



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119137797 A

(43) 申请公布日 2024.12.13

(21) 申请号 202380037717.0

(22) 申请日 2023.01.30

(30) 优先权数据

2022-082442 2022.05.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/002879 2023.01.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/223607 JA 2023.11.23

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 福岛宽太 上田裕贵 山崎穰辉

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 崔立宇 庞东成

(51) Int.Cl.

H01M 50/426 (2006.01)

H01G 11/52 (2006.01)

H01M 50/403 (2006.01)

H01M 50/414 (2006.01)

H01M 50/434 (2006.01)

H01M 50/443 (2006.01)

H01M 50/449 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

组合物、电化学器件用隔膜、电化学器件和二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种用于涂布电化学器件用隔膜的组合物,其含有共聚物,所述共聚物含有含氟单体单元和含酰胺键的单体单元。

1. 一种用于涂布电化学器件用隔膜的组合物,其含有共聚物,所述共聚物含有含氟单体单元和含酰胺键的单体单元。
2. 如权利要求1所述的组合物,其中,含氟单体为选自由四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯和2,3,3,3-四氟丙烯组成的组中的至少1种。
3. 如权利要求1或2所述的组合物,其中,含酰胺键的单体具有内酰胺环。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的组合物,其中,含酰胺键的单体为N-乙烯基-2-吡咯烷酮。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的组合物,其中,共聚物的含氟单体单元的含量相对于全部单体单元为75摩尔%~7摩尔%,共聚物的含酰胺键的单体单元的含量相对于全部单体单元为25摩尔%~93摩尔%。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的组合物,其还含有无机填料。
7. 如权利要求1~6中任一项所述的组合物,其还含有无机填料,所述无机填料含有选自由Mg、Al、Si、Ti、Zr和Ba组成的组中的至少1种元素。
8. 如权利要求1~7中任一项所述的组合物,其还含有无机填料,共聚物与无机填料的含有比例(共聚物):(无机填料)以质量比计为0.1:99.9~49.9:50.1。
9. 如权利要求1~8中任一项所述的组合物,其还含有溶剂。
10. 一种电化学器件用隔膜,其具备基材和由权利要求1~9中任一项所述的组合物形成的涂布层。
11. 如权利要求10所述的电化学器件用隔膜,其中,基材由有机材料形成。
12. 一种电化学器件,其具备权利要求10或11所述的电化学器件用隔膜。
13. 一种二次电池,其具备权利要求10或11所述的电化学器件用隔膜。

组合物、电化学器件用隔膜、电化学器件和二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及组合物、电化学器件用隔膜、电化学器件和二次电池。

背景技术

[0002] 专利文献1中公开了一种复合体,其是包含含氟共聚物、碱金属盐和离子液体的复合体,其特征在于,上述含氟共聚物是以下述通式(1)所示的结构单元和下述通式(2)所示的结构单元作为必须成分的含氟共聚物,挥发成分相对于复合体整体为0.1质量%以下。

[0003] $-\text{[CR}^1\text{R}^2-\text{CR}^3\text{R}^4\text{]}-$ (1)

[0004] (式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 相互独立地为H、F、Cl、 CF_3 、 OR^{10} (R^{10} 为碳原子数1~8的有机基团)。其中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 中的至少一个为F)

[0005] $-\text{[CR}^5\text{R}^6-\text{CR}^7\text{R}^8\text{]}-$ (2)

[0006] (式中, $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ 相互独立地为H、F、碳原子数1~3的烷基、包含氟原子以外的杂原子的官能团、或者包含上述官能团的基团。其中, $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ 中的至少一个为包含氟原子以外的杂原子的官能团或者包含上述官能团的基团。)

[0007] 专利文献2中记载了一种组合物,其特征在于,包含无机填料、含氟单体与具有酰胺键的聚合性乙烯基化合物的共聚物、以及溶剂。

[0008] 专利文献3中记载了一种有机无机复合多孔性隔膜,其是包含(a)聚烯烃系的隔膜基材和(b)在选自由上述基材的表面和存在于上述基材的气孔部的一部分组成的组中的1种以上的区域涂布有无机物粒子和粘合剂高分子的混合物的活性层而成的有机无机复合多孔性隔膜,其特征在于,上述活性层通过粘合剂高分子使无机物粒子彼此结合,通过无机物粒子彼此的间隙形成气孔结构。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:国际公开第2021/221113号

[0012] 专利文献2:国际公开第2020/054210号

[0013] 专利文献3:日本特表2008-524824号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 本发明的目的在于提供一种用于涂布电化学器件用隔膜的组合物,该组合物能够提高隔膜的耐热收缩性。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 根据本发明的第1观点,提供一种用于涂布电化学器件用隔膜的组合物,其含有共聚物,所述共聚物含有含氟单体单元和含酰胺键的单体单元。

[0018] 发明的效果

[0019] 根据本发明,能够提供一种用于涂布电化学器件用隔膜的组合物,该组合物能够

提高隔膜的耐热收缩性。

具体实施方式

[0020] 以下,对本发明的具体实施方式进行详细说明,但本发明不限于下述实施方式。

[0021] 锂离子二次电池的基本结构是在正极与负极之间根据需要隔着隔膜配置非水电解液。隔膜介于正极与负极之间而防止两极活性物质的接触,并且通过使电解液在其空孔内流通而形成电极间的离子传导的通路。另外,要求隔膜具有在由于正极-负极间的短路等原因而在电池内流过异常电流的情况下阻断电流、阻止过大的电流的功能(关闭功能),隔膜在超过通常的电池的使用温度的情况下,通过堵塞微多孔膜而关闭。

[0022] 以往,作为隔膜,通常使用由聚乙烯、聚丙烯等构成的微多孔性聚烯烃膜等多孔膜。但是,由于这些聚烯烃系多孔膜的热收缩性高,因此存在高温下的尺寸稳定性低的问题,在由于锂离子二次电池的异常加热而堵塞隔膜内的空孔后电池的内部温度也上升的情况下,担心隔膜发生热收缩和破损而引起内部短路导致起火等的危险性。为了提高这些高温下的电池的安全性,要求提高隔膜的耐热收缩性。

