



(10) 授权公告号 CN 115443578 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 01

(21) 申请号 202180027379.3

(22) 申请日 2021.04.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115443578 A

(43) 申请公布日 2022.12.06

(30) 优先权数据
2020-074278 2020.04.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.10.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/014980 2021.04.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/210499 JA 2021.10.21

(73) 专利权人 三井化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 富田嘉彦 松本刚 香川靖之
吉村寿洋

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256
专利代理师 焦成美

(51) Int.Cl.
H01M 50/403 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
C08F 265/04 (2006.01)
H01M 50/42 (2006.01)
H01M 50/423 (2006.01)
H01M 50/434 (2006.01)
H01M 50/443 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2020087591 A, 2020.06.04
审查员 付宇

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

二次电池隔膜用涂覆材料原料、二次电池隔膜用涂覆材料、二次电池隔膜、二次电池隔膜的制造方法、及二次电池

(57) 摘要

在包含具备含有第1聚合物的核层、和将前述第1聚合物被覆且含有第2聚合物的壳层的核壳粒子的二次电池隔膜用涂覆材料原料中,第1聚合物具有来自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元,第2聚合物具有来自(甲基)丙烯酰胺的重复单元40~97质量%和来自含羧基的乙烯基单体的重复单元3~60质量%,第2聚合物相对于第1聚合物而言的比率为4~250。

1. 二次电池隔膜用涂覆材料原料, 其特征在于, 包含核壳粒子, 所述核壳粒子具备含有第1聚合物的核层、和将所述第1聚合物被覆且含有第2聚合物的壳层,

所述第1聚合物具有来自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元, 不具有来自含氰基的乙烯基单体的重复单元,

所述第2聚合物具有来自(甲基)丙烯酰胺的重复单元、和来自含羧基的乙烯基单体的重复单元,

相对于所述第2聚合物的总量而言, 所述来自(甲基)丙烯酰胺的重复单元的含有率为40质量%以上97质量%以下, 所述来自含羧基的乙烯基单体的重复单元的含有率为3质量%以上60质量%以下,

所述第2聚合物的质量相对于所述第1聚合物的质量而言的比率(第2聚合物/第1聚合物)为4以上20以下。

2. 如权利要求1所述的二次电池隔膜用涂覆材料原料, 其特征在于, 所述核壳粒子的体积平均粒径(D_{50})为0.4 μm 以上2.0 μm 以下。

3. 二次电池隔膜用涂覆材料, 其特征在于, 包含权利要求1所述的二次电池隔膜用涂覆材料原料。

4. 如权利要求3所述的二次电池隔膜用涂覆材料, 其特征在于, 还包含无机填充剂和分散剂。

5. 二次电池隔膜, 其特征在于, 具备:

多孔膜; 和

权利要求3所述的二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜, 其配置在所述多孔膜的至少一面。

6. 二次电池隔膜的制造方法, 其特征在于, 具备下述工序:

准备多孔膜的工序; 以及,

在所述多孔膜的至少一面上涂布权利要求3所述的二次电池隔膜用涂覆材料的工序。

7. 二次电池, 其特征在于, 具备正极、负极、和配置在所述正极与所述负极之间的权利要求5所述的二次电池隔膜。

二次电池隔膜用涂覆材料原料、二次电池隔膜用涂覆材料、二次电池隔膜、二次电池隔膜的制造方法、及二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池隔膜用涂覆材料原料、二次电池隔膜用涂覆材料、二次电池隔膜、二次电池隔膜的制造方法、及二次电池。

背景技术

[0002] 以往,在二次电池内,具备用于将正极与负极隔离、并且使电解液中的离子通过的隔膜。

[0003] 作为这样的隔膜,例如已知聚烯烃多孔膜,另外,已知在隔膜的表面设置各种功能层。

[0004] 作为在隔膜上形成的功能层,例如已知将包含氧化铝及树脂的功能层用组合物涂布在聚乙烯制隔膜基材上并使其干燥而得到的涂覆层,作为这样的功能层用组合物,提出了水溶性聚合物、粒子状聚合物、氧化铝、分散剂、与表面活性剂的混合物,所述水溶性聚合物是使丙烯酸胺、甲基丙烯酸及二甲基丙烯酰胺聚合而得到的,所述粒子状聚合物是使丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸、丙烯腈、N-羟甲基丙烯酰胺及烯丙基缩水甘油醚聚合而得到的(例如,参见专利文献1(实施例1))。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开W02017/026095号

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 另一方面,对于隔膜而言,由于基于热的收缩而导致形状发生变化时,有在正极与负极之间发生短路的可能性,因此,要求耐热性。但是,上述的功能层存在耐热性不充分的不良情况。

[0010] 进而,二次电池的隔膜为了发电而需要使离子通过,因此要求透气性。但是,上述的功能层存在使隔膜的透气性降低这样的不良情况。

[0011] 此外,对于功能层,进而要求对于隔膜的密合性的提高,进而,从抑制二次电池的起火的观点考虑,要求优异的耐电解液性。

[0012] 本发明提供可得到兼具优异的耐热性及透气性、进而密合性及耐电解液性也优异的二次电池隔膜的二次电池隔膜用涂覆材料原料、包含该二次电池隔膜用涂覆材料原料的二次电池隔膜用涂覆材料、具备该二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜的二次电池隔膜、该二次电池隔膜的制造方法、及具备该二次电池隔膜的二次电池。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明[1]包括二次电池隔膜用涂覆材料原料,其包含核壳粒子,所述核壳粒子具备含有第1聚合物的核层、和将前述第1聚合物被覆且含有第2聚合物的壳层,前述第1聚合

物具有来自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元,前述第2聚合物具有来自(甲基)丙烯酰胺的重复单元、和来自含羧基的乙烯基单体的重复单元,相对于前述第2聚合物的总量而言,前述来自(甲基)丙烯酰胺的重复单元的含有率为40质量%以上97质量%以下,前述来自含羧基的乙烯基单体的重复单元的含有率为3质量%以上60质量%以下,前述第2聚合物的质量相对于前述第1聚合物的质量而言的比率(第2聚合物/第1聚合物)为4以上250以下。

[0015] 本发明[2]包括上述[1]所述的二次电池隔膜用涂覆材料原料,前述核壳粒子的体积平均粒径(D_{50})为0.4 μm 以上2.0 μm 以下。

[0016] 本发明[3]包括二次电池隔膜用涂覆材料,其包含上述[1]或[2]所述的二次电池隔膜用涂覆材料原料。

[0017] 本发明[4]包括上述[3]所述的二次电池隔膜用涂覆材料,其还包含无机填充剂和分散剂。

[0018] 本发明[5]包括二次电池隔膜,其具备:多孔膜;和上述[3]或[4]所述的二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜,其配置在前述多孔膜的至少一面。

[0019] 本发明[6]包括二次电池隔膜的制造方法,其具备下述工序:准备多孔膜的工序;以及,在前述多孔膜的至少一面上涂布上述[3]或[4]所述的二次电池隔膜用涂覆材料的工序。

[0020] 本发明[7]包括二次电池,具备正极、负极、和配置在前述正极与前述负极之间的[5]所述的二次电池隔膜。

[0021] 发明效果

[0022] 本发明的二次电池隔膜用涂覆材料原料包含核壳粒子,所述核壳粒子具备含有第1聚合物的核层、和将前述第1聚合物被覆且含有第2聚合物的壳层,第1聚合物具有来自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元。另外,第2聚合物以规定比例具有来自(甲基)丙烯酰胺的重复单元、和来自含羧基的乙烯基单体的重复单元。而且,第2聚合物的质量相对于第1聚合物的质量而言的比率(第2聚合物/第1聚合物)被调整至规定范围。

