

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 1 月 7 日(07.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/002785 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 69/28 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
C08G 69/32 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
C08J 9/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068840
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 30 日(30.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-136953 2014 年 7 月 2 日(02.07.2014) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 裕之(SATO, Hiroyuki); 〒2300045 神奈川県横浜市鶴見区末広町 1 丁目 7 番 2 2 号 国立研究開発法人理化学研究所内 Kanagawa (JP).
星田 大次郎(HOSHIDA, Daijiro); 〒7920015 愛媛県新居浜市大江町 1 番 1 号 住友化学株式会社

内 Ehime (JP). 金子 正吾(KANEKO, Shogo); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学株式会社内 Ehime (JP).

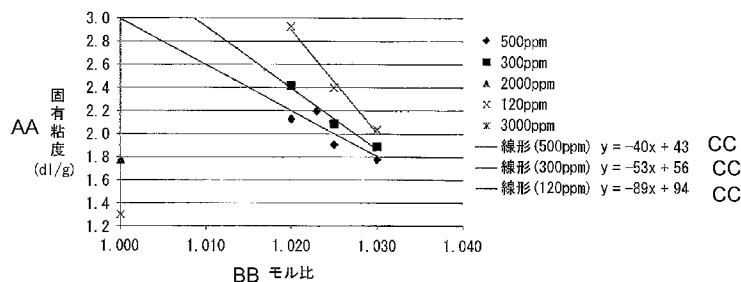
- (74) 代理人: 長谷川 和哉, 外(HASEGAWA, Kazuya et al.); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル 4 F Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: AROMATIC POLYMER MANUFACTURING METHOD, LAYERED FILM, AND SEPARATOR

(54) 発明の名称: 芳香族重合体の製造方法、積層フィルムおよびセパレータ

図 1



AA Intrinsic viscosity (dL/g)
BB Mole ratio
CC Linear

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing an aromatic polymer, suitable for manufacturing a separator for a non-aqueous-electrolyte secondary cell in which a high degree of safety can be ensured. A method for manufacturing an aromatic polymer having a structure represented by the formula $-C(=)NH-$, comprising reacting, in an organic solvent, an aromatic diamine and a compound having a hydrolyzable reactive group for reacting with an amino group, the organic solvent containing 200 ppm-2500 ppm of water, and the intrinsic viscosity of the aromatic polymer being 1.5 dL/g-3.0 dL/g.

(57) 要約: 高い安全性を確保することができる非水電解液二次電池のセパレータを製造するのに好適な、芳香族重合体の製造方法を提供する。芳香族ジアミンと、アミノ基と反応する加水分解性の反応性基を有する化合物とを、有機溶媒中で反応させる、 $-C(=O)NH-$ で表される構造を有する芳香族重合体の製造方法であって、有機溶媒が 200 ppm~2500 ppm の水を含み、芳香族重合体の固有粘度が 1.5 dL/g~3.0 dL/g である。

WO 2016/002785 A1



ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

芳香族重合体の製造方法、積層フィルムおよびセパレータ

技術分野

[0001] 本発明は、 $-C(=O)NH-$ で表される構造を有する芳香族重合体の製造方法、積層フィルムおよびセパレータに関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池等の非水電解液二次電池は、現在、パーソナルコンピュータ、携帯電話、および携帯情報端末等の機器に用いる電池として広く使用されている。

[0003] リチウム二次電池に代表されるこれら非水電解液二次電池は、エネルギー密度が高い。それゆえ、電池の破損或いは電池を用いている機器の破損によって内部短絡または外部短絡が生じた場合には、大電流が流れて非水電解液二次電池は発熱することがある。そのため、非水電解液二次電池には、一定量以上の発熱を防止することによって、高い安全性を確保することが求められている。

[0004] 非水電解液二次電池の安全性を確保する方法としては、非水電解液二次電池にシャットダウン機能を付与する方法が一般的である。シャットダウン機能とは、非水電解液二次電池に異常な発熱が生じたときに、セパレータによって正極および負極間のイオンの通過を遮断して、更なる発熱を防止する機能である。つまり、非水電解液二次電池の安全性を確保する方法としては、例えば正極および負極間の内部短絡等が原因となって当該電池内の正極と負極との間に配置されるセパレータに異常な電流が流れたときに、その電流を遮断して当該電池内に過大電流が流れることを阻止（シャットダウン）し、これにより更なる発熱を抑制する機能を付与する方法が一般的である。ここで、非水電解液二次電池の使用温度が通常の使用温度を超えた場合に、発生する熱によってセパレータが溶融し、その結果セパレータに形成されている

細孔が閉塞されることによって、前記シャットダウンが行われる。なお、セパレータは、前記シャットダウンが行われた後、電池内が或る程度の高温になっても熱によって破壊されることなく、シャットダウンした状態を維持することが好ましい。

[0005] 前記セパレータとしては、異常な発熱が生じたときに例えば約80～180℃で熔融するポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムが一般的に用いられている。しかしながら、前記多孔質フィルムを主成分とするセパレータは、高温での形状安定性が不充分であるため、シャットダウン機能が実行されている間に、セパレータが収縮したりセパレータに破膜等が生じたりする。その結果、シャットダウン機能が実行されても、正極と負極とが直接、接触して、内部短絡を起こすおそれがある。つまり、前記多孔質フィルムを主成分とするセパレータは、内部短絡による異常な発熱を十分に抑制することができないおそれがある。従って、より高い安全性を確保することができるセパレータが求められている。