[0023] 本发明人进行了深入研究,结果发现,通过使用含有含氟单体与含酰胺键的单体的共聚物的组合物来涂布隔膜,能够提高隔膜的耐热收缩性。

[0024] 即,本发明的组合物是用于涂布电化学器件用隔膜的组合物,其含有含氟单体与含酰胺键的单体的共聚物,通过将本发明的组合物涂布于隔膜,能够提高隔膜的耐热收缩性。

[0025] (共聚物)

[0026] 本发明的组合物含有含氟单体与含酰胺键的单体的共聚物。

[0027] 作为含氟单体,可以举出:(1)具有与 sp^2 杂化碳原子键合的氟原子的烯烃;(2)通式: $CH_2=CX-COORf$ (式中,X为Cl、H或烷基,Rf为氟代烷基)所示的单体;(3)通式: $CH_2=CH-Rf$ (式中,Rf为氟代烷基)所示的单体;(4)通式: $CH_2=CH-ORf$ (式中,Rf为氟代烷基)所示的单体等。

[0028] 作为烷基,可以举出碳原子数1~3的烷基,优选甲基。

[0029] 作为氟代烷基,优选碳原子数1~12的直链或带支链的氟代烷基。

[0030] 作为含氟单体,从能够将键合于构成聚合物主链的碳原子的氟原子导入到上述共聚物由此在涂布隔膜的情况下能够进一步提高隔膜的耐热收缩性的方面出发,优选(1),更优选为选自由偏二氟乙烯、三氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯、单氟乙烯、三氟苯乙烯和通式: $CX_2=CXRf^1$ (式中,X独立地为H或F,X中的至少1个为F,Rf¹为碳原子数1~12的直链或带支链的氟代烷基)所示的含氟单体组成的组中的至少1种。

[0031] 作为含氟单体,从在涂布隔膜的情况下能够更进一步提高隔膜的耐热收缩性的方面出发,进一步优选为选自由四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯和2,3,3,3-四氟丙烯组成的组中的至少1种,特别优选四氟乙烯。

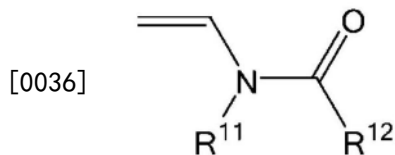
[0032] 含酰胺键的单体含有酰胺键和聚合性乙烯基。上述酰胺键是指羰基与氮原子之间的键。作为上述聚合性乙烯基,可以举出乙烯基、烯丙基、乙烯基醚基、乙烯基酯基、丙烯酰基等。

[0033] 作为含酰胺键的单体,可以举出N-乙烯基-β-丙内酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-

乙烯基-2-哌啶酮、N-乙烯基-庚内酰胺等N-乙烯基内酰胺化合物、N-乙烯基甲酰胺、N-甲基-N-乙烯基乙酰胺等非环状的N-乙烯基酰胺化合物、N-烯丙基-N-甲基甲酰胺、烯丙基脒等非环状的N-烯丙基酰胺化合物、1-(2-丙烯基)-2-吡咯烷酮等N-烯丙基内酰胺化合物、(甲基)丙烯酸胺、N,N-二甲基丙烯酸胺、N-异丙基丙烯酸胺等丙烯酸胺化合物。

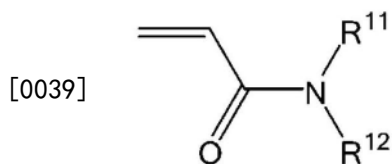
[0034] 作为含酰胺键的单体,还可以举出

[0035] [化1]



[0037] (式中, R^{11} 和 R^{12} 独立地为H或碳原子数1~10的烷基) 所示的化合物、

[0038] [化2]



[0040] (式中, R^{11} 和 R^{12} 独立地表示H或碳原子数1~10的烷基) 所示的化合物等。

[0041] 作为含酰胺键的单体,优选具有内酰胺环的单体。作为内酰胺环,只要是由酰胺键和碳原子形成的环就没有特别限定,可以为单环也可以为多环,优选为单环。另外,内酰胺环可以具有任意的取代基。作为内酰胺环,可以举出例如 α -内酰胺环、 β -内酰胺环、 γ -内酰胺环、 δ -内酰胺环、 ϵ -己内酰胺环、 ω -庚内酰胺等。

[0042] 含酰胺键的单体可以具有除去1个以上的与形成内酰胺环的碳原子或氮原子键合的氢原子后剩余的原子团直接或间接地与聚合性乙烯基键合的结构。例如,含酰胺键的单体可以具有除去1个与形成内酰胺环的碳原子或氮原子键合的氢原子后剩余的原子团与乙烯基或烯丙基键合的结构。

[0043] 作为含酰胺键的单体,其中,优选自由N-乙烯基- β -丙内酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-哌啶酮、N-乙烯基- ϵ -己内酰胺和N-乙烯基-庚内酰胺组成的组中的至少1种,更优选自由N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-哌啶酮和N-乙烯基- ϵ -己内酰胺组成的组中的至少1种,进一步优选N-乙烯基-2-吡咯烷酮。

[0044] 共聚物除了含氟单体单元和含酰胺键的单体单元以外还可以含有其他单体单元。作为其他单体,只要是能够与含氟单体和含酰胺键的单体共聚的单体就没有特别限定。作为其他单体单元,可以举出乙烯基酯单体单元、乙烯基醚单体单元、侧链具有聚乙二醇的(甲基)丙烯酸单体单元、侧链具有聚乙二醇的乙烯基单体单元、具有长链烃基的(甲基)丙烯酸单体单元、具有长链烃基的乙烯基单体单元等。

[0045] 共聚物的含氟单体单元的含量优选相对于全部单体单元为75摩尔%~7摩尔%,共聚物的含酰胺键的单体单元的含量优选相对于全部单体单元为25摩尔%~93摩尔%。

[0046] 共聚物的含氟单体单元的含量更优选为60摩尔%以下,进一步优选为55摩尔%以下,特别优选为50摩尔%以下,最优选为45摩尔%以下,更优选为15摩尔%以上,进一步优选为20摩尔%以上,特别优选为35摩尔%以上,最优选为40摩尔%以上。

[0047] 共聚物的含酰胺键的单体单元的含量更优选为40摩尔%以上,进一步优选为45摩

尔%以上,特别优选为50摩尔%以上,最优选为55摩尔%以上,更优选为85摩尔%以下,进一步优选为80摩尔%以下,特别优选为65摩尔%以下,最优选为60摩尔%以下。