[0023] 因此,根据本发明的二次电池隔膜用涂覆材料原料,可得到耐热性及透气性优异、进而密合性及耐电解液性也优异的二次电池隔膜。

[0024] 本发明的二次电池隔膜用涂覆材料包含上述的二次电池隔膜用涂覆材料原料,因此可得到耐热性及透气性优异、进而密合性及耐电解液性也优异的二次电池隔膜。

[0025] 本发明的二次电池隔膜具备上述的二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜,因此耐热性及透气性优异,进而密合性及耐电解液性也优异。

[0026] 根据本发明的二次电池隔膜的制造方法,能够高效地制造耐热性及透气性优异、进而密合性及耐电解液性也优异的二次电池隔膜。

[0027] 本发明的二次电池具备上述的二次电池隔膜,因此耐热性及透气性优异,进而密合性及耐电解液性也优异。其结果是,本发明的二次电池的耐久性及发电效率优异。

具体实施方式

[0028] 本发明的二次电池隔膜用涂覆材料原料包含核壳粒子,所述核壳粒子具备含有第1聚合物的核层、和将前述第1聚合物被覆且含有第2聚合物的壳层。优选地,二次电池隔膜用涂覆材料原料包含下述核壳粒子,所述核壳粒子具备由第1聚合物形成的核层、和将第1

聚合物被覆的由第2聚合物形成的壳层。

[0029] 第1聚合物是使第1聚合物原料(单体组合物)进行聚合而形成的聚合物。

[0030] 第1聚合物原料含有(甲基)丙烯酸烷基酯作为必需成分。需要说明的是,所谓“(甲基)丙烯-”,包括“丙烯-”及“甲基丙烯-”(下同)。

[0031] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯等具有碳原子数1~4的烷基部分的(甲基)丙烯酸烷基酯、例如(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯等具有碳原子数5~12的烷基部分的(甲基)丙烯酸烷基酯等具有碳原子数1~12的烷基部分的(甲基)丙烯酸烷基酯,优选可举出具有碳原子数1~4的烷基部分的(甲基)丙烯酸烷基酯,更优选可举出丙烯酸正丁酯。

[0032] 另外,第1聚合物原料可以含有能与(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的共聚性单体(以下,称为第1共聚性单体。)作为任选成分。

[0033] 作为第1共聚性单体,可举出例如含官能团的乙烯基单体。

[0034] 作为含官能团的乙烯基单体,可举出例如含羧基的乙烯基单体、含羟基的乙烯基单体、含氨基的乙烯基单体、含缩水甘油基的乙烯基单体、含氰基的乙烯基单体、含磺酸基的乙烯基单体及其盐、含乙酰乙酰氧基的乙烯基单体、含磷酸基的化合物等。

[0035] 作为含羧基的乙烯基单体,可举出例如(甲基)丙烯酸等单羧酸、例如衣康酸、马来酸、富马酸、衣康酸酐、马来酸酐、富马酸酐等二羧酸、或它们的盐等。

[0036] 作为含羟基的乙烯基单体,可举出例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯等。

[0037] 作为含氨基的乙烯基单体,可举出例如(甲基)丙烯酸2-氨基乙酯、(甲基)丙烯酸2-(N-甲基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基)乙酯等。

[0038] 作为含缩水甘油基的乙烯基单体,可举出例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。

[0039] 作为含氰基的乙烯基单体,可举出例如(甲基)丙烯腈等。

[0040] 作为含磺酸基的乙烯基单体,可举出例如烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、丙烯酰胺基叔丁基磺酸等。另外,作为上述含磺酸基的乙烯基单体的盐,可举出例如钠盐、钾盐等碱金属盐、例如铵盐等。具体而言,可举出例如烯丙基磺酸钠、甲代烯丙基磺酸钠、甲代烯丙基磺酸铵等。

[0041] 作为含乙酰乙酰氧基的乙烯基单体,可举出例如(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯等。

[0042] 作为含磷酸基的化合物,可举出例如酸式磷酸2-甲基丙烯酰氧基乙酯等。

[0043] 这些含官能团的乙烯基单体可以单独使用或者并用2种以上。

[0044] 作为含官能团的乙烯基单体,优选可举出含羧基的乙烯基单体。

[0045] 另外,作为第1共聚性单体,可举出乙烯基酯类、芳香族乙烯基单体、不饱和羧酸酰胺、杂环式乙烯基化合物、偏二卤乙烯化合物、 α -烯炔类、二烯类、交联性乙烯基单体等。

[0046] 作为乙烯基酯类,可举出例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等。

[0047] 作为芳香族乙烯基单体,可举出例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯

基甲苯、氯苯乙烯等。

[0048] 作为不饱和羧酸酰胺,可举出例如(甲基)丙烯酸酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酸酰胺等。

[0049] 作为杂环式乙烯基化合物,可举出例如乙烯基吡咯烷酮等。

[0050] 作为偏二卤乙烯化合物,可举出例如偏二氯乙烯、偏二氟乙烯等。

[0051] 作为 α -烯烃类,可举出例如乙烯、丙烯等。

[0052] 作为二烯类,可举出例如丁二烯等。

[0053] 作为交联性乙烯基单体,可举出例如亚甲基双(甲基)丙烯酸酰胺、二乙烯基苯、含聚乙二醇链的二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯等含有2个以上乙烯基的乙烯基单体等。

[0054] 这些第1共聚性单体可以单独使用或者并用2种以上。

[0055] 第1共聚性单体优选以第1聚合物的玻璃化转变温度被调整至后述的范围的方式选择。

[0056] 作为第1共聚性单体,优选可举出含官能团的乙烯基单体、芳香族乙烯基单体,更优选可举出含羧基的乙烯基单体、不饱和羧酸酰胺、芳香族乙烯基单体。

[0057] 另外,第1聚合物原料优选实质上不包含含氰基的乙烯基单体(具体而言为(甲基)丙烯腈)。

[0058] 所谓实质上不包含含氰基的乙烯基单体,是指:相对于第1聚合物原料而言,含氰基的乙烯基单体例如为2.0质量%以下,优选为1.0质量%以下。

[0059] 若配合含氰基的乙烯基单体,则二次电池隔膜用涂覆材料(后述)的耐电解液性有时降低。因此,第1聚合物原料优选不包含含氰基的乙烯基单体。

[0060] 第1聚合物原料中,从得到密合性及耐电解液性优异的二次电池隔膜的观点考虑,相对于第1聚合物原料100质量份而言,(甲基)丙烯酸烷基酯的含有比例例如为20质量份以上,优选为30质量份以上,另外,例如为100质量份以下,优选为90质量份以下,更优选为80质量份以下,进一步优选为70质量份以下。

[0061] 另外,相对于第1聚合物原料100质量份而言,第1共聚性单体的含有比例(总量)例如为0质量份以上,优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,进一步优选为30质量份以上,例如为70质量份以下。

[0062] 即,第1聚合物原料可以是不含有第1共聚性单体而由(甲基)丙烯酸烷基酯形成的组合物,另外,也可以是由(甲基)丙烯酸烷基酯和第1共聚性单体形成的组合物。

