



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113316619 A

(43) 申请公布日 2021.08.27

(21) 申请号 201980089677.8

(22) 申请日 2019.11.28

(30) 优先权数据

1872142 2018.11.30 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.07.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/082966 2019.11.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/109503 FR 2020.06.04

(71) 申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 M. 希达尔戈 A. 拉朱克斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 邢岳 宋莉

(51) Int.Cl.

C09D 127/16 (2006.01)

B01D 71/34 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/426 (2021.01)

C08K 5/04 (2006.01)

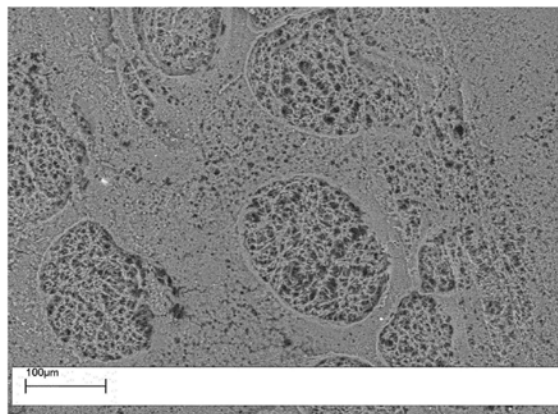
权利要求书2页 说明书19页 附图7页

(54) 发明名称

用于制备多孔含氟聚合物膜的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于制备含氟聚合物的多孔膜的方法,包括以下步骤:-提供墨,所述墨包含所述含氟聚合物和载剂,所述载剂包含用于含氟聚合物的溶剂和用于含氟聚合物的非溶剂,所述用于含氟聚合物的溶剂和所述用于含氟聚合物的非溶剂是相互能混溶的;-将所述墨沉积在基材上;-蒸发包括所述溶剂和所述非溶剂的所述载剂。



涂铺器的涂布、狭缝模头涂布、浸涂、辊到辊印刷、丝网印刷、柔版印刷、平版印刷、或喷墨印刷进行。

9. 如权利要求1-8之一中所述的工艺,其中,所述墨不包括任何牺牲聚合物。

10. 如权利要求1-9之一中所述的工艺,其中,在蒸发包括所述溶剂和所述非溶剂的所述载剂期间施加的温度是基本上恒定的或者改变小于20℃、优选地小于10℃。

11. 如权利要求1-10之一中所述的工艺,用于制造过滤或分离膜片、或电池膜片。

12. 多孔膜,其可经由如权利要求1-10任一项中所述的工艺获得,所述膜具有范围为 $0.020\text{cm}^3/\text{g}$ 到 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 、优先地范围为 $0.025\text{cm}^3/\text{g}$ 到 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 的通过Barrett-Joyner-Halenda方法评估的孔体积。

13. 多孔膜,其可经由如权利要求1-10任一项中所述的工艺获得,所述膜具有大于或等于2、优选地大于或等于3的BET比表面积。

用于制备多孔含氟聚合物膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备多孔含氟聚合物膜的工艺。

背景技术

[0002] 含氟聚合物例如聚偏氟乙烯 (PVDF) 和得自其的共聚物具有许多用途,特别是其中它们以膜的形式施加至基材(基底,substrate)的那些。

[0003] 因此,制造如下电活性共聚物是已知的实践:所述电活性共聚物基于偏氟乙烯(VDF)和三氟乙烯(TrFE),其可任选地包含第三单体例如三氟氯乙烯(CTFE)或1,1-氯氟乙烯(CFE)。基于VDF和六氟丙烯(HFP)的其它共聚物对于保护电子设备(器件,device)或基材、将其平坦化或钝化是有用的。

[0004] 膜形式的这些种类的含氟聚合物可由被称为“墨”并且通过将含氟聚合物和任选地添加剂混合在载剂(媒介物,vehicle)成分(composition)中而形成的配制物涂敷。

[0005] 然而,在一些应用中,特别是在电子设备、电池或过滤或分离膜片(membrane)领域中,含氟聚合物膜为多孔的是必要的。

[0006] 因此,已经开发了多种工艺以制造多孔含氟聚合物膜。

[0007] 例如, **Tamaño-Machiavello** 等人的文章 *Hydrophobic/Hydrophilic P(VDF-TrFE)/PHEA Polymer Blend Membranes*, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 第54卷, 第672-679页描述了用于获得疏水/亲水混合膜片的工艺。在第一步骤中,制备P(VDF-TrFE)共聚物的多孔膜片。为了做这个,将所述共聚物与作为牺牲成孔剂的聚氧化乙烯(PEO)混合并且将混合物溶解在作为用于含氟共聚物的溶剂的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中。将溶液在70°C的温度下沉积在载体上,然后冷却至室温。然后通过将所述膜片浸在水中而从所述膜片除去PEO,其在溶解于水中的牺牲PEO的位置中产生空穴或孔。然后所述膜片必须用水清洗以彻底除去所有PEO。该工艺是使用有毒溶剂DMF的长的多步骤工艺。此外,水的使用可在多孔膜中留下痕量的水分或离子杂质,这不是合乎需要的。

[0008] 所述文章还在涉及浸渍/清洗步骤的用于制造多孔膜片的总的工艺中提到温度诱导相分离(TIPS)和蒸气诱导相分离(VIPS)。所有这些工艺是多步骤的或复杂的并且难以实施或者是基于水的不合乎需要的使用。

[0009] 因此存在提供如下用于制备多孔含氟聚合物膜的工艺的真正需要:其较容易实施,其不要求将膜浸在水中或者使用可污染最终膜片的成孔聚合物、或任何温度变化。

发明内容

[0010] 本发明首先涉及用于制备含氟聚合物的多孔膜的工艺,包括以下步骤:

[0011] -提供墨,所述膜包括含氟聚合物和载剂,所述载剂包含用于含氟聚合物的溶剂和用于含氟聚合物的非溶剂,所述用于含氟聚合物的溶剂和所述用于含氟聚合物的非溶剂是相互能混溶的;

[0012] -将所述墨沉积在基材上;

选地大于或等于 $3\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。

[0028] 本发明满足以上所表达的需要。其更特别地提供简单的用于制备多孔含氟聚合物膜的工艺,其易于实施并且其不要求要求在所述膜的形成期间施加温度变化或者不同于环境温度或不同于接近于环境温度的设定温度的温度。此外,根据本发明的工艺不要求使用其它牺牲聚合物,特别是难以除去且可影响膜的纯度的亲水聚合物,也不将膜浸在非溶剂且更特别地水中,其可在最终的多孔膜中留下痕量的水分或离子杂质。

[0029] 这通过使用如下的墨实现:其液体载剂包含用于含氟聚合物的溶剂和用于含氟聚合物的非溶剂,用于含氟聚合物的所述溶剂和所述非溶剂是相互能混溶的,用于沉积所述膜的条件被调节为使得可使用该墨在所述膜中获得多孔性。

[0030] 不希望受理论束缚,本发明人认为非溶剂的存在可能引起在“干燥”时(即在从沉积在基材上的膜蒸发所述载剂期间)含氟聚合物的局部沉淀,最终导致孔的形成。

[0031] 根据一些具体实施方式,本发明可使用其所述载剂具有有利的生态毒理学特征(profile)的墨来进行。

附图说明

[0032] 图1为经由实施例1中描述的工艺获得的膜的扫描电子显微镜图像。

[0033] 图2为经由实施例1中描述的工艺获得的膜的扫描电子显微镜图像。

[0034] 图3为经由实施例1中描述的工艺获得的膜的扫描电子显微镜图像。

[0035] 图4A为对于在环境温度下进行的蒸发的经由实施例2中描述的工艺获得的膜的扫描电子显微镜图像。

[0036] 图4B为对于在 30°C 下进行的蒸发的经由实施例2中描述的工艺获得的膜的扫描电子显微镜图像。

[0037] 图4C为对于在 40°C 下进行的蒸发的经由实施例2中描述的工艺获得的膜的扫描电子显微镜图像。

[0038] 图4D为对于在 50°C 下进行的蒸发的经由实施例2中描述的工艺获得的膜的扫描电子显微镜图像。

[0039] 图4E为对于在 60°C 下进行的蒸发的经由实施例2中描述的工艺获得的膜的扫描电子显微镜图像。

[0040] 各图像的右下角中的水平的白色的条代表 $10\mu\text{m}$ 的长度。

[0041] 图5A为对于在环境温度下进行的蒸发的经由实施例2中描述的工艺获得的膜的光学显微镜图像。

[0042] 图5B为对于在 30°C 下进行的蒸发的经由实施例2中描述的工艺获得的膜的光学显微镜图像。

[0043] 图5C为对于在 40°C 下进行的蒸发的经由实施例2中描述的工艺获得的膜的光学显微镜图像。

[0044] 图5D为对于在 50°C 下进行的蒸发的经由实施例2中描述的工艺获得的膜的光学显微镜图像。

[0045] 图5E为对于在 60°C 下进行的蒸发的经由实施例2中描述的工艺获得的膜的光学显微镜图像。

- [0046] 各图像的右下角中的水平的白色的条代表100 μm 的长度。
- [0047] 图6示意性地表示在一些实施方式中的可用于实施本发明的神经网络。
- [0048] 图7示意性地表示在一些实施方式中的可用于实施本发明的计算机系统。

