



(10) 申请公布号 CN 114729085 A

(43) 申请公布日 2022.07.08

(21) 申请号 202180006607.9

(22) 申请日 2021.03.26

(30) 优先权数据

2020-062392 2020.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.05.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/012847 2021.03.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/200647 JA 2021.10.07

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 今津直树 佐藤谦一 甲斐信康

杉浦美月 小田岛智幸

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 马妮楠 段承恩

(51) Int.Cl.

C08F 222/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

聚合物粒子

(57) 摘要

本发明提供通过少量混合于其它粒子,从而能够形成柔软性、耐化学品性优异的涂膜的、包含来源于丙烯酸酯单体的结构单元的聚合物粒子。其特征在于,是由玻璃化转变温度 T_g 为 20°C 以上且 80°C 以下的聚合物制成的粒子,由聚合物粒子制成的粒子膜的弹性模量为 1.7GPa 以下,在水中的体积平均粒径为 $100\sim 500\text{nm}$,并且包含来源于丙烯酸酯单体的结构单元。

1. 一种包含来源于丙烯酸酯单体的结构单元的聚合物粒子,其特征在于,是由玻璃化转变温度为20℃以上且80℃以下的聚合物制成的粒子,由聚合物粒子制成的粒子膜的弹性模量为1.7GPa以下,所述聚合物粒子在水中的体积平均粒径为100~500nm。

2. 根据权利要求1所述的聚合物粒子,其特征在于,所述聚合物粒子的凝胶分率为0.7以上且1.0以下。

聚合物粒子

技术领域

[0001] 本发明涉及能够形成柔软性、耐化学品性优异的涂膜的聚合物粒子。

背景技术

[0002] 聚合物粒子以将锂离子2次电池的电池特性提高作为目标的粘合剂用途、通过向各种基材的涂布来赋予密合性作为目的而使用。聚合物粒子根据使用的用途而要求各种特性,为了满足这样的要求而提出了各种提案(例如参照专利文献1~3)。

[0003] 然而,形成柔软性、耐化学品性优异的涂膜的聚合物粒子仍然未被确立。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第6111895号公报

[0007] 专利文献2:日本专利第6011608号公报

[0008] 专利文献3:日本专利第5698127号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 本发明的目的是提供通过少量混合于涂膜,从而能够形成柔软性、耐化学品性优异的涂膜的聚合物粒子。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明的聚合物粒子是包含来源于丙烯酸酯单体的结构单元的聚合物粒子,其特征在于,是由玻璃化转变温度为20°C以上且80°C以下的聚合物制成的粒子,由聚合物粒子制成的粒子膜的弹性模量为1.7GPa以下,聚合物粒子在水中的体积平均粒径为100~500nm。

[0013] 发明的效果

[0014] 本发明的聚合物粒子通过少量添加于涂膜,从而可以使柔软性、耐化学品性表现。

具体实施方式

[0015] 以下,对本发明涉及的适合的实施方式进行详细说明。需要说明的是,本发明不仅仅限定于下述记载的实施方式,应该理解为也包含在不变更本发明的主旨的范围内能够实施的各种变形例。

[0016] 本发明的聚合物粒子由玻璃化转变温度(Tg)为20°C以上且80°C以下的聚合物制成。通过使聚合物的Tg为上述范围,从而通过粒子的熔合而粒子增膜,可以稳定地制造表现出由锚固效果带来的密合性的聚合物粒子。

[0017] 聚合物的玻璃化转变温度(Tg)的下限优选为超过20°C,更优选为25°C以上,进一步优选为30°C以上,更加优选为35°C以上,特别优选为40°C以上为好。聚合物的玻璃化转变温度(Tg)的上限优选为小于80°C,更优选为70°C以下,进一步优选为60°C以下,更加优选为

50℃以下为好。聚合物的玻璃化转变温度(Tg)可以通过变更单体的种类和组成比来调节。

[0018] 需要说明的是,在本说明书中,所谓“聚合物的Tg”,是按照JIS K7121:2012,通过差示扫描量热测定(DSC)而测得的。

[0019] 由本发明的聚合物粒子制成的粒子膜的弹性模量为1.7GPa以下。

[0020] 由聚合物粒子制成的粒子膜的弹性模量如以下那样测定。调制将聚合物粒子以固体成分浓度成为10质量%的方式分散于水中而得的分散液,将该分散液用棒式涂布机(#3号)涂布在PET基材上,在60℃下干燥10分钟而形成涂膜层,将涂膜层用原子力显微镜(AFM)进行表面弹性模量测定,从而测定由聚合物粒子制成的粒子膜的弹性模量。