[0063] 优选第1聚合物原料为由(甲基)丙烯酸烷基酯和第1共聚性单体形成的组合物,更优选为由(甲基)丙烯酸烷基酯、芳香族乙烯基单体、和含官能团的乙烯基单体形成的组合物,进一步优选为由(甲基)丙烯酸烷基酯、芳香族乙烯基单体、和含羧基的乙烯基单体及/或不饱和羧酸酰胺形成的组合物,尤其优选为由(甲基)丙烯酸烷基酯、芳香族乙烯基单体、含羧基的乙烯基单体、和不饱和羧酸酰胺形成的组合物。

[0064] 另外,第1共聚性单体包含含羧基的乙烯基单体的情况下,从得到透气性优异、进而密合性也优异的二次电池隔膜的观点考虑,相对于第1聚合物原料100质量份而言,含羧基的乙烯基单体的含有比例例如为0.01质量份以上,优选为0.1质量份以上,更优选为0.2质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上,例如为10质量份以下,优选为5质量份以下,更优选为1.0质量份以下。

[0065] 另外,第1共聚性单体包含不饱和羧酸酰胺的情况下,从得到耐热性及透气性优异、进而耐电解液性也优异的二次电池隔膜的观点考虑,相对于第1聚合物原料100质量份而言,不饱和羧酸酰胺的含有比例例如为0.1质量份以上,优选为1质量份以上,更优选为2质量份以上,例如为10质量份以下,优选为8质量份以下。

[0066] 另外,第1共聚性单体包含芳香族乙烯基单体的情况下,从得到密合性及耐电解液性优异的二次电池隔膜的观点考虑,相对于第1聚合物原料100质量份而言,芳香族乙烯基单体的含有比例例如为0.01质量份以上,优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,进一步优选为30质量份以上,例如为60质量份以下,优选为50质量份以下,更优选为45质量份以下。

[0067] 而且,第1聚合物是利用后述的方法使上述的第1聚合物原料进行聚合而形成的聚合物。

[0068] 这样得到的第1聚合物相对于第2聚合物而相对地具有疏水性。

[0069] 第1聚合物中的来自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元的含有率与第1聚合物原料中的(甲基)丙烯酸烷基酯的含有率相同。

[0070] 即,相对于第1聚合物的总量而言,从得到密合性及耐电解液性也优异的二次电池隔膜的观点考虑,来自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元的含有率例如为20质量%以上,优选为40质量%以上,另外,例如为100质量%以下,优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为70质量%以下。

[0071] 另外,第1聚合物中的来自第1共聚性单体的重复单元的含有率与第1聚合物原料中的第1共聚性单体的含有率相同。

[0072] 即,相对于第1聚合物的总量而言,来自第1共聚性单体的重复单元的含有率例如为0质量%以上,优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上,例如为70质量%以下。

[0073] 另外,第1共聚性单体包含含羧基的乙烯基单体的情况下,从得到透气性优异、进而密合性也优异的二次电池隔膜的观点考虑,相对于第1聚合物的总量而言,来自含羧基的乙烯基单体的重复单元的含有率例如为0.01质量%以上,优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,进一步优选为0.3质量%以上,例如为10质量%以下,优选为5质量%以下,更优选为1.0质量%以下。

[0074] 另外,第1共聚性单体包含不饱和羧酸酰胺的情况下,从得到耐热性及透气性优异、进而耐电解液性也优异的二次电池隔膜的观点考虑,相对于第1聚合物的总量而言,来自不饱和羧酸酰胺的重复单元的含有率例如为0.1质量%以上,优选为1质量%以上,更优选为2质量%以上,例如为10质量%以下,优选为8质量%以下。

[0075] 另外,第1共聚性单体包含芳香族乙烯基单体的情况下,从得到密合性及耐电解液性优异的二次电池隔膜的观点考虑,相对于第1聚合物的总量而言,来自芳香族乙烯基单体的重复单元的含有率例如为0.01质量%以上,优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上,例如为60质量%以下,优选为50质量%以下,更优选为45质量%以下。

[0076] 另外,从得到透气性优异、进而密合性及耐电解液性也优异的二次电池隔膜的观点考虑,第1聚合物的玻璃化转变温度例如为-30℃以上,优选为-20℃以上,更优选为-10℃

以上,例如为40°C以下,优选为20°C以下,更优选为15°C以下。

[0077] 第1聚合物的玻璃化转变温度过低的情况下,有时引起隔膜的透气度的降低,此外,产生表面发粘,操作性降低。另外,第1聚合物的玻璃化转变温度过高的情况下,核壳粒子对于隔膜的密合力有时降低。

[0078] 需要说明的是,玻璃化转变温度可由FOX方程算出(下同)。

[0079] 第2聚合物是使第2聚合物原料(单体组合物)进行聚合而形成的聚合物。

[0080] 第2聚合物原料含有(甲基)丙烯酸胺及含羧基的乙烯基单体作为必需成分。优选地,第2聚合物原料不含有上述的(甲基)丙烯酸烷基酯而含有(甲基)丙烯酸胺及含羧基的乙烯基单体。

[0081] 作为(甲基)丙烯酸胺,可举出丙烯酸胺及甲基丙烯酸胺,优选可举出甲基丙烯酸胺。

[0082] 含羧基的乙烯基单体是能与(甲基)丙烯酸胺共聚、且含有羧基的共聚性单体。

[0083] 作为含羧基的乙烯基单体,可举出例如上述的单羧酸、上述的二羧酸、或它们的盐等。

[0084] 这些含羧基的乙烯基单体可以单独使用或者并用2种以上。

[0085] 若第2聚合物原料含有含羧基的乙烯基单体,则使用包含该二次电池隔膜用涂覆材料原料的二次电池隔膜用涂覆材料(后述)得到的二次电池隔膜(后述)的耐热性及密合性优异。

[0086] 作为含羧基的乙烯基单体,优选可举出单羧酸,更优选可举出(甲基)丙烯酸,进一步优选可举出甲基丙烯酸。

[0087] 若第2聚合物原料含有这些物质,则使用包含该二次电池隔膜用涂覆材料原料的二次电池隔膜用涂覆材料(后述)得到的二次电池隔膜(后述)的耐热性及密合性更加优异。

[0088] 另外,第2聚合物原料可以含有能与(甲基)丙烯酸胺及/或含羧基的乙烯基单体共聚的共聚性单体(以下,称为第2共聚性单体。)作为任选成分。

[0089] 作为第2共聚性单体,可举出例如上述的(甲基)丙烯酸烷基酯、上述的含官能团的乙烯基单体(不包括含羧基的乙烯基单体。)、上述的乙烯基酯类、上述的芳香族乙烯基单体、上述的不饱和羧酸酰胺(不包括(甲基)丙烯酸胺。)、上述的杂环式乙烯基化合物、上述的偏二卤乙烯化合物、上述的 α -烯烃类、上述的二烯类、上述的交联性乙烯基单体等。

[0090] 这些第2共聚性单体可以单独使用或者并用2种以上。

[0091] 作为第2共聚性单体,优选可举出含有亲水基团的共聚性单体,更具体而言,可举出含羟基的乙烯基单体、含磺酸基的乙烯基单体、含磷酸基的乙烯基单体,进一步优选可举出含羟基的乙烯基单体。

[0092] 第2聚合物原料中,关于(甲基)丙烯酸胺的含有比例,相对于第2聚合物原料的总量100质量份而言,从获得优异的耐热性的观点考虑,例如为40质量份以上,优选为50质量份以上,更优选为60质量份以上,进一步优选为70质量份以上,另外,从获得优异的耐热性的观点考虑,例如为97质量份以下,优选为96质量份以下,更优选为95质量份以下。