[0048] 共聚物的其他单体单元的含量优选为50摩尔%以下,更优选为35摩尔%以下,进一步优选为25摩尔%以下,更进一步优选为15摩尔%以下,特别优选为5摩尔%以下,优选为0摩尔%以上。

[0049] 另外,共聚物可以是实质上仅含有含氟单体单元和含酰胺键的单体单元的共聚物。

[0050] 共聚物的组成例如可以通过¹H-NMR和¹⁹F-NMR来测定。

[0051] 共聚物的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为10000~500000,更优选为15000以上,进一步优选为20000以上,特别优选为30000以上,更优选为400000以下。重均分子量可以通过凝胶渗透色谱(GPC)使用二甲基甲酰胺作为溶剂进行测定。

[0052] (共聚物的制造方法)

[0053] 共聚物可以通过将含氟单体、含酰胺键的单体以及根据需要的其他单体在反应器中聚合的制造方法来适当地制造。

[0054] 作为聚合方法,可以采用悬浮聚合、乳液聚合、溶液聚合等方法。

[0055] 另外,从能够制造具有高分子量的共聚物的方面出发,在各种聚合方法中,优选使用了含氟溶剂的聚合方法。共聚物例如可以通过在含氟溶剂中至少将含氟单体和含酰胺键的单体聚合而得到共聚物的制造方法来适当地制造。

[0056] 作为含氟溶剂,可以举出:CH₃CClF₂、CH₃CCl₂F、CF₃CF₂CCl₂H、CF₂C1CF₂CFHC1等氢氯氟烷烃类;CF₂C1CFC1CF₂CF₃、CF₃CFC1CFC1CF₃等氯氟烷烃类;全氟环丁烷、CF₃CF₂CF₂CF₃、CF₃CF₂CF₂CF₂CF₃、CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃等全氟烷烃类;CF₂HCF₂CF₂CF₂H、CF₃CFHCF₂CF₂CF₃、CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂H、CF₃CF₂CFHCF₂CF₃、CF₃CFHCFHCF₂CF₃、CF₂HCF₂CF₂CF₂CF₂H、CF₂HCFHCF₂CF₂CF₃、CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂H、CF₃CH(CF₃)CF₃CF₂CF₃、CF₃CF(CF₃)CFHCF₂CF₃、CF₃CF(CF₃)CFHCFHCF₃、CF₃CH(CF₃)CFHCF₂CF₃、CF₂HCF₂CF₂CF₂CF₂H、CF₃CF₂CF₂CF₂CH₂CH₃、CF₃CH₂CF₂CH₃等氢氟烃类;F(CF₂)₄OCH₃、F(CF₂)₄OC₂H₅、(CF₃)₂CF₂OCH₃、F(CF₂)₃OCH₃等(全氟烷基)烷基醚类;CF₃CH₂OCF₂CHF₂、CHF₂CF₂CH₂OCF₂CHF₂、CF₃CF₂CH₂OCF₂CHF₂等氢氟烷基醚类等。

[0057] 作为含氟溶剂,从能够制造具有更高的分子量的共聚物的方面出发,优选选自由氢氟烃类、(全氟烷基)烷基醚类和氢氟烷基醚类组成的组中的至少1种,更优选氢氟烷基醚类。

[0058] 作为含氟溶剂,其中,优选选自由CF₃CH₂CF₂CH₃、CF₃CH₂OCF₂CHF₂、CHF₂CF₂CH₂OCF₂CHF₂和CF₃CF₂CH₂OCF₂CHF₂组成的组中的至少1种,更优选CF₃CH₂OCF₂CHF₂。

[0059] 在上述聚合中,可以使用聚合引发剂、表面活性剂和链转移剂,可以分别使用以往公知的物质。

[0060] 作为聚合引发剂,可以使用自由基聚合引发剂。作为聚合引发剂,可以举出例如下述物质作为代表性示例:

[0061] 过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯等过氧化碳酸二烷基酯类;

[0062] 过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化2-乙基己酸叔己酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化新戊酸叔戊酯等过氧

化酯类；

[0063] 二叔丁基过氧化物等二烷基过氧化物类；

[0064] 二[氟(或氟氯)酰基]过氧化物类；等。

[0065] 作为二[氟(或氟氯)酰基]过氧化物类,可以举出 $[(RfCOO)-]_2$ (Rf为全氟烷基、 ω -氢全氟烷基或氟氯烷基)所示的二酰基过氧化物。

[0066] 作为二[氟(或氟氯)酰基]过氧化物类,可以举出例如二(ω -氢-十二氟庚酰基)过氧化物、二(ω -氢-十四氟辛酰基)过氧化物、二(ω -氢-十六氟壬酰基)过氧化物、二(全氟丁酰基)过氧化物、二(全氟戊酰基)过氧化物、二(全氟己酰基)过氧化物、二(全氟庚酰基)过氧化物、二(全氟辛酰基)过氧化物、二(全氟壬酰基)过氧化物、二(ω -氯-六氟丁酰基)过氧化物、二(ω -氯-十氟己酰基)过氧化物、二(ω -氯-十四氟辛酰基)过氧化物、 ω -氢-十二氟庚酰基- ω -氢十六氟壬酰基-过氧化物、 ω -氯-六氟丁酰基- ω -氯-十氟己酰基-过氧化物、 ω -氢十二氟庚酰基-全氟丁酰基-过氧化物、二(二氯五氟丁酰基)过氧化物、二(三氯八氟己酰基)过氧化物、二(四氯十一氟辛酰基)过氧化物、二(五氯十四氟癸酰基)过氧化物、二(十一氯三十氟二十二酰基)过氧化物等。

[0067] 通过在链转移剂的存在下进行聚合,能够适当地调整得到的共聚物的溶液粘度、重均分子量等。作为链转移剂,可以举出例如乙烷、异戊烷、正己烷、环己烷等烃类;甲苯、二甲苯等芳香族类;丙酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等乙酸酯类;甲醇、乙醇等醇类;甲基硫醇等硫醇类;四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯代甲烷等卤代烃等。

[0068] 聚合温度没有特别限定,从聚合速度和调温所需的成本的方面出发,优选为 $0^{\circ}\text{C} \sim 95^{\circ}\text{C}$,更优选为 $15^{\circ}\text{C} \sim 95^{\circ}\text{C}$ 。