[0021] 由聚合物粒子制成的粒子膜的弹性模量的下限优选为0.1GPa以上,更优选为0.5GPa以上,进一步优选为0.7GPa以上。由聚合物粒子制成的粒子膜的弹性模量的上限优选为小于1.7GPa,更优选为1.4GPa以下,进一步优选为1.2GPa以下。通过使由聚合物粒子制成的粒子膜的弹性模量为上述范围,从而防止相对于来自外部的压力而粒子被破坏,可以稳定地制造柔软性优异的聚合物粒子。由聚合物粒子制成的粒子膜的弹性模量可以通过变更单体的种类和组成比来调节。

[0022] 聚合物粒子在水中的体积平均粒径为100~500nm。

[0023] 聚合物粒子在水中的体积平均粒径的下限优选为超过100nm,更优选为120nm以上,进一步优选为150nm以上为好。聚合物粒子在水中的体积平均粒径的上限优选为500nm以下,更优选为450nm以下,进一步优选为400nm以下为好。如果体积平均粒径小于100nm,则存在下述可能性:使聚合物粒子分散于水中而得的分散液的粘度上升,难以获得高固体成分的水性分散液。此外如果体积平均粒径超过500nm,则可能聚合物粒子的水分散液的储存稳定性降低,进一步成为所形成的涂膜的均匀性降低的原因。聚合物粒子的体积平均粒径可以通过变更乳化剂的种类和组成比来调节。需要说明的是,在本说明书中“~”所示的数值范围是指“以上”、“以下”。

[0024] 聚合物粒子的凝胶分率优选为0.7以上且1.0以下。

[0025] 关于聚合物粒子的凝胶分率,假定将聚合物粒子在凝胶渗透色谱(GPC)分析前用过滤器而固液分离了凝胶成分(=交联粒子),由以下式子算出凝胶分率。需要说明的是,以下,每1分子具有2个以上反应性基的单体如后所述,是指在聚合时能够形成交联结构的单体。

[0026] 凝胶分率 = $(X - Y) / X$

[0027] X: 不包含每1分子具有2个以上反应性基的单体的聚合物粒子的面积强度(≈总量)

[0028] Y: 包含每1分子具有2个以上反应性基的单体的聚合物粒子的滤液的GPC的面积强度(≈溶解成分)

[0029] X-Y: 相当于带有每1分子具有2个以上反应性基的单体的过滤残渣成分的面积强度(≈不溶成分,凝胶成分)

[0030] 聚合物粒子的凝胶分率优选为0.7以上,更优选为超过0.7,进一步优选为0.8以上。聚合物粒子的凝胶分率优选为1.0以下,更优选为小于1.0,进一步优选为0.9以下。通过使聚合物粒子的凝胶分率为上述范围,从而可以稳定地制造通过将聚合物粒子少量混合于涂膜,从而能够形成柔软性、耐化学品性优异的涂膜的粒子。聚合物粒子的凝胶分率可以通

过变更聚合物粒子的单体的种类和组成比来调节。

[0031] 聚合物粒子的粒度分布(体积平均粒径/数均粒径)优选为1.5以下,更优选为1.4以下,进一步优选为1.3以下,更加优选为1.2以下,更优选为1.1以下为好。如果粒度分布超过1.5,则成为包含聚合物粒子的涂膜的均匀性降低的原因。聚合物粒子的粒度分布可以通过变更单体、乳化剂的种类、组成比和聚合条件来调节。

[0032] 需要说明的是,可以使用以动态光散射法作为测定原理的粒度分布测定装置来测定聚合物粒子的平均粒径、粒度分布。作为这样的粒度分布测定装置,可举出例如,HORIBALB-550、SZ-100系列(以上,株式会社堀场制作所制)、FPAR-1000(大塚电子株式会社制)等。