[0093] 另外,第2聚合物原料中,关于含羧基的乙烯基单体的含有比例,相对于第2聚合物原料的总量100质量份而言,从提高对于后述的无机填充剂的吸附性、获得优异的耐热性的观点考虑,例如为3质量份以上,优选为4质量份以上,更优选为5质量份以上,从抑制对于后

述的无机填充剂的过量吸附、获得优异的耐热性的观点考虑,例如为60质量份以下,优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下,进一步优选为30质量份以下。

[0094] 另外,第2聚合物原料中,第2共聚性单体的含有比例例如在能利用后述的方法形成核壳粒子的范围内,相对于第2聚合物原料的总量100质量份而言,例如为27质量份以下,优选为15质量份以下,为0质量份以上,尤其优选为0质量份。

[0095] 即,第2聚合物原料可以是不含有第2共聚性单体而由(甲基)丙烯酰胺及含羧基的乙烯基单体形成的组合物,另外,也可由(甲基)丙烯酰胺、含羧基的乙烯基单体和第2共聚性单体形成的组合物。

[0096] 优选第2聚合物原料为由(甲基)丙烯酰胺和含羧基的乙烯基单体形成的组合物。

[0097] 而且,第2聚合物是利用后述的方法使上述的第2聚合物原料进行聚合而形成的聚合物。

[0098] 这样得到的第2聚合物相对于第1聚合物而相对地具有亲水性。

[0099] 第2聚合物中的来自(甲基)丙烯酰胺的重复单元的含有率与第2聚合物原料中的(甲基)丙烯酰胺的含有率相同。

[0100] 即,关于来自(甲基)丙烯酰胺的重复单元的含有率,相对于第2聚合物的总量而言,从提高对于后述的无机填充剂的吸附性、获得优异的耐热性的观点考虑,为40质量%以上,优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,尤其优选为80质量%以上,另外,从提高对于后述的无机填充剂的吸附性、获得优异的耐热性的观点考虑,为97质量%以下,优选为96质量%以下,更优选为95质量%以下。

[0101] 另外,第2聚合物中的来自含羧基的乙烯基单体的重复单元的含有率与第2聚合物原料中的含羧基的乙烯基单体的含有率相同。

[0102] 即,关于来自含羧基的乙烯基单体的重复单元的含有率,相对于第2聚合物的总量而言,从提高对于后述的无机填充剂的吸附性、获得优异的耐热性的观点考虑,为3质量%以上,优选为4质量%以上,更优选为5质量%以上,从抑制对于后述的无机填充剂的过量吸附、获得优异的耐热性的观点考虑,例如为60质量%以下,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下。

[0103] 另外,第2聚合物中的来自第2共聚性单体的重复单元的含有率与第2聚合物原料中的第2共聚性单体的含有率相同。

[0104] 即,相对于第2聚合物的总量而言,来自第2共聚性单体的重复单元的含有率例如为27质量%以下,优选为15质量%以下,为0质量%以上,尤其优选为0质量%。

[0105] 另外,从获得优异的耐热性的观点考虑,第2聚合物的玻璃化转变温度例如为150℃以上,优选为200℃以上,更优选为210℃以上,进一步优选为220℃以上,尤其优选为230℃以上,通常为400℃以下,优选为300℃以下,更优选为280℃以下。

[0106] 第2聚合物的玻璃化转变温度过低的情况下,隔膜的耐热性有时降低。

[0107] 接下来,对制造二次电池隔膜用涂覆材料原料的方法进行说明。

[0108] 具体而言,作为二次电池隔膜用涂覆材料原料的制造方法,可举出:例如,使第1聚合物原料进行聚合而得到第1聚合物后,在第1聚合物存在下使第2聚合物原料进行聚合的方法(第1方法);例如,使第2聚合物原料进行聚合而得到第2聚合物后,在第2聚合物存在下使第1聚合物原料进行聚合的方法(第2方法)。

[0109] 首先对第1方法进行说明。

[0110] 第1方法具备下述工序:得到使第1聚合物原料进行聚合而形成的第1聚合物的工序(第1工序);和得到在第1聚合物的存在下使第2聚合物原料进行聚合而形成的第2聚合物的工序(第2工序)。

[0111] 第1工序中,首先,使第1聚合物原料进行聚合。

[0112] 具体而言,向水中配合第1聚合物原料及聚合引发剂,在水中使第1聚合物原料进行聚合。

[0113] 作为聚合引发剂,没有特别限制,可举出例如过硫酸盐(过硫酸铵、过硫酸钾等)、过氧化氢、有机过氧化氢、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)酸等水溶性引发剂、例如过氧化苯甲酰、偶氮双异丁腈等油溶性引发剂、以及氧化还原系引发剂等,优选可举出水溶性引发剂,更优选可举出过硫酸盐,进一步优选可举出过硫酸铵。这些聚合引发剂可以单独使用或者并用2种以上。

[0114] 另外,聚合引发剂的配合比例可根据目的及用途而适宜地设定,相对于第1聚合物原料100质量份而言,例如为0.05质量份以上,例如为10质量份以下,优选为5质量份以下。

[0115] 作为聚合条件,在常压下,聚合温度例如为30℃以上,优选为50℃以上,例如为95℃以下,优选为85℃以下。另外,聚合时间例如为1小时以上,优选为2小时以上,例如为30小时以下,优选为20小时以下。

[0116] 另外,在第1聚合物的聚合中,从实现制造稳定性的提高的观点考虑,根据需要,可以配合乳化剂(表面活性剂)。

[0117] 作为乳化剂,可举出例如高级醇的硫酸酯、烷基苯磺酸盐(十二烷基苯磺酸盐等)、脂肪族磺酸盐、烷基二苯基醚磺酸盐、月桂基硫酸铵等阴离子性表面活性剂、例如聚乙二醇的烷基酯型、烷基苯基醚型、烷基醚型等的非离子性表面活性剂等,优选可举出阴离子性表面活性剂,更优选可举出烷基二苯基醚磺酸盐。

[0118] 乳化剂的配合比例可根据目的及用途而适宜地设定,相对于第1聚合物原料100质量份而言,例如为0.01质量份以上,例如为5质量份以下,优选为3质量份以下。

[0119] 另外,在第1聚合物的聚合中,从实现制造稳定性的提高的观点考虑,可以以适宜的比例配合例如pH调节剂、例如乙二胺四乙酸及其盐等金属离子封闭剂、例如硫醇类、低分子卤素化合物等分子量调节剂(链转移剂)等已知的添加剂。

[0120] 另外,在第1聚合物的聚合前或第1聚合物的聚合后,也可以配合氨等中和剂,将pH调节至7以上11以下的范围内。

[0121] 由此,第1聚合物原料进行了聚合,可得到第1聚合物。

[0122] 另外,这样的第1聚合物可以以被分散于水中而成的分散液的形式得到。

[0123] 该分散液中,第1聚合物的固态成分浓度可根据目的及用途而适宜地设定。

[0124] 接着,第2工序中,在第1聚合物存在下使第2聚合物原料进行聚合。

[0125] 具体而言,向含有第1聚合物的水分散液中配合第2聚合物原料及上述的聚合引发剂,其后,优选进行熟化。

[0126] 作为聚合引发剂,没有特别限制,可举出与在上述的第1聚合物原料的聚合中可使用的聚合引发剂同样的聚合引发剂,优选可举出水溶性引发剂,更优选可举出过硫酸盐,进一步优选可举出过硫酸铵。这些聚合引发剂可以单独使用或者并用2种以上。