[0006] 耐熱性に優れた多孔質フィルムとして、例えば、特許文献1には、ポリオレフィンの微多孔膜に、芳香族アラミド等の芳香族重合体からなる耐熱多孔層を積層した多孔質フィルムが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2009-205959号」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1に記載の多孔質フィルムにおいては、目的とする固有粘度を有するように、耐熱多孔層を形成する芳香族重合体を安定的に製造することが困難である。つまり、優れた耐熱多孔層を形成できると共に特定の固有粘度を有する芳香族重合体を安定的に製造することが困難であるという課題を有している。

[0009] 本発明は前記課題を考慮してなされたものであり、その主たる目的は、高温での形状安定性に優れた非水電解液二次電池のセパレータであって、電池の破損或いは電池を用いている機器の破損によって内部短絡または外部短絡が生じた場合においても、一定以上の発熱を防止することによって、高い安全性を確保することができる非水電解液二次電池のセパレータを製造するのに好適な芳香族重合体を、特定の固有粘度を有するように安定的に製造することができる製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、芳香族ジアミンと、アミノ基と反応する加水分解性の反応性基を有する化合物とを有機溶媒中で反応させる芳香族重合体であって、 $-C(=O)NH-$ で表される構造を有する芳香族重合体の製造方法に関して鋭意検討した。その結果、有機溶媒の含水率を調整することにより、高い安全性を確保することができる非水電解液二次電池のセパレータを製造するのに好適な芳香族重合体を、特定の固有粘度を有するように安定的に製造することができることを見出して、本発明を完成するに至った。

[0011] 前記課題を解決するために、本発明に係る芳香族重合体の製造方法は、芳香族ジアミンと、アミノ基と反応することで $-C(=O)NH-$ で表される構造を形成する加水分解性の反応性基を有する化合物とを、有機溶媒中で反応させる、 $-C(=O)NH-$ で表される構造を有する芳香族重合体の製造方法であって、前記有機溶媒が200ppm～2500ppmの水を含有し、前記芳香族重合体の固有粘度が1.5dL/g～3.0dL/gであることを特徴としている。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、 $-C(=O)NH-$ で表される構造を有し、芳香族重合体の固有粘度が1.5dL/g～3.0dL/gである芳香族重合体を安定的に製造することができる。従って、高温での形状安定性に優れ、電池の破損或いは電池を用いている機器の破損によって内部短絡または外部短絡が生じた場合においても、一定以上の発熱を防止することによって、高い安全性

を確保することができる非水電解液二次電池のセパレータを製造するのに好適な芳香族重合体を、特定の固有粘度を有するように安定的に製造することができる製造方法を提供することができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例および比較例における、芳香族ジアミンおよびアミノ基と反応する加水分解性の反応性基を有する化合物のモル比と、芳香族重合体の固有粘度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の一実施の形態について、詳細に説明する。尚、本出願において、「A～B」とは、A以上、B以下であることを示している。

[0015] 本発明に係る芳香族重合体の製造方法は、芳香族ジアミンと、アミノ基と反応することで $-C(=O)NH-$ で表される構造を形成する加水分解性の反応性基を有する化合物とを、有機溶媒中で反応させる、 $-C(=O)NH-$ で表される構造を有する芳香族重合体の製造方法であって、前記有機溶媒が200ppm～2500ppmの水を含有し、前記芳香族重合体の固有粘度が1.5dL/g～3.0dL/gである製造方法である。

[0016] 前記製造方法で得られる芳香族重合体は、非水電解液二次電池の製造分野において、セパレータを構成する部材（耐熱多孔層）として用いられる。前記芳香族重合体は耐熱性樹脂であり、セパレータとして用いる基材に塗工（塗布）して乾燥させる等の簡単な手法で、当該基材の表面に耐熱多孔層を形成することができる。耐熱多孔層の厚さは、1μm以上、10μm以下が好ましく、1μm以上、5μm以下がより好ましく、1μm以上、4μm以下が特に好ましい。また、耐熱多孔層が有する細孔の孔径は、3μm以下が好ましく、1μm以下がより好ましい。前記基材に耐熱多孔層を形成することにより、セパレータの耐熱性を例えば400℃程度にまで向上させることができる。尚、耐熱多孔層は、必要に応じて、平均粒子径が0.01μm以上、1μm以下の、有機粉末または無機粉末からなるフィラーを含有しているもよい。