[0033] 本发明的聚合物粒子可以通过与水混合来调制分散液。该分散液除了聚合物粒子以外还可以混合氧化铝、二氧化钛等无机粒子。分散液的pH优选为5~10,更优选为6~9.5为好。通过使分散液的pH为这样的范围内,从而可以改善分散稳定性。

[0034] 包含本发明的聚合物粒子的分散液通过用于膜用,即涂布于膜而形成涂膜,从而可以将膜的表面特性改性。膜没有特别限制,可举出例如,塑料膜、金属膜、纸、多孔质膜、多孔质基材、导电膜等。

[0035] 聚合物粒子的制造方法

[0036] 构成聚合物粒子的聚合物只要包含来源于丙烯酸酯单体的结构单元,玻璃化转变温度为20℃以上且80℃以下,由聚合物粒子制成的粒子膜的弹性模量满足1.7GPa以下,就没有特别限定。聚合物例如通过将由含氟(甲基)丙烯酸酯单体(A)、(甲基)丙烯酸酯单体(B)、交联剂(D)、根据需要的具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体(C)、其它自由基聚合性化合物构成的单体混合物在水性介质中进行乳液聚合来获得。

[0037] 含氟(甲基)丙烯酸酯单体(A)的酯部分为包含氟的碳原子数1~10的烃基为好。作为含氟(甲基)丙烯酸酯单体(A),可举出例如,丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙酯、甲基丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙酯等。含氟(甲基)丙烯酸酯单体(A)超过单体合计的20质量%为好。

[0038] (甲基)丙烯酸酯单体(B)为除上述含氟(甲基)丙烯酸酯单体(A)和后述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体(C)以外的(甲基)丙烯酸酯为好。(甲基)丙烯酸酯单体(B)的酯部分为苄基或碳原子数5~10的环状烃基或碳原子数1~14的链状烃基为好。此外,其酯部分可以具有杂原子。作为(甲基)丙烯酸酯单体(B),可举出例如,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯等。此外,可以举出例如,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(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)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸-2-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-二丙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-二苯基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸3-(N,N-二甲基氨基)丙酯等。其中优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯。(甲基)丙烯酸酯单体(B)为单体合计的30质量%以上为好。

[0039] 作为交联剂(D),可以使用在聚合时能够形成交联结构的单体。作为交联剂(D)的例子,可以举出每1分子具有2个以上反应性基的单体。更具体而言,可举出具有热交联性的交联性基和每1分子具有1个烯炔性双键的单官能性单体、以及每1分子具有2个以上烯炔性

双键的多官能性单体。作为单官能性单体所包含的热交联性的交联性基的例子,可举出环氧基、N-羟甲基酰胺基、氧杂环丁烷基、咪唑啉基、和它们的组合。

[0040] 交联剂(D)可举出例如,聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯、和氨基甲酸酯丙烯酸酯等。交联剂(D)为单体合计的超过7质量%且30质量%以下为好。交联剂(D)的下限在单体单元100质量%中为超过7质量%,优选为8质量%以上,更优选为超过10质量%,进一步优选为12质量%以上,更加优选为14质量%以上。交联剂(D)的上限在单体单元100质量%中,优选为30质量%以下,更优选为28质量%以下,进一步优选为26质量%以下,更加优选为24质量%以下为好。通过含有交联剂(D),从而可以获得柔软性、耐溶剂性优异的聚合物粒子。

[0041] 具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体(C)的酯部分为包含羟基的碳原子数1~10的烃基为好。作为具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体(C),可举出例如,(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等。具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体(C)为单体合计的0质量%以上且10质量%以下为好。

[0042] 单体混合物的乳液聚合的条件没有特别限制,例如,只要在水性介质中,在乳化剂和聚合引发剂的存在下,优选在50~100℃左右的温度下进行1~30小时左右反应即可。需要说明的是,根据需要可以添加链转移剂、螯合剂、pH调节剂、溶剂等。

[0043] 作为乳化剂,可使用阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂与非离子性表面活性剂的组合等,根据情况也可以使用两性表面活性剂、阳离子性表面活性剂。

[0044] 作为阴离子性表面活性剂,可举出例如,烷基硫酸酯钠盐、烷基苯磺酸钠盐、琥珀酸二烷基酯磺酸钠盐、烷基二苯基醚二磺酸钠盐、聚氧乙烯烷基醚磺酸钠盐、聚氧乙烯烷基苯基醚磺酸钠盐等。它们之中,优选为月桂基硫酸酯钠盐、十二烷基苯磺酸钠盐、聚氧乙烯烷基醚磺酸钠盐、月桂基硫酸钠等。