[0127] 需要说明的是,配合聚合引发剂的时机没有特别限制,例如,可以在配合第2聚合物原料之前添加聚合引发剂,另外,也可以在配合第2聚合物原料时添加聚合引发剂,另外,也可以在配合第2聚合物原料之后添加聚合引发剂。此外,也可以在上述的第1聚合物原料的聚合时预先配合在第2聚合物原料的聚合中使用的聚合引发剂。

[0128] 另外,聚合引发剂的配合比例可根据目的及用途而适宜地设定,相对于第2聚合物原料100质量份而言,例如为0.05质量份以上、5质量份以下。

[0129] 作为聚合条件,在常压下,聚合温度例如为30℃以上,优选为50℃以上,例如为95℃以下,优选为85℃以下。另外,聚合时间例如为0.5小时以上,优选为1.5小时以上,例如为20小时以下,优选为10小时以下。

[0130] 熟化时间例如为0.5小时以上,优选为1.5小时以上,另外,例如为6小时以下,优选为3小时以下。

[0131] 由此,第2聚合物原料进行了聚合,可得到第2聚合物。

[0132] 其结果是,可得到含有第1聚合物及第2聚合物的分散液(二次电池隔膜用涂覆材料原料)。

[0133] 另外,若在第1聚合物的表面上使第2聚合物原料进行聚合,则二次电池隔膜用涂覆材料原料可以以第1聚合物(核)被第2聚合物(壳)被覆的核壳粒子的形式得到。

[0134] 该分散液中,二次电池隔膜用涂覆材料原料的含量(分散液的固态成分浓度)例如为5质量%以上,另外,例如为50质量%以下。

[0135] 另外,分散液的pH值例如为5以上,另外,例如为11以下。

[0136] 若上述的pH值为上述的范围内,则分散稳定性提高,另外,可确保二次电池隔膜用涂覆材料原料与无机填充剂(后述)的混和稳定性。

[0137] 接着,对第2方法进行说明。

[0138] 第2方法具备下述工序:得到使第2聚合物原料进行聚合而形成的工序(第3工序);和得到在第2聚合物的存在下使第1聚合物原料进行聚合而形成的第1聚合物的工序(第4工序)。

[0139] 第3工序中,首先,使第2聚合物原料进行聚合。

[0140] 具体而言,向水中配合第2聚合物原料及上述的聚合引发剂,在水中使第2聚合物原料进行聚合。

[0141] 作为聚合引发剂,优选可举出水溶性引发剂,更优选可举出过硫酸盐,进一步优选可举出过硫酸铵。

[0142] 这些聚合引发剂可以单独使用或者并用2种以上。

[0143] 另外,聚合引发剂的配合比例可根据目的及用途而适宜地设定,相对于第2聚合物原料100质量份而言,例如为0.05质量份以上,例如为10质量份以下,优选为5质量份以下。

[0144] 作为聚合条件,在常压下,聚合温度例如为30℃以上,优选为50℃以上,例如为95℃以下,优选为85℃以下。另外,聚合时间例如为0.5小时以上,优选为1.5小时以上,例如为20小时以下,优选为10小时以下。

[0145] 另外,在第2聚合物的聚合中,从实现制造稳定性的提高的观点考虑,可以以适宜的比例配合例如pH调节剂、例如乙二胺四乙酸及其盐等金属离子封闭剂、例如硫醇类、低分子卤素化合物等分子量调节剂(链转移剂)等已知的添加剂。

[0146] 由此,第2聚合物原料进行了聚合,可得到第2聚合物。

[0147] 另外,这样的第2聚合物可以以水溶液的形式得到。

[0148] 含有第2聚合物的水溶液中,第2聚合物的固态成分浓度例如为5质量%以上,另外,例如为50质量%以下。

[0149] 接着,第4工序中,在第2聚合物存在下使第1聚合物原料进行聚合。

[0150] 具体而言,向含有第2聚合物的水溶液中配合第1聚合物原料及上述的聚合引发剂,其后,优选进行熟化。

[0151] 作为聚合引发剂,优选可举出水溶性引发剂,更优选可举出过硫酸盐,进一步优选可举出过硫酸铵。

[0152] 这些聚合引发剂可以单独使用或者并用2种以上。

[0153] 需要说明的是,配合聚合引发剂的时机没有特别限制,例如,可以在配合第1聚合物原料之前添加聚合引发剂,另外,也可以在配合第1聚合物原料时添加聚合引发剂,另外,也可以在配合第1聚合物原料之后添加聚合引发剂。此外,也可以在上述的第2聚合物原料的聚合时预先配合在第1聚合物原料的聚合中使用的聚合引发剂。

[0154] 另外,聚合引发剂的配合比例可根据目的及用途而适宜地设定,相对于第1聚合物原料100质量份而言,例如为0.05质量份以上、10质量份以下。

[0155] 作为聚合条件,在常压下,聚合温度例如为30℃以上,优选为50℃以上,例如为95℃以下,优选为85℃以下。另外,聚合时间例如为0.5小时以上,例如为20小时以下,优选为10小时以下。

[0156] 熟化时间例如为0.5小时以上,优选为1.5小时以上,另外,例如为6小时以下。

[0157] 另外,在第1聚合物的聚合中,从实现制造稳定性的提高的观点考虑,根据需要,可以以适宜的比例配合上述的乳化剂(表面活性剂)及添加剂。

[0158] 作为乳化剂,优选可举出阴离子性表面活性剂,更优选可举出烷基二苯基醚磺酸盐。这些乳化剂可以单独使用或者并用2种以上。

[0159] 另外,乳化剂的配合比例可根据目的及用途而适宜地设定,相对于第1聚合物原料100质量份而言,例如为0.1质量份以上,另外,例如为5质量份以下。

[0160] 另外,在第1聚合物的聚合前或第1聚合物的聚合后,也可以配合氨等中和剂,将pH调节至7以上11以下的范围内。

[0161] 由此,第1聚合物原料进行了聚合,可得到第1聚合物。

[0162] 其结果是,可得到含有第1聚合物及第2聚合物的分散液(二次电池隔膜用涂覆材料原料)。

[0163] 另外,若在事先于水中形成的第2聚合物内使相对地疏水性的第1聚合物进行聚合,则二次电池隔膜用涂覆材料原料可以以第1聚合物(核)被第2聚合物(壳)被覆的核壳粒子的形式得到。

[0164] 该分散液中,二次电池隔膜用涂覆材料原料的含量(分散液的固态成分浓度)例如为5质量%以上,另外,例如为50质量%以下。

[0165] 另外,分散液的pH值例如为5以上,另外,例如为11以下。

[0166] 若上述的pH值为上述的范围内,则分散稳定性提高,另外,可确保二次电池隔膜用涂覆材料原料与无机填充剂(后述)的混和稳定性。

[0167] 这样的二次电池隔膜用涂覆材料原料中,从得到耐热性及透气性优异、进而密合性及耐电解液性也优异的二次电池隔膜的观点考虑,第2聚合物的质量相对于第1聚合物的质量而言的比率(第2聚合物/第1聚合物)为4以上,优选为7以上,更优选为9以上,为250以下,优选为200以下,更优选为50以下,进一步优选为40以下,尤其优选为20以下。

[0168] 需要说明的是,第1聚合物的质量及第2聚合物的质量可以由第1聚合物原料及第2聚合物原料的投入量算出。即,上述的第2聚合物的质量是指第2聚合物原料的质量,上述的第1聚合物的质量是指第1聚合物原料的质量。

