



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108140782 B

(45) 授权公告日 2021.04.27

(21) 申请号 201680060973.1
 (22) 申请日 2016.10.19
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108140782 A
 (43) 申请公布日 2018.06.08
 (30) 优先权数据
 15190363.0 2015.10.19 EP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.04.18
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2016/075013 2016.10.19
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02017/067948 EN 2017.04.27
 (73) 专利权人 索尔维特殊聚合物意大利有限公司
 地址 意大利米兰

(72) 发明人 M.比索 E.莫林那 R.哥伦布
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
 代理人 林毅斌 黄念
 (51) Int.Cl.
 H01M 50/443 (2021.01)
 H01M 50/417 (2021.01)
 H01M 50/403 (2021.01)
 H01M 10/0525 (2010.01)
 (56) 对比文件
 CN 102617881 A, 2012.08.01
 CN 101851314 A, 2010.10.06
 CN 104377330 A, 2015.02.25
 US 2002172859 A1, 2002.11.21
 CN 104937743 A, 2015.09.23
 CN 104115307 A, 2014.10.22
 审查员 赵一凝

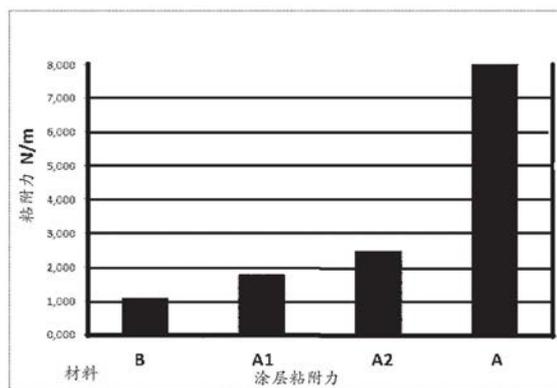
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

涂覆的电池隔膜

(57) 摘要

本发明涉及一种用于电化学电池的至少部分涂覆的隔膜,涉及用于其制备的方法并且涉及包括此类隔膜的电化学电池。

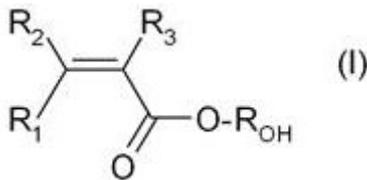


1. 一种用于电化学电池的隔膜, 该隔膜包含至少部分地涂覆有组合物(C)的衬底层(P), 该组合物包含:

- 多个包含至少一种偏二氟乙烯共聚物即共聚物(A)的初级颗粒, 该至少一种偏二氟乙烯共聚物即共聚物(A)包含至少10重量%的衍生自六氟丙烯的重复单元, 以及
- 多个包含至少一种偏二氟乙烯聚合物即聚合物(B)的初级颗粒, 该至少一种偏二氟乙烯聚合物即聚合物(B)包含小于1重量%的衍生自六氟丙烯的重复单元,

其中共聚物(A)的这些初级颗粒和聚合物(B)的这些初级颗粒具有如根据ISO 13321测量的小于1微米的平均初级颗粒尺寸。

2. 根据权利要求1所述的用于电化学电池的隔膜, 其中该组合物(C)中的该共聚物(A)进一步包含至多10重量%的衍生自至少一种式(I)的(甲基)丙烯酸单体(MA)的重复单元:



其中:

- R_1 、 R_2 和 R_3 彼此相等或不同, 独立地选自氢原子和 C_1 - C_3 烷基, 并且
- R_{OH} 为氢原子或包含至少一个羟基的 C_1 - C_5 烃部分。

3. 根据权利要求1或2所述的用于电化学电池的隔膜, 其中该组合物(C)包含重量比为从10:90至90:10的共聚物(A)的初级颗粒和聚合物(B)的初级颗粒的混合物。

4. 根据权利要求3所述的用于电化学电池的隔膜, 其中该组合物(C)包含重量比为从20:80至80:20的共聚物(A)的初级颗粒和聚合物(B)的初级颗粒的混合物。

5. 根据权利要求4所述的用于电化学电池的隔膜, 其中该组合物(C)包含重量比为从30:70至70:30的共聚物(A)的初级颗粒和聚合物(B)的初级颗粒的混合物。

6. 根据权利要求5所述的用于电化学电池的隔膜, 其中该组合物(C)包含重量比为从40:60至60:40的共聚物(A)的初级颗粒和聚合物(B)的初级颗粒的混合物。

7. 根据权利要求6所述的用于电化学电池的隔膜, 其中该组合物(C)包含重量比为50:50的共聚物(A)的初级颗粒和聚合物(B)的初级颗粒的混合物。

8. 根据权利要求1或2所述的用于电化学电池的隔膜, 其中该衬底层选自下组, 该组由以下各项组成: 聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚乙烯萘、聚偏二氟乙烯、聚环氧乙烷、聚丙烯腈、聚乙烯和聚丙烯或它们的混合物。

