



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110627945 A

(43)申请公布日 2019.12.31

(21)申请号 201911058020.3 *C08F 220/68*(2006.01)
(22)申请日 2019.10.31 *C08F 212/08*(2006.01)
(71)申请人 湖南高瑞电源材料有限公司 *H01M 4/62*(2006.01)
地址 411100 湖南省湘潭市高新区板塘街 *H01M 10/0525*(2010.01)
道摇钱村廖家组
(72)发明人 蔡小川 席柳江 刘龙 刘海明
黄梦琴 陈华丽
(74)专利代理机构 湘潭市汇智专利事务所(普
通合伙) 43108
代理人 冷玉萍
(51)Int.Cl.
C08F 220/06(2006.01)
C08F 220/20(2006.01)
C08F 220/14(2006.01)
C08F 220/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂及其制备方法和应用。本发明向丙烯酸酯粘合剂分子链中引入长链不饱和羧酸或其衍生物,所述的长链不饱和羧酸为碳链长度不小于12的不饱和羧酸,其衍生物为衍生的羧酸盐、酯、酰胺、酰卤或酸酐,所述的长链不饱和羧酸或其衍生物优选为油酸、蓖麻油酸或甘油酯。本发明选用以油酸、蓖麻油酸或甘油酯为代表的长链不饱和羧酸及其衍生物作为改性单体,原料简单易得,成本低廉,在保证良好的改性效果的前提下能够有效地控制原料成本,所得锂电池粘合剂兼具高粘接性、电解液耐受性、低吸水性 and 柔韧性等特点,对锂电池陶瓷隔膜浆料、负极浆料和正极浆料的制备要求均能够良好地匹配。

1. 一种长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂,其特征在于,向丙烯酸酯粘合剂分子链中引入长链不饱和羧酸或其衍生物,所述的长链不饱和羧酸为碳链长度不小于12的不饱和羧酸,其衍生物为衍生的羧酸盐、酯、酰胺、酰卤或酸酐。

2. 根据权利要求1所述的长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂,其特征在于,所述的长链不饱和羧酸或其衍生物为油酸、蓖麻油酸或甘油酯。

3. 根据权利要求1所述的长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂,其特征在于,长链不饱和羧酸或其衍生物占单体总量的1%~20%。

4. 权利要求1至3任一项所述的长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂的制备方法,其特征在于,通过乳液聚合的方式制备,具体包括如下步骤:

(1) 向反应容器中投入水、引发剂、乳化剂和水溶性单体,充分搅拌使各组分溶解,保持搅拌;

(2) 将长链不饱和羧酸或其衍生物溶解于非水溶性单体中,搅匀形成均质溶液后,注入反应容器内,充分搅拌形成预乳化液;

(3) 预乳化30~120分钟后,将反应温度升至65~80℃,反应4~7小时后,冷却收料,即得到粘合剂成品。

5. 根据权利要求4所述的长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的引发剂为过硫酸盐或水溶性偶氮引发剂中的一种或两种以上;所述的乳化剂为十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、SR-10、SE-10、SN-10、OP-10中的一种或两种以上;所述的水溶性单体为水溶性不饱和羧酸、水溶性不饱和羧酸酯、水溶性不饱和酰胺中的一种或两种以上。

6. 根据权利要求4所述的长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂的制备方法,其特征在于,所述的非水溶性单体为非水溶性不饱和羧酸酯或非水溶性乙烯基单体中的一种或两种以上。

7. 权利要求1至3任一项所述的长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂的制备方法,其特征在于,长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂,通过溶液聚合的方式制备,具体包括如下步骤:

(a) 向反应容器中投入溶剂、引发剂、长链不饱和羧酸或其衍生物、单体,充分搅拌使各组分溶解,保持搅拌。

(b) 将反应温度升至65~80℃,反应4~7小时后,冷却收料,即得粘合剂成品。

8. 根据权利要求7所述的长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂的制备方法,其特征在于,还包括中和剂的加入,控制粘合剂成品的pH值为6~8;所述的中和剂为碱金属氢氧化物、氨水或有机胺。

9. 根据权利要求7所述的长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂的制备方法,其特征在于,步骤(a)中,所述的单体为水溶性单体水溶性不饱和羧酸、水溶性不饱和羧酸酯、水溶性不饱和酰胺中的一种或两种以上。

10. 权利要求1至3任一项所述的长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂在锂电池陶瓷隔膜粘结、负极粘结或正极粉体粘结中的应用。