[0169] 另外,从抑制核壳粒子对于后述的多孔膜的细孔的浸透、获得优异的透气性的观点考虑,二次电池隔膜用涂覆材料原料的体积平均粒径(D_{50})例如为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,优选为 $0.4\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.6\mu\text{m}$ 以上,例如为 $5.0\mu\text{m}$ 以下,优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以下。

[0170] 上述的体积平均粒径可以通过利用粒径测定装置(大塚电子公司制,FPAR1000)来测定粒径从而求出。

[0171] 上述的二次电池隔膜用涂覆材料原料包含核壳粒子,所述核壳粒子具备含有第1聚合物的核层、和将前述第1聚合物被覆且含有第2聚合物的壳层,第1聚合物具有来自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元。另外,第2聚合物以规定比例具有来自(甲基)丙烯酰胺的重复单元、和来自含羧基的乙烯基单体的重复单元。而且,第2聚合物的质量相对于第1聚合物的质量而言的比率(第2聚合物/第1聚合物)被调整至规定范围。

[0172] 因此,根据上述的二次电池隔膜用涂覆材料原料,可得到耐热性及透气性优异、进而密合性及耐电解液性也优异的二次电池隔膜。

[0173] 即,就二次电池隔膜用涂覆材料(后述)而言,含有第1聚合物及第2聚合物的核壳粒子吸附于无机填充剂(后述),使无机填充剂(后述)粘结,由此可实现耐热性的提高。

[0174] 在这一点上,第2聚合物中的来自(甲基)丙烯酰胺的重复单元过度少的情况下,第2聚合物对于无机填充剂(后述)的粘结性不充分,不能充分获得耐热性。

[0175] 另外,第2聚合物中的来自(甲基)丙烯酰胺的重复单元过度多的情况下,第2聚合物中的来自含羧基的乙烯基单体的重复单元变少。

[0176] 而且,例如,第2聚合物中的来自含羧基的乙烯基单体的重复单元过度少的情况下,第2聚合物对于无机填充剂(后述)的吸附性不充分,不能充分获得耐热性。

[0177] 另外,第2聚合物中的来自含羧基的乙烯基单体的重复单元过度多的情况下,在1个无机填充剂(后述)上吸附的核壳粒子变多,不能使无机填充剂(后述)均匀地粘结,因此不能充分获得耐热性。

[0178] 对于它们而言,若在核壳粒子中,壳层(第2聚合物)的来自(甲基)丙烯酰胺的重复单元的含有率、及来自含羧基的乙烯基单体的重复单元的含有率被调整至规定范围,进而第2聚合物的质量相对于第1聚合物的质量而言的比率(第2聚合物/第1聚合物)被调整至规定范围,则可均衡性良好地获得耐热性、透气性、密合性及耐电解液性。

[0179] 本发明的二次电池隔膜用涂覆材料包含上述的二次电池隔膜用涂覆材料原料、根据需要的无机填充剂、和分散剂。

[0180] 相对于二次电池隔膜用涂覆材料原料、无机填充剂、和分散剂的总量(以下,记为二次电池隔膜用涂覆材料成分。)100质量份(固态成分)而言,二次电池隔膜用涂覆材料原料的配合比例例如为0.1质量份以上(固态成分),另外,例如为10质量份以下(固态成分)。

[0181] 作为无机填充剂,可举出例如氧化铝、二氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化铈、氧化钇、氧化锌、氧化铁等氧化物、例如氮化硅、氮化钛、氮化硼等氮化物、例如碳化硅、碳酸钙等碳化物、例如硫酸镁、硫酸铝等硫酸物、例如氢氧化铝、一水硬铝石(aluminum hydroxide oxide)等氢氧化物、例如滑石、高岭石、地开石、珍珠陶土、埃洛石、叶腊石、蒙脱石、绢云母、云母、镁绿泥石、膨润土、石棉、沸石、硅酸钙、硅酸镁、硅藻土、硅砂、玻璃等硅酸物、例如钛酸钾等,优选可举出氧化物、氢氧化物,更优选可举出氧化铝、一水硬铝石。

[0182] 相对于二次电池隔膜用涂覆材料成分100质量份(固态成分)而言,无机填充剂的配合比例例如为50质量份以上(固态成分),另外,例如为99.7质量份以下(固态成分)。

[0183] 作为分散剂,可举出例如聚羧酸铵、聚羧酸钠等。

[0184] 若分散剂为聚羧酸铵,则能够使上述的二次电池隔膜用涂覆材料原料及无机填充剂均匀分散,能够得到厚度均匀的涂布膜(后述)。

[0185] 相对于二次电池隔膜用涂覆材料成分100质量份(固态成分)而言,分散剂的配合比例例如为0.1质量份以上(固态成分),另外,例如为5质量份以下(固态成分)。

[0186] 为了得到二次电池隔膜用涂覆材料,首先,向水中以上述的比例配合无机填充剂及分散剂,制备无机填充剂分散液。

[0187] 接着,向该无机填充剂分散液中,以上述的比例配合二次电池隔膜用涂覆材料原料(或包含二次电池隔膜用涂覆材料原料的分散液),进行搅拌。

[0188] 搅拌方法没有特别限制,可举出例如利用球磨机、珠磨机、行星球磨机、振动球磨机、砂磨机、胶体磨、磨碎机、辊式破碎机、高速叶轮分散、分散器、均化器、高速冲击磨、超声波分散、搅拌叶片等进行的机械搅拌等。

[0189] 由此,可得到二次电池隔膜用涂覆材料。

[0190] 另外,这样的二次电池隔膜用涂覆材料可以以被分散于水中而成的分散液的形式得到。

[0191] 另外,在二次电池隔膜用涂覆材料中,根据需要,可以以适宜的比例配合亲水性树脂、增稠剂、湿润剂、消泡剂、pH调节剂等添加剂。

[0192] 这些添加剂可以单独使用或者并用2种以上。

[0193] 上述的二次电池隔膜用涂覆材料包含上述的二次电池隔膜用涂覆材料原料,因此可得到耐热性及透气性优异、进而密合性及耐电解液性也优异的二次电池隔膜。

[0194] 而且,该二次电池隔膜用涂覆材料可作为二次电池隔膜的涂覆材料而合适地使用。

[0195] 本发明的二次电池隔膜可以利用具备下述工序的制造方法来制造:准备多孔膜的工序;以及,在多孔膜的至少一面上涂布上述的隔膜用涂覆材料的工序。

[0196] 在准备多孔膜的工序中,准备多孔膜。

[0197] 关于多孔膜,可举出聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃多孔膜、例如芳香族聚酰胺多孔膜等,优选可举出聚烯烃多孔膜。多孔膜可根据需要而进行表面处理。作为表面处理,可举出例如电晕处理及等离子体处理。

[0198] 多孔膜的厚度例如为1 μ m以上,优选为5 μ m以上,另外,例如为40 μ m以下,优选为20 μ m以下。

[0199] 接着,在多孔膜的至少一面上涂布上述的隔膜用涂覆材料的工序中,在多孔膜的

至少一面上涂布上述的隔膜用涂覆材料的分散液,其后,根据需要进行干燥,由此得到涂布膜。

[0200] 作为涂布方法,没有特别限制,可举出例如凹版涂布法、小径凹版涂布法、逆转辊涂布法、转印辊涂布法、吻式涂布法、浸渍涂布法、微凹版涂布法、刮刀涂布法、气刀涂布法、刮板涂布法、棒式涂布法、挤压涂布法、流延涂布法、模涂法、丝网印刷法、喷雾涂布法等。