具体实施方式

- [0049] 现在将在随后的描述中更详细地且以非限制性的方式描述本发明。
- [0050] 除非另外指明,否则所有关于量的百分数为质量百分数。
- [0051] 在本专利申请中,术语“含氟聚合物”应被理解为意指“一种或多种含氟聚合物”。同样的道理也适用于所有其它物种。因此,例如,术语“非溶剂”应被理解为意指“一种或多种非溶剂”。
- [0052] 墨
- [0053] 根据本发明的工艺使用包括含氟聚合物和载剂的墨。
- [0054] 所述含氟聚合物优选地为具有碳链的聚合物,所述碳链包括包含至少一个氟原子的结构单元(或单元、或重复单元、或部分)。
- [0055] 优选地,所述含氟聚合物包括由偏氟乙烯(VDF)单体获得的单元(即,它们通过偏氟乙烯(VDF)单体的聚合获得)。
- [0056] 在一些实施方式中,所述含氟聚合物为PVDF均聚物。
- [0057] 然而,优选地,所述含氟聚合物为(在广义上的)共聚物,意味着它包括由至少一种不同于VDF的单体X获得的单元。
- [0058] 取决于情况,可使用单一的单体X,或者多种不同的单体X。
- [0059] 在一些实施方式中,单体X可具有式 $\text{CX}_1\text{X}_2=\text{CX}_3\text{X}_4$,其中各基团 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 独立地选自H、Cl、F、Br、I和任选地部分或完全卤代的C1-C3(优选地C1-C2)烷基-该单体X不同于VDF(即,如果 X_1 和 X_2 表示H,则 X_3 和 X_4 之中的至少一个不表示F,并且如果 X_1 和 X_2 表示F,则 X_3 和 X_4 之中的至少一个不表示H)。
- [0060] 在一些实施方式中,各基团 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 独立地表示H、F、Cl、I或Br原子,或者任选地包括一个或多个选自F、Cl、I和Br的取代基的甲基。
- [0061] 在一些实施方式中,各基团 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 独立地表示H、F、Cl、I或Br原子。
- [0062] 在一些实施方式中, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 之中的仅一个表示Cl或I或Br原子,并且基团 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 的其余者独立地表示:H或F原子或任选地包括一个或多个氟取代基的C1-C3烷基;优选地,H或F原子或任选地包括一个或多个氟取代基的C1-C2烷基;且更优选地H或F原子或任选地包括一个或多个氟取代基的甲基。
- [0063] 单体X的实例如下:偏氟乙烯(VF)、三氟乙烯(TrFE)、四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、三氟丙烯且特别是3,3,3-三氟丙烯、四氟丙烯且特别是2,3,3,3-四氟丙烯或1,3,3,3-四氟丙烯(以顺式或优选地反式形式)、六氟异丁烯、全氟丁基乙烯、五氟丙烯且特别是1,1,3,3,3-五氟丙烯或1,2,3,3,3-五氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚且特别是通式 $\text{R}_f\text{-O-CF=CF}_2$ 的那些, R_f 为烷基、优选地C1-C4烷基(优选实例为全氟丙基乙烯基醚或PPVE、和全氟甲基乙烯基醚或PMVE)。
- [0064] 在一些实施方式中,单体X包括氯或溴原子。其可特别地选自三氟溴乙烯、氯氟乙烯、三氟氯乙烯和三氟氯丙烯。氯氟乙烯可表示1-氯-1-氟乙烯或1-氯-2-氟乙烯。1-氯-1-

氟乙烯异构体(同分异构体)(CFE)是优选的。三氟氯乙烯优选地为1-氯-3,3,3-三氟丙烯(以顺式或反式、优选地反式形式)或2-氯-3,3,3-三氟丙烯。

[0065] 在一些优选实施方式中,所述含氟聚合物包括由VDF和HFP获得的单元,或者为由自VDF和HFP获得的单元组成的P(VDF-HFP)聚合物。

[0066] 由HFP获得的重复单元的摩尔比例优选地为2%-50%、特别是5%-40%。

[0067] 在一些优选实施方式中,所述含氟聚合物包括由VDF和CFE、或由CTFE、或由TFE、或由TrFE获得的单元。由不同于VDF的单体获得的重复单元的摩尔比例优选地小于50%、更优选地小于40%。

[0068] 在一些优选实施方式中,所述含氟聚合物包括由VDF和TrFE获得的单元,或者为由自VDF和TrFE获得的单元组成的P(VDF-TrFE)聚合物。

[0069] 在一些优选实施方式中,所述含氟聚合物包括由VDF、TrFE和不同于VDF和TrFE的另外的如上定义的单体X获得的单元,或者为由自VDF、TrFE和不同于VDF和TrFE的另外的如上定义的单体X获得的单元组成的P(VDF-TrFE-X)聚合物。在该情况中,优选地,所述另外的单体X选自TFE、HFP、三氟丙烯且特别是3,3,3-三氟丙烯、四氟丙烯且特别是2,3,3,3-四氟丙烯或1,3,3,3-四氟丙烯(以顺式、或优选地反式形式)、三氟溴乙烯、氯氟乙烯、三氟氯乙烯和三氟氯乙烯。CTFE或CFE是特别优选的。

[0070] 当由VDF和由TrFE获得的单元存在时,由TrFE获得的单元的比例优选地为5-95摩尔%,相对于由VDF和TrFE获得的单元之和,且特别地:5-10摩尔%或10-15摩尔%;或15-20摩尔%;或20-25摩尔%;或25-30摩尔%;或30-35摩尔%;或35-40摩尔%;或40-45摩尔%;或45-50摩尔%;或50-55摩尔%;或55-60摩尔%;或60-65摩尔%;或65-70摩尔%;或70-75摩尔%;或75-80摩尔%;或80-85摩尔%;或85-90摩尔%;或90-95摩尔%。15-55摩尔%的范围是特别优选的。

[0071] 当除了由VDF和TrFE获得的单元之外还存在由另外的单体X获得的单元(单体X特别是CTFE或CFE)时,所述含氟聚合物中的由该另外的单体X获得的单元的比例(相对于单元的总量)可范围为,例如,0.5-1摩尔%或1-2摩尔%;或2-3摩尔%;或3-4摩尔%;或4-5摩尔%;或5-6摩尔%;或6-7摩尔%;或7-8摩尔%;或8-9摩尔%;或9-10摩尔%;或10-12摩尔%;或12-15摩尔%;或15-20摩尔%;或20-25摩尔%;或25-30摩尔%;或30-40摩尔%;或40-50摩尔%。范围1-20摩尔%、和优选地2-15摩尔%是特别合适的。

[0072] 所述含氟聚合物中的单元的摩尔组成可通过多种手段例如红外光谱法或拉曼光谱法测定。碳、氟以及氯或溴或碘元素的元素分析的常规方法例如X射线荧光光谱法使得可计算聚合物的质量组成,由其可推出摩尔组成。

[0073] 也可使用通过分析聚合物在合适的氘代溶剂中的溶液的多核NMR技术,特别是质子(¹H)和氟(¹⁹F)NMR技术。

[0074] 最后,可将元素分析例如对于杂原子例如氯或溴或碘的元素分析与NMR分析组合。因此,P(VDF-TrFE-CTFE)三元共聚物中的由CTFE获得的单元的含量,例如,可通过如下测定:通过元素分析测量氯的含量。

[0075] 当在230℃下和以100s⁻¹的剪切速率(根据标准ASTM D4440)进行测量时,所述含氟聚合物的粘度优选地为0.1-100kPo(千泊)。

[0076] 所述含氟聚合物优选地为无规的和线型的。

[0077] 所述含氟聚合物可为均质的或非均质的。均质聚合物具有均匀的链结构,在链之间得自各种单体的单元的统计学分布改变得非常小。在非均质聚合物中,链具有多峰或发散型的得自各种单体的单元的分布。非均质聚合物因此包括含给定单元较多的链和含该单元较少的链。

[0078] 用于所述墨的载剂包含用于含氟聚合物的溶剂和用于含氟聚合物的非溶剂。所述用于含氟聚合物的溶剂和所述用于含氟聚合物的非溶剂是相互能混溶的。

[0079] 表述“包括用于含氟聚合物的溶剂和用于含氟聚合物的非溶剂的载剂”意指特别是用于含氟聚合物的溶剂与用于含氟聚合物的非溶剂的组合。该载剂优选地在分子水平上是均质的。

[0080] 术语“用于含氟聚合物的溶剂”意指所述含氟聚合物能够溶解于其中的液体。术语“含氟聚合物溶解在溶剂中”意指形成真溶液,即,是单相的或在分子水平上是均质的溶液。

[0081] 术语“用于含氟聚合物的非溶剂”意指所述含氟聚合物不能够完全溶解在其中(或所述含氟聚合物不完全可溶于其中)的液体。向非溶剂添加所述聚合物不使得可获得是单相的或在分子水平上是均质的真溶液。

[0082] 所述含氟聚合物在给定液体中的可溶性可例如通过如下确定:在搅拌下在室温(例如25℃)下将5%重量/重量的量的含氟聚合物添加到所述液体,如果必要的话,同时缓和地加热到小于或等于60℃的温度(例如到60℃的温度),例如60分钟,然后放置以冷却至室温(例如25℃)并且在该温度下、例如在60分钟之后目视观察,任何固体聚合物是否保持悬浮。

[0083] 术语“能混溶的”意指在不存在聚合物的情况下能够混合以形成在分子水平上的均质混合物,其优选地为透明的,而没有任何液/液相分离的痕迹。

[0084] 其中所述溶剂和所述非溶剂是能混溶的载剂容许所述墨的更容易的操纵并且促进所述多孔膜的制备。

[0085] 可用在本发明中的所述溶剂和非溶剂可大体上为在室温下是液体的任何载剂,且可特别地选自醇、醚、卤代载剂、烷烃、环烷烃、芳族载剂、酮、醛、酯(包括环状酯、碳酸酯、磷酸酯)、呋喃、酰胺和亚砷、以及其组合。

[0086] 作为用于含氟聚合物的溶剂,可使用能够溶解所述含氟聚合物的任何液体载剂。优选地,所述溶剂选自酮、酯特别是环状酯、二甲基亚砷、磷酸酯例如磷酸三乙酯、碳酸酯、醚例如四氢呋喃、及其混合物。非常易挥发的溶剂、特别是甲基乙基酮或乙酸乙酯是特别优选的。后者还具有如下的优势:具有有利的生态毒理学特征。也可使用不易挥发的溶剂,特别是 γ -丁内酯、磷酸三乙酯、环戊酮或丙二醇单甲基醚乙酸酯。所述用于含氟聚合物的溶剂可为以上溶剂的两种或更多种的混合物。