[0069] 聚合压力没有特别限定,从聚合速度和反应器的耐压的方面出发,优选为 $0.3\text{MPaG} \sim 1.5\text{MPaG}$,更优选为 0.4MPaG 以上,更优选为 1.0MPaG 以下。

[0070] 聚合结束后,以浆料的形式得到共聚物的情况下,可以通过从反应器中取出浆料并进行清洗、干燥来回收共聚物。

[0071] (无机填料)

[0072] 本发明的组合物优选还含有无机填料。通过使本发明的组合物含有无机填料,能够进一步提高隔膜的耐热收缩性。

[0073] 作为无机填料,优选含有选自由Mg、Al、Si、Ti、Zr和Ba组成的组中的至少1种元素的无机填料。

[0074] 作为无机填料,优选选自由金属氧化物粒子和金属氢氧化物粒子组成的组中的至少1种。另外,作为无机填料,更优选含有选自由Mg、Al、Si、Ti、Zr和Ba组成的组中的至少1种元素的金属氧化物粒子。

[0075] 作为金属氧化物粒子,优选选自由氧化镁、氧化硅、氧化铝、氧化钡、氧化锆和氧化钛组成的组中的至少1种。

[0076] 作为金属氢氧化物粒子,优选选自由氢氧化镁、氢氧化铝和氢氧化锆组成的组中的至少1种。

[0077] 作为无机填料,其中,优选选自由氧化镁、氧化硅、氧化铝和氧化锆组成的组中的至少1种,更优选选自由氧化镁和氧化铝组成的组中的至少1种。

[0078] 无机填料的平均粒径优选为 $25\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以

下,特别优选为 $1\mu\text{m}$ 以下,优选为 $0.02\mu\text{m}$ 以上。无机填料的平均粒径是利用透射型电子显微镜、激光式粒度分布测定装置等进行测定而得到的值。

[0079] 本发明的组合物中,共聚物与无机填料的含有比例[(共聚物)/(无机填料)]以质量比计优选为 $0.1/99.9 \sim 49.9/50.1$,更优选为 $1/99$ 以上,进一步优选为 $5/95$ 以上,特别优选为 $10/90$ 以上,更优选为 $45/55$ 以下,进一步优选为 $40/60$ 以下。

[0080] (溶剂)

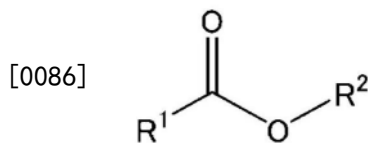
[0081] 本发明的组合物优选进一步含有溶剂。

[0082] 作为溶剂,可以举出例如:水;N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺等含氮系有机溶剂;丙酮、甲基乙基酮、环己酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;四氢呋喃、二氧六环、乙基溶纤剂、甲基溶纤剂、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚等醚系溶剂;二甲苯、甲苯、溶剂石脑油等芳香族烃系溶剂;正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、正十一烷、正十二烷、矿物精油等脂肪族烃系溶剂;它们的混合溶剂;等等。

[0083] 另外,作为溶剂,也可以使用选自自由通式(1)所示的酯(1)和通式(2)所示的酮(2)组成的组中的至少1种。

[0084] 通式(1):

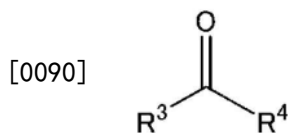
[0085] [化3]



[0087] (式中, R^1 和 R^2 独立地为H、 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链状或支链状的脂肪族基团、或者 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳香族基团。)

[0088] 通式(2):

[0089] [化4]



[0091] (式中, R^3 和 R^4 独立地为H、 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链状或支链状的脂肪族基团、或者 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳香族基团。)

[0092] 通式(1)中的 R^1 和 R^2 独立地为H、 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链状或支链状的脂肪族基团、或者 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳香族基团。

[0093] R^1 的脂肪族基团的碳原子数为 $1 \sim 10$,优选为2以上,更优选为3以上,优选为7以下,更优选为5以下。作为 R^1 的脂肪族基团,优选烷基。烷基可以为直链状,也可以为支链状。

[0094] R^1 的芳香族基团的碳原子数为 $6 \sim 10$ 。与芳香族基团的芳香族环的碳原子键合的氢原子可以被取代,也可以不被取代。作为取代基,可以举出甲基等烷基、氯原子等卤基等。作为 R^1 的芳香族基团,优选苯基或苄基。

[0095] 作为 R^1 ,优选 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链状或支链状的脂肪族基团,更优选 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链状或支链状的烷基或者 $C_2 \sim C_{10}$ 的直链状或支链状的烯基,优选甲基、乙基、丙基、乙烯基、异丙烯

基、丁基或戊基,更优选丙基、丁基或戊基。这些基团可以为直链状或支链状中的任一种,优选为直链状。

[0096] R^2 的脂肪族基团的碳原子数为1~10,优选为3以上,更优选为4以上,优选为8以下,更优选为6以下。作为 R^2 的脂肪族基团,优选烷基。烷基可以为直链状,也可以为支链状。

[0097] R^2 的芳香族基团的碳原子数为6~10。与芳香族基团的芳香族环的碳原子键合的氢原子可以被取代,也可以不被取代。作为取代基,可以举出甲基等烷基、氯原子等卤基等。作为 R^2 的芳香族基团,优选苯基或苄基。

[0098] 作为 R^2 ,优选 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链状或支链状的脂肪族基团,更优选 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链状或支链状的烷基,优选甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基,更优选丁基、戊基或己基。这些基团可以为直链状或支链状中的任一种,优选为直链状。

[0099] 作为通式(1)所示的酯(1),优选选自乙酸乙酯、丁酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙酸丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、戊酸丁酯、己酸丁酯、丁酸戊酯、戊酸戊酯、己酸戊酯、丁酸己酯、戊酸己酯和己酸己酯组成的组中的至少1种,更优选丁酸丁酯。

[0100] 通式(2)中的 R^3 和 R^4 独立地为H、 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链状或支链状的脂肪族基团、或者 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳香族基团。

[0101] R^3 和 R^4 的脂肪族基团的碳原子数为1~10,优选为3以下,更优选为2以下。作为 R^3 的脂肪族基团,优选烷基。烷基可以为直链状,也可以为支链状。