9. 根据权利要求1或2所述的用于电化学电池的隔膜, 其中该组合物(C)进一步包含非电活性无机填充剂材料。

10. 一种包括根据权利要求1至9中任一项所述的隔膜的电化学电池。

11. 一种用于制备根据权利要求1至9中任一项所述的用于电化学电池的隔膜的方法, 所述方法包括以下步骤:

- i) 提供非涂覆的衬底层(P);
- ii) 提供包含水性分散体的涂覆组合物(C), 该涂覆组合物包含:
 - 包含至少一种偏二氟乙烯共聚物即共聚物(A)的初级颗粒, 该至少一种偏二氟乙烯

共聚物即共聚物(A)包含至少10重量%的衍生自六氟丙烯的重复单元,以及

- 包含至少一种偏二氟乙烯聚合物即聚合物(B)的初级颗粒,该至少一种偏二氟乙烯聚合物即聚合物(B)包含小于1重量%的衍生自六氟丙烯的重复单元,

其中共聚物(A)的这些初级颗粒具有如根据ISO 13321测量的小于1微米的平均初级颗粒尺寸;

iii) 将步骤ii的该涂覆组合物(C)施加到该衬底层(P)的至少一部分上;以及

iv) 使步骤iii的至少部分涂覆的衬底层(P)干燥。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中在步骤iv中,该至少部分涂覆的衬底层(P)在低于55°C的温度下进行干燥。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中在步骤iv中,该至少部分涂覆的衬底层(P)在低于40°C的温度下进行干燥。

14. 根据权利要求11所述的方法,其中在步骤iv中,该至少部分涂覆的衬底层(P)在低于30°C的温度下进行干燥。

15. 一种水性组合物,该水性组合物包含以下项的混合物的水乳剂:

a) 包含至少一种偏二氟乙烯共聚物即共聚物(A)的初级颗粒,该至少一种偏二氟乙烯共聚物即共聚物(A)包含至少10重量%的衍生自六氟丙烯的重复单元,以及

b) 包含至少一种偏二氟乙烯聚合物即聚合物(B)的初级颗粒,该至少一种偏二氟乙烯聚合物即聚合物(B)包含小于1重量%的衍生自六氟丙烯的重复单元,

其中共聚物(A)的这些初级颗粒和聚合物(B)的这些初级颗粒具有如根据ISO 13321测量的小于1微米的平均初级颗粒尺寸。

16. 根据权利要求15所述的水性组合物,其中所述混合物中共聚物(A)的初级颗粒和聚合物(B)的初级颗粒的重量比为从10 : 90至90 : 10。

17. 根据权利要求16所述的水性组合物,其中所述混合物中共聚物(A)的初级颗粒和聚合物(B)的初级颗粒的重量比为从20 : 80至80 : 20。

18. 根据权利要求17所述的水性组合物,其中所述混合物中共聚物(A)的初级颗粒和聚合物(B)的初级颗粒的重量比为从30 : 70至70 : 30。

19. 根据权利要求18所述的水性组合物,其中所述混合物中共聚物(A)的初级颗粒和聚合物(B)的初级颗粒的重量比为从40 : 60至60 : 40。

20. 根据权利要求19所述的水性组合物,其中所述混合物中共聚物(A)的初级颗粒和聚合物(B)的初级颗粒的重量比为50 : 50。

21. 一种用于制备根据权利要求15-20 中任一项所述的水性组合物的方法,所述方法包括以下步骤:将包含共聚物(A)的这些初级颗粒的水性胶乳与包含聚合物(B)的这些初级颗粒的水性胶乳混合。

涂覆的电池隔膜

[0001] 本申请要求于2015年10月19日提交的欧洲申请号15190363.0的优先权,出于所有目的将所述申请的全部内容通过援引方式并入本申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种用于电化学电池的至少部分涂覆的隔膜,涉及用于其制备的方法并且涉及包括此类隔膜的电化学电池。

背景技术

[0003] 本领域中已知偏二氟乙烯聚合物适合作为粘合剂用于制造在非水型电化学装置如电池、优选地二次电池、和双电层电容器中使用的复合隔膜。

[0004] 无机填充剂材料已经长期用于制造具有复合结构的电池隔膜,所述复合隔膜包括分布在聚合物粘合剂基质中的填充剂材料。这些填充剂材料典型地作为精细分散的固体微粒生产,并且用于增强用来制造该隔膜的聚合物粘合剂材料。

[0005] 典型地将隔膜前体溶液配制成一种墨水或糊状物,该墨水或糊状物包括分散在溶液中的一种固体微粒材料,所述溶液为聚合物粘合剂在合适的溶剂中的溶液。通常将如此获得的墨水溶液布置到非涂覆的惰性载体或电极层的表面上,并且然后将溶剂从该溶液层移除以沉积隔膜层,该隔膜层粘附到该电极上。

[0006] 典型地使用溶剂系统来分散聚合物粘合剂,这种溶剂系统总体上包括N-甲基吡咯烷酮,或N-甲基吡咯烷酮和稀释溶剂如丙酮、乙酸丙酯、甲基乙基酮和乙酸乙酯的混合物。