[0087] 特别优选地,所述非溶剂为苯甲醇、苯甲醛、或其混合物。这些非溶剂提供如下的两种优势:是不易挥发的,并且,具有有利的生态毒理学特征“(绿色的”非溶剂)。

[0088] 特别有利地,所述非溶剂不是水,且更优选地不包括任何水。

[0089] 可用在本发明中的用于含氟聚合物的溶剂和非溶剂的组合的实例为:乙酸乙酯/苯甲醇;乙酸乙酯/苯甲醛; γ -丁内酯/苯甲醇; γ -丁内酯/苯甲醛;磷酸三乙酯/苯甲醇;磷酸三乙酯/苯甲醛;环戊酮/苯甲醇;环戊酮/苯甲醛;丙二醇单甲基醚乙酸酯/苯甲醇;丙二醇单甲基醚乙酸酯/苯甲醛;甲基乙基酮/苯甲醇;甲基乙基酮/苯甲醛。特别优选地,所述溶

剂为 γ -丁内酯并且所述非溶剂为苯甲醇,或者所述溶剂为乙酸乙酯并且所述非溶剂为苯甲醇,或者所述溶剂为甲基乙基酮并且所述非溶剂为苯甲醇。

[0090] 有利地,所述溶剂可具有比所述非溶剂的沸点低的沸点。这可使得可加快在从所述墨蒸发所述载剂期间所述含氟聚合物的沉淀以及使用包括较低比例的用于含氟聚合物的非溶剂的墨。优选地,所述溶剂具有比所述非溶剂的沸点低至少10℃、更优选地低至少20℃、更优选地低至少30℃的沸点。

[0091] 有利地,所述溶剂可具有比所述非溶剂在20℃下的饱和蒸气压高的在20℃下的饱和蒸气压。这可使得可加快在从所述墨蒸发所述载剂期间所述含氟聚合物的沉淀以及使用包括较低比例的用于含氟聚合物的非溶剂的墨。优选地,所述溶剂具有比所述非溶剂在20℃下的饱和蒸气压高至少20Pa、更优选地高至少50Pa、更优选地高至少100Pa的在20℃下的饱和蒸气压。

[0092] 对于包括用于含氟聚合物的给定溶剂和给定非溶剂的混合物,可测定在一定温度下和在一定聚合物浓度下所述含氟聚合物在该混合物中的“溶解度极限(可溶性极限, solubility limit)” (或溶解极限);对本发明来说,该“溶解度极限”对应于如下的非溶剂的质量比例(相对于溶剂和非溶剂的混合物的总量):在所述非溶剂的质量比例处和高于所述非溶剂的质量比例,所述含氟聚合物在所述混合物中以宏观上可见的方式(即为肉眼可见的)沉淀。该溶解度极限可通过如下定义:在考虑中的温度下,随着按以上描述的方式增加非溶剂的质量比例,但向所述液体添加在考虑中的浓度的聚合物,测定(确定)所述含氟聚合物在混合物中的溶解度(可溶性),并且目视观察任何固体聚合物是否保持悬浮。

[0093] 优选地,所述墨包括在从(溶解度极限-60%)到溶解度极限的范围内、更优先地在从(溶解度极限-60%)到(溶解度极限-10%)的范围内、甚至更优先地在从(溶解度极限-60%)到(溶解度极限-20%)的范围内、甚至更优先地在从(溶解度极限-50%)到(溶解度极限-20%)的范围内的作为百分数的用于含氟聚合物的非溶剂的质量比例,相对于用于含氟聚合物的溶剂和非溶剂的混合物的总重量,所述溶解度极限作为质量百分数表示并且如在前一段中所定义的。

[0094] 以低于溶解度极限、或者甚至显著低于溶解度极限的质量比例使用非溶剂可容许所述墨的更容易的制备并且可使得可改善所述墨随着时间的稳定性。

[0095] 在一些实施方式中,所述墨包括在从(溶解度极限-60%)到(溶解度极限-50%)的范围内、或在从(溶解度极限-50%)到(溶解度极限-40%)的范围内、或在从(溶解度极限-40%)到(溶解度极限-30%)的范围内、或在从(溶解度极限-30%)到(溶解度极限-20%)的范围内、或在从(溶解度极限-20%)到(溶解度极限-15%)的范围内、或在从(溶解度极限-15%)到(溶解度极限-10%)的范围内、或在从(溶解度极限-10%)到(溶解度极限-8%)的范围内、或在从(溶解度极限-8%)到溶解度极限的范围内的作为百分数的用于含氟聚合物的非溶剂的质量比例,相对于用于含氟聚合物的溶剂和非溶剂的混合物的总重量,所述溶解度极限作为质量百分数表示。

[0096] 优选地,所述墨包括在从(100-溶解度极限)到(100-(溶解度极限-60%))的范围内、更优先地在从(100-(溶解度极限-10%))到(100-(溶解度极限-60%))的范围内、甚至更优先地在从(100-(溶解度极限-20%))到(100-(溶解度极限-50%))的范围内的作为百分数的用于含氟聚合物的溶剂的质量比例,相对于用于含氟聚合物的溶剂和非溶剂的混合物

更优选地3%-20%的非挥发性固体物含量。

[0108] 墨的沉积

[0109] 将以上描述的墨沉积到基材上。所述基材可为金属的表面,其可被或者可不被如下覆盖:所述金属或另外的金属的氧化物或氮化物层、塑料、木头、纸、混凝土、砂浆或薄胶泥(grout)、玻璃、灰泥、纺织或无纺织物、皮革等。优选地,所述基材为:玻璃或硅表面,其可被或可不被如下覆盖:硅氮化物或硅氧化物、或石英、或聚合物材料(特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯)、或不同于硅的金属;或由几种不同的材料构成的混合表面,其可被或可不被金属氧化物或氮化物的钝化层覆盖。

[0110] 所述墨的施加可包括通过离散或连续手段的散布。沉积可特别通过如下进行:旋涂、喷涂、特别是用棒或膜涂铺器的涂布(棒涂)、狭缝模头涂布、浸涂、辊到辊印刷、丝网印刷、柔版印刷、平版印刷或喷墨印刷。

[0111] 优选地,将所述墨沉积在所述基材上是在小于或等于60℃、更优先地小于或等于50℃、甚至更优先地小于或等于40℃的温度下、例如在室温(在15和30℃之间)下进行的。

[0112] 膜的形成

[0113] 在沉积之后将包括用于含氟聚合物的溶剂和非溶剂的载剂蒸发。含氟聚合物的层(其还可任选地包括一种或多种另外的聚合物和/或添加剂)然后固化以形成多孔膜。

[0114] 为了获得多孔膜,而不是连续的膜(即无孔膜),在从所述墨蒸发所述载剂的步骤(在本说明书中也称作“干燥”步骤)期间施加小于或等于“极限蒸发温度”的温度。该极限蒸发温度取决于用于所述墨的载剂,特别是取决于用于含氟聚合物的溶剂和非溶剂,和取决于它们的比例,以及当蒸发的持续时间小于几小时时取决于蒸发的持续时间。

[0115] 优选地,在其下进行从所述墨蒸发所述载剂的温度小于或等于60℃、更优先地小于或等于55℃、甚至更优先地小于或等于50℃。例如,从所述墨蒸发所述载剂在范围为0-60℃、更优先地5-55℃的温度下、甚至更优先地在室温(15-30℃)下进行。在一些实施方式中,所述温度为0-5℃、或5-10℃、或10-15℃、或15-20℃、或20-25℃、或25-30℃、或30-35℃、或35-40℃、或40-45℃、或45-50℃、或50-55℃、或55-60℃、或60-65℃、或65-70℃。

[0116] 蒸发时间可为,例如,1分钟-48小时、优选地5分钟-24小时、更优选地10分钟-15小时。在该时间期间,所述温度可保持恒定或者可改变,只要其保持小于或等于极限蒸发温度。例如,所述温度可在以上提到的范围内改变。

[0117] 有利地,在从所述墨蒸发所述载剂的步骤期间施加的温度在所述步骤的过程中具有变化,其幅度小于或等于50℃、优选地小于或等于40℃、更优先地小于或等于30℃、甚至更优先地小于或等于20℃、甚至更优先地小于或等于10℃。在一些实施方式中,在从所述墨蒸发所述载剂期间,所施加的温度保持恒定或基本上恒定。所述膜的孔隙率可通过改变在蒸发步骤期间的温度而调节。

[0118] 优选地,在其中进行所述载剂的蒸发的环境具有小于或等于10%、更优选地小于或等于5%、更优选地小于或等于3%、更优选地等于0%的相对湿度。

[0119] 有利地,根据本发明的工艺不包括将所述含氟聚合物膜浸在液体中以在所述膜中产生孔的步骤,特别地不存在将所述膜浸在水中或含水液体中的步骤。

[0120] (在蒸发之后)由此构成的含氟聚合物层可特别地具有50nm-150μm、优选地200nm-120μm且更优选地500nm-100μm的厚度。

[0121] 在一些实施方式中,可通过使所述层经受辐射例如X射线、 γ 射线或紫外线,或者通过热活化而进行交联步骤。

[0122] 所述多孔膜优选地包括具有0.1-10 μm 、更优选地0.2-5 μm 、更优选地0.3-4 μm 的平均直径的孔。平均孔径可通过扫描电子显微镜法测量。

[0123] 多孔膜的产生可通过如下确定:用光学显微镜和/或电子显微镜(例如扫描电子显微镜)观察膜和/或用肉眼观察膜的外观:多孔膜具有白色的外观,与无孔膜的半透明或透明的外观相反。