一种长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池粘合剂,特别涉及一种长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 目前,以锂离子电池为代表的各类新能源电池在日常生活与前沿科技领域中均有广泛应用。随着市场对新能源电池需求日益增长,如何在保证电池的安全性和有效性的前提下提升生产效率以扩大产能,就成为了各大新能源电池制造商及其上游供应商亟待解决的问题。电池的主要组成部件包括外壳、电解液、正负极和隔膜等,其中,作为电池核心部件的隔膜、负极和正极,均涉及到将粉末材料制备成浆料并涂覆于基材表面的工艺步骤。浆料制备的过程中,粘合剂是不可或缺的组分之一,其质量对电池成品的质量有着直接影响。

[0003] 目前,市面上的锂电池隔膜、负极、正极粘合剂以丙烯酸酯粘合剂、聚乙烯醇粘合剂、丁苯胶乳粘合剂和聚偏氟乙烯粘合剂较为常见。其中,丙烯酸酯粘合剂因其成熟的生产工艺和多样化的合成原料占据了主导地位。然而,丙烯酸酯粘合剂也有着一定的缺陷,例如韧性较差、吸水性较强以及对酯类溶剂的耐受性较差等,这对其在锂电池中的应用造成了不利的影响。因此,对丙烯酸酯粘合剂进行改性,使之更符合锂电池粘合剂的使用要求,一直是锂电池粘合剂领域的热门研究对象。

[0004] 以油酸、蓖麻油酸以及二者的甘油酯为代表的长链不饱和羧酸及其衍生物,在丙烯酸酯体系的锂电池粘合剂改性的应用方向上有着较大的潜力。这是因为,该类物质具备的长碳链使其在与丙烯酸酯类单体共聚后,能够赋予产物以下特性:

[0005] (1) 良好的疏水性;

[0006] (2) 对酯类溶剂等极性溶剂的耐受性;

[0007] (3) 降低了分子链的刚性,使产物表现出良好的柔韧性。

发明内容

[0008] 本发明旨在提供一种长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂及其制备方法和应用。

[0009] 本发明的技术方案为:

[0010] 一种长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂,向丙烯酸酯粘合剂分子链中引入长链不饱和羧酸或其衍生物,所述的长链不饱和羧酸为碳链长度不小于12的不饱和羧酸,其衍生物为衍生的羧酸盐、酯、酰胺、酰卤或酸酐,所述的长链不饱和羧酸或其衍生物优选为油酸(顺式-9-十八碳烯酸)、蓖麻油酸(12-羟基-顺式-9-十八碳烯酸)及其甘油酯。长链不饱和羧酸或其衍生物的引入能够有效提升粘合剂的疏水性和耐溶剂性,降低使用该粘合剂制备的浆料的吸水性及干燥后的水分残留,同时改善粘合剂对电解液环境的耐受性,并且还可以有效提升粘合剂的韧性,改性的丙烯酸酯粘合剂可用作锂电池陶瓷隔膜、

负极和正极粉体的粘接。

[0011] 进一步地,长链不饱和羧酸或其衍生物占单体总量的1%~20%。

[0012] 上述的长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂,通过乳液聚合的方式制备,具体包括如下步骤:

[0013] (1) 向反应容器中投入水、引发剂、乳化剂和水溶性单体,充分搅拌使各组分溶解,保持搅拌;

[0014] (2) 将长链不饱和羧酸或其衍生物溶解于非水溶性单体中,搅匀形成均质溶液后,注入反应容器内,充分搅拌形成预乳化液;

[0015] (3) 预乳化30~120分钟后,将反应温度升至65~80℃,反应4~7小时后,冷却收料,即得到粘合剂成品。

[0016] 进一步地,步骤(1)中,所述的引发剂为过硫酸盐或水溶性偶氮引发剂中的一种或两种以上,优选为过硫酸铵;所述的乳化剂为十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、SR-10、SE-10、SN-10、OP-10中的一种或两种以上,优选为SR-10;所述的水溶性单体为水溶性不饱和羧酸、水溶性不饱和羧酸酯、水溶性不饱和酰胺中的一种或两种以上,优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、聚乙二醇丙烯酸酯中的一种或两种以上。

[0017] 进一步地,步骤(2)中,所述的非水溶性单体为非水溶性不饱和羧酸酯或非水溶性乙烯基单体中的一种或两种以上,优选为丙烯酸正丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸异冰片酯、苯乙烯、对二乙烯基苯中的一种或两种以上。