- [0017] 非水電解液二次電池のセパレータとして用いる前記基材としては、熱可塑性樹脂が好適である。具体的には、当該熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン；および熱可塑性ポリウレタンが挙げられる。このうち、非水電解液二次電池に過大電流が流れることをより低温で阻止（シャットダウン）することができるため、前記熱可塑性樹脂はポリエチレンであることがより好ましい。当該ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン（エチレン- α -オレフィン共重合体）、および分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレン等が挙げられる。
- [0018] 芳香族重合体の原料である芳香族ジアミンとしては、例えば、オキシジアニリン、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、3,3'-ベンゾフェノンジアミン、3,3'-メチレンジアニリン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、1,2-ナフチレンジアミン、1,3-ナフチレンジアミン、1,4-ナフチレンジアミン、1,5-ナフチレンジアミン、1,6-ナフチレンジアミン、1,7-ナフチレンジアミン、1,8-ナフチレンジアミン、2,3-ナフチレンジアミン、2,6-ナフチレンジアミン、および3,3'-ビフェニレンジアミン等が挙げられる。このうち、前記芳香族ジアミンは、1,4-フェニレンジアミンであることがより好ましい。これら芳香族ジアミンは、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0019] 芳香族重合体の原料である、アミノ基と反応することで $-C(=O)NH-$ で表される構造を形成する加水分解性の反応性基を有する化合物（以下、反応性基含有化合物と称する）としては、アシル基を有する化合物が挙げられる。具体的には、当該反応性基含有化合物としては、例えば、酸二無水物、酸二ハロゲン化物、或いは、アミノ基と反応することでウレア結合（ $-NH-C(=O)NH-$ ）を形成するジイソシアネートが挙げられる。アシル基を有する化合物は、芳香族化合物であることがより好ましい。
- [0020] 具体的には、酸二無水物としては、芳香族酸二無水物がより好ましい。当

該芳香族酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、および3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

[0021] 酸二ハロゲン化物としては、芳香族酸二塩化物がより好ましい。当該芳香族酸二塩化物としては、例えば、フタル酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロライド、ピロメリット酸ジクロライド、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジクロライド、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジクロライド、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンジクロライド、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジクロライド、1, 2-フェニレンジカルボン酸ジクロライド、1, 3-フェニレンジカルボン酸ジクロライド、1, 4-フェニレンジカルボン酸ジクロライド、1, 2-ナフチレンジカルボン酸ジクロライド、1, 3-ナフチレンジカルボン酸ジクロライド、1, 4-ナフチレンジカルボン酸ジクロライド、1, 5-ナフチレンジカルボン酸ジクロライド、1, 6-ナフチレンジカルボン酸ジクロライド、1, 7-ナフチレンジカルボン酸ジクロライド、1, 8-ナフチレンジカルボン酸ジクロライド、2, 3-ナフチレンジカルボン酸ジクロライド、2, 6-ナフチレンジカルボン酸ジクロライド、3, 3'-ビフェニレンジカルボン酸ジクロライド、3, 3'-ベンゾフェノンジカルボン酸ジクロライド、および3, 3'-ジフェニルスルフォンジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。

[0022] ジイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネートがより好ましい。当該芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、1, 2-フェニレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、1, 2-ナフチレンジイソシアネート、1, 3-ナフチレンジイソシアネート、1, 4-ナフチレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、1, 6-ナフチレンジイソシアネート、1, 7-ナ

フチレンジイソシアネート、1, 8-ナフチレンジイソシアネート、2, 3-ナフチレンジイソシアネート、2, 6-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ベンゾフェノンジイソシアネート、および3, 3'-ジフェニルスルフォンジイソシアネート等が挙げられる。

[0023] 前記反応性基含有化合物は、前記例示の化合物のうち、芳香族酸二ハロゲン化物であることがより好ましく、テレフタル酸ジクロライドがさらに好ましい。これら反応性基含有化合物は、1種類のみを用いてもよく、あるいは、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] 芳香族重合体は、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶解させた有機溶媒中で、前記芳香族ジアミンと前記反応性基含有化合物とを、 -20°C ～ 50°C 、より好ましくは -10°C ～ 40°C の反応温度で反応（重合）させることによって得ることができる。前記芳香族ジアミンと前記反応性基含有化合物とのモル比（芳香族ジアミン／反応性基含有化合物）は、通常、 $1.000\sim 1.050$ であり、好ましくは $1.000\sim 1.040$ であり、より好ましくは $1.000\sim 1.030$ である。また、前記有機溶媒に溶解している前記塩化物の濃度は、2重量％～10重量％であることが好ましく、3重量％～8重量％であることがより好ましい。

[0025] 前記塩化物としては、例えば、塩化ナトリウム、および塩化カリウム等のアルカリ金属の塩化物、および、塩化マグネシウム、および塩化カルシウム等のアルカリ土類金属の塩化物が挙げられる。このうち、前記塩化物は、塩化カルシウムであることがより好ましい。これら塩化物は、1種類のみを用いてもよく、あるいは、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0026] そして、芳香族ジアミンと反応性基含有化合物とのモル比（芳香族ジアミン／反応性基含有化合物）を前記範囲内に調整することにより、また、反応温度を前記範囲内に調整することにより、さらに、有機溶媒に溶解している塩化物の濃度を前記範囲内に調整することにより、耐熱多孔層を形成するのに十分な重合度の芳香族重合体を得ることができる。