[0007] 例如,US 2002/0168569(阿托菲纳(ATOFINA))14/11/2002披露了一种用于制造用于锂离子电池的隔膜的方法,所述方法包括:对一种包括按重量计从20%至80%的氟聚合物和按重量计从80%至20%的填充剂的微复合粉末进行加工。也可以对该微复合粉末进行加工以便得到适合用于锂离子电池的隔膜,值得注意地通过分散到水中或溶剂如丙酮或N-甲基-2-吡咯烷酮中以获得糊状物,该糊状物然后通过刮刀涂覆被施加至载体并且被干燥。

[0008] 另外,WO 2013/120858(意大利苏威特种聚合物有限公司(SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.))22/08/2013披露了一种用于制造用于电池的复合隔膜的方法,所述方法包括:将包含水性胶乳的涂覆组合物施加到衬底层上,该水性胶乳包含偏二氟乙烯聚合物和非电活性无机填充剂材料。

[0009] 然而,因为隔膜基于偏二氟乙烯聚合物与液体有机电解质中的极性溶剂的亲合性,该聚合物相可能经历溶胀,从而使其机械特性变弱。参见例如SAUNIER, J., et al. Plasticized microporous poly(vinylidene fluoride) separators for Lithium-ion batteries. Journal of Polymer Science-Part B-Polymer physics. 2004, vol. 42, p. 532-543 (SAUNIER, J等人. 用于锂离子电池的增塑的微孔聚(偏二氟乙烯)隔膜.《聚合物科学杂志》-B辑-聚合物物理学. 2004年,第42卷,第532-543页)。

[0010] 因此,在本领域中还存在对一种具有成本效益且环境友好的方法的需求,这种方法使得能够容易地制造适合用于电化学装置的电池隔膜。

发明内容

[0011] 已经开发出一种电池隔膜,该电池隔膜包含至少部分地涂覆有组合物(组合物(C))的衬底层,该组合物包含多个包含至少一种偏二氟乙烯共聚物(共聚物(A))的初级颗粒,该至少一种偏二氟乙烯共聚物(共聚物(A))包含至少10重量%的衍生自六氟丙烯的重复单元,其中共聚物(A)的这些初级颗粒具有如根据ISO 13321测量的小于1微米的平均初级颗粒尺寸。

[0012] 在一个方面,本发明涉及一种电化学电池,诸如二次电池或电容器,该电化学电池包括如上所述的至少部分涂覆的隔膜。

[0013] 在一个方面,本发明涉及一种用于制备如上所述的电池隔膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0014] i) 提供非涂覆的衬底层(P);

[0015] ii) 提供包含水性分散体的涂覆组合物(C),该涂覆组合物(C)包含初级颗粒,这些初级颗粒包含至少一种偏二氟乙烯共聚物(共聚物(A)),该至少一种偏二氟乙烯共聚物(共聚物(A))包含至少10重量%的衍生自六氟丙烯的重复单元,其中共聚物(A)的这些初级颗粒具有如根据ISO 13321测量的小于1微米的平均初级颗粒尺寸;

[0016] iii) 将步骤ii的该涂覆组合物(C)至少部分地施加到该衬底层(P)的至少一部分上;以及

[0017] iv) 使步骤iii的至少部分涂覆的衬底层(P)干燥。

[0018] 在另一方面,本发明提供了一种水性组合物,该水性组合物包含以下项的混合物的水乳剂(emulsion in water):

[0019] a) 包含至少一种偏二氟乙烯共聚物(共聚物(A))的初级颗粒,该至少一种偏二氟乙烯共聚物(共聚物(A))包含至少10重量%的衍生自六氟丙烯的重复单元,以及

[0020] b) 包含至少一种偏二氟乙烯聚合物(聚合物(B))的初级颗粒,该至少一种偏二氟乙烯聚合物(聚合物(B))包含小于1重量%的衍生自六氟丙烯的重复单元,

[0021] 其中共聚物(A)的这些初级颗粒和聚合物(B)的这些初级颗粒具有如根据ISO 13321测量的小于1微米的平均初级颗粒尺寸。

[0022] 在另一方面,本发明涉及一种用于制备如上所述的水性组合物的方法,所述方法包括以下步骤:将包含共聚物(A)的初级颗粒的水性胶乳与包含聚合物(B)的初级颗粒的水性胶乳混合。

附图说明

[0023] 图1示出了针对根据本发明(A、A1和A2)的隔膜以及使用不含VDF-HFP聚合物(B)的涂覆组合物制备的比较隔膜B进行的粘附力测试的结果。

具体实施方式

[0024] 在本发明的上下文中,术语“重量%”(wt%)指示混合物中具体组分的含量,以该组分的重量与该混合物的总重量之间的比率来计算。当提及衍生自聚合物/共聚物中的某种单体的重复单元时,重量%(wt%)指示这种单体的该重复单元的重量与该聚合物/共聚物的总重量之间的比率。