[0045] 作为非离子性表面活性剂,可举出例如,聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯等。一般而言,使用聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚等。

[0046] 作为两性表面活性剂,可举出例如,月桂基甜菜碱、羟基乙基咪唑啉硫酸酯钠盐、咪唑啉磺酸钠盐等。

[0047] 作为阳离子性表面活性剂,可举出例如,氯化烷基吡啶鎓、烷基三甲基氯化铵、二烷基二甲基氯化铵、烷基二甲基苄基氯化铵等。

[0048] 此外,作为乳化剂,也可以使用全氟烷基羧酸盐、全氟烷基磺酸盐、全氟烷基磷酸酯、全氟烷基聚氧乙烯、全氟烷基甜菜碱、全氟烷氧基氟羧酸铵等氟系表面活性剂。

[0049] 进一步,可以使用能够与上述单体共聚的、所谓反应性乳化剂例如苯乙烯磺酸钠盐、烯丙基烷基磺酸钠盐、聚氧乙烯烷基烯丙基苯基醚硫酸铵盐、聚氧乙烯烷基烯丙基苯基醚等,特别优选2-(1-烯丙基)-4-壬基苯氧基聚乙二醇硫酸酯铵盐与2-(1-烯丙基)-4-壬基苯氧基聚乙二醇的并用。

[0050] 关于乳化剂的使用量,单体混合物的合计量每100质量份,优选为0.05~10质量份左右。

[0051] 作为聚合引发剂,可以使用过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢等水溶性聚合引发剂、或组合有这些水溶性聚合引发剂和还原剂的氧化还原系聚合引发剂。它们之中,

优选为过硫酸钾、过硫酸铵。作为还原剂,可举出例如,焦亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、硫代硫酸钠、L-抗坏血酸或其盐、甲醛合次硫酸氢钠、硫酸亚铁、葡萄糖等。它们之中,优选为L-抗坏血酸或其盐。

[0052] 此外,油性聚合引发剂也可以溶解于单体或溶剂而使用。作为该油性聚合引发剂,可举出例如,2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二-(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二-2,4-二甲基戊腈、1,1'-偶氮二环己烷-1-甲腈、2,2'-偶氮二异戊腈、2,2'-偶氮二异己腈、2,2'-偶氮二(苯基异丁腈)、过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基、过氧化二月桂酰、过氧化氢异丙苯、过氧化氢二异丙苯、对薄荷烷过氧化氢、叔丁基过氧化氢、3,5,5-三甲基己醇过氧化物、叔丁基过氧化(2-乙基己酸酯)等。它们之中,优选为2,2'-偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、过氧化氢异丙苯、过氧化氢二异丙苯、对薄荷烷过氧化氢、叔丁基过氧化氢、3,5,5-三甲基己醇过氧化物、叔丁基过氧化(2-乙基己酸酯)。

[0053] 关于聚合引发剂的使用量,单体混合物每100质量份,优选为0.1~3质量份左右。

[0054] 作为链转移剂,可举出卤代烃(例如四氯化碳、氯仿、溴仿等)、硫醇类(例如正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、正辛基硫醇、正十六烷基硫醇等)、黄原酸酯类(例如二硫化二甲基黄原酸酯、二硫化二乙基黄原酸酯、二硫化二异丙基黄原酸酯等)、萜类(例如双戊烯、萜品油烯等)、硫化秋兰姆类(例如一硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、二硫化双五亚甲基秋兰姆等)。

[0055] 关于链转移剂的使用量,单体混合物每100质量份,优选为0~10质量份左右。

[0056] 作为pH调节剂,可举出例如碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、氨等。此外,关于pH调节剂的使用量,单体混合物每100质量份,优选为0~3质量份左右。

[0057] 在水性介质中将单体混合物进行乳液聚合时,单体混合物可以通过各种方法添加。作为添加方法,有一并添加单体混合物的总量的方法;在加入了单体混合物的一部分使其反应后连续或分开加入剩下的单体混合物的方法;在加入了反应而得的粒子的一部分后连续或分开加入剩下的单体混合物的方法;连续或逐次分开加入单体混合物的总量的方法等,但优选在加入了单体混合物的一部分使其反应后连续或分开加入剩下的单体混合物的方法、或在加入了反应而得的粒子的一部分后连续或分开加入剩下的单体混合物的方法。