- [0027] 前記有機溶媒としては、非プロトン性の極性溶媒が挙げられる。具体的には、当該非プロトン性の極性溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、およびN,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。このうち、前記非プロトン性の極性溶媒は、N-メチル-2-ピロリドンであることがより好ましい。これら有機溶媒は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0028] 反応に用いる前記有機溶媒の含水率は、通常、200 ppm～2500 ppmであり、好ましくは200 ppm～1500 ppmであり、より好ましくは250 ppm～1000 ppmである。本発明に係る製造方法においては、含水率が200 ppm～2500 ppmの前記有機溶媒中で前記芳香族ジアミンと前記反応性基含有化合物とを反応させることで、これら化合物のモル比の変化に対する、得られる芳香族重合体の固有粘度の変動が小さくなる。その結果、該芳香族重合体の固有粘度を制御することが容易となる。有機溶媒の含水率の測定方法は、実施例にて詳述する。
- [0029] 即ち、前記有機溶媒の含水率が200 ppm未満であると、前記芳香族ジアミンと前記反応性基含有化合物とのモル比の変化に対する芳香族重合体の固有粘度の変動が大きくなる。そのため、当該モル比の微細な変化によって芳香族重合体の固有粘度が変動してしまい、目的とする固有粘度を有する芳香族重合体を得ることが困難となる。一方、前記有機溶媒の含水率が2500 ppmを超えると、前記芳香族ジアミンと前記反応性基含有化合物との反応が十分に進行せず、目的とする固有粘度に到達した芳香族重合体を得ることができなくなる。
- [0030] 前記モル比の0.01の変化に伴う前記固有粘度の変化量は、好ましくは0.1～0.7 dL/gであり、より好ましくは0.2～0.6 dL/gであり、さらに好ましくは0.3～0.5 dL/gである。
- [0031] また、前記有機溶媒の含水率が200 ppm以上であると、副反応が生じ難く、前記有機溶媒中にゲル等の不溶分が生成し難い傾向がある。一方、前記有機溶媒の含水率が2500 ppm以下であると、芳香族重合体の溶液（

重合体組成物)の保存安定性が高く、前記有機溶媒中に該芳香族重合体が析出し難い傾向がある。前記有機溶媒中にゲル等の不溶分が生成すると、芳香族重合体によって形成される耐熱多孔層に皺や筋が生じ易くなり、耐熱多孔層の外観が不良になる傾向がある。

[0032] 芳香族ジアミンおよび反応性基含有化合物の合計量に対する前記有機溶媒の使用量、即ち、前記有機溶媒における反応開始時の芳香族ジアミンおよび反応性基含有化合物の合計の濃度(原料の濃度)は、0.5重量%~20重量%であることが好ましく、1重量%~15重量%であることがより好ましく、3重量%~12重量%であることがさらに好ましい。

[0033] 前記芳香族ジアミンと前記反応性基含有化合物とを反応させて得られる芳香族重合体は、好ましくは芳香族ポリアミドであり、より好ましくは全芳香族ポリアミドである。芳香族ポリアミドは、パラ配向性の芳香族ポリアミドであってもよく、あるいは、メタ配向性の芳香族ポリアミドであってもよい。しかし、機械的強度が高くて多孔質になり易いことから、芳香族ポリアミドは、パラ配向性の芳香族ポリアミドであることがより好ましい。

[0034] そして、前記芳香族重合体は、 $-C(=O)NH-$ で表される構造を主鎖に有する芳香族重合体であり、固有粘度が $1.5\text{ dL/g} \sim 3.0\text{ dL/g}$ 、より好ましくは $1.7\text{ dL/g} \sim 2.5\text{ dL/g}$ 、さらに好ましくは $1.8\text{ dL/g} \sim 2.3\text{ dL/g}$ である。なお、固有粘度の測定方法は、実施例にて詳述する。

[0035] 前記固有粘度は、芳香族ジアミンと反応性基含有化合物との前記モル比、および/または、有機溶媒の含水率を調節することによって、制御することができる。前記固有粘度が 1.5 dL/g 未満である場合には、前記芳香族重合体の分子量が小さいため、形成される耐熱多孔層の弾性率が下がり、基材が熱によって溶融したときの収縮抑制効果が低くなる。一方、前記固有粘度が 3.0 dL/g を超えると、前記芳香族重合体の分子量が大きくなりすぎるため、芳香族重合体の溶液(重合体組成物)を基材に塗工するときの塗工性が低下する。

[0036] 本発明に係る製造方法によって得られる芳香族重合体である芳香族ポリアミドとしては、具体的には、例えば、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、ポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）、ポリ（パラベンズアミド）、ポリ（メタベンズアミド）、ポリ（4，4′-ベンズアニリドテレフタルアミド）、ポリ（パラフェニレン-4，4′-ビフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（メタフェニレン-4，4′-ビフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（パラフェニレン-2，6-ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（メタフェニレン-2，6-ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（2-クロロパラフェニレンテレフタルアミド）、パラフェニレンテレフタルアミド／2，6-ジクロロパラフェニレンテレフタルアミド共重合体、およびメタフェニレンテレフタルアミド／2，6-ジクロロパラフェニレンテレフタルアミド共重合体等が挙げられる。このうち、前記芳香族ポリアミドは、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）であることがより好ましい。芳香族ポリアミドは、前記例示のポリマーの混合物であってもよい。