[0018] 上述的长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂,通过溶液聚合的方式制备,具体包括如下步骤:

[0019] (a) 向反应容器中投入溶剂、引发剂、长链不饱和羧酸或其衍生物、单体,充分搅拌使各组分溶解,保持搅拌。

[0020] (b) 将反应温度升至65~80℃,反应4~7小时后,冷却收料,即得粘合剂成品。

[0021] 进一步地,还包括中和剂的加入,控制粘合剂成品的pH值为6~8;所述的中和剂为碱金属氢氧化物、氨水或有机胺,优选氢氧化钠或氢氧化锂。

[0022] 进一步地,步骤(a)中,所述的单体为水溶性单体,是水溶性不饱和羧酸、水溶性不饱和羧酸酯、水溶性不饱和酰胺中的一种或两种以上,优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、聚乙二醇丙烯酸酯中的一种或两种以上。

[0023] 上述的长链不饱和羧酸或其衍生物改性的丙烯酸酯粘合剂用于锂电池陶瓷隔膜粘结、负极粘结或正极粉体粘结。

[0024] 实验证实:

[0025] (1) 根据上述乳液聚合或溶液聚合方法制备的锂电池粘合剂,能够顺利地将长链不饱和羧酸及其衍生物以共聚单体的形式引入分子链中,得到的粘合剂成品外观均匀,无分层、析出等缺陷。

[0026] (2) 上述粘合剂干燥成膜后,浸没于电解液(主要成分为碳酸酯类溶剂)中,于60℃的环境静置72h后,未观察到显著的体积和质量变化,证明该粘合剂具有良好的电解液耐受性。

[0027] (3) 上述粘合剂干燥成膜后,浸没于纯水中,于室温下静置24h后,未观察到显著的体积和质量变化,证明该粘合剂具有较低的吸水性。

[0028] (4) 上述粘合剂干燥成膜后,具有较高的拉伸强度和较低的模量,质地柔韧,回弹性良好。

[0029] (5) 上述粘合剂对聚烯烃薄膜、铝箔和铜箔等材料均有着良好的附着力,同时对氧化铝粉末陶瓷、石墨、硅碳负极材料、磷酸铁锂、三元正极材料等粉末材料均具有良好的粘接性。

[0030] 与现有技术相比,本发明的有益效果包括:

[0031] (1) 本发明选用以油酸、蓖麻油酸或甘油酯为代表的长链不饱和羧酸及其衍生物作为改性单体,原料简单易得,成本低廉,在保证良好的改性效果的前提下能够有效地控制原料成本。

[0032] (2) 本发明的粘结剂制备方法简单,采用乳液聚合或溶液聚合方法制备,所得锂电池粘合剂兼具高粘接性、电解液耐受性、低吸水性及柔韧性等特点,对锂电池陶瓷隔膜浆料、负极浆料和正极浆料的制备要求均能够良好地匹配,具有较高的通用性。

附图说明

[0033] 图1为实施例1所述粘合剂的DSC曲线。由该曲线可知,在测试温度范围内(-20℃~250℃)未观察到显著的玻璃化转变特征。结合该粘合剂的配方可知,该粘合剂的玻璃化转变温度显然低于-20℃,说明该粘合剂干燥后在室温下具有良好的柔韧性。

[0034] 图2为实施例1所述粘合剂的TGA曲线。由该曲线可知,该粘合剂的起始热分解温度不低于400℃。

[0035] 图3为实施例5扣式电池的电化学循环稳定性,由图可知,电池在100个循环后,其容量保持率高于90%,具有良好的循环性能。

具体实施方式

[0036] 以下通过实施例对本发明进行更详细的描述,但本发明的保护范围并不仅限于这些实施例。

[0037] 实施例1

[0038] 向反应容器中注入纯水、丙烯酸、丙烯酸羟乙酯、引发剂过硫酸铵和乳化剂SR-10,充分搅拌至形成均质溶液,并滴加饱和氢氧化钠溶液调节pH值为6~8。将甘油单油酸酯溶解于甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯的混合溶液中后,将该混合溶液在搅拌条件下注入反应容器内,搅拌预乳化1h。保持搅拌,将反应温度升至65℃,反应6h后冷却出料,即得到水性乳液粘合剂成品。