[0102] R^3 和 R^4 的芳香族基团的碳原子数为6~10。与芳香族基团的芳香族环的碳原子键合的氢原子可以被取代,也可以不被取代。作为取代基,可以举出甲基等烷基、氯原子等卤基等。作为 R^3 和 R^4 的芳香族基团,优选苯基或苄基。

[0103] 作为 R^3 和 R^4 ,优选 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链状或支链状的脂肪族基团,更优选 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链状或支链状的烷基,优选甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基,更优选甲基或乙基。这些基团可以为直链状或支链状中的任一种,优选为直链状。

[0104] 作为通式(2)所示的酮(2),优选选自丙酮和甲乙酮组成的组中的至少1种。

[0105] 作为溶剂,也可以使用水。例如,在通过在水中使单体进行乳液聚合的制造方法来制造共聚物的情况下,通常得到含有共聚物和水的水的聚合组合物,因此可以使用聚合组合物中所含的水作为本发明的组合物的溶剂。

[0106] 其中,从组合物的稳定性、涂布性优异的方面出发,本发明的组合物优选含有选自N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、丙酮和甲乙酮组成的组中的至少1种,更优选含有N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0107] 本发明的组合物含有共聚物和溶剂的情况下,共聚物的含量相对于组合物的质量优选为0.1质量%~20质量%,更优选为1质量%以上,进一步优选为3质量%以上,特别优选为10质量%以上,最优选为13质量%以上,更优选为16质量%以下。

[0108] (其他成分)

[0109] 本发明的组合物还可以含有有机填料。作为有机填料,优选非导电性的交联聚合物,更优选交联聚苯乙烯、交联聚甲基丙烯酸酯、交联丙烯酸酯。

[0110] 本发明的组合物还可以含有聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚酰胺酰亚胺、丙烯酸橡胶、羧基烷基纤维素、烷基纤维素、羟基烷基纤维素等其他聚合物。

[0111] (电化学器件用隔膜)

[0112] 通过使用本发明的组合物,能够制作电化学器件用隔膜。本发明的电化学器件用隔膜具备基材和由上述组合物形成的涂布层。

[0113] 基材与涂布层可以直接粘接,也可以经由其他层粘接,但优选涂布层直接形成在基材上。涂布层可以仅设置于基材的单侧,也可以设置于两侧。另外,涂布层可以以覆盖设置涂布层的基材的全部的方式设置,也可以以仅覆盖一部分的方式设置。

[0114] 在仅在基材的单侧形成涂布层的情况下,从耐热收缩性、与电极的粘接性及离子传导性的方面出发,涂布层的重量优选为 $0.5\text{g}/\text{m}^2 \sim 50.0\text{g}/\text{m}^2$ 的范围。在基材的两侧形成涂布层时的涂布层的重量优选为 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上,更优选为 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上,优选为 $25.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下,更优选为 $20.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0115] 每单侧的涂布层的厚度优选为 $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 。若涂布层的厚度在上述范围内,则能够确保破膜强度和绝缘性,并且基材的卷曲不易变大。

[0116] 作为基材,优选内部具有空孔或空隙的多孔性基材。作为多孔性基材,可以举出微多孔膜、由无纺布、纸状片材等纤维状物形成的多孔性片材、或者在这些微多孔膜或多孔性片材上层叠1层以上其他多孔性层而成的复合涂布层等。需要说明的是,微多孔膜是指成为在内部具有多个微细孔且这些微细孔连结而成的结构、气体或液体能够从一个面向另一个面通过的膜。

[0117] 构成基材的材料可以使用具有电绝缘性的有机材料或无机材料中的任1种。特别是从对基材赋予关闭功能的方面出发,作为基材的构成材料,优选使用有机材料,更优选使用热塑性树脂,进一步优选使用选自聚乙烯、聚丙烯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯和聚缩醛组成的组中的至少1种。

[0118] 关闭功能是指如下所述的功能:在电池温度升高的情况下,热塑性树脂溶解而堵塞基材的孔,由此阻断离子的移动,防止电池的热失控。作为热塑性树脂,熔点低于 200°C 的热塑性树脂是适当的,特别优选聚烯烃。

[0119] 作为使用了聚烯烃的基材,优选聚烯烃微多孔膜。作为聚烯烃微多孔膜,可以使用具有充分的力学物性和离子透过性的适用于以往的非水系二次电池用隔膜的聚烯烃微多孔膜。而且,从具有上述关闭功能的方面出发,聚烯烃微多孔膜优选包含聚乙烯。

[0120] 聚烯烃的重均分子量优选为10万 \sim 500万。重均分子量小于10万时,有时难以确保充分的力学物性。另外,大于500万时,有时关闭特性变差,有时成型变得困难。

[0121] 这样的聚烯烃微多孔膜例如可以通过以下的方法制造。即,可以举出依次实施(i)将熔融的聚烯烃树脂从T型模头挤出而片材化的工序、(ii)对上述片材实施结晶化处理的工序、(iii)将片材拉伸的工序和(iv)对片材进行热处理的工序而形成微多孔膜的方法。另外,还可以举出依次实施(i)使聚烯烃树脂与液体石蜡等增塑剂一起熔融后将其从T型模头挤出并将其冷却而进行片材化的工序、(ii)将片材拉伸的工序、(iii)从片材提取增塑剂的工序和(iv)对片材进行热处理的工序而形成微多孔膜的方法等。

[0122] 作为由纤维状物构成的多孔性片材,可以使用由聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯、聚乙烯或聚丙烯等聚烯烃、芳香族聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚砜、聚砜、聚醚酮、聚醚酰亚胺等耐热性高分子等构成的纤维状物、或者由这些纤维状物的混合物构成的多孔性片材。

[0123] 基材可以是进一步层叠有功能层的复合基材。复合基材在能够通过功能层进一步附加功能的方面优选。作为功能层,例如从赋予耐热性的方面出发,可以使用由耐热性树脂

构成的多孔层、由耐热性树脂和无机填料构成的多孔层。作为耐热性树脂,可以举出选自芳香族聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚砜、聚砜、聚醚酮和聚醚酰亚胺中的1种或2种以上的耐热性高分子。作为无机填料,可以优选使用氧化铝等金属氧化物、氢氧化镁等金属氢氧化物等。需要说明的是,作为复合化的方法,可以举出在多孔性片材上涂布功能层的方法、用粘接剂接合的方法、热压接的方法等。