[0037] 非水電解液二次電池の製造分野においては、芳香族重合体の溶液を前記基材に例えば塗工（塗布）した後、有機溶媒を除去することにより、当該基材の表面に耐熱多孔層が形成された積層フィルムを簡単に製造することができる。芳香族重合体の溶液を基材に塗工（塗布）する方法や、塗工（塗布）した溶液から有機溶媒を除去する方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を適宜採用することができる。

[0038] 本発明には、前記製造方法によって製造された積層フィルムも包含される。そして、公知の方法を適宜採用することにより、前記積層フィルムを含むセパレータを簡単に製造することができる。また、公知の方法を適宜採用することにより、前記セパレータを含む非水電解液二次電池を簡単に製造することができる。

[0039] 尚、前記反応を行うことにより得られる芳香族重合体の溶液をそのまま用いる代わりに、(i)前記溶液から溶媒の一部を除去して得た溶液、(ii)前記溶液に溶媒を添加して得た溶液、(iii)水やメチルアルコール等で前記溶液を洗

浄して塩化物を除去して得た溶液、(iv)溶媒の一部または全部を蒸発させると同時に芳香族重合体を析出させ、水洗等の方法で当該芳香族重合体から塩化物を除去した後、溶媒に溶解させて得た溶液、等を塗工（塗布）に用いることもできる。

[0040] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

実施例

[0041] 本出願における各種測定方法は以下の通りである。また、芳香族重合体の物性評価は、以下の方法により行った。

[0042] (1) 含水率

カール・フィッシャー水分率計を用いて定法に従い、有機溶媒の含水率を測定した。

[0043] (2) 固有粘度

100mlの96%～98%硫酸に0.5gの芳香族重合体を溶解した芳香族重合体溶液を調製した。また、96%～98%硫酸をブランクとして用意した。前記芳香族重合体溶液およびブランクに関して、それぞれ毛细管粘度計を用いて定法に従い、30℃での流動時間を測定した。得られた流動時間の比から、次式により固有粘度を算出した。

[0044] 固有粘度〔単位：dl/g〕 $= \ln(T/T_0) / C$

式中、Tは芳香族重合体溶液の流動時間（秒）であり、 T_0 はブランクの流動時間（秒）であり、Cは芳香族重合体溶液における芳香族重合体の濃度（g/dl）を示す。

[0045] (3) 濾過閉塞係数

濾過閉塞係数の測定方法は、改訂六版化学工学便覧（1999年2月25日発行、発行所：丸善株式会社、編者：社団法人化学工学会）の813頁に

おける、「15 固液・固気分離」の「15・3 濾過・圧搾」の「表15・6 閉塞濾過式」に記載されている式を用いて算出した。

[0046] 具体的には、反応によって得られた溶液（有機溶媒に芳香族重合体が溶解した溶液）を、2000メッシュ（孔径：14 μm ）のSUS製フィルタ（直径：25 mm）を用いて、1 kgf（およそ9.8 N）で加圧しながら濾過した。そして、次式により濾過閉塞係数を算出した。

$$[0047] \quad t/V = K_s \times t + 1/Q_0$$

$$\text{濾過閉塞係数 } H \text{ [単位: } \text{m}^2/\text{m}^3] = A \times K_s$$

式中、Aは濾過面積（ m^2 ）であり、tは濾過時間（秒）であり、Vは濾過量（ m^3 ）であり、 K_s は t/V とtのグラフでの傾きを示し、 $1/Q_0$ は t/V とtのグラフでの切片を示す。

[0048] (4) 基材上に形成した耐熱多孔層（塗工面）の評価

反応によって得られた溶液（有機溶媒に芳香族重合体が溶解した溶液）を基材であるポリエチレンに塗工することにより、耐熱多孔層を形成した。そして、形成した耐熱多孔層に筋が無いかどうかを目視にて観察して評価した。評価は、塗工方向と直交する方向を観察したときに、2本以上の筋が存在する領域があるものを不良とし、2本以上の筋が存在する領域が無いもの（筋が1本以下のもの）を良好とした。

[0049] [実施例1]

芳香族重合体として、全芳香族ポリアミドであるポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）（以下、PPTAと略す）を以下の方法により製造した。

[0050] 攪拌翼、温度計、窒素流入管および粉体添加口を有する500 mlのセパラブルフラスコを使用した。当該フラスコ内に窒素を流入させることにより十分に乾燥させた後、フラスコ内に、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと略す）を409.2 g入れ、塩化物として塩化カルシウム（200℃で2時間、真空乾燥して使用）を30.8 g添加して、100℃に昇温させて塩化カルシウムを完全に溶解させた。その後、得られた溶液の温度を室温（25℃）に戻して、溶液の含水率を500 ppmとなる

ように調整した。

[0051] 次いで、芳香族ジアミンとしてのパラフェニレンジアミン（以下、PPDと略す）を13.20g添加し、完全に溶解させた。この溶液の温度を $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に保持しつつ攪拌しながら、反応性基含有化合物としてのテレフタル酸ジクロライド（以下、TPCと略す）を24.30g添加した（モル比：PPD/TPC=1.020）。但し、TPCは、約10分間の間隔を空けて三回に分けて添加した。TPCの添加終了後、溶液の温度を $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に保持しつつ攪拌しながら、1時間、PPDとTPCとの反応を熟成させた。これにより、PPTAの溶液を得た。得られたPPTAは光学的異方性を示した。