[0124] 应用

[0125] 所述多孔含氟聚合物膜可在电子设备中用作电活性层和/或用作介电层,且特别是当所述含氟聚合物为如上所述的P(VDF-TrFE)或P(VDF-TrFE-CFE)或P(VDF-TrFE-CTFE)共聚物时和当所述孔用另外的液体或固体物质例如绝缘油、或绝缘的电活性或非电活性的聚合物填充,使得所获得的复合层具有介电性质时。

[0126] 当本发明的多孔膜被用作基材上的沉积物时,一个或多个额外的层可沉积到装备有所述含氟聚合物膜的基材上,实例为聚合物、半导体材料、或金属的以本身已知的方式的一个或多个层。

[0127] 术语“电子设备”意指能够在电路或电子电路中执行一种或多种功能的单个电子组件、或一组电子组件。

[0128] 根据一些变型,所述电子设备更特别地为光电子设备,即,能够发射、检测或控制电磁辐射的设备。

[0129] 本发明所涉及的电子设备、或适当时的光电子设备的实例为铁电存储器、晶体管(特别是场效应晶体管)、芯片(chip)、电池(battery)、电极、光伏单元电池(photovoltaic cell)、发光二极管(LED)、有机发光二极管(OLED)、传感器、致动器、变压器、触觉设备(haptic device)、微电子机械系统(MEMS)、和检测器。

[0130] 所述电子和光电子设备用在许多电子设备、装备物品或子组件中并且集成到其中,并且用在多种物体和应用例如电视机、计算机、移动电话、刚性或柔性屏幕、薄膜光伏模块、光源、能量传感器和转换器、医疗器械、地板和墙壁、屋顶和天花板等中。

[0131] 在任意情况中,所述电子设备可特别地包括带有电子元件的基材,所述电子元件可包括导电材料的、半导体材料的、和其它材料的层。所述电子元件优选地在所述基材的单个面上,但在一些实施方式中,它们可在所述基材的两个面上。根据本发明的多孔层可形成电子组件的不可或缺的部分,可覆盖所述电子元件的全部或一部分、以及所述基材的全部或一部分。

[0132] 所述多孔膜也可用在电子设备例如超声波检测器或发射器中作为吸收超声波的层。

[0133] 它也可用作电池例如基于锂的电池中的分离膜片(隔膜)、或者用于其制造。

[0134] 所述多孔含氟聚合物膜也可用作或者用于制造:过滤或微滤膜片、或分离膜片,例如液体/液体、液体/气体、液体/固体、气体/气体或固体/固体分离设备中的分离膜片。

[0135] 墨的制备

[0136] 所述墨可通过如下制备:将固体形式的所述含氟聚合物(和任选地其它聚合物)分散到包括用于含氟聚合物的溶剂和非溶剂的载剂中,且优选地,进行混合。

[0137] 在制备期间施加的温度为优选地0-100℃、更优选地10-75℃、更优选地15-60℃、和理想地20-30℃。在一些实施方式中,所述制备在室温下进行。有利地,所述制备用缓和的搅拌进行。

[0138] 包括用于含氟聚合物的溶剂和非溶剂的载剂可通过将用于含氟聚合物的溶剂与用于含氟聚合物的非溶剂混合而制备。该混合物可在引入所述含氟聚合物(和/或其它任选的聚合物)之前、期间、或之后制备,即,可将所述含氟聚合物分散在已经混合的溶剂和非溶剂中,或者可同时添加所述含氟聚合物、所述溶剂和所述非溶剂,或者可将所述含氟聚合物添加至所述溶剂或所述非溶剂,所述非溶剂或所述溶剂是后来添加的。

[0139] 当必须添加添加剂以形成根据本发明的墨时,它们可在将聚合物分散在液体载剂中之前、期间或之后添加。

[0140] 所述用于含氟聚合物的溶剂和非溶剂可为已知的用于含氟聚合物的溶剂或非溶剂。替代地,可评价所述含氟聚合物在给定液体载剂中的可溶性,从而例如按以上描述的方式确定该载剂是否为用于含氟聚合物的溶剂或非溶剂。

[0141] 根据另外的实施方式,所述含氟聚合物在给定液体载剂中的可溶性可经由通过计算机执行的过程确定。该过程基于构置以将所述含氟聚合物的可溶性的概率与载剂成分的溶解度参数相关联的函数,其例如通过学习确定。

[0142] 通过学习确定的函数

[0143] 优选地,以上函数是经由通过计算机执行的过程确定的。

[0144] 该函数的确定可基于学习数据集的形成、继之以在所述学习数据集的基础上的函数的学习。

[0145] 对于几种分别的载剂成分,所述学习数据集包括:

[0146] -对于载剂成分的多个溶解度参数;

[0147] -与关于所述含氟聚合物在考虑中的载剂成分中的可溶性(溶解度)的信息相关联。

[0148] 术语“相关联”在本文中意指在对于各载剂成分的在考虑中的数据之间存在联系。因此,溶解度参数和关于可溶性的信息可在关系数据库中建立特征(feature)。例如,溶解度参数和关于可溶性的信息可在相同的库的相应领域(字段,field)中给出。

[0149] 关于所述含氟聚合物的可溶性的信息优选地为是/否型,即,可溶性的或不溶性的二值(二元,binary)信息。其可因此被编码,例如,以0或1的形式。如果必要,则该信息可通过对于学习数据集的各载剂成分的实验测试,例如通过如下确定:将一定量的含氟聚合物添加到所述载剂成分,搅拌,如果必要则伴随着缓和的加热(例如加热到小于或等于60℃、或小于或等于50℃、或小于或等于40℃的温度),但优选地在室温下,并且在15或60分钟之后目视观察例如任何固体聚合物是否保持悬浮。在所述测试中使用的含氟聚合物的量可特别是1%-10%重量/重量,优选地约5%重量/重量。

[0150] 对于所述载剂成分可存在特别是两个、或优选地三个溶解度参数。

[0151] 从Hansen(汉森)溶解度参数之中选择溶解度参数是特别优选的。

[0152] Hansen溶解度参数如下:

[0153] $-\delta_d$:色散分量(与在所述成分的分子之间的色散力相关联的能量);

[0154] $-\delta_p$:极性分量(与在所述成分的分子之间的分子间偶极力相关联的能量);和

[0155] $-\delta_h$: 氢分量 (与在所述成分的分子之间的氢键相关联的能量)。

[0156] 优选地, 所有Hansen溶解度参数是在相同的参考温度例如25℃下提供的。

[0157] 在学习数据集中使用的溶解度参数可因此为 δ_d 和 δ_p ; 或者 δ_d 和 δ_h ; 或者 δ_p 和 δ_h ; 或者特别优选地 δ_d 、 δ_p 和 δ_h 。

[0158] Hansen溶解度参数可以MPa^{1/2}或以任何其它单位 (例如以 (cal/cm³)^{1/2}) 给出。

[0159] 溶解度参数可通过与理论考量 (半经验方法) 组合的实验测试确定。因此, 例如, Hoy使用如下半经验地确定了分量 δ_d 、 δ_p 和 δ_h (Handbook of Solubility Parameters, and Other Cohesion Parameters, 1983年版, 第59页):

[0160] 1. 表达为 δ_t 的Hildebrand溶解度参数的实验评价 (Hildebrand溶解度参数) = $(\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$ (蒸发焓的测量和状态方程的使用)。

[0161] 2. 从由如下方程获得的聚集数评估 δ_h : 所述方程得自作为比率Tb/Tc (沸点、结晶点)、分子质量和密度的函数的摩尔体积的回归。

[0162] 3. 通过基团对摩尔引力的贡献的方法计算参数 δ_p 。

[0163] 4. 由Hildebrand溶解度参数的表达 (第1点), 通过差分 (difference) 推出参数 δ_p 。

[0164] 优选地, 溶解度参数由一个或多个预先存在的参考表格获得。术语“参考表格”意指与各种载剂成分的内聚能 (其最终反映溶解度参数) 有关的数据汇编, 这些数据是由根据相同的方法、且优选地用相同的装置和通过相同的组 (team) 进行的实验或半经验研究获得的。

[0165] 在一些实施方式中, 所有用于学习数据集的溶解度参数来自相同的参考表格。在另外的实施方式中, 用于学习数据集的溶解度参数来自两个或多于两个不同的参考表格。已惊奇地发现, 由至少两个不同的参考表格获得的数据的使用导致确定可靠的函数。至少两个不同的参考表格的使用可为有利的, 因为它可使在学习数据中的偏差或误差的风险最小化。因此可将由第一参考表格获得的对于给定载剂成分的第一溶解度参数集和由第二参考表格获得的对于相同的给定载剂成分的第二溶解度参数集集成到学习数据集中。对于几种给定载剂成分或对于所有载剂成分, 也可以该方式进行。

[0166] 作为实例, 可由在CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, Allan F.M.Barton著, 第2版 (1991) 中包含的参考表格、且例如由该出版物的第7章的表2和/或第8章的表5获得溶解度参数。

[0167] 对于学习数据集的载剂成分可为纯的物质和/或物质的混合物。术语“纯的物质”与“物质的混合物”相对地使用。纯的物质因此优选地具有大于或等于98%、或99%、或99.5%、或99.9%的质量纯度。理解, 对本专利申请来说, 纯的物质可包含少量的杂质。

[0168] 当考虑物质的混合物时, 溶解度参数可通过实验或半经验测试确定, 或者可优选地由作为混合物的纯的物质的溶解度参数以线性组合的形式计算。在这样的线性组合中, 优选地应用的加权系数对应于所述物质各自的体积比例。

[0169] 学习数据集可划分为训练数据集和测试数据集。学习可然后通过如下进行: 实施训练阶段 (在训练数据集上) 和测试阶段 (在测试数据集上) 的序列 (sequence), 直至测试阶段给出积极的结果 (即, 直至测试阶段满足验证标准)。替代地, 学习数据集可全部由训练数据集组成, 并且未进行测试阶段, 或者替代地测试阶段对于额外的数据进行。