[0025] 通过术语“隔膜”，它在此旨在表示一种多孔单层或多层聚合物材料，在电化学电池中这种材料将具有相反极性的电极电力地并且物理地隔开并且可透过在其间流动的离子。

[0026] 通过术语“电化学电池”，它在此旨在表示一种电化学电池，该电化学电池包括正电极、负电极和液体电解质，其中将单层或多层隔膜粘附到所述电极之一的至少一个表面上。

[0027] 电化学电池的非限制性实例包括，值得注意地，电池、优选二次电池、和双电层电容器。

[0028] 出于本发明的目的，通过“二次电池”，它旨在表示可充电电池。二次电池的非限制性实例包括，值得注意地，碱金属或碱土金属二次电池。

[0029] 通过术语“复合隔膜”，它在此旨在表示如上所述的隔膜，其中将非电活性无机填充剂材料结合到聚合物粘合剂材料中。根据本发明获得的复合隔膜有利地是适合用于电化学电池的电绝缘的复合隔膜。

[0030] 用于本发明的电化学电池的隔膜可以有利地是适合用于电化学电池的电绝缘的复合隔膜。当用于电化学电池时，该复合隔膜总体上填充有有利地允许在该电化学电池内的离子传导的电解质。优选地，所述电解质为液体或半液体。

[0031] 用于本发明的电化学电池的隔膜优选地包含均匀地分布在组合物(C) 聚合物基质之内的非电活性无机填充剂材料。通过术语“非电活性无机填充剂材料”，它在此旨在表示一种非导电的无机填充剂材料，该材料适合用于制造用于电化学电池的电绝缘的隔膜。

[0032] 根据本发明的隔膜中的非电活性无机填充剂材料典型地具有如根据ASTM D 257在20°C下测量的至少 0.1×10^{10} ohm cm、优选地至少 0.1×10^{12} ohm cm的电阻率(ρ)。合适的非电活性无机填充剂材料的非限制性实例包括，值得注意地，天然二氧化硅和合成二氧化硅、沸石、氧化铝、二氧化钛、金属碳酸盐、氧化锆、磷酸硅盐和硅酸盐等。该非电活性无机填充剂材料典型地属于颗粒的形式，该颗粒具有如根据ISO 13321测量的从0.01 μm 至50 μm 的平均尺寸。典型地，该非电活性无机填充剂材料以组合物(C)的从10重量%至90重量%、优选地从50重量%至88重量%或从70重量%至85重量%的量存在。

[0033] 该非电活性无机填充剂材料可以均匀地散在组合物(C)的聚合物基质中以形成具有从0.1 μm 至5 μm 的平均直径的孔。从本发明的方法获得的复合隔膜的孔体积分数是至少25%、优选地至少40%。从本发明的方法获得的复合隔膜具有典型地包括在2 μm 与100 μm 之间、优选地在2 μm 与40 μm 之间的总厚度。

[0034] 出于本发明的目的，通过包含至少10重量%的衍生自六氟丙烯(HFP)的重复单元的偏二氟乙烯共聚物(共聚物(A))，它旨在表示从下述聚合衍生的聚合物：所述聚合为衍生自偏二氟乙烯(VDF)的重复单元的聚合(以占共聚物总重量的至少50%的重量(在本文中：重量%)的量存在于最终共聚物中)和衍生自六氟丙烯的重复单元的聚合。优选地，衍生自用作根据本发明的隔膜中的涂层的初级颗粒中的HFP的重复单元的含量为20重量%至45重量%、更优选地从25重量%至43重量%、甚至更优选地从30重量%至40重量%。

[0035] 在优选的形式中，根据本发明的隔膜的涂层，除如上所述的共聚物(A)的初级颗粒之外，进一步包含一种偏二氟乙烯聚合物(在下文中：聚合物(B))的多个初级颗粒，该偏二氟乙烯聚合物不同于共聚物(A)并且包含小于1重量%的衍生自六氟丙烯的重复单元，其中

聚合物(B)的这些初级颗粒具有如根据ISO 13321测量的小于1微米的平均初级颗粒尺寸。换句话说,根据本发明的隔膜优选地涂覆有具有如上所述的颗粒尺寸的颗粒的混合物,其中这些颗粒的一部分包含共聚物(A)或由其组成,并且这些颗粒中的一部分包含聚合物(B)或由其组成。

[0036] 在优选的实施例中,根据本发明的用于电化学电池的隔膜至少部分地涂覆有如上所述的初级颗粒的混合物,其中共聚物(A)的颗粒与聚合物(B)的颗粒的重量比为从10:90至90:10、优选地从20:80至80:20、更优选地从30:70至70:30或从40:60至60:40。在优选的实施例中,根据本发明的用于电化学电池的隔膜至少部分地涂覆有如上所述的初级颗粒的混合物,其中共聚物(A)的颗粒与聚合物(B)的该颗粒的重量比为50:50。