[0052] 原料等の仕込み量、およびPPTAの固有粘度の算出結果をまとめて表1に記載した。

[0053] [実施例2]

TPCの添加量を24.18gに変更（PPD/TPC=1.025）した以外は、実施例1と同様の操作および反応を行い、PPTAの溶液を得た。原料等の仕込み量、およびPPTAの固有粘度の算出結果をまとめて表1に記載した。

[0054] [実施例3]

TPCの添加量を24.06gに変更（PPD/TPC=1.030）した以外は、実施例1と同様の操作および反応を行い、PPTAの溶液を得た。原料等の仕込み量、およびPPTAの固有粘度の算出結果をまとめて表1に記載した。

[0055] [実施例4]

NMPに塩化カルシウムを溶解させた溶液の含水率を300ppmとなるように調整した以外は、実施例1と同様の操作および反応を行い、PPTAの溶液を得た。原料等の仕込み量、およびPPTAの固有粘度の算出結果をまとめて表1に記載した。そして、前記PPTAの物性評価の結果を表2に記載した。

[0056] 〔実施例 5〕

NMP に塩化カルシウムを溶解させた溶液の含水率を 300 ppm となるように調整すると共に、TPC の添加量を 24.18 g に変更 (PPD/TPC = 1.025) した以外は、実施例 1 と同様の操作および反応を行い、PPTA の溶液を得た。原料等の仕込み量、および PPTA の固有粘度の算出結果をまとめて表 1 に記載した。

[0057] 〔実施例 6〕

NMP に塩化カルシウムを溶解させた溶液の含水率を 300 ppm となるように調整すると共に、TPC の添加量を 24.06 g に変更 (PPD/TPC = 1.030) した以外は、実施例 1 と同様の操作および反応を行い、PPTA の溶液を得た。原料等の仕込み量、および PPTA の固有粘度の算出結果をまとめて表 1 に記載した。

[0058] 〔実施例 7〕

NMP に塩化カルシウムを溶解させた溶液の含水率を 2000 ppm となるように調整すると共に、TPC の添加量を 24.78 g に変更 (PPD/TPC = 1.000) した以外は、実施例 1 と同様の操作および反応を行い、PPTA の溶液を得た。原料等の仕込み量、および PPTA の固有粘度の算出結果をまとめて表 1 に記載した。

[0059] 〔実施例 8〕

TPC の添加量を 24.22 g に変更 (PPD/TPC = 1.023) した以外は、実施例 1 と同様の操作および反応を行い、PPTA の溶液を得た。原料等の仕込み量、および PPTA の固有粘度の算出結果をまとめて表 1 に記載した。そして、前記 PPTA の物性評価の結果を表 2 に記載した。

[0060] 〔実施例 9〕

TPC の添加量を 24.18 g に変更 (PPD/TPC = 1.025) した以外は、実施例 1 と同様の操作および反応を行い、PPTA の溶液を得た。原料等の仕込み量、および PPTA の固有粘度の算出結果をまとめて表 1 に記載した。そして、前記 PPTA の物性評価の結果を表 2 に記載した。

[0061] 〔比較例 1〕

NMP に塩化カルシウムを溶解させた溶液の含水率を 120 ppm となるように調整した以外は、実施例 1 と同様の操作および反応を行い、PPTA の溶液を得た。原料等の仕込み量、および PPTA の固有粘度の算出結果をまとめて表 1 に記載した。当該 PPTA は不溶成分の量が多かった。前記 PPTA の物性評価を行おうとしたものの、得られた PPTA の溶液は流動性がないため、濾過閉塞係数を算出することはできなかった（測定不能）。また、PPTA の溶液は基材に塗工することができず、従って、耐熱多孔層を形成することはできなかった（評価不能）。比較例 1 の結果を表 2 に記載した。

[0062] 〔比較例 2〕

NMP に塩化カルシウムを溶解させた溶液の含水率を 120 ppm となるように調整すると共に、TPC の添加量を 24.18 g に変更（PPD/TPC = 1.025）した以外は、実施例 1 と同様の操作および反応を行い、PPTA の溶液を得た。原料等の仕込み量、および PPTA の固有粘度の算出結果をまとめて表 1 に記載した。

[0063] 〔比較例 3〕

NMP に塩化カルシウムを溶解させた溶液の含水率を 120 ppm となるように調整すると共に、TPC の添加量を 24.06 g に変更（PPD/TPC = 1.030）した以外は、実施例 1 と同様の操作および反応を行い、PPTA の溶液を得た。原料等の仕込み量、および PPTA の固有粘度の算出結果をまとめて表 1 に記載した。

[0064] 〔比較例 4〕

NMP に塩化カルシウムを溶解させた溶液の含水率を 3000 ppm となるように調整すると共に、TPC の添加量を 24.78 g に変更（PPD/TPC = 1.000）した以外は、実施例 1 と同様の操作および反応を行い、PPTA の溶液を得た。原料等の仕込み量、および PPTA の固有粘度の算出結果をまとめて表 1 に記載した。