[0170] 还可展望, 学习数据集被接连不同地划分N次成为训练数据集和测试数据集。每

次,如上所述地进行训练阶段和测试阶段序列。这导致获得N种不同的模型。选择具有最好的统计学验证(有效性)(最小的误差)的模型作为函数的最终模型。

[0171] 当学习数据集为适中的大小时,该方法是特别合适的,因为其提供有限量的数据的高效使用。

[0172] 所述学习可通过“机器学习”根据本领域技术人员已知的任何技术进行。

[0173] 所述学习可特别地基于神经网络模型。

[0174] 所述神经网络可为二值(二元,binary)响应网络(感知器的网络)或逐步响应网络,其给出概率,例如以在0和1之间的任意值的形式(例如Sigmoid神经网络)。

[0175] 所述神经网络包括输入层,一个或多个中间层、或隐藏层,输出层。

[0176] 所述输入层包含学习数据的部分。其馈给单个中间层或隐藏层,或者一系列中间层或隐藏层,它们自己馈给输出层。

[0177] 各中间层使用由前一层获得的数据执行数值运算,所述数值运算涉及可变(变量,variable)参数。所述数值运算的结果馈给下一层。

[0178] 所述输出层也使用由前一层获得的数据执行数值运算,所述数值运算涉及可变参数。所述数值运算的结果给出可溶性的概率的评估。

[0179] 然后使用该可溶性的概率的评估和关于在学习数据集中建立特征的相应可溶性的信息计算误差函数。优化中间层和输出层的可变参数以使误差函数最小化。所述网络可在一些情况中向它自己反馈计算结果(输出),其变成对于在考虑中的层的神经元或对于前面的层的输入。优选地,使用没有反馈的网络。

[0180] 作为实例,和参照图6,溶解度参数1、2、3可作为输入被供应到单个中间层的三个神经元4、5、6,它们自己馈给输出层7。

[0181] 中间神经元4、5、6各自由溶解度参数1、2、3计算数值函数。所述数值函数可包括,例如,溶解度参数1、2、3的线性或仿射(affine)组合,对应于如上所述的可变参数的线性或仿射组合的系数(权重);所述数值函数也可包括另一数学函数向这样的线性或仿射组合的应用,例如双曲正切函数的应用。

[0182] 输出层7由从中间神经元4、5、6获得的值计算数值函数。

[0183] 在一些实施方式中,阈值可与各中间神经元4、5、6有关。各中间神经元4、5、6因此关于输出层7而被激活或不被激活,即,其馈给或不馈给输出层7,这取决于数值函数的计算值是否满足关于阈值的限定的条件。阈值,就像权重,代表如上所述的可变参数。

[0184] 输出层7的数值函数可包括,例如,由中间神经元4、5、6获得的值的线性或仿射组合,对应于如上所述的可变参数的线性或仿射组合的系数;所述数值函数也可包括另一数学函数向这样的线性或仿射组合的应用,例如双曲正切函数或任何其它指数函数或指数函数的组合的应用。

[0185] 当所述神经网络为二值响应网络时,将得自输出层7的数值函数的值与预定的阈值比较,以给出是/否型的响应,其可被编码,例如,以0或1的形式。

[0186] 当所述神经网络为逐步响应网络时,得自输出层7的数值函数的值例如在0和1之间的任何值,表示所述含氟聚合物在所述载剂成分中的可溶性的概率。

[0187] 在与在另一情况中一样的一种情况中,将由输出层7的数值函数得到的值与关于聚合物的可溶性的信息(例如以0或1的形式进行编码)进行比较并且计算误差函数。

[0188] 既在改变中间神经元4、5、6和输出层7的可变参数(权重、阈值)的同时,又在改变由学习数据集获得的数据的同时,重复以上步骤一定次数,以使误差函数最小化。

[0189] 在过程结束时,获得构置以将所述含氟聚合物的可溶性的概率与载剂成分相关联的函数。该函数是根据通过之前的过程优化的可变参数(权重、阈值)的值确定的。

[0190] 物质或物质的混合物的选择

[0191] 构置以将含氟聚合物的可溶性的概率与载剂成分相关联的函数可用在通过计算机执行的过程中以选择用于含氟聚合物的溶剂和/或用于含氟聚合物的非溶剂和/或在包括用于含氟聚合物的溶剂和用于含氟聚合物的非溶剂的载剂中的用于含氟聚合物的溶剂和非溶剂的比例。

[0192] 因此,总的来说,所述函数可用于获得未在学习数据集中建立特征的对于待测试的载剂成分的所述含氟聚合物的可溶性的概率。

[0193] 通过应用所述函数而获得的可溶性的概率代表所述含氟聚合物溶解在载剂成分中的能力的评估。该评估可以二值形式(是/否响应)或任何概率的形式(例如从0到1的任意值)获得。在该第二种情况中,将所述概率与阈值值比较以定义所述含氟聚合物是否被评估为在载剂成分中是可溶性的或不溶性的。

[0194] 取决于测试结果,可采用或者可不采用待测试的载剂成分。

[0195] 在一些实施方式中,将函数接连应用于待测试的多种载剂成分,以选择这些成分的一种或多种。

[0196] 待测试的载剂成分可为纯的物质或物质的混合物。

[0197] 当它们为纯的物质时,向其应用函数的溶解度参数可如上所述通过实验或半经验测试确定,或者优选地,可由一个或多个如上所述的预先存在的参考表格获得。

[0198] 当它们为混合物时,向其应用函数的溶解度参数可通过实验或半经验测试确定,或者优选地,可由作为混合物的纯的物质的溶解度参数以线性组合的形式计算。在这样的线性组合中,应用的加权系数优选地对应于所述溶剂各自的体积比例。

[0199] 以上描述的函数和/或选择过程可用于选择用于含氟聚合物的溶剂;如果所述含氟聚合物被评估为在其中是可溶性的,则溶剂被采用。

[0200] 以上描述的函数和/或选择过程也可用于选择用于含氟聚合物的非溶剂;如果所述含氟聚合物评估为在其中是不溶性的,则非溶剂被采用。

[0201] 以上描述的函数和/或选择过程也可应用于选择在用于制备所述墨的载剂中的用于含氟聚合物的溶剂和用于含氟聚合物的非溶剂的比例。

[0202] 在该情况中,具有对于其应用所述函数的溶解度参数的待测试的载剂成分包括用于含氟聚合物的溶剂和用于含氟聚合物的非溶剂的混合物。

[0203] 在优选实施方式中,将所述函数接连应用于待测试的多种载剂成分,所述载剂成分全部由包括用于含氟聚合物的溶剂和用于含氟聚合物的非溶剂的混合物组成,在待测试的各种成分中用于含氟聚合物的溶剂和/或用于含氟聚合物的非溶剂的比例改变,以选择这些成分的一种或多种。

[0204] 如果所述含氟聚合物被评估为在其中是可溶性的,则载剂成分(由包括用于含氟聚合物的溶剂和用于含氟聚合物的非溶剂的混合物组成)可被选择。

[0205] 当将所述函数接连应用于包括增加比例的用于含氟聚合物的非溶剂的多种混合

物时,所述过程可使得可确定用于含氟聚合物的非溶剂的比例范围,溶解度极限被评估为位于所述比例范围内。

[0206] 因此,包括用于含氟聚合物的溶剂和用于含氟聚合物的非溶剂的载剂中的用于含氟聚合物的溶剂和/或用于含氟聚合物的非溶剂和/或溶剂及非溶剂的比例可根据预定的测试根据通过计算机执行并且包括如下的选择过程选择:

[0207] a) 提供构置以将所述含氟聚合物的可溶性的概率与对于载剂成分的溶解度参数相关联的函数,例如通过如上所述的学习确定的函数;

[0208] b) 提供与至少一种载剂成分相关联的溶解度参数(在选择溶剂和非溶剂的比例的情况下,该载剂成分为混合物);

[0209] c) 将在步骤a)中供应的函数应用于在步骤b)中供应的溶解度参数,以获得与各相应的载剂成分相关联的所述含氟聚合物的可溶性的概率;

[0210] d) 取决于情况:

[0211] - 选择所述含氟聚合物被评估为在其中是可溶性的成分作为用于含氟聚合物的溶剂,或

[0212] - 选择所述含氟聚合物被评估为在其中是不溶性的成分作为用于含氟聚合物的非溶剂,或

[0213] - 选择在其中非溶剂的质量比例被评估为低于溶解度极限,且优选地被评估为在以上提及的关于溶解度极限的范围之一中的载剂成分作为包括用于含氟聚合物的溶剂和用于含氟聚合物的非溶剂的混合物。

[0214] 这样的过程使得能够实现高效的、可靠的、快速的和容易的选择,因为其不必要求进行多次溶解实验。

[0215] 所选择的载剂成分可然后被用于通过将所述含氟聚合物溶解在所述载剂成分中而制造墨。

[0216] 计算机系统

[0217] 当其为通过计算机执行的过程时,理解,所述过程的所有的或实际上所有的步骤由计算机或计算机组实行。所述步骤可全部自动化地或部分自动化地执行。在一些实施方式中,一些步骤可响应于与用户的交互作用而被触发。展望的自动化程度可由用户预先限定和/或限定。

[0218] 作为实例,学习数据集在训练数据集和测试数据集之间的分布可由用户决定,或者可自动地确定。

[0219] 根据本领域技术人员已知的任何学习技术,学习自动地进行。特别地,误差函数优选地根据本领域技术人员已知的任何变形而自动化。

[0220] 参照图7,提供可用于经由计算机程序实行以上描述的通过计算机执行的过程的系统的实例。在该实例中,所述系统为计算机,例如工作站。

[0221] 所述计算机因此包括连接至总线1000的处理单元1010、和也连接至总线1000的随机存取存储器1070(RAM)。所述计算机还包括图形处理单元1110,其与连接至所述总线的视频随机存取存储器1100相关联。大容量存储设备控制器1020控制对大容量存储设备例如硬盘1030的访问。适于有形地代表计算机程序指令和数据的大容量存储设备1040包括所有形式的非易失性存储器,包括,例如,EPR0M和EEPROM型的半导体存储设备以及闪存设备;磁盘