[0037] 出于本发明的目的,通过“平均初级颗粒尺寸”,它旨在表示衍生自水性乳液聚合的共聚物(A)和/或聚合物(B)的初级颗粒。因此,共聚物(A)和/或聚合物(B)的初级颗粒旨在可区别于聚集体(即,初级颗粒的聚合),这些聚集体可通过此类聚合物/共聚物制造的回收和调节步骤(如使聚合物(B)或共聚物(A)的水性胶乳浓缩和/或凝聚并且随后进行干燥并且均化以生产相应的粉末)获得。

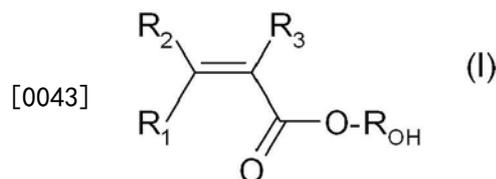
[0038] 因此,用于涂覆本发明的隔膜的组合物(C)的水性胶乳可区别于通过将聚合物的粉末或共聚物的粉末分散到水性基质中制得的水性浆液。如根据ISO 13321测量的,分散在水性浆料中的聚合物的粉末或共聚物的粉末的平均颗粒尺寸典型地高于1 μ m。

[0039] 优选地,如根据ISO 13321测量的,如上所述的共聚物(A)的初级颗粒和/或聚合物(B)的初级颗粒的初级颗粒的平均颗粒尺寸大于20nm、更优选地大于30nm、甚至更优选地大于50nm,和/或低至600nm、更优选地低于400nm或低于300nm。

[0040] 以初级颗粒的形式用作根据本发明的隔膜中的涂层的共聚物(A)和聚合物(B)可以包含其他共聚单体,即优选地以占聚合物(B)或共聚物(A)的总重量的低于5重量%、典型地低于2重量%或1重量%的量衍生自除HFP和VDF之外的单体的单元。

[0041] 此类共聚单体可以选自那些常用作可与偏二氟乙烯如氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯和氟代烷基乙烯基醚以及它们的混合物共聚的单体。

[0042] 典型地,共聚物(A)和/或聚合物(B)可以包含衍生自至少一种式(I)的(甲基)丙烯酸单体(MA)(即,结构上衍生自丙烯酸或衍生自甲基丙烯酸的单体)的重复单元:



[0044] 其中:

[0045] $-R_1$ 、 R_2 和 R_3 彼此相等或不同,独立地选自氢原子和 C_1 - C_3 烷基,并且

[0046] $-R_{OH}$ 为氢原子或包含至少一个羟基的 C_1 - C_5 烃部分。

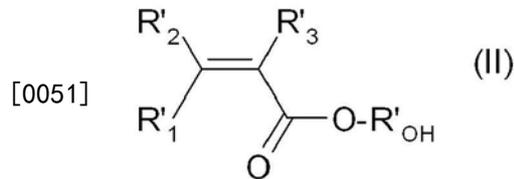
[0047] 若共聚物(A)和/或聚合物(B)包括衍生自至少一种(甲基)丙烯酸单体(MA)的重复单元,则该聚合物(B)典型地包含至少0.01重量%、优选地至少0.02重量%、更优选地至少0.03重量%的衍生自至少一种具有如上所述的式(I)的(甲基)丙烯酸单体(MA)的重复单元。

[0048] 若共聚物(A)和/或聚合物(B)包括衍生自至少一种(甲基)丙烯酸单体(MA)的重复

单元,则它们典型地包含至少0.01重量%、优选地至少0.02重量%、更优选地至少0.03重量%的衍生自至少一种具有如上所述的式(I)的(甲基)丙烯酸单体(MA)的重复单元。

[0049] 若共聚物(A)和/或聚合物(B)包括衍生自至少一种(甲基)丙烯酸单体(MA)的重复单元,则它们典型地包含至多10重量%、优选地至多5重量%、更优选地至多2重量%的衍生自至少一种如上所述的式(I)中的(甲基)丙烯酸单体(MA)的重复单元。

[0050] 该(甲基)丙烯酸单体(MA)优选地为式(II):



[0052] 其中:

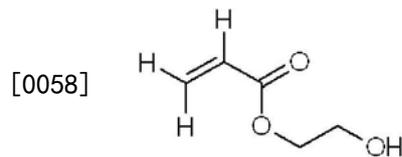
[0053] $-R'_1$ 、 $-R'_2$ 和 $-R'_3$ 为氢原子,并且

[0054] $-R'_{OH}$ 为氢原子或包含至少一个羟基的 C_1-C_5 烃部分。

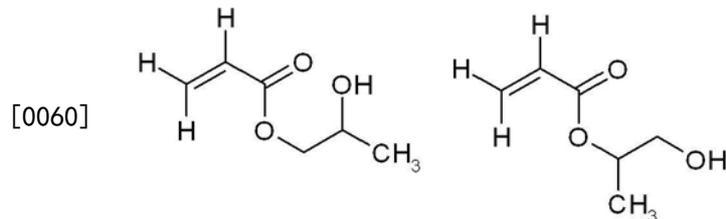
[0055] (甲基)丙烯酸单体(MA)的非限制性实例包括,值得注意地,丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙基己酯和丙烯酸羟乙基己酯。