[0201] 作为干燥条件,干燥温度例如为40℃以上,另外,例如为80℃以下。

[0202] 涂布膜的厚度例如为1μm以上,优选为3μm以上,另外,例如为10μm以下,优选为8μm以下。

[0203] 由此,可制造具备多孔膜、和配置在多孔膜的至少一面的上述二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜的二次电池隔膜。

[0204] 需要说明的是,在上述的说明中,在多孔膜的至少一面配置了二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜,但也可以在多孔膜的两面配置上述的涂布膜。

[0205] 上述的二次电池隔膜具备上述的二次电池隔膜用涂覆材料的涂布膜,因此耐热性及透气性优异,进而密合性及耐电解液性也优异。

[0206] 另外,根据上述的二次电池隔膜的制造方法,能够高效地制造耐热性及透气性优异、进而密合性及耐电解液性也优异的二次电池隔膜。

[0207] 而且,该二次电池隔膜可作为二次电池的隔膜而合适地使用。

[0208] 本发明的二次电池具备正极、负极、配置在正极与负极之间的上述二次电池隔膜、和含浸于正极、负极及上述二次电池隔膜中的电解质。

[0209] 作为正极,例如可使用具备正极用集电体、和层叠于正极用集电体上的正极活性物质的已知电极。

[0210] 作为正极用集电体,可举出例如铝、钛、不锈钢、镍、烧成碳、导电性高分子、导电性玻璃的导电材料等。

[0211] 作为正极活性物质,没有特别限制,可举出例如含锂的过渡金属氧化物、含锂的磷酸盐、含锂的硫酸盐等已知的正极活性物质。

[0212] 这些正极活性物质可以单独使用或者并用2种以上。

[0213] 作为负极,例如可使用具备负极用集电体、和层叠于负极用集电体上的负极活性物质的已知电极。

[0214] 作为负极用集电体,可举出例如铜、镍的导电材料等。

[0215] 作为负极活性物质,没有特别限制,可举出石墨、软碳、硬碳等碳活性物质等。

[0216] 这些负极活性物质可以单独使用或者并用2种以上。

[0217] 作为电解质,在采用锂离子电池作为二次电池的情况下,可举出例如锂盐被溶解于碳酸亚乙酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)等碳酸酯化合物中而成的溶液。

[0218] 而且,为了制造二次电池,例如,将二次电池的隔膜夹入正极与负极之间,将它们收容在电池壳体(电池单元(cell))中,将电解质注入至电池壳体中。

[0219] 由此,能够得到二次电池。

[0220] 上述的二次电池具备上述的二次电池隔膜,因此耐热性及透气性优异,进而密合性及耐电解液性也优异。其结果是,上述的二次电池的耐久性及发电效率优异。

[0221] 实施例

[0222] 以下的记载中使用的配合比例(含有比例)、物性值、参数等具体的数值可替换为上述的“具体实施方式”中记载的、与它们对应的配合比例(含有比例)、物性值、参数等相应记载的上限值(以“以下”、“小于”形式定义的数值)或下限值(以“以上”、“大于”形式定义的数值)。另外,在以下的记载中,只要没有特别说明,“份”及“%”是以质量为准。

[0223] 1. 二次电池隔膜用涂覆材料原料的制备

[0224] 制造实施例1

[0225] 向带有搅拌机、回流冷凝器的可拆式烧瓶中投入蒸馏水260.0份,用氮气置换后,升温至80℃。接着,添加过硫酸铵0.5份后,经20分钟连续添加经乳化的下述第1聚合物原料。

[0226] 丙烯酸正丁酯5.0份

[0227] 苯乙烯4.5份

[0228] 丙烯酰胺0.47份

[0229] 甲基丙烯酸0.03份

[0230] 月桂基硫酸铵0.1份

[0231] 蒸馏水10.0份

[0232] 保持30分钟后,进一步地,一边搅拌一边经3小时连续添加以下的第2聚合物原料及水的混合物,然后,于相同温度熟化3小时,完成聚合。其后,适量加入水,得到隔膜用涂覆材料原料。分散液的固态成分浓度为10.0质量%。

[0233] 甲基丙烯酰胺291.0份

[0234] 甲基丙烯酸32.3份

[0235] 25%氨水18.1份

[0236] 蒸馏水1017.5份

[0237] 另外,由下述的FOX方程算出第1聚合物及第2聚合物的玻璃化转变温度(Tg)。

[0238] $1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}$ (1)

[0239] [式中,Tg表示共聚物的玻璃化转变温度(单位:K), T_{gi} ($i=1,2,\dots,n$)表示单体i形成均聚物时的玻璃化转变温度(单位:K), W_i ($i=1,2,\dots,n$)表示单体i在全部单体中的质量分率。]

[0240] 另外,利用粒径测定装置(大塚电子公司制,FPA1000),对分散液中的核壳粒子的体积平均粒径(D_{50})进行测定。

[0241] 制造实施例2~制造实施例3、及制造比较例1~制造比较例4

[0242] 按照表1的记载变更配合配方,除此以外,与制造实施例1同样地进行处理,制造隔膜用涂覆材料原料。另外,与制造实施例1同样地算出第1聚合物及第2聚合物的玻璃化转变温度,测定核壳粒子的体积平均粒径(D_{50})。

[0243] 制造比较例5

[0244] 依照国际公开W02017/026095号的实施例1,得到作为隔膜用涂覆材料原料的分散液。

[0245] 即,向具备搅拌机、温度计、回流冷凝管及氮气导入管的四颈瓶中投入下述水溶性聚合物的原料成分,用氮气将反应体系内的氧除去。接着,在搅拌下,将作为聚合引发剂的5%过硫酸铵水溶液7份及5%亚硫酸氢钠水溶液3份投入至烧瓶中,然后,从室温升温至80

°C,保温3小时,进行聚合。其后,加入离子交换水162份,得到水溶性聚合物的水溶液。

[0246] 丙烯酰胺90份

[0247] 甲基丙烯酸9份

[0248] 二甲基丙烯酰胺1份

[0249] 离子交换水365份

[0250] 异丙醇5份

[0251] 另行向具备搅拌机的反应器中供给离子交换水70份、作为乳化剂的月桂基硫酸钠0.15份、及作为聚合引发剂的过二硫酸铵0.5份,将气相部用氮气置换,升温至60°C。其后,向反应器中连续添加以下的粒子状聚合物,在添加过程中于60°C进行聚合,在添加结束后,于70°C搅拌3小时后结束反应。由此,得到粒子状聚合物的分散液。

[0252] 离子交换水50份

[0253] 十二烷基苯磺酸钠0.5份

[0254] 丙烯酸正丁酯94.8份

[0255] 甲基丙烯酸1份

[0256] 丙烯腈2份

[0257] N-羟甲基丙烯酰胺1.2份

[0258] 烯丙基缩水甘油醚1份

[0259] 然后,将所得到的水溶性聚合物的分散液、与粒子状聚合物的分散液混合,得到混合分散液。需要说明的是,混合比率设定为相对于水溶性聚合物1质量份而言、粒子状聚合物成为2质量份的比例。

[0260] 另外,与制造实施例1同样地算出水溶性聚合物及粒子状聚合物的玻璃化转变温度。

[0261] 另外,利用粒径测定装置(大塚电子公司制,FPAR1000),对分散液中的聚合物的体积平均粒径(D_{50})进行测定。

[0262] 2.二次电池隔膜用涂覆材料及二次电池隔膜的制造

[0263] 实施例1

[0264] 使作为颜料的一水硬铝石(大明化学公司制,Boehmite GradeC06,粒径:0.7 μ m)100质量份、作为分散剂的聚羧酸铵水溶液(SAN NOPCO公司制,SN Dispersant 5468)3.0质量份(按固态成分换算)均匀分散于110质量份的水中,得到颜料分散液。接着,向该颜料分散液中,以按固态成分换算成为5质量份的方式添加制造实施例1中制造的分散液,进一步以固态成分成为40%的方式加入水来进行调整,进行15分钟搅拌,制备二次电池隔膜用涂覆材料。