例如内置硬盘和可移动盘；磁光盘和CD-ROM盘。这些设备也可用专用ASIC(专用集成电路)进行补充或者引入到专用ASIC(专用集成电路)中。网络适配器1050控制对于网络1060的访问。所述计算机还可包括触觉设备1090例如光标控制设备、键盘等。光标控制设备用于使用户能够将光标选择性地定位在显示器1080上的任何位置处。此外，光标控制设备使用户能够选择多种输入命令和控制信号。所述光标控制设备包括用于系统输入控制信号的信号产生设备。典型地，该设备可为鼠标，鼠标按键被用于产生信号。所述计算机系统还可包括触摸屏和/或触摸板。

[0222] 所述计算机程序可包括计算机可执行的指令，所述指令包括用于引领以上系统执行所述过程的手段。所述程序可为在任何数据载体(包括系统存储器)上可记录的。所述程序可例如以数字电子电路、或以计算机硬件、固件或软件，或其组合运行。所述程序可作为装置(器具,appliance)例如以存储设备有形地表示的产品运行，其可被机器读取以通过可编程的处理器运行。处理步骤可通过运行指令的程序的可编程的处理器执行以通过处理输入数据和产生输出而执行过程的功能(函数,function)。所述处理器可因此为可编程的并且可被结合(耦合,couple)以从存储设备、至少一个输入设备和至少一个输出设备接收数据和指令，以及将数据和指令传输到存储设备、至少一个输入设备和至少一个输出设备。所述程序可以高级过程或面向对象的编程语言、或者以机器语言或汇编语言运行。所述语言可被编译或解释。所述程序可为完整安装程序或更新程序。所述程序在所述系统上的应用导致用于执行所述过程的指令。

[0223] 实施例

[0224] 下面的实施例说明本发明而不对其进行限制。

[0225] 实施例1

[0226] 可溶性评估模型

[0227] 学习数据集由以下表格构成：

[0228] 表1

[0229]

载剂	δ_d	δ_p	δ_h	可溶性
甲基乙基酮 (2)	14.1	9.3	9.5	是
甲基乙基酮 (5)	16	9	5.1	是
二甲基亚砷 (5)	18.4	16.4	10.2	是
磷酸三乙酯 (5)	16.8	11.5	9.2	是
乙酸乙酯 (2)	13.4	8.6	8.9	是
乙酸乙酯 (5)	15.8	5.3	7.2	是
环己酮 (2)	15.6	9.4	11	是
环己酮 (5)	17.8	6.3	5.1	是
环戊酮 (2)	16.2	11.1	8.8	是
γ -丁内酯 (2)	18.6	12.2	14	是
γ -丁内酯 (5)	19	16.6	7.4	是
丙酮 (2)	13	9.8	11	是
丙酮 (5)	15.5	10.4	7	是
四氢呋喃 (2)	13.3	11	6.7	是

四氢呋喃 (5)	16.8	5.7	8	是
N,N-二甲基甲酰胺 (5)	17.4	13.7	11.3	是
N,N-二甲基乙酰胺 (5)	16.8	11.5	10.2	是
吡啶 (2)	17.6	10.1	7.7	是
吡啶 (5)	19	8.8	5.9	是
乙醇 (2)	12.6	11.2	20	否
丙三醇 (2)	9.3	15.4	31.4	否
异丙醇 (2)	14	9.8	16	否
异丙醇 (5)	15.8	6.1	16.4	否
苯甲醇 (5)	18.4	6.3	13.7	否
苯甲醛 (5)	19.4	7.4	5.3	否

[0230] 在该表中,Hansen溶解度参数以 $\text{MPa}^{1/2}$ 给出。符号 (2) 或 (5) 表示这些Hansen溶解度参数来自CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, Allan F.M.Barton著,第2版(1991)的第7章的表2或第8章的表5。

[0231] 与可溶性有关的信息是用包括80%的VDF单元和20%的TrFE单元(作为摩尔比例)的P(VDF-TrFE)共聚物通过实验获得的。

[0232] 使用来自SAS公司的软件JMP 13.0.0提供如图6中示意性地代表的神经网络。

[0233] 所述表中的20行用于模型的学习且六行用于验证。所获得的成功度为100%。

[0234] 使用“KFold”验证方法。该方法,如在软件手册中说明的,将数据划分为K个子组。所述K个子组各自被接连用于验证用未包括在子组K中的数据剩余部分产生的“拟合”或模型,其使得可获得K个不同的模型。选择具有最好的统计学验证(最小的误差)的模型作为最终的模型。

[0235] 由该建模,获得以下预测模型。

[0236] 中间(隐藏)层的三个神经元的函数:

[0237] $-H1 = \tanh(0.5 \times (0.288078 \times \delta_d + 0.029058 \times \delta_p + 0.092642 \times \delta_h - 4.79788))$;

[0238] $-H2 = \tanh(0.5 \times (0.131723 \times \delta_d - 0.16692 \times \delta_p - 0.03299 \times \delta_h - 0.05098))$;

[0239] $-H3 = \tanh(0.5 \times (0.399484 \times \delta_d - 0.11103 \times \delta_p - 0.05299 \times \delta_h - 4.13038))$ 。

[0240] 在上文中,Hansen溶解度参数以 $\text{MPa}^{1/2}$ 表示。

[0241] 输出神经元的函数:

[0242] $S = \exp(201.3275 \times H1 + 192.4403 \times H2 - 156.203 \times H3 - 82.4311)$ 。

[0243] 不溶性(或不溶解)的概率等于 $S/(1+S)$,并且可溶性的概率等于 $1 - \text{不溶性的概率}$ 。

[0244] 由此获得的模型可应用于不存在于前一学习表格中的任何新的载剂成分。

[0245] 用于墨的载剂的选择

[0246] 使用以上描述的模型评价包括80%的VDF单元和20%的TrFE单元(作为摩尔比例)的P(VDF-TrFE)共聚物(“FC-20”共聚物)在苯甲醇和 γ -丁内酯的多种混合物中的溶解(或可溶性)的概率。如上所指明的, γ -丁内酯为用于FC-20的溶剂并且苯甲醇为用于FC-20共聚物的非溶剂。

[0247] 这些溶解的概率在下表中给出(该表的前两列代表在所评价的混合物中的物质的质量比例)。

[0248] 表2

[0249]	苯甲醇(重量%)	γ -丁内酯(重量%)	溶解的概率	不溶解的概率
	4.65	95.35	1.0000	0.0000
	9.34	90.66	1.0000	0.0000
	14.06	85.94	1.0000	0.0000
	18.81	81.19	1.0000	0.0000
	23.60	76.40	1.0000	0.0000
	28.43	71.57	1.0000	0.0000
	38.19	61.81	1.0000	0.0000
	48.10	51.90	1.0000	0.0000
	58.17	41.83	0.9991	0.0009
	68.38	31.62	0.0128	0.9872

[0250] 溶解度极限(从非沉淀混合物切换到沉淀混合物)在按重量计约58%的比例和约68%的比例的苯甲醇之间。因此,包括由相对于苯甲醇和 γ -丁内酯的重量的总和按重量计小于58%的苯甲醇和按重量计大于42%的 γ -丁内酯构成的基于溶剂的液体载剂的任何混合物可潜在地用于制造多孔膜的墨的载剂。

[0251] 聚合物膜的制备

[0252] 如下制备墨,所述墨在17.1重量%的苯甲醇和82.9重量%的 γ -丁内酯的混合物中包含8.34重量%(相对于所述墨的总重量)的FC-20共聚物。将FC-20共聚物通过如下溶解在所述 γ -丁内酯/苯甲醇混合物中:在被搅拌的容器中,伴随着搅拌,将所述共聚物粉末逐渐添加至所述混合物。为了加快溶解,可将所述混合物在所述溶解期间加热到低于70℃的温度。

[0253] 使用刮刀型的棒涂器(刀片不接触到玻璃)将由此获得的墨在室温下沉积到玻璃板上。将沉积物在通风橱中在室温下放置以干燥(即放置以经历蒸发)过夜。由此获得均匀外观的脆的白色的膜。所述膜的典型厚度为80 μ m。

[0254] 使用扫描电子显微镜获得的所述膜的图像示于图1、2和3中。

[0255] 实施例2

[0256] 制备墨,所述墨在17.1重量%的苯甲醇和82.9重量%的 γ -丁内酯的混合物中包含8.3重量%(相对于所述墨的总重量)的FC-20共聚物。

[0257] 然后使用刮刀型的棒涂器用该墨在玻璃板上制造五个沉积物,然后将所述五个沉积物在通风橱中各自在如下的不同温度下放置以干燥过夜:室温;30℃;40℃;50℃;或60℃。获得10-50 μ m厚的膜。

[0258] 用扫描电子显微镜(图4A、4B、4C、4D和4E)和用光学显微镜(图5A、5B、5C、5D和5E)观察由此制备的膜。

[0259] 观察到,50℃、40℃、30℃或等于室温的干燥温度的施加容许产生多孔的白色的膜,而60℃的干燥温度的施加导致无孔的半透明膜。

[0260] 实施例3

[0261] 通过孔隙率测定法分析在不同温度下干燥的实施例2的膜。使用Micromeritics ASAP 2020机器用于该目的。将在140和270mg之间的膜引入到测量单元(cell)中并且在小

于2μmHg的真空下在室温下进行脱气16小时。然后在77K (约-196℃) 的温度下测量氮气吸附-解吸等温线。通过所述机器在0.06和0.2之间的P/P0比率值下计算BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积。通过BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 方法评估在介孔和大孔区域中的孔体积。

[0262] 下表整理所获得的结果：

[0263]

