

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】令和1年5月9日(2019.5.9)

【公開番号】特開2017-228404(P2017-228404A)

【公開日】平成29年12月28日(2017.12.28)

【年通号数】公開・登録公報2017-050

【出願番号】特願2016-123055(P2016-123055)

【国際特許分類】

H 01 M 2/16 (2006.01)

B 32 B 27/30 (2006.01)

H 01 M 10/0566 (2010.01)

【F I】

H 01 M 2/16 L

B 32 B 27/30 D

H 01 M 2/16 P

H 01 M 10/0566

【手続補正書】

【提出日】平成31年3月19日(2019.3.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材と、前記多孔質基材の少なくとも一方の面上に積層された、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層と、を含む積層体であつて、

前記多孔質基材は、3重量%の水を含むN-メチルピロリドンに含浸させた後、周波数2455Hzのマイクロ波を出力1800Wで照射したときの、単位面積当たりの樹脂量に対する温度上昇収束時間が2.9~5.7秒·m<sup>2</sup>/gであり、かつ

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、型結晶と型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、前記型結晶の含有量が、36モル%以上である、積層体。

(ここで、型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける765cm<sup>-1</sup>付近の吸収強度から算出され、型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける840cm<sup>-1</sup>付近の吸収強度から算出される。)

【請求項2】

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂が、フッ化ビニリデンのホモポリマー、および/または、フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリクロロエチレン、およびフッ化ビニルから選択される少なくとも1種類のモノマーとの共重合体である、請求項1に記載の積層体。

【請求項3】

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が、20万以上、300万以下である、請求項1または2に記載の積層体。

【請求項4】

前記多孔質層が、フィラーを含んでいる、請求項1~3の何れか1項に記載の積層体。

【請求項5】

前記フィラーの体積平均粒子径が、0.01μm以上、10μm以下である、請求項4

に記載の積層体。

【請求項 6】

正極、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の積層体、および負極がこの順で配置されてなる、非水電解液二次電池用部材。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の積層体をセパレータとして含む、非水電解液二次電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 6】

上記課題を解決するために本発明者は鋭意検討し、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材と当該多孔質基材上に積層されたポリフッ化ビニリデン系樹脂（以下、P V D F 系樹脂とも称する）を含有する多孔質層を含む積層体であって、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の結晶形が適度に制御された積層体をセパレータとして使用することによって、カールの発生を十分抑制できるセパレータを製造することができるという知見を見出した。また、前記多孔質基材は、3重量%の水を含むN - メチルピロリドンに含浸させた後、周波数 2 4 5 5 Hz のマイクロ波を出力 1 8 0 0 W で照射したときの、単位面積当たりの樹脂量に対する温度上昇収束時間が 2 . 9 ~ 5 . 7 秒・m<sup>2</sup> / g である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 1】

本発明の非水電解液二次電池用部材は、正極、本発明の積層体、および負極がこの順で配置されてなる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 2】

本発明の非水電解液二次電池は、本発明の積層体をセパレータとして含む。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 5】

[ 1 . 積層体 ]

本実施形態の積層体は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材と、前記多孔質基材の少なくとも一方の面に積層された、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層と、を含む積層体であって、前記多孔質基材は、3重量%の水を含むN - メチルピロリドンに含浸させた後、周波数 2 4 5 5 Hz のマイクロ波を出力 1 8 0 0 W で照射したときの、単位面積当たりの樹脂量に対する温度上昇収束時間が 2 . 9 ~ 5 . 7 秒・m<sup>2</sup> / g であり、かつ、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、型結晶と型結晶との含有量の合計を 1 0 0 モル%とした場合の、前記 型結晶の含有量が、3 6 モル%以上である

(ここで、一型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける $765\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収強度から算出され、二型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける $840\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収強度から算出される。)。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0046】

ここで、一型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける $765\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収強度から算出され、二型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける $840\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収強度から算出される。

## 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0126】

シート状の負極の製造方法、即ち、負極集電体に負極合剤を担持させる方法としては、例えば、負極合剤となる負極活物質を負極集電体上で加圧成型する方法；適当な有機溶剤を用いて負極活物質をペースト状にして負極合剤を得た後、当該負極合剤を負極集電体に塗工し、乾燥して得られたシート状の負極合剤を加圧して負極集電体に固着する方法；等が挙げられる。上記ペーストには、好ましくは上記導電材、及び、上記接着剤が含まれる。

## 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0150

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0150】

(負極)

黒鉛／スチレン－1，3－ブタジエン共重合体／カルボキシメチルセルロースナトリウム（重量比98／1／1）を銅箔に塗布することにより製造された市販の負極を用いた。上記負極を、負極活物質層が形成された部分の大きさが $50\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ であり、かつその外周に幅 $13\text{ mm}$ で負極活物質層が形成されていない部分が残るように、銅箔を切り取って負極とした。負極活物質層の厚さは $49\text{ }\mu\text{m}$ 、密度は $1.40\text{ g/cm}^3$ 、負極容量は $372\text{ mAh/g}$ であった。

## 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0174

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0174】

[実施例14]

実施例3と同様の方法で得られた塗布物を、実施例13と同様の方法で処理することによって積層体（14）を作製した。得られた積層体（14）の評価結果を表3に示す。

## 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0176

【補正方法】変更

**【補正の内容】****【0176】****[比較例4]**

実施例1と同様の方法で得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで2-プロパンノール中に浸漬し、-78で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(16-i)を得た。得られた積層多孔質フィルム(16-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパンノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(16-ii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(16-ii)を30で5分間乾燥させて、積層体(16)を得た。得られた積層体(16)の評価結果を表3に示す。