[0124] 作为基材,上述中,优选由选自聚乙烯、聚丙烯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯和聚缩醛组成的组中的至少1种形成的多孔性基材。

[0125] 从得到良好的力学物性和内部电阻的方面出发,基材的膜厚优选为 $5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 的范围。上述膜厚的上限更优选为 $40\mu\text{m}$,进一步优选为 $30\mu\text{m}$ 。另外,上述膜厚的下限更优选为 $10\mu\text{m}$ 。

[0126] 基材的格利值优选为500秒/100cc空气以下,更优选为300秒/100cc空气以下。上述格利值还优选为50秒/100cc空气以上。格利值是按照JIS P 8117利用格利式密度计进行测定而得到的值。

[0127] 基材的空孔率优选为30%~70%,更优选为35%~60%。空孔率是通过下述式计算出的值。

[0128] $\text{空孔率} = (1 - \text{试样质量}(\text{g}) / (\text{试样密度}(\text{g}/\text{cm}^3) \times \text{试样体积}(\text{cm}^3))) \times 100$

[0129] 此处的试样体积(cm^3)以 $10\text{cm} \times 10\text{cm} \times \text{厚度}(\text{cm})$ 计算出。

[0130] 基材的平均孔径优选为 $0.01\mu\text{m}$ ~ $0.5\mu\text{m}$,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $0.3\mu\text{m}$ 。关于平均孔径,利用气体吸附法应用BET式,测定基材的比表面积(m^2/g),乘以基材的单位面积重量(g/m^2)而计算出每 1m^2 基材的空孔表面积S。另外,由空孔率计算出每 1m^2 基材的空孔体积V。使用得到的值由下式计算出平均孔径(直径)d。

[0131] $d = 4 \cdot V / S$

[0132] 基材的格利值、空孔率和平均孔径在上述范围内时,可以得到具有优异的离子透过性的隔膜,可以得到具有良好的充放电特性的电池。

[0133] 电化学器件用隔膜可以通过在基材上涂布上述组合物来制造。涂布的方法只要是能够用由组合物形成的涂布层覆盖基材的表面的方法就没有特别限定,可以举出例如将上述组合物涂布于基材上并将涂布膜干燥的方法。作为涂布的方法,更具体而言,可以举出将上述组合物辊涂于基材的方法、将基材浸渍于上述组合物中、将上述组合物涂布于基材并进一步浸渍于适当的凝固液而制作的方法。另外,也可以使用上述组合物制作膜,通过层压等方法将得到的膜与基材层叠,由此制造电化学器件用隔膜。作为使用上述组合物制作膜的方法,可以例示将上述组合物涂布到聚酯膜、铝膜等具有平滑表面的膜上后进行剥离的方法。

[0134] 电化学器件用隔膜的透气度优选为1000s/100mL以下,更优选为800s/100mL以下,进一步优选为500s/100mL以下,优选为50s/100mL以上。透气度可以使用透气度试验机来测定。

[0135] 电化学器件用隔膜的格利值优选为1000秒/100cc空气以下,更优选为800秒/100cc空气以下,进一步优选为500秒/100cc空气以下。上述格利值还优选为50秒/100cc空气以上。格利值是按照JIS P 8117利用格利式密度计进行测定而得到的值。

[0136] 电化学器件用隔膜的格利值的上升率优选为500%以下,更优选为400%以下,进

一步优选为250%以下。格利值的上升率还优选为103%以上。格利值的上升率可以通过下式求出。

[0137] 格利值上升率(%) = (电化学器件用隔膜的格利值/仅基材的格利值) × 100

[0138] (电化学器件)

[0139] 本发明的电化学器件用隔膜能够应用于电化学器件。本发明的电化学器件具备上述电化学器件用隔膜。

[0140] 作为电化学器件,可以举出二次电池、电容器等电池。电池可以为一次电池,也可以为蓄电池(二次电池)或蓄电元件。电池也可以为非水电解液电池。非水电解液电池包含具备电解液和发电元件的全部电池。作为非水电解液电池,可以举出例如锂离子一次电池、锂离子二次电池、镍氢电池、锂离子电容器、双电层电容器等。

[0141] 本发明的电化学器件用隔膜可以与正极、负极和非水电解液一起构成二次电池。作为二次电池,其中特别优选锂离子二次电池。以下,对将本发明的电化学器件用隔膜应用于锂离子二次电池时的代表性构成进行说明,但本发明的电化学器件并不限于这些构成。

[0142] 正极由包含作为正极的材料的正极活性物质的正极合剂和集电体构成。

[0143] 作为正极活性物质,只要能够以电化学方式使锂离子嵌入/脱嵌就没有特别限制。优选含有锂和至少1种过渡金属的物质,可以举出例如锂·钴复合氧化物、锂·镍复合氧化物、锂·锰复合氧化物等锂过渡金属复合氧化物、含锂的过渡金属磷酸化合物等。

[0144] 正极合剂优选还包含粘结剂、增稠剂、导电材料。

[0145] 作为粘结剂,只要是对电极制造时使用的溶剂、电解液安全的材料,就可以使用任意的粘结剂,可以举出例如聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物等。

[0146] 作为增稠剂,可以举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白等。

[0147] 作为正极的导电材料,可以举出石墨、炭黑、碳纳米管、碳纤维等碳材料等。

[0148] 作为正极为集电体的材质,可以举出铝、钛或钽等金属、或者其合金。其中,优选铝或其合金。

[0149] 正极的制造根据常规方法即可。例如可以举出如下方法:在上述正极活性物质中加入上述粘结剂、增稠剂、导电材料、溶剂等而制成浆料状的正极合剂,将其涂布于集电体,干燥后进行压制而高密度化。

[0150] 负极由包含负极材料的负极合剂和集电体构成。

[0151] 作为负极材料,可以举出:各种热分解条件下的有机物的热分解物、人造石墨、天然石墨等能够使锂离子嵌入/脱嵌的碳质材料;氧化锡、氧化硅等能够使锂离子嵌入/脱嵌的金属氧化物材料;锂金属;各种锂合金等。这些负极材料可以混合使用2种以上。

[0152] 作为能够使锂离子嵌入/脱嵌的碳质材料,优选由各种原料得到的易石墨性沥青通过高温处理而制造的人造石墨或精制天然石墨、或者用沥青等有机物对这些石墨实施表面处理后进行碳化而得到的材料。