退火温度 (°C)	厚度 (微米)	总的孔体积 cm ³ /g	在 1.7 和 50nm 之间的 BJH 孔体积 (cm ³ /g)	BET 表面积 (m ² /g)
20	30-50	0.028	0.0082	4.1
30	25-40	0.025	0.0063	3.2
40	25	0.023	0.0051	3.2
50	25	0.0096	0.0028	2.2

[0264] 由这些结果看出,干燥温度越低,比表面积和孔体积越高。在60℃下干燥的样品由于其非均匀的外观而不能被分析。

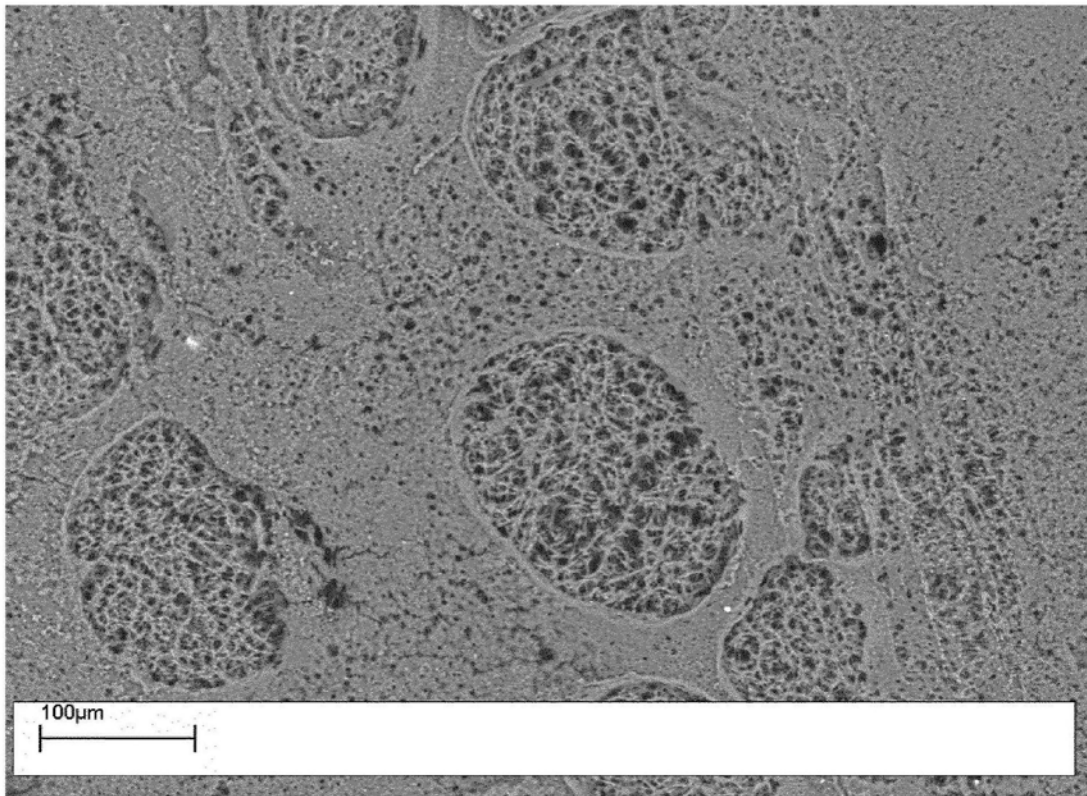


图1

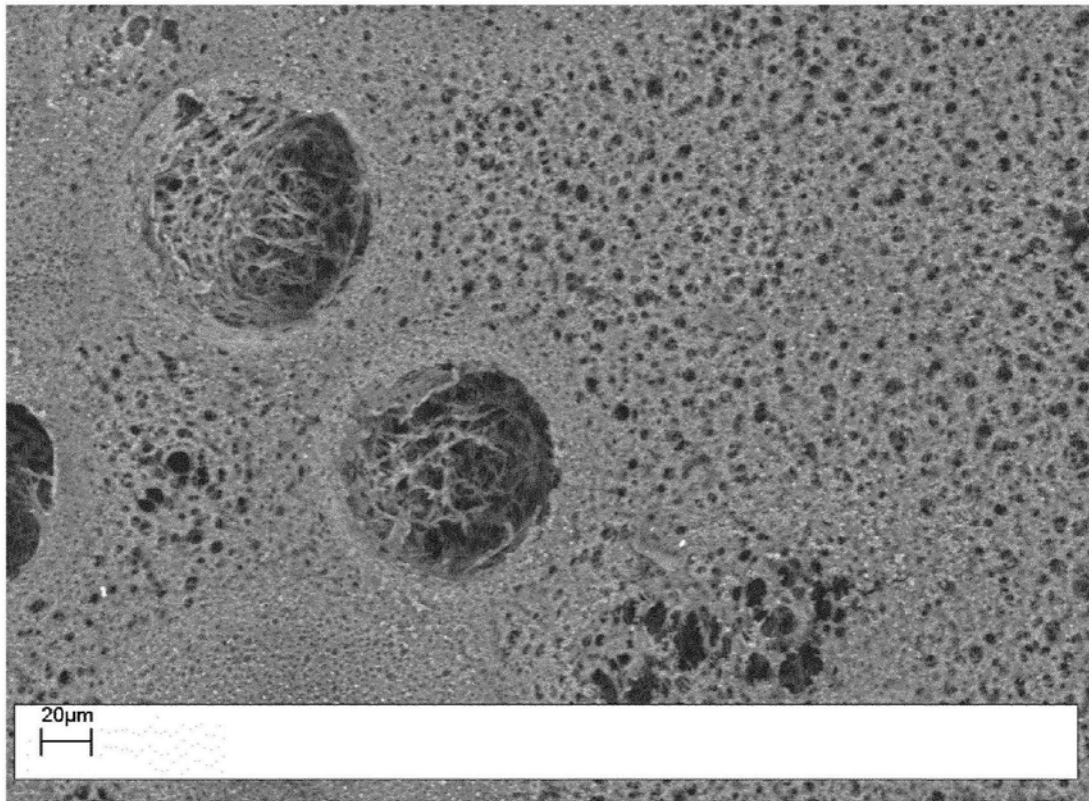


图2

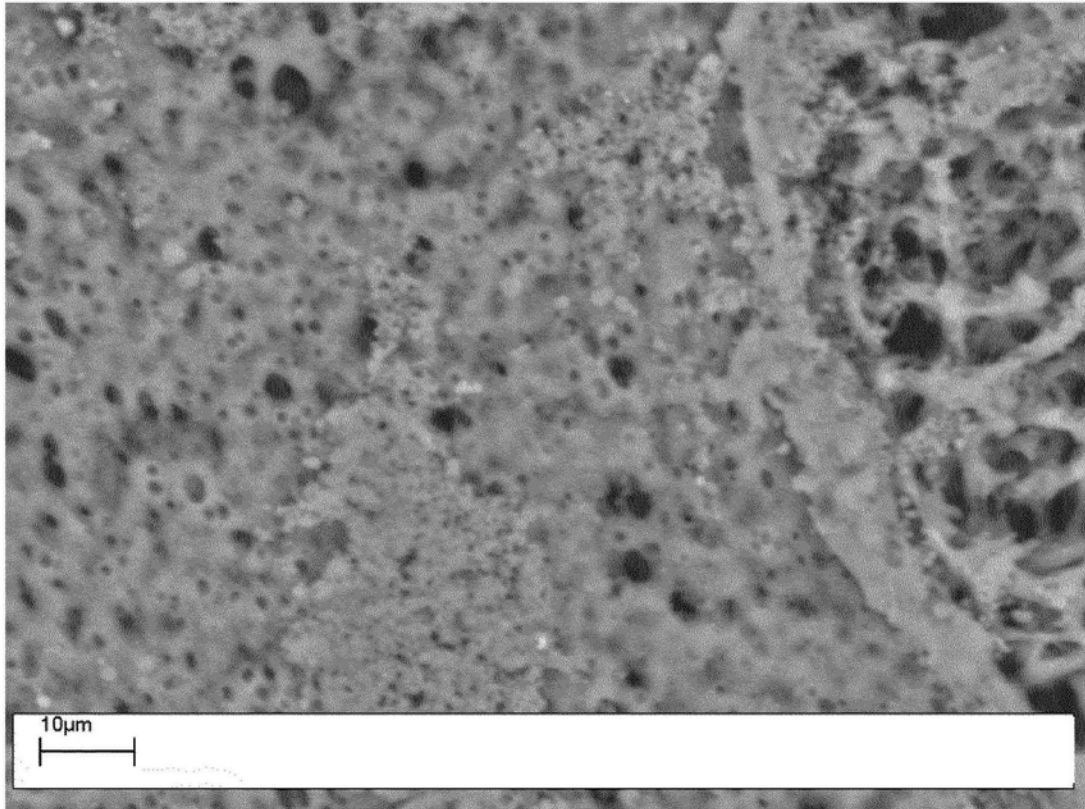


图3

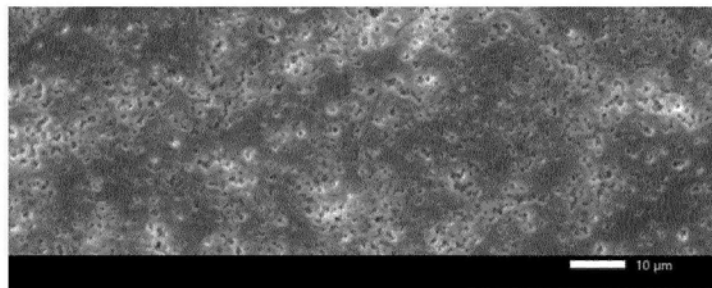


图4A

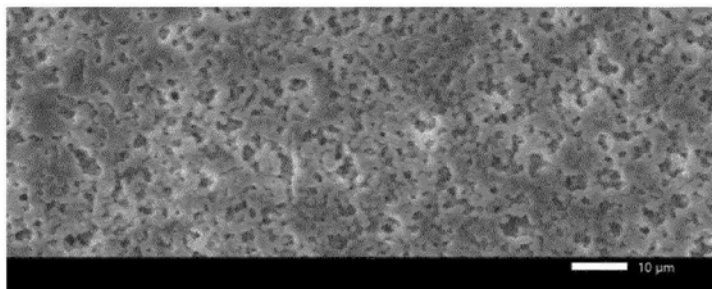