[0039] 实施例2

[0040] 向反应容器中注入溶剂二甲亚砜和引发剂过硫酸铵,充分搅拌使引发剂完全溶解。随后在搅拌条件下分别注入丙烯酸、甘油单油酸酯、苯乙烯、丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯,搅拌至形成均质溶液,并加入计量的乙二胺使丙烯酸完全中和。将反应温度升至70℃,反应6h后冷却出料,即得到有机溶剂型粘合剂成品。

[0041] 实施例3

[0042] 取如实施例1所述的乳液粘合剂(固含量按30wt%计),按以下配方制备锂电池陶瓷隔膜浆料(质量份数):纯水250份、氧化铝粉末陶瓷190份、粘合剂25份、增稠剂(0.5wt%的水溶液)35份、分散剂1.5份、润湿剂0.75份。使用10 μ m规格的线棒涂布器将制得的浆料涂覆于隔膜表面并干燥后,涂层均匀致密,无肉眼可见杂质、气泡、漏涂等缺陷。将涂覆后的隔膜置于130 $^{\circ}$ C的电热鼓风干燥箱内处理1h后,横向和纵向收缩率不超过2%。

[0043] 实施例4

[0044] 取如实施例3所述的涂覆并干燥的隔膜,裁剪成长、宽均为 5 ± 0.1 cm的测试样,使用卡尔·费休水分分析仪测定其水分残留。结果表明,试样的水分残留量不超过500ppm。

[0045] 实施例5

[0046] 取如实施例1所述的乳液粘合剂,按以下配方制备石墨负极浆料(质量份数):纯水150份,石墨负极135份,导电剂1份,粘合剂12份。将制得的浆料涂覆于铜箔表面并干燥,得到负极极片。涂覆后的极片外观均匀致密,无肉眼可见缺陷。使用拉伸试验机测试极片的剥离强度,不低于40N/m。组装成扣式电池,测试其电化学循环稳定性,见图3。

[0047] 实施例6

[0048] 分别取如实施例1和实施例2所述的乳液粘合剂和有机溶剂型粘合剂适量并干燥后,裁切成长和宽为 10 ± 1 mm、厚 4 ± 0.5 mm的试样。将试样浸没于电解液中,并于60 $^{\circ}$ C的环境下静置72h后,体积膨胀率不超过45%。