[0056] 该(甲基)丙烯酸单体(MA)更优选地选自以下项:

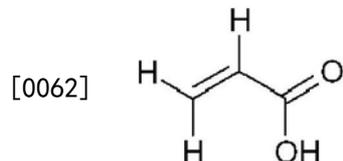
[0057] -下式的丙烯酸羟乙酯(HEA):



[0059] -下式的任一项目的2-羟丙酯(HPA):



[0061] -下式的丙烯酸(AA):



[0063] -以及它们的混合物。

[0064] 甚至更优选地,该(甲基)丙烯酸单体(MA)是丙烯酸(AA)或丙烯酸羟乙基酯(HEA)。

[0065] 除共聚物(A)的初级颗粒以及任选的聚合物(B)的初级颗粒之外,该组合物(C)可以任选地包含至少一种其他组分。优选地,所述至少一种任选组分选自消泡剂、表面活性剂、抗菌剂、填充剂以及它们的混合物。典型地,当存在时,此类任选组分的量占胶乳固体含量的重量的低于15重量%、优选地低于10重量%或低于7重量%。

[0066] 典型地,胶乳的总固体含量占该胶乳的总重量的从20重量%至60重量%,例如55重量%、50重量%或45重量%。

[0067] 在本发明的上下文中,术语“衬底层”在此旨在表示由单层组成的单层衬底或包括至少两个相互邻近的层的多层衬底。

[0068] 该衬底层(P)可以是无孔衬底层或多孔衬底层。如果该衬底层是多层衬底,则所述衬底的外层可以是无孔衬底层或多孔衬底层。通过术语“多孔衬底层”,它在此旨在表示包含具有有限尺寸的孔的衬底层。

[0069] 该衬底(P)典型地具有有利地至少5%、优选地至少10%、更优选地至少20%或至少40%并且有利地至多90%、优选地至多80%的孔隙率。

[0070] 衬底(P)的厚度不受具体限制并且典型地为从3微米至100微米、优选地从5微米至50微米。

[0071] 该衬底(P)有利地是由一组或多组聚合物纤维制成的织物。出于本发明的目的,术语“织物”应理解为是指通过交织一组或多组聚合物纤维(产生许多孔)可获得的平面纺织品结构。

[0072] 该织物可以是由一组或多组聚合物纤维制成的织造织物或者由一组或多组聚合物纤维制成的非织造织物。

[0073] 通过“织造织物”,它旨在表示通过以下方式可获得的平面纺织品结构:使两组或更多组聚合物纤维以互成直角交织,由此提供在该织物中纵向延伸的经纱以及在该织物中横向延伸的纬纱。通过“非织造织物”,它旨在表示通过机械地、热地或化学地随机互锁或结合一组或多组聚合物纤维(产生许多孔)可获得的平面纺织品结构。

[0074] 该织物可以是其中大部分聚合物纤维沿一个方向延伸的单向织物,或者是其中两组或更多组连续纤维沿不同方向延伸的多向织物。

[0075] 该衬底(P)可以由常用于电化学装置中的隔膜的任何多孔衬底或织物制成,包括至少一种选自下组的材料,该组由以下各项组成: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、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚乙烯萘、聚偏二氟乙烯、聚环氧乙烷、聚丙烯腈、聚乙烯和聚丙烯或它们的混合物。优选地,该衬底(P)为聚乙烯或聚丙烯。

[0076] 根据本发明的至少部分涂覆的隔膜中的涂层的重量与载体层的重量之间的比率典型地为3:1至0.5:1,诸如2:1、1.5:1、1:1或0.75:1。

[0077] 本发明人发现,在根据本发明的隔膜中,在根据本发明的隔膜中如上所述的组合物(C)在衬底层(P)上的粘附力显著高于使用仅包含含有偏二氟乙烯聚合物的初级颗粒的涂覆组合物可获得的粘附力,该偏二氟乙烯聚合物包含小于10重量%的重量的衍生自六氟丙烯的重复单元。

[0078] 在根据本发明的隔膜中,在不存在作为粘合剂的羧甲基纤维素(CMC)时也获得了合适的粘附力。由于与CMC的热、化学和电化学稳定性低有关的问题,避免其存在于隔膜涂层中的可能性是显著的优点。

[0079] 在一个方面,本发明提供了用于制备如上所述的电池隔膜的方法,其中该方法包括以下步骤:

[0080] i) 提供非涂覆的衬底层(P);

[0081] ii) 提供包含水性分散体的涂覆组合物(C), 该涂覆组合物(C) 包含初级颗粒, 这些初级颗粒包含至少一种偏二氟乙烯共聚物(共聚物(A)), 该至少一种偏二氟乙烯共聚物(共聚物(A)) 包含至少10重量%的衍生自六氟丙烯的重复单元, 其中共聚物(A) 的这些初级颗粒具有如根据ISO 13321测量的小于1微米的平均初级颗粒尺寸;