[0065] [表1]

		NMP (g)	CaCl ₂ (g)	含水率 (ppm)	PPD (g)	TPC (g)	PPD/TPC (モル/モル)	固有粘度 (dL/g)
実施例	1	409.2	30.8	500	13.20	24.30	1.020	2.13
	2	409.2	30.8	500	13.20	24.18	1.025	1.91
	3	409.2	30.8	500	13.20	24.06	1.030	1.78
	4	409.2	30.8	300	13.20	24.30	1.020	2.42
	5	409.2	30.8	300	13.20	24.18	1.025	2.09
	6	409.2	30.8	300	13.20	24.06	1.030	1.89
	7	409.2	30.8	2000	13.20	24.78	1.000	1.78
	8	409.2	30.8	500	13.20	24.22	1.023	2.20
	9	409.2	30.8	500	13.20	24.18	1.025	2.09
比較例	1	409.2	30.8	120	13.20	24.30	1.020	2.93
	2	409.2	30.8	120	13.20	24.18	1.025	2.40
	3	409.2	30.8	120	13.20	24.60	1.030	2.04
	4	409.2	30.8	3000	13.20	24.78	1.000	1.30

[0066] [表2]

	濾過閉塞係数 (m ² /m ³)	耐熱多孔層（塗工面）の評価
実施例 4	30	皺や筋が少しある、良好
実施例 8	20	皺や筋が無く綺麗、良好
実施例 9	3	皺や筋が無く綺麗、良好
比較例 1	測定不能	評価不能

実施例および比較例における、芳香族ジアミン（PPD）および反応性基含有化合物（TPC）のモル比と、得られた芳香族重合体（PPTA）の固有粘度との関係を、グラフにして図1に示した。モル比（PPD/TPC）（横軸）と、得られた芳香族重合体の固有粘度（縦軸）とから、各含水率の線形近似を求め、各含水率におけるモル比の0.01の変化に伴う固有粘度の変化量を算出した。その結果、含水率が120ppmの場合には0.89 dL/g、300ppmの場合には0.53 dL/g、500ppmの場合には0.40 dL/gとなった。従って、含水率が300ppmから120ppmに減少すると固有粘度の変化量が急に大きくなり、含水率が200ppm未満になると芳香族重合体の固有粘度を目的とする値に制御することが困難であることが判った。また、含水率が3000ppmではモル比を1.000にしても目的とする固有粘度を得ることができないことが判った。

[0067] さらに、含水率が500ppmのNMPを用いて重合して得られた芳香族重合体の濾過閉塞係数は十分に低く、また、係る芳香族重合体を用いて形成

した耐熱多孔層に皺や筋は無く、それゆえ、外観が良好な耐熱多孔層を形成することができた。

[0068] 従って、表2に記載の結果から明らかなように、本発明に係る製造方法によって得られた芳香族重合体は、積層フィルムを含むセパレータの耐熱多孔層として好適に用いることができることが判った。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明に係る芳香族重合体の製造方法は、例えば、高い安全性を確保することができる非水電解液二次電池の製造分野において広範に利用することができる。

請求の範囲

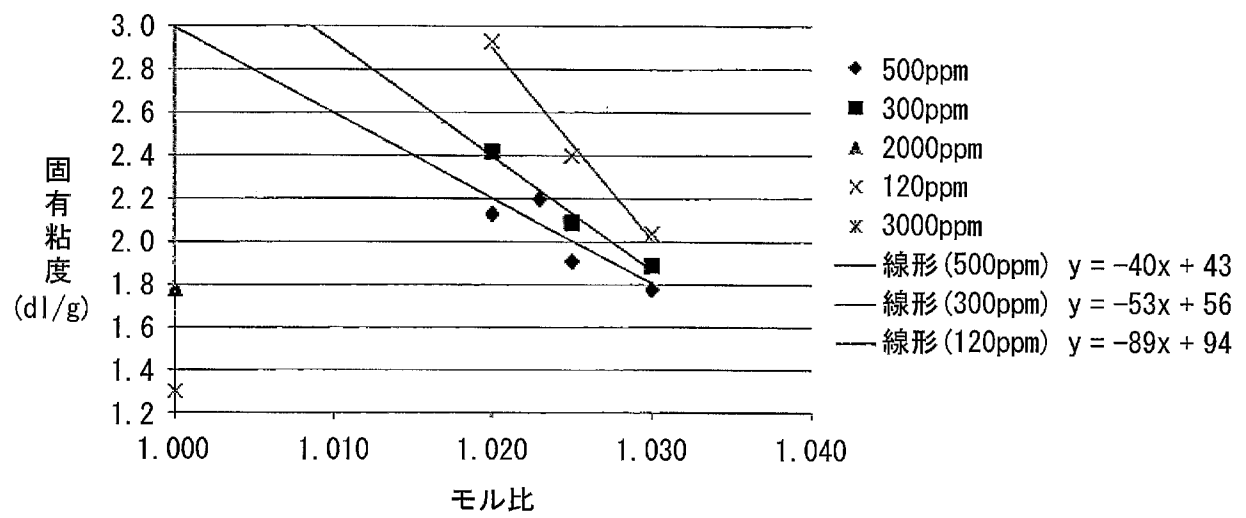
- [請求項1] 芳香族ジアミンと、
アミノ基と反応することで $-C(=O)NH-$ で表される構造を形成する加水分解性の反応性基を有する化合物とを、
有機溶媒中で反応させる、 $-C(=O)NH-$ で表される構造を有する芳香族重合体の製造方法であって、
前記有機溶媒が200ppm～2500ppmの水を含有し、
前記芳香族重合体の固有粘度が1.5dL/g～3.0dL/gである、芳香族重合体の製造方法。
- [請求項2] 前記有機溶媒が200ppm～1500ppmの水を含有する、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 加水分解性の反応性基を有する前記化合物が、アシル基を有する化合物である、請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記芳香族重合体が全芳香族ポリアミドである、請求項1～3の何れか一項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記芳香族ジアミンと、加水分解性の反応性基を有する前記化合物とのモル比（芳香族ジアミン／化合物）が1.000～1.050である、請求項1～4の何れか一項に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記芳香族ジアミンと加水分解性の反応性基を有する前記化合物とを、 -20°C ～ 50°C の反応温度で反応させる、請求項1～5の何れか一項に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記有機溶媒が塩化物を溶解しており、有機溶媒に溶解している塩化物の濃度が2重量％～10重量％である、請求項1～6の何れか一項に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記有機溶媒における反応開始時の前記芳香族ジアミンおよび加水分解性の反応性基を有する前記化合物の合計の濃度が0.5重量％～20重量％である、請求項1～7の何れか一項に記載の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～8の何れか一項に記載の製造方法によって製造された芳