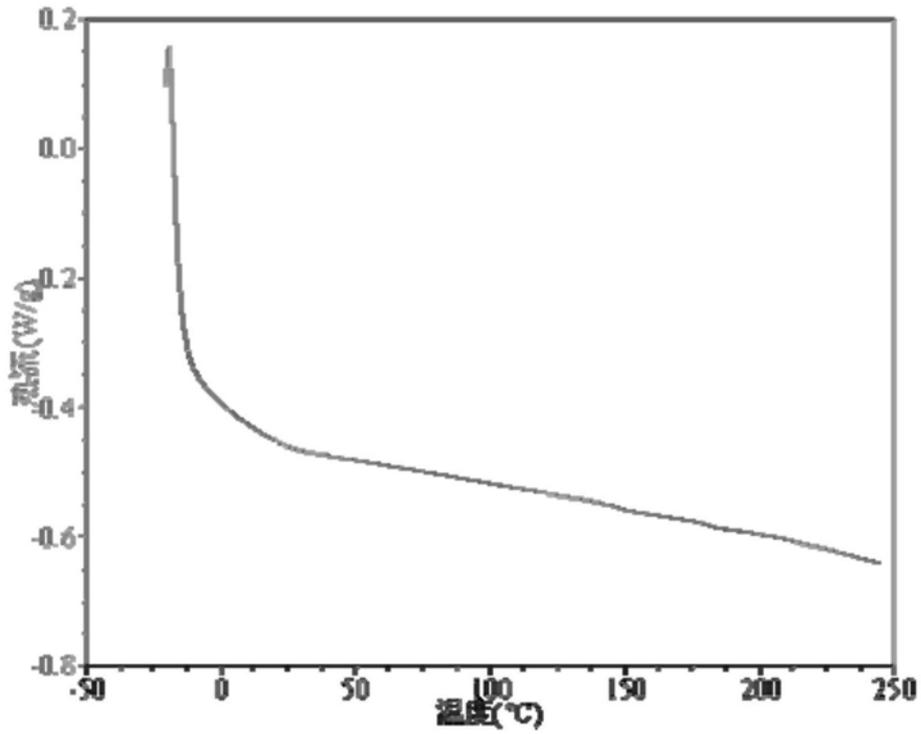


图1

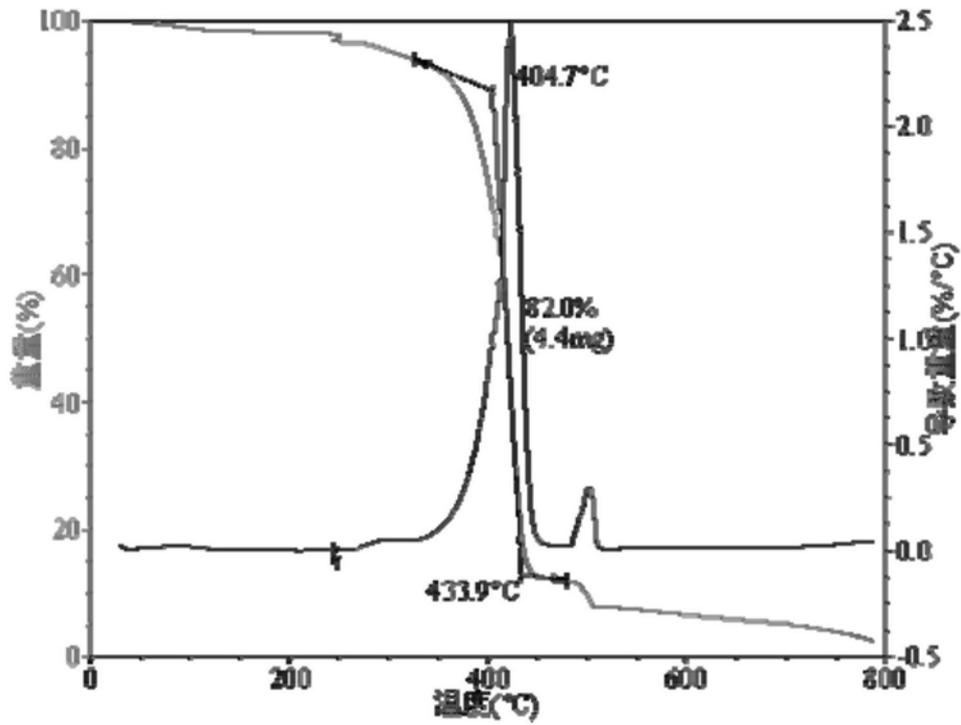


图2

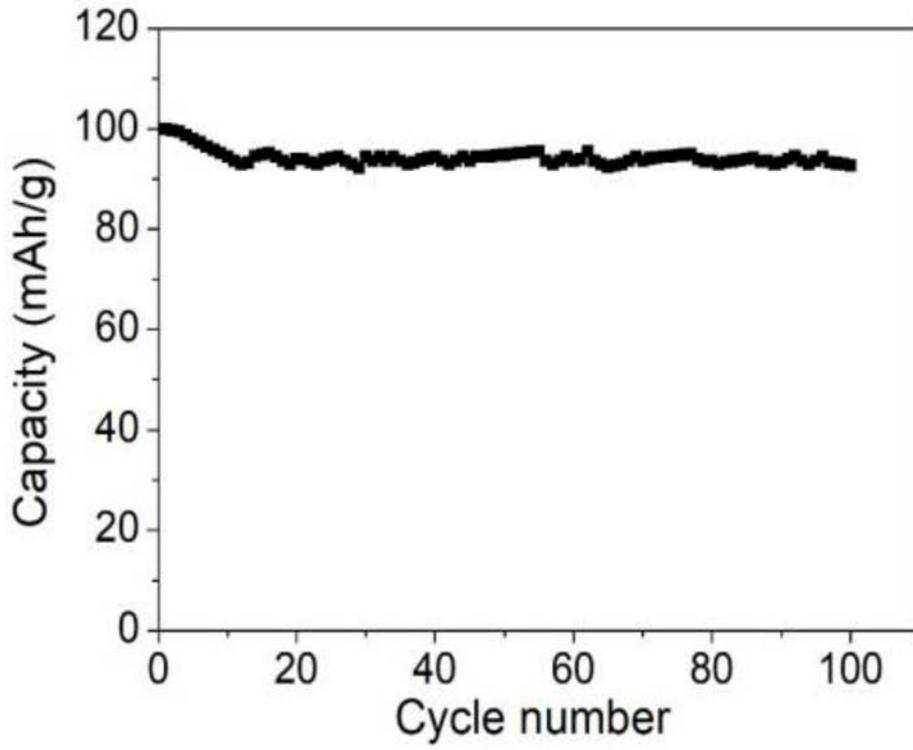


图3