[0058] 实施例

[0059] 以下,通过实施例详细地说明本发明,但本发明不受其限制。需要说明的是,在以下记载中“%”和“份”表示“质量%”和“质量份”。以下显示在本实施例中使用的测定法。

[0060] (1) 体积平均粒径、粒度分布

[0061] 将使聚合物粒子0.3g以固体成分浓度成为0.01质量%的方式分散于水中而得的试样液利用动态光散射(DLS)测定体积平均粒径(dw)、数均粒径(dn),求出在水中的体积平均粒径(单位:nm)和粒度分布(dw/dn)。

[0062] (2) 玻璃化转变温度

[0063] 作为聚合物粒子的玻璃化转变温度(Tg),在基于“JIS K7121:2012プラスチックの転移温度測定方法(塑料的转变温度测定方法)”的规定的差示扫描量热测定(DSC)中,测定了将首先进行了升温、冷却后的第2次升温时的低温侧的基线向高温侧延长的直线、与在玻璃化转变的阶梯状变化部分的曲线的斜率成为最大的点引出的切线的交点。

[0064] (3) 加热残余成分

[0065] 按照JIS K5601-1-2:2008,测定了聚合物粒子的水分散液的加热残余成分。

[0066] (4) pH

[0067] 测定了使聚合物粒子以固体成分浓度成为10质量%的方式分散于水中而得的分散液的pH。

[0068] (5) 柔软性(粒子膜的弹性模量)

[0069] 调制出使聚合物粒子以固体成分浓度成为10质量%的方式分散于水中而得的分散液。将该分散液用棒式涂布机(#3号)涂布在PET基材上,在60℃下干燥10分钟而形成涂膜层,将涂膜层用原子力显微镜(AFM)进行了表面弹性模量测定。如果由聚合物粒子制成的粒子膜的弹性模量小于1.0GPa则评价为“优”,如果弹性模量为1.0GPa以上且1.7GPa以下则评价为“良”,如果弹性模量超过1.7GPa且为3.0GPa以下则评价为“稍差”,如果弹性模量超过3.0GPa则评价为“差”,如果弹性模量为1.7GPa以下则判定为柔软性良好。

[0070] (6) 耐化学品性

[0071] 将使聚合物粒子0.3g以固体成分浓度成为0.01质量%的方式分散于水中而得的试样液利用动态光散射(DLS)分析了体积平均粒径。另一方面,将聚合物粒子0.3g浸渍于碳酸二乙酯(以下,称为“DEC”。)0.1g中,静置12小时。然后,用水稀释为固体成分浓度0.01质量%的试样液,将其利用动态光散射(DLS)分析了体积平均粒径。算出DEC浸渍前后的体积平均粒径 d_w 的变化率[变化率=在DEC中浸渍过的试样的体积平均粒径/未浸渍于DEC的试样的体积平均粒径]。如果变化率为1.0以上且小于2.0则评价为“优”,如果变化率为2.0以上且小于4.0则评价为“良”,如果变化率为4.0以上且小于6.0则评价为“稍差”,如果变化率为6.0以上(包含粒子溶解于DEC而无法测定粒径的情况)则评价为“差”,在变化率小于4.0时判定为良好的耐化学品性。

[0072] (7) 凝胶分率

[0073] 假定将聚合物粒子在凝胶渗透色谱(GPC)分析前用过滤器固液分离了凝胶成分(=交联粒子),由以下式子算出凝胶分率。需要说明的是,以下,交联剂为在聚合时能够形成交联结构的单体,是指每1分子具有2个以上反应性基的单体。

[0074] 凝胶分率 = $(X - Y) / X$

[0075] X: 不包含交联剂(每1分子具有2个以上反应性基的单体)的聚合物粒子的面积强度(≈总量)

[0076] Y: 包含交联剂(每1分子具有2个以上反应性基的单体)的聚合物粒子的滤液的GPC的面积强度(≈溶解成分)

[0077] X-Y: 相当于带有交联剂(每1分子具有2个以上反应性基的单体)的过滤残渣成分的面积强度(≈(不溶成分、凝胶成分))