[0082] iii) 将步骤ii的该涂覆组合物(C) 至少部分地施加到该衬底层(P) 的至少一部分上; 以及

[0083] iv) 使步骤iii的至少部分涂覆的衬底层(P) 干燥。

[0084] 优选地, 在根据本发明的方法中, 该至少部分涂覆的衬底层(P) 在低于55°C、优选地低于40°C、更优选地低于30°C的温度下进行干燥。

[0085] 典型地通过以下技术将该涂覆组合物(C) 施加到衬底层的至少一个表面上, 该技术选自: 流延、喷涂、辊涂、刮刀涂覆、狭缝式涂覆、凹版涂覆、喷墨印刷、旋转涂覆和丝网印刷、刷涂、辊刷、泡沫涂布器、幕式涂覆、真空涂覆。

[0086] 本发明人已经发现, 通过使用如上所述的具体组合物(C), 涂覆的电池隔膜可以通过其中最终干燥步骤在低于50°C的温度下、有利地在低至25-30°C的温度下进行的方法来获得。由于该特征, 根据本发明的方法相对于其中最终干燥温度高达180°C的方法需要较少的加热功率(例如, W02013/120858A(意大利苏威特种聚合物有限公司(SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.)) 22/08/2013, 并且其中引用的文献通过援引方式并入本文件), 最终得到更具成本效益且环境友好的方法。

[0087] 在另一方面, 本发明涉及一种水性组合物, 该水性组合物包含以下项的混合物的水乳剂(即, 胶乳):

[0088] a) 包含至少一种偏二氟乙烯共聚物(共聚物(A)) 的初级颗粒, 该至少一种偏二氟乙烯共聚物(共聚物(A)) 包含至少10重量%的衍生自六氟丙烯的重复单元, 以及

[0089] b) 包含至少一种偏二氟乙烯聚合物(聚合物(B)) 的初级颗粒, 该至少一种偏二氟乙烯聚合物(聚合物(B)) 包含小于1重量%的衍生自六氟丙烯的重复单元,

[0090] 其中共聚物(A) 的这些初级颗粒和聚合物(B) 的这些初级颗粒具有如根据ISO 13321测量的小于1微米的平均初级颗粒尺寸。

[0091] 优选地, 在所述水性组合物中, 共聚物(A) 的初级颗粒和聚合物(B) 的初级颗粒的混合物的重量比为从10:90至90:10、优选地从20:80至80:20、从30:70至70:30或从40:60至60:40, 或者其中共聚物(A) 的颗粒与聚合物(B) 的颗粒的重量比为50:50。

[0092] 所述组合物特别适合用于表面的涂覆, 特别是多孔表面如用于电化学电池的隔膜的涂覆。根据本发明的水性组合物特别有利于制备适合在锂基二次电池如锂离子二次电池和锂金属二次电池中使用的涂覆或半涂覆的隔膜。

[0093] 有利地, 根据本发明而通过包括以下步骤的方法制备所述水性组合物: 将包含共聚物(A) 的初级颗粒的水性胶乳与包含聚合物(B) 的初级颗粒的水性胶乳混合。

[0094] 如果通过援引方式并入本申请的任何专利、专利申请、以及公开物的披露内容与本申请的说明相冲突到了可能导致术语不清楚的程度, 则本说明应该优先。

[0095] 下文参考以下实例更详细地描述了本发明, 为了仅仅示出本发明, 而非旨在限制其范围的目的提供了这些实例。

[0096] 实例部分

[0097] 实例

[0098] 使用与氧化铝混合的VDF基胶乳的溶液(由Baikowski公司提供的CR6[®])、SDS(28%十二烷基硫酸钠,由 Ametech[®]公司提供,用于改善衬底润湿性的表面活性剂)和BYK[®] 023(由BYK-Chemie提供的消泡剂)涂覆聚烯烃衬底(Tonen[®] F20BMU,PE材料,20 μ m,孔隙率40%,孔径0.09 μ m)。

[0099] 使用了下列胶乳:

[0100] -胶乳A:VDF与39重量%HFP的共聚物(共聚物(A)),比较例,

[0101] -胶乳B:VDF、0重量%HFP的聚合物(聚合物(B)),比较例,

[0102] -胶乳A1:体积比为90/10的胶乳A和胶乳B的混合物,

[0103] -胶乳A2:体积比为80/20的胶乳A和胶乳B的混合物。

[0104] 所有组分按以下百分比添加:氧化铝87重量%;VDF基胶乳10重量%;表面活性剂2重量%;消泡剂1重量%,所有百分比均根据该组分相对于总固体含量的重量来计算。然后,根据所用的胶乳的类型,加入水以获得在48重量%至53重量%的范围内的理想的固体含量。使用两种VDF基胶乳来区分HFP含量的量;另外测试了它们的混合物以评估HFP百分比对涂层粘附力的影响(所有数据均报告于表中)。