[0153] 负极合剂优选还包含粘结剂、增稠剂、导电材料。作为粘结剂,可以举出与上述的能够用于正极的粘结剂同样的粘结剂。作为增稠剂,可以举出与上述的能够用于正极的增稠剂同样的增稠剂。作为负极的导电材料,可以举出铜、镍等金属材料;石墨、炭黑等碳材料等。

[0154] 作为负极用集电体的材质,可以举出铜、镍或不锈钢等。其中,从容易加工成薄膜的方面和成本的方面出发,优选铜。

[0155] 负极的制造根据常规方法即可。例如可以举出如下所述的方法:在上述负极材料中加入上述粘结剂、增稠剂、导电材料、溶剂等制成浆料状,涂布于集电极,干燥后进行压制而高密度化。

[0156] 作为非水电解液,可以使用将公知的电解质盐溶解于公知的电解质盐溶解用有机溶剂而成的非水电解液。

[0157] 作为电解质盐溶解用有机溶剂,没有特别限定,可以使用碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙烯酯等烃系溶剂;氟代碳酸亚乙酯、氟醚、氟代碳酸酯等氟系溶剂中的1种或2种以上。

[0158] 作为电解质盐,可以举出 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 和碳酸盐。

[0159] 电解质盐的浓度优选为0.8摩尔/升以上,更优选为1.0摩尔/升以上。上限虽然也取决于电解质盐溶解用有机溶剂,但通常为1.5摩尔/升。

[0160] 锂离子二次电池的形状是任意的,可以举出例如圆筒型、方型、层压型、硬币型、大型等形状。需要说明的是,正极、负极、隔膜的形状和构成可以根据各自的电池的形状而变更使用。

[0161] 以上对实施方式进行了说明,但可以理解的是,能够在不脱离权利要求书的主旨和范围的情况下对方式及详细情况进行各种变更。

[0162] <1>根据本发明的第1观点,提供一种用于涂布电化学器件用隔膜的组合物,其含有共聚物,所述共聚物含有含氟单体单元和含酰胺键的单体单元。

[0163] <2>根据本发明的第2观点,提供基于第1观点的组合物,其中,含氟单体为选自由四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯和2,3,3,3-四氟丙烯组成的组中的至少1种。

[0164] <3>根据本发明的第3观点,提供基于第1观点或第2观点的组合物,其中,含酰胺键的单体具有内酰胺环。

[0165] <4>根据本发明的第4观点,提供基于第1观点~第3观点中的任一观点的组合物,其中,含酰胺键的单体为N-乙烯基-2-吡咯烷酮。

[0166] <5>根据本发明的第5观点,提供基于第1观点~第4观点中的任一观点的组合物,其中,共聚物的含氟单体单元的含量相对于全部单体单元为75摩尔%~7摩尔%,共聚物的含酰胺键的单体单元的含量相对于全部单体单元为25摩尔%~93摩尔%。

[0167] <6>根据本发明的第6观点,提供基于第1观点~第5观点中的任一观点的组合物,其中,还含有无机填料。

[0168] <7>根据本发明的第7观点,提供基于第1观点~第6观点中的任一观点的组合物,其中,还含有无机填料,所述无机填料含有选自由Mg、Al、Si、Ti、Zr和Ba组成的组中的至少1

种元素。

[0169] <8>根据本发明的第8观点,提供基于第1观点~第7观点中的任一观点的组合物,其中,还含有无机填料,共聚物与无机填料的含有比例(共聚物):(无机填料)以质量比计为0.1:99.9~49.9:50.1。

[0170] <9>根据本发明的第9观点,提供基于第1观点~第8观点中的任一观点的组合物,其中,还含有溶剂。

[0171] <10>根据本发明的第10观点,提供一种电化学器件用隔膜,其具备基材和由基于第1观点~第9观点中的任一观点的组合物形成的涂布层。

[0172] <11>根据本发明的第11观点,提供基于第10观点的电化学器件用隔膜,其中,基材由有机材料形成。

[0173] <12>根据本发明的第12观点,提供一种电化学器件,其具备基于第10观点或第11观点的电化学器件用隔膜。

[0174] <13>根据本发明的第13观点,提供一种二次电池,其具备基于第10观点或第11观点的电化学器件用隔膜。

[0175] 实施例

[0176] 接着,举出实施例对本发明的实施方式进行说明,但本发明不仅限于该实施例。

[0177] 实施例的各数值通过下述方法进行测定。

[0178] <聚合物的单体组成>

[0179] 使用NMR分析装置(Agilent Technologies公司制造、VNS400 MHz),通过¹H-NMR和¹⁹F-NMR测定,在聚合物的氘代氯仿溶液状态下测定聚合物的单体组成。

[0180] <重均分子量>

[0181] 通过凝胶渗透色谱(GPC)进行测定。使用东曹公司制造的AS-8010、CO-8020、柱(将3根GMHHR-H串联连接)和岛津制作所公司制造的RID-10A,以1.0ml/分钟的流速流入作为溶剂的二甲基甲酰胺(DMF),通过所测定的数据(参比:聚苯乙烯)计算出重均分子量。

[0182] <透气度>

[0183] 利用透气度试验机(熊谷理机工业公司制造)进行测定。将气体以刻度从0mL通过至25mL所需的时间(s)设为4倍,由此计算出透气度(s/100mL)。

[0184] <涂膜厚度>

[0185] 利用高精度厚度测定机(HKT-1240)进行测定。测量涂布前的仅基材的膜厚和涂布后的隔膜的膜厚,计算出其值的差作为涂膜厚度。

[0186] <面积维持率>

[0187] 将各实验例中制作的隔膜放入烘箱中,在150°C加热30分钟。测定加热前后的隔膜的面积,通过以下的计算式计算出面积维持率。面积维持率高的隔膜的耐热收缩性优异。

[0188] 面积维持率(%) = (加热后的隔膜的面积) / (加热前的隔膜的面积) × 100

[0189] <合成例1>

[0190] 在容积为500mL的高压釜中加入HFE-347pc-f(CF₃CH₂O CF₂CHF₂) 245g、N-乙烯基-2-吡咯烷酮9.7g、四氟乙烯35g、作为引发剂的70重量%的过氧化新戊酸叔丁酯的烃溶液(以下简称“Perbutyl PV”)0.5g,在50°C下进行聚合反应。通过聚合反应,压力从0.81MPa降压至0.71MPa时,吹扫高压釜内的单体,将得到的聚合物溶液在120°C下干燥,由此回收共聚