[0078] 如果凝胶分率为0.8以上且1.0以下则评价为“优”,如果凝胶分率为0.7以上且小于0.8则评价为“良”,如果凝胶分率为0.4以上且小于0.7则评价为“稍差”,如果凝胶分率小于0.4则评价为“差”,在凝胶分率为0.7以上时判定为良好的交联粒子。

[0079] 实施例1

[0080] 将离子交换水120份、アデカリアソープSR-1025(アデカ(株)社制乳化剂)1份加入到反应器中,开始搅拌。在其中在氮气气氛下添加2,2'-偶氮二(2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷)(和光纯药工业(株))0.4份,将由甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯(3FMA)30份、丙烯酸环己酯

(CHA) 54份、丙烯酸4-羟基丁酯 (4HBA) 2份、UF-C052 (聚乙二醇二甲基丙烯酸酯, 共荣社化学株式会社制, 将聚乙二醇二甲基丙烯酸酯UF-C052聚合了的聚合物的T_g: -44°C) 14份、アデカリアソープSR-1025 (アデカ (株) 社制乳化剂) 9份、离子交换水115份构成的单体混合物在60°C下经2小时连续地滴加, 在滴加结束后经4小时进行了聚合处理。所得的聚合物粒子如表1所示那样。需要说明的是, 表1所示的单体的组成比为各成分相对于单体成分的总量的比例。

[0081] 需要说明的是, 表1中的各成分的简称分别为以下意思。

[0082] • 3FMA: 甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯

[0083] • CHA: 丙烯酸环己酯

[0084] • MMA: (甲基) 丙烯酸甲酯

[0085] • BA: (甲基) 丙烯酸正丁酯

[0086] • 4HBA: 丙烯酸4-羟基丁酯

[0087] 实施例2

[0088] 将单体混合物的组成比变更为表1所示的组成, 除此以外, 与实施例1同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表1所示那样。

[0089] 实施例3

[0090] 将交联剂 (D) 变更为聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯PDE-600 (日油株式会社制, 将聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯PDE-600聚合了的聚合物的T_g: -34°C), 将单体混合物的组成比变更为表1所示的组成, 除此以外, 与实施例1同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表1所示那样。

[0091] 实施例4

[0092] 将单体混合物的组成比变更为表1所示的组成, 除此以外, 与实施例3同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表1所示那样。

[0093] 实施例5

[0094] 将单体混合物的组成比变更为表1所示的组成, 除此以外, 与实施例3同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表1所示那样。

[0095] 实施例6

[0096] 将交联剂 (D) 变更为聚亚烷基二醇二丙烯酸酯ADP-400 (日油株式会社制, 将聚亚烷基二醇二丙烯酸酯ADP-400聚合了的聚合物的T_g: -9°C), 除此以外, 与实施例1同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表1所示那样。

[0097] 实施例7

[0098] 将单体混合物的组成比变更为表1所示的组成, 除此以外, 与实施例6同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表1所示那样。

[0099] 实施例8

[0100] 将单体混合物的组成比变更为表1所示的组成, 除此以外, 与实施例3同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表1所示那样。

[0101] 实施例9

[0102] 将单体 (B) 变更为 (甲基) 丙烯酸甲酯 (MMA) (和光纯药工业 (株)) 和 (甲基) 丙烯酸正丁酯 (BA) (和光纯药工业 (株)), 将单体混合物的组成比变更为表2所示的组成, 除此以

外,与实施例3同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表2所示那样。

[0103] 实施例10

[0104] 将单体混合物的组成比变更为表2所示的组成,除此以外,与实施例9同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表2所示那样。

[0105] 实施例11

[0106] 将单体混合物的组成比变更为表2所示的组成,除此以外,与实施例3同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表2所示那样。

[0107] 实施例12

[0108] 将单体混合物的组成比变更为表2所示的组成,除此以外,与实施例3同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表2所示那样。