[0105] 通过使用快速混合器,将所有成分一起混合至少20分钟,对于缺乏HFP的乳液(胶乳B)采用2000rpm,并且对于富含HFP的乳液(胶乳A、A1和A2)采用1000rpm。

[0106] 然后通过使用流延刀将该溶液流延到衬底上以形成平均厚度为10微米的涂层。最后,在25-27 $^{\circ}$ C下对该涂层进行干燥。

[0107] 通过遵循标准ASTM D903进行剥离测试以评估聚烯烃衬底上涂层的粘附力。结果示于表1中并且在图1中予以说明。

[0108] 表1

胶乳	涂层粘附力[N/m]
B	1.1 \pm 0.3
A1	1.8 \pm 0.5
A2	2.5 \pm 0.1
A	8.0 \pm 0.9

[0110] 观察到相对于比较胶乳B,包含单独的胶乳A(包含根据本发明的共聚物(A))或胶乳A以低至10:90的体积比与胶乳B的混合物的涂覆组合物的涂层对衬底层的粘附力显著提高。

[0111] 相比于胶乳A和胶乳B,对具有1.5mm的厚度和25mm的直径的胶乳A2的圆形模制聚合物样品进行溶胀测试。在55 $^{\circ}$ C下,对样品进行真空过夜干燥。测量经干燥的样品的重量。然后,将每个样品浸泡在碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)(EC:DMC 1:1)中。在称量样品之前,使用吸收性纸巾除去每个样品表面上的过量溶剂,并且在3小时、6小时和24小时后测量湿样品的重量。结果展示于表2中。

[0112] 表2

胶乳	重量增加 [%]		
	3 h	6 h	24 h
[0113] B	1.73 ± 0.20	2.27 ± 0.08	4.57 ± 0.15
A2	2.94 ± 1.03	4.71 ± 1.04	14.71 ± 1.42
A	71.3 ± 7.01	101.88 ± 6.05	132.18 ± 10.60

[0114] 观察到相对于比较胶乳A和胶乳B,包含胶乳A与胶乳B的混合物(例如胶乳A2)的涂覆组合物的溶胀性显著降低。

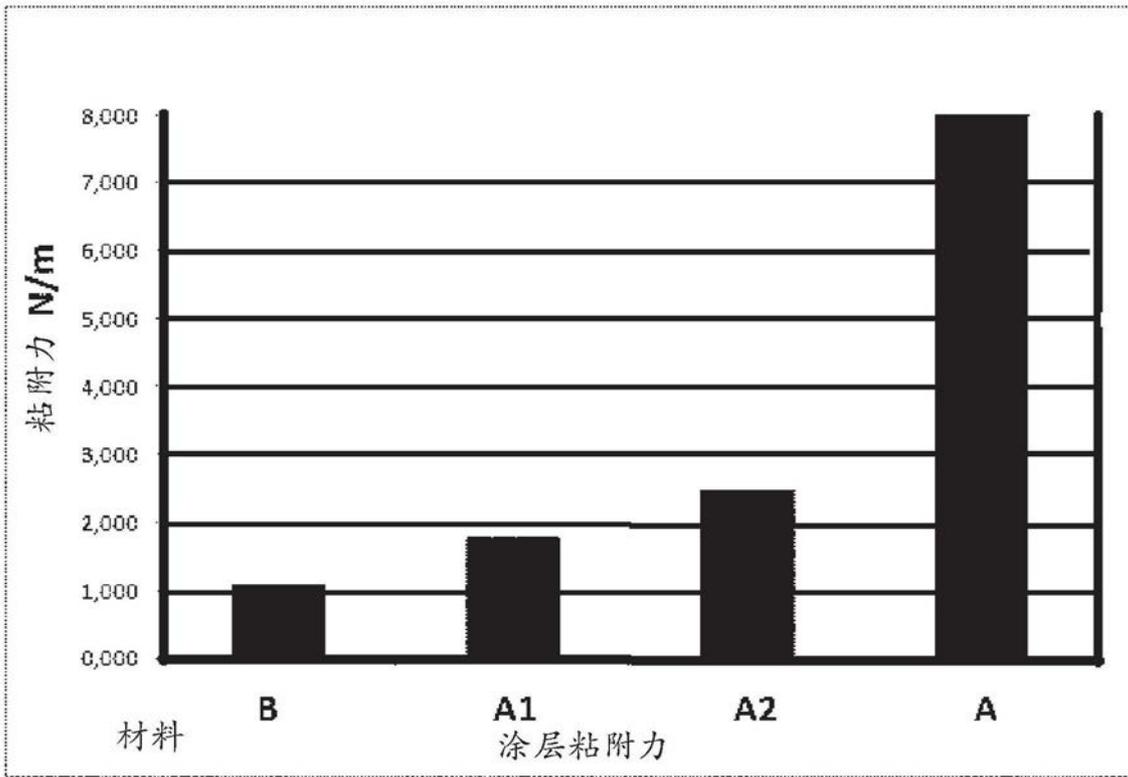


图1