香族重合体の溶液を基材に塗工して有機溶媒を除去する、積層フィルムの製造方法。

- [請求項10] 請求項 9 に記載の製造方法によって製造された積層フィルム。
- [請求項11] 請求項 1 0 に記載の積層フィルムを含むセパレータ。
- [請求項12] 請求項 1 1 に記載のセパレータを含む非水電解液二次電池。

[図1]

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G69/28(2006.01)i, C08G69/32(2006.01)i, C08J9/36(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G69/28, C08G69/32, C08J9/36, H01M2/16, H01M10/0566

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-508664 A (Akzo Nobel N.V.), 02 September 1997 (02.09.1997), claim 1; page 6, lines 25 to 28; page 14, lines 5 to 14; examples & US 5726275 A & WO 1995/021883 A1 & EP 743964 A1	1-10 11, 12
X A	JP 9-155970 A (Toray Industries, Inc.), 17 June 1997 (17.06.1997), paragraphs [0029], [0041]; examples (Family: none)	1-10 11, 12
X A	JP 9-263634 A (Toray Industries, Inc.), 07 October 1997 (07.10.1997), paragraphs [0017], [0024]; comparative example 1 (Family: none)	1-6, 9, 10 7, 8, 11, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 September 2015 (08.09.15)

Date of mailing of the international search report
15 September 2015 (15.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068840

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-040999 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 February 2003 (13.02.2003), claims 7, 8 (Family: none)	10-12 11,12 1-9
X Y A	JP 9-208736 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 August 1997 (12.08.1997), claim 10 & US 5856426 A & EP 757071 A2	10-12 11,12 1-9
A	JP 4-225028 A (Hoechst AG.), 14 August 1992 (14.08.1992), entire text & US 5149759 A & EP 450589 A2 & DE 4010941 A	1-12
A	JP 61-103926 A (Teijin Ltd.), 22 May 1986 (22.05.1986), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 62-054725 A (Teijin Ltd.), 10 March 1987 (10.03.1987), entire text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G69/28(2006.01)i, C08G69/32(2006.01)i, C08J9/36(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G69/28, C08G69/32, C08J9/36, H01M2/16, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 9-508664 A（アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノートシャ ップ）1997.09.02, 特許請求の範囲1、第6頁第25-28行、第 14頁第5-14行、実施例 & US 5726275 A & WO 1995/021883 A1 & EP 743964 A1	1-10 11, 12
X A	JP 9-155970 A（東レ株式会社）1997.06.17, [0029]、[004 1]、実施例（ファミリーなし）	1-10 11, 12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山村 周平

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

5 2 8 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 9-263634 A (東レ株式会社) 1997. 10. 07, [0 0 1 7]、[0 0 2 4]、比較例 1 (ファミリーなし)	1-6, 9, 10 7, 8, 11, 12
X Y A	JP 2003-040999 A (住友化学工業株式会社) 2003. 02. 13, [請求項 7]、[請求項 8] (ファミリーなし)	10-12 11, 12 1-9
X Y A	JP 9-208736 A (住友化学工業株式会社) 1997. 08. 12, [請求項 1 0] & US 5856426 A & EP 757071 A2	10-12 11, 12 1-9
A	JP 4-225028 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシヤフト) 1992. 08. 14, 全文 & US 5149759 A & EP 450589 A2 & DE 4010941 A	1-12
A	JP 61-103926 A (帝人株式会社) 1986. 05. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 62-054725 A (帝人株式会社) 1987. 03. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-12