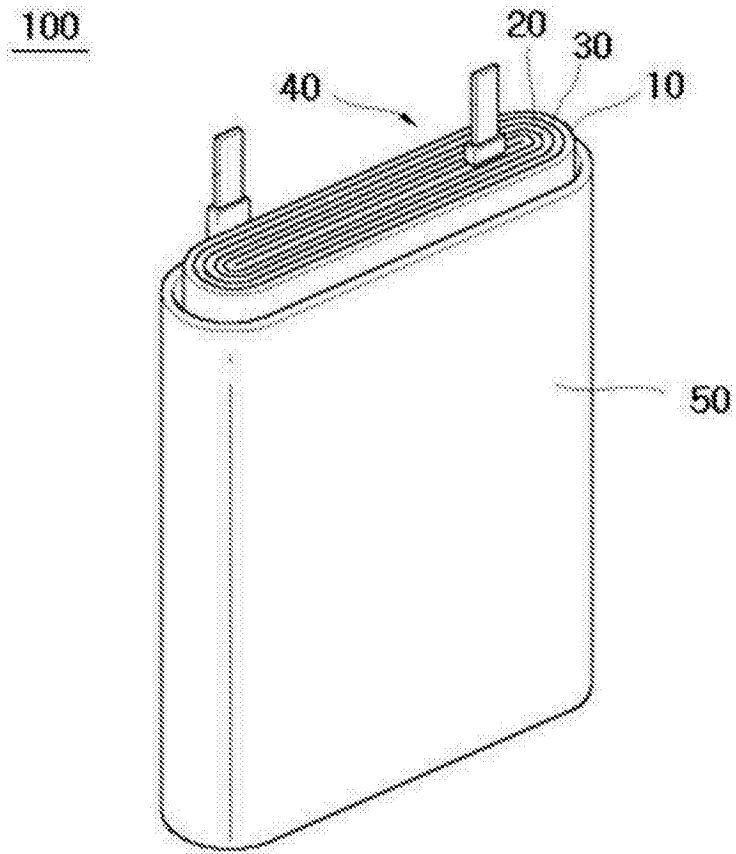


图1