[0265] 另一方面,对聚烯烃树脂多孔膜的表面进行电晕处理。更具体而言,作为聚烯烃树脂多孔膜,准备产品编号SW509C+(膜厚9.6 μ m,孔隙率40.6%,透气度158g/100ml,面密度5.5g/m²,常州星源新能源材料有限公司)。接着,将聚烯烃树脂多孔膜的表面切割成A4尺寸,其后,利用转向自动行驶式电晕表面处理装置(WEDGE株式会社制),在输出功率0.15KW、输送速度3.0m/s $\times$ 2次、及电晕放电距离9mm的条件下,对聚烯烃树脂多孔膜的表面进行电晕处理。

[0266] 接着,使用线棒,在经电晕处理的聚烯烃树脂多孔膜的表面涂敷上述的二次电池

隔膜用涂覆材料。涂敷后,于50℃进行干燥,由此在聚烯烃树脂多孔膜的表面形成5μm的涂布膜。

[0267] 由此,制造二次电池隔膜。

[0268] 实施例2~实施例3、及比较例1~比较例5

[0269] 代替制造实施例1中制造的分散液而使用了制造实施例2~制造实施例3、及制造比较例1~制造比较例5中制造的分散液,除此以外,与实施例1同样地进行处理,制造二次电池隔膜。

[0270] 3.评价

[0271] (耐热性)

[0272] 将各实施例及各比较例的二次电池隔膜切割成5cm×5cm,将其作为试验片。将该试验片以150℃×1小时的条件在烘箱内放置后,测定各边的长度,算出热收缩率。另外,关于耐热性,按照下述基准评价优劣。将其结果示于表2。

[0273] A:热收缩率小于15%。

[0274] B:热收缩率为15%以上且小于25%。

[0275] C:热收缩率为25%以上且小于60%。

[0276] D:热收缩率为60%以上。

[0277] (离子透过性)

[0278] 关于各实施例及各比较例的二次电池隔膜,利用旭精工公司制的王研式透气度平滑度试验机,求出依照JIS-P-8117测定的气阻度。气阻度越小,评价为离子透过性越优异。另外,关于离子透过性,按照下述基准评价优劣。将其结果示于表2。

[0279] A:气阻度小于180s/100mL。

[0280] B:气阻度为180s/100mL以上且小于220s/100mL。

[0281] C:气阻度为220s/100mL以上且小于300s/100mL。

[0282] D:气阻度为300s/100mL以上。

[0283] (密合性)

[0284] 将各实施例及各比较例的二次电池隔膜切割成5cm×10cm,将其作为试验片。通过依照JIS Z1522的方法,实施180°剥离试验。此时,赛璐玢粘合胶带的拉伸速度设定为10mm/分钟。测定实施3次,算出其平均值。另外,关于密合性,按照下述基准评价优劣。将其结果示于表2。

[0285] A:粘接强度的平均值为70N/m以上。

[0286] B:粘接强度的平均值为50N/m以上且小于70N/m。

[0287] C:粘接强度的平均值为30N/m以上且小于50N/m。

[0288] D:粘接强度的平均值小于30N/m。

[0289] (耐电解液性)

[0290] 将各实施例及各比较例的二次电池隔膜用涂覆材料原料涂布于聚丙烯制的托盘,然后于室温干燥一昼夜,进一步于室温进行8小时减压干燥,由此得到500μm的膜。于90℃将所得到的膜在碳酸亚乙酯(EC)/碳酸甲乙酯(EMC)=1/1(w/w)溶液中放置7小时,对已溶胀的膜的重量进行测定。算出溶胀膜的重量/溶胀前的重量比。另外,关于耐电解液性,按照下述基准评价优劣。将其结果示于表2

- [0291] A:溶胀率小于150%。
- [0292] B:溶胀率为150%以上且小于200%。
- [0293] C:溶胀率为200%以上且小于300%。
- [0294] D:溶胀率为300%以上。
- [0295] [表1]

[0296]

No.	第2聚合物原料 (质量%)					第1聚合物原料 (质量%)								第2聚合物/第1聚合物 (质量比)
	Mam	Mac	HEMA	AM	DMAM	St	BA	Mac	HEMA	AM	AN	N-MAM	AGE	
制造实施例1	90	10	-	-	-	40	55	0.3	-	4.7	-	-	-	95/5
制造实施例2	70	20	10	-	-	45	50	-	-	5	-	-	-	90/10
制造实施例3	60	40	-	-	-	50	45	0.3	-	4.7	-	-	-	85/15
制造比较例1	100	-	-	-	-	40	55	0.3	-	4.7	-	-	-	95/5
制造比较例2	90	10	-	-	-	40	55	0.3	-	4.7	-	-	-	40/60
制造比较例3	70	20	10	-	-	40	55	0.3	-	4.7	-	-	-	20/80
制造比较例4	70	20	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100/0
No.	水溶性聚合物的原料 (质量%)					粒子状聚合物的原料 (质量%)								混合比
	Mam	Mac	HEMA	AM	DMAM	St	BA	Mac	HEMA	AM	AN	N-MAM	AGE	
制造比较例5	-	9	-	90	1	-	94.8	1	-	-	2	1.2	1	1/2

[0297] [表2]

[0298]

表2

No.	核壳粒子			隔膜			
	第2聚合物的Tg	第1聚合物的Tg	粒径	耐热性	透气度	密合性	耐电解液性
实施例1	248°C	-3°C	0.6μm	A	A	A	A
实施例2	211°C	4°C	1μm	A	A	A	A
实施例3	225°C	12°C	1.5μm	A	A	A	A
比较例1	256°C	-3°C	0.4μm	D	D	C	A
比较例2	248°C	-3°C	2.1μm	B	A	A	B
比较例3	248°C	-3°C	1.5μm	D	A	A	C
比较例4	248°C	-	-	A	B	C	A
No.	粒径			隔膜			
	水溶性聚合物的Tg	粒子状聚合物的Tg	粒径	耐热性	透气度	密合性	耐电解液性
比较例5	155°C	-45°C	0.2μm	C	D	B	B

[0299] 需要说明的是,下文记载表中的缩写的详情。

[0300] Mam:甲基丙烯酰胺

[0301] Mac:甲基丙烯酸

[0302] HEMA:甲基丙烯酸2-羟基乙酯

[0303] AM:丙烯酰胺

[0304] DMAM:二甲基丙烯酰胺

[0305] St:苯乙烯

[0306] BA:丙烯酸正丁酯

[0307] AN:丙烯腈

[0308] N-MAM:N-羟甲基丙烯酰胺

[0309] AGE:烯丙基缩水甘油醚

[0310] 需要说明的是,上述发明是作为本发明的示例实施方式而提供的,其只不过是单纯的例示,不作限定性解释。本技术领域的技术人员所明了的本发明的变形例也被包含在所附的权利要求书内。

[0311] 产业上的可利用性

[0312] 本发明的二次电池隔膜用涂覆材料原料、二次电池隔膜用涂覆材料、二次电池隔膜、二次电池隔膜的制造方法、及二次电池可合适地用于需要二次电池的各种产业领域中。