[0109] 比较例1

[0110] 将离子交换水120份、アデカリアソープSR-1025(アデカ(株)社制乳化剂)1份加入到反应器中,开始搅拌。在其中在氮气气氛下添加2,2'-偶氮二(2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷)(和光纯药工业(株))0.4份,将由甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯(3FMA)30份、丙烯酸环己酯(CHA)68份、丙烯酸4-羟基丁酯(4HBA)2份、アデカリアソープSR-1025(アデカ(株)社制乳化剂)9份、离子交换水115份构成的单体混合物在60℃下经2小时连续地滴加,在滴加结束后经4小时进行了聚合处理。所得的聚合物粒子如表2所示那样。

[0111] 比较例2

[0112] 将单体混合物的组成比变更为表2所示的组成,除此以外,与实施例1同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表2所示那样。

[0113] 比较例3

[0114] 将单体混合物的组成比变更为表2所示的组成,除此以外,与比较例1同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表2所示那样。

[0115] 比较例4

[0116] 将单体混合物的组成比变更为表2所示的组成,除此以外,与实施例3同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表2所示那样。

[0117] 比较例5

[0118] 将单体混合物的组成比变更为表2所示的组成,除此以外,与实施例9同样地操作而获得了聚合物粒子。所得的聚合物粒子如表2所示那样。

[0119] [表1]

[0120]

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	实施例7	实施例8
单体 (A)	30	30	30	30	30	30	30	50
3FMA (质量份)								
单体 (B)	54	40	59	54	40	54	40	40
CHA (质量份)								
MMA (质量份)								
BA (质量份)								
单体 (C)	2	2	2	2	2	2	2	2
4HBA (质量份)								
交联剂 (D)	14	28						
UF-C052 (质量份)								
PDE-600 (质量份)			12	14	28			8
ADP-400 (质量份)						14	28	
体积平均粒径 dw(nm)	171	168	205	158	294	164	186	165
粒度分布(dw/dn)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4	1.1	1.2	1.2
聚合物粒子的 Tg(°C)	41	45	45	45	44	39	29	56
聚合物粒子的加热残余成分 (%)	28.8	22.8	32.4	30.2	30.2	29.9	29.0	28.7
pH	7.6	7.6	7.5	7.5	7.0	7.5	7.4	7.9
由聚合物粒子制成的粒子膜的弹性模量 [GPa]	1.4	1.2	1.3	0.9	0.7	0.9	0.8	1.5
DEC 浸渍前后的 dw 的变化率 [-]	3.6	1.3	2.6	2.7	1.0	1.1	1.1	1.1
粒子的凝胶分率 [-]	0.8	0.9	0.7	0.8	1.0	1.0	1.0	0.8

[0121]

[表2]

[0122]

表 2

	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
单体(A)	30	30	50	24	30	30	80	40	30
3FMA(质量份)									
单体(B)	52	42	30	66	68	61	18	56	
CHA(质量份)									
MMA(质量份)									48
单体(C)	8	19							13
BA(质量份)									
4HBA(质量份)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
交联剂(D)	8	8	8	8		7		2	
UF-C052(质量份)									
PDE-600(质量份)									
ADP-400(质量份)									
体积平均粒径 dw (nm)	177	177	165	185	216	207	186	165	182
粒度分布 (dw/dn)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2
聚合物粒子的 Tg (°C)	80	61	56	37	45	44	68	52	73
聚合物粒子的加热残余成分 (%)	28.8	28.8	28.7	30.2	29.1	28.8	28.5	32.2	28.7
pH	7.6	7.9	7.9	6.8	7.5	8.2	7.1	8.0	7.4
评价项目									
由聚合物粒子制成的粒子膜的弹性模量 [GPa]	1.7	1.6	1.5	1.5	4.1	1.8	4.1	3.5	4.0
DEC 浸渍前后的 dw 的变化率 [-]	1.1	1.1	1.1	2.9	溶解	9.4	溶解	4.2	溶解
粒子的凝胶分率 [-]	0.9	0.9	0.8	0.7	0.0	0.6	0.0	0.3	0.0

[0123] 产业可利用性

[0124] 本发明的聚合物粒子通过少量添加于膜上的涂膜,少量添加于涂膜,从而粒子彼此通过热进行熔合而增膜从而通过锚固效果而具有对其它材料的密合性,因此能够以高的生产性提供形成柔软性、耐化学品性优异的涂膜的膜。由此,特别是作为将锂离子电池所使用的隔膜的表面改性的涂布剂的应用进展,可以期待对由EV/PHEV普及促进而引起的地球

温室气体排放减少的贡献。