物(聚合物a)。聚合物a通过NMR测定而测定的基于四氟乙烯的聚合单元/基于N-乙烯基-2-吡咯烷酮的聚合单元的比率为38/62(摩尔比),通过GPC测定而测定的重均分子量为32万。

[0191] <合成例2>

[0192] 在容积为500mL的高压釜中加入HFE-347pc-f245g、N-乙烯基-2-吡咯烷酮9.5g、四氟乙烯34g、作为引发剂的Perbutyl PV1.0g,在50°C下进行聚合反应。通过聚合反应,压力从0.77MPa降压至0.66MPa时,吹扫高压釜内的单体,将得到的聚合物溶液在120°C下干燥,由此回收共聚物(聚合物b)。聚合物b通过NMR测定而测定的基于四氟乙烯的聚合单元/基于N-乙烯基-2-吡咯烷酮的聚合单元的比率为38/62(摩尔比),通过GPC测定而测定的重均分子量为24万。

[0193] <合成例3>

[0194] 在容积为500mL的高压釜中加入HFE-347pc-f245g、N-乙烯基-2-吡咯烷酮7.4g、四氟乙烯38g、作为引发剂的Perbutyl PV0.5g,在50°C下进行聚合反应。通过聚合反应,压力从0.83MPa降压至0.73MPa时,吹扫高压釜内的单体,将得到的聚合物溶液在120°C下干燥,由此回收共聚物(聚合物c)。聚合物c通过NMR测定而测定的基于四氟乙烯的聚合单元/基于N-乙烯基-2-吡咯烷酮的聚合单元的比率为41/59(摩尔比),通过GPC测定而测定的重均分子量为32万。

[0195] <合成例4>

[0196] 在容积为500mL的高压釜中加入HFE-347pc-f245g、N-乙烯基-2-吡咯烷酮7.4g、四氟乙烯38g、作为引发剂的Perbutyl PV1.0g,在50°C下进行聚合反应。通过聚合反应,压力从0.90MPa降压至0.79MPa时,吹扫高压釜内的单体,使得到的聚合物溶液在120°C下干燥,由此回收共聚物(聚合物d)。聚合物d通过NMR测定而测定的基于四氟乙烯的聚合单元/基于N-乙烯基-2-吡咯烷酮的聚合单元的比率为41/59(摩尔比),通过GPC测定而测定的重均分子量为25万。

[0197] 在实施例和比较例中,使用以下的共聚物。

[0198] 聚合物a(组成比:四氟乙烯/N-乙烯基-2-吡咯烷酮=38/62、重均分子量:32万)

[0199] 聚合物b(组成比:四氟乙烯/N-乙烯基-2-吡咯烷酮=38/62、重均分子量:24万)

[0200] 聚合物c(组成比:四氟乙烯/N-乙烯基-2-吡咯烷酮=41/59、重均分子量:32万)

[0201] 聚合物d(组成比:四氟乙烯/N-乙烯基-2-吡咯烷酮=41/59、重均分子量:25万)

[0202] 聚合物e(组成比:四氟乙烯/N-乙烯基-2-吡咯烷酮=33/67、重均分子量:9.7万)

[0203] 聚合物f(组成比:偏二氟乙烯/六氟丙烯=93/7,重均分子量:32万)

[0204] 实施例1

[0205] 将聚合物a、氧化铝(alumina)粉末(平均粒径0.67 μ m)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)分别以12.2质量份、18.7质量份、69.1质量份的比率配合到容器中,加入氧化锆珠,使用珠磨机进行混合,接着过滤氧化锆珠,由此制备涂布用组合物。

[0206] 另外,以55/45混合NMP/水,制成相分离液。在聚乙烯制隔膜的两面涂布涂布用组合物,使涂布的隔膜在相分离液中浸渍3分钟。接着,将隔膜在水中浸渍3分钟,在80°C的烘箱中干燥30分钟,制造涂布的隔膜。测定所制造的隔膜的透气度和面积维持率。结果示于表1。

[0207] 实施例2

[0208] 将聚合物b、氧化铝(alumina)粉末(平均粒径 $0.67\mu\text{m}$)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)分别以15.4质量份、23.1质量份、61.5质量份的比率配合到容器中,除此以外与实施例1同样地制造隔膜,对得到的隔膜进行评价。结果示于表1。

[0209] 实施例3和4

[0210] 分别单独使用聚合物c、聚合物d,与实施例2同样地制造隔膜,对得到的隔膜进行评价。结果示于表1。

[0211] 实施例5

[0212] 将聚合物e、氧化铝(alumina)粉末(平均粒径 $0.67\mu\text{m}$)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)分别以10.0质量份、15.0质量份、75.0质量份的比率配合到容器中后,与实施例1同样地制造隔膜,对得到的隔膜进行评价。结果示于表1。

[0213] 实施例6

[0214] 将聚合物c、氧化镁粉末(平均粒径 $0.54\mu\text{m}$)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)分别以10.0质量份、15.0质量份、75.0质量份的比率配合到容器中后,与实施例1同样地制造隔膜,对得到的隔膜进行评价。结果示于表1。

[0215] 比较例1

[0216] 使用聚合物f,与实施例5同样地制造隔膜,对得到的隔膜进行评价。结果示于表1。

[0217] 比较例2

[0218] 使用聚合物f,与实施例6同样地制造隔膜,对得到的隔膜进行评价。结果示于表1。

[0219] 比较例3

[0220] 与实施例1同样地操作,对聚乙烯制隔膜(未涂布的原材)进行评价。结果示于表1。

[0221]

[表1]
表1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 1	比较例 2	比较例 3
聚合物	a	b	c	d	e	c	f	f	-
无机填料	氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化镁	氧化铝	氧化镁	-
透气度(s/100mL)	420	440	430	370	440	420	390	400	200
涂膜厚度	7.0 μ m	8.8 μ m	9.6 μ m	8.3 μ m	6.6 μ m	7.5 μ m	8.7 μ m	7.4 μ m	-
面积维持率(%)	44	49	69	55	30	59	12	10	8