图4B

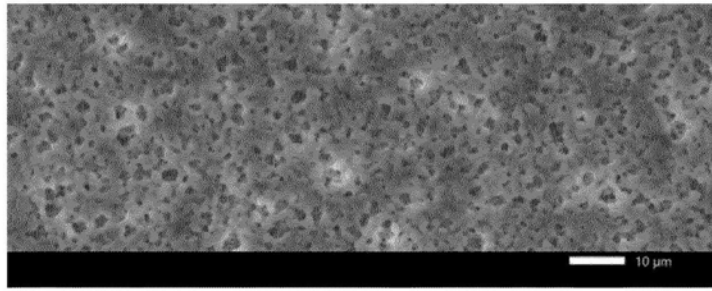


图4C

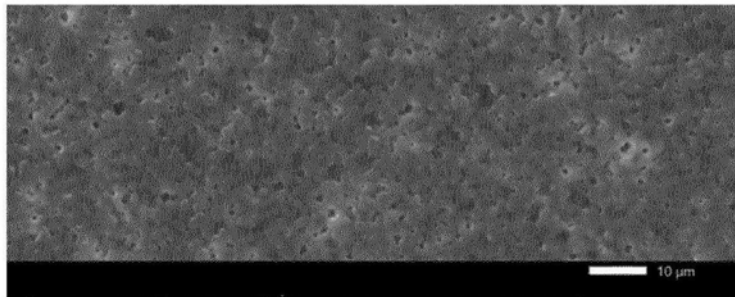


图4D

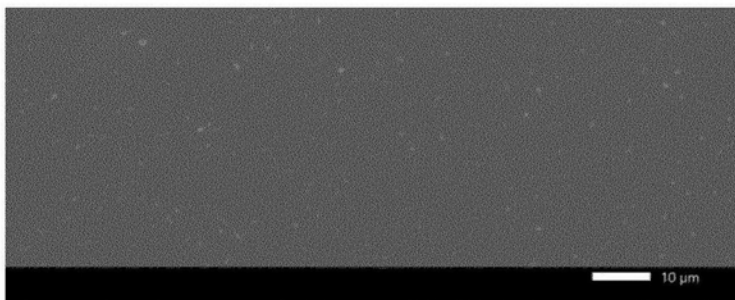


图4E

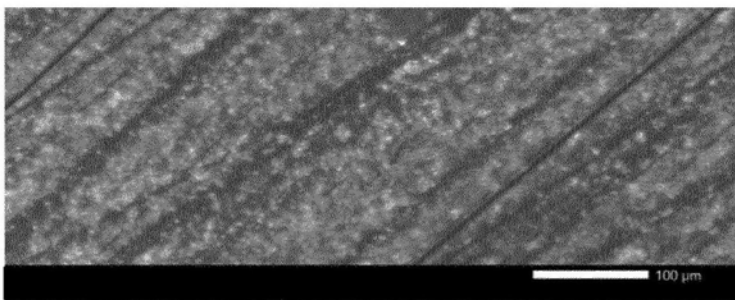


图5A

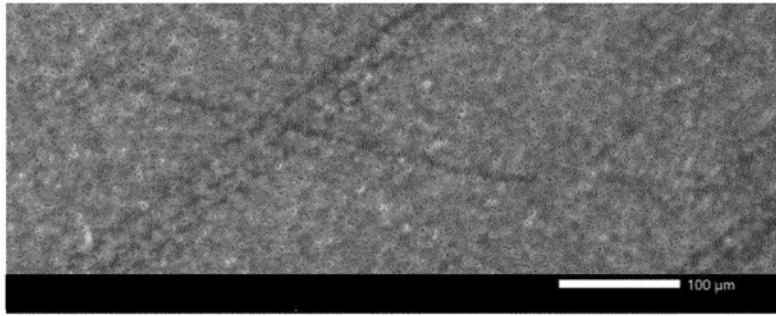


图5B

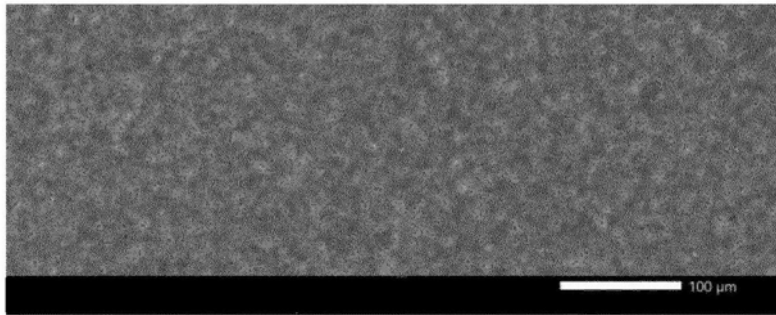


图5C

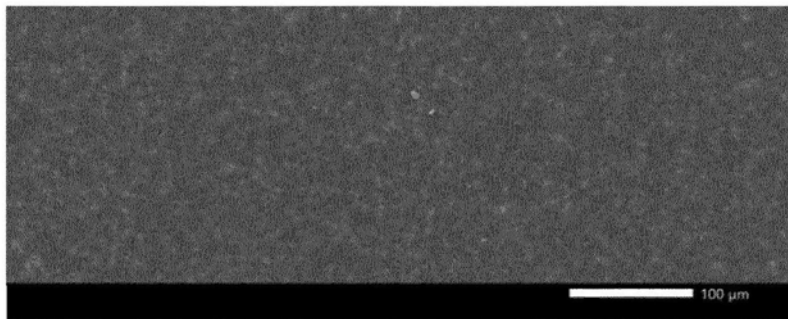


图5D

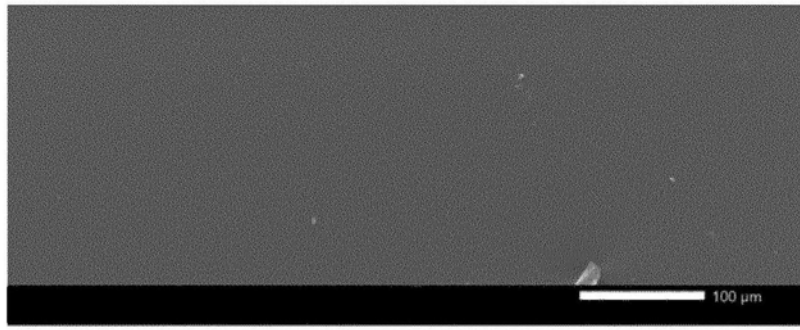


图5E

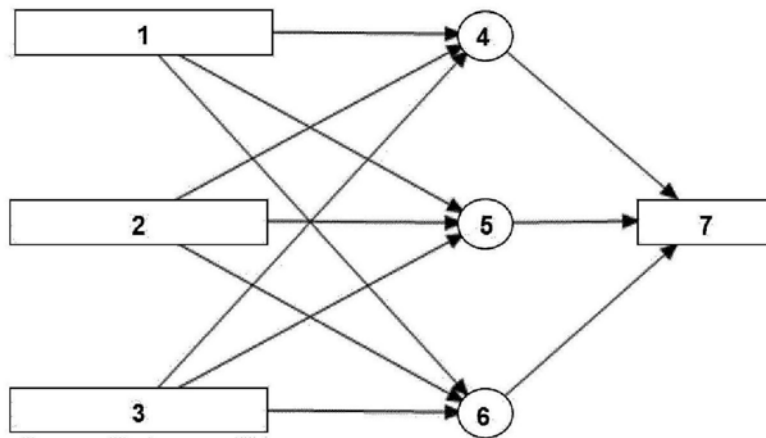


图6

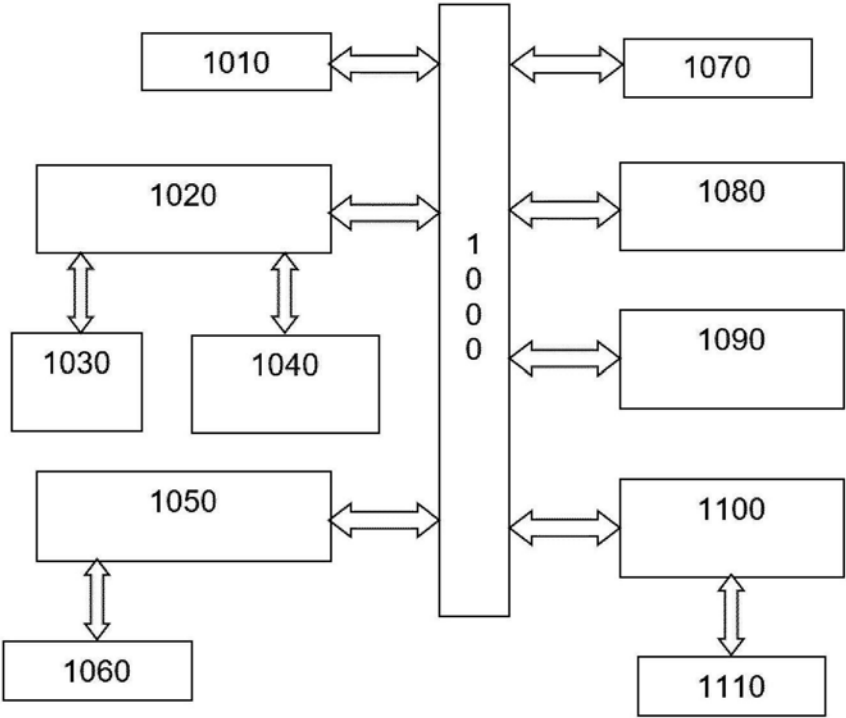


图7