

(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6月16日(16.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/093146 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) C08J 3/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/084003
- (22) 国際出願日: 2015年12月3日(03.12.2015)
- (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 2014-248591 2014年12月9日(09.12.2014) JP
特願 2015-173514 2015年9月3日(03.09.2015) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 甲斐信康(KAI, Nobuyasu); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 伊藤喜代彦(ITO, Kiyohiko); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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), ユーラシア (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:

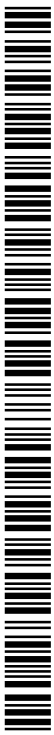
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SEPARATOR FOR SECONDARY CELL, METHOD FOR MANUFACTURING SEPARATOR FOR SECONDARY CELL, AND SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 二次電池用セパレータ、二次電池用セパレータの製造方法および二次電池

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a separator for a secondary cell at a low cost, with which it is possible to achieve adhesion with an electrode and dimensional stability. The present invention is a separator for a secondary cell in which a porous layer is laminated on at least one surface of a porous substrate, the porous layer containing: fluorine resin particles having an average grain diameter of 0.01-1.00 μm , the fluorine resin particles using a fluorine resin having a weight-average molecular weight of 10,000-5,000,000; and inorganic particles having an average grain diameter of 0.10-5.0 μm .

(57) 要約: 本発明の目的は、低コストで、電極との接着性と、寸法安定性を発現する二次電池用セパレータを提供することにある。本発明は、多孔質基材の少なくとも片面に、重量平均分子量が10万以上500万以下のフッ素樹脂を用いた、平均粒径が0.01 μm 以上1.00 μm 以下であるフッ素樹脂粒子と、平均粒径が0.10 μm 以上5.0 μm 以下である無機粒子とを含有する多孔質層が積層された二次電池用セパレータである。



WO 2016/093146 A1

明 細 書

発明の名称：

二次電池用セパレータ、二次電池用セパレータの製造方法および二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用セパレータ、二次電池用セパレータの製造方法および二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池のような二次電池は、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、携帯ゲーム機などのポータブルデジタル機器に広く用いられており、近年は自動車用途として、ハイブリッド車、電気自動車、プラグインハイブリッド車などの電源としての使用が拡大してきている。

[0003] リチウムイオン電池は、一般的に、正極活物質を正極集電体に積層した正極と、負極活物質を負極集電体に積層した負極との間に、二次電池用セパレータと電解質が介在した構成を有している。

[0004] 二次電池用セパレータとしては、ポリオレフィン系多孔質基材が用いられている。二次電池用セパレータに求められる特性としては、多孔構造中に電解液を含み、イオン移動を可能にする特性と、リチウムイオン電池が異常発熱した場合に、熱で溶融することで多孔構造が閉鎖され、イオン移動を停止させることで、発電を停止させる特性が挙げられる。

[0005] しかしながら、近年のリチウムイオン電池の高容量化、高出力化に伴い、前記特性のみならず、充放電を繰り返すことで電極と二次電池用セパレータの間に隙間が発生し、サイクル特性が悪化することを防ぐために、二次電池用セパレータには、電極との接着性が求められてきている。また、近年のリチウムイオン電池の高容量化、高出力化に伴い、二次電池用セパレータには高い安全性が求められ、高温時に二次電池用セパレータが熱収縮することで発生する正極と負極の接触による短絡を防ぐための、寸法安定性が求められ

てきている。さらには、二次電池の普及に伴い、製造コストを下げることが求められており、二次電池用セパレータに関しても低価格での提供が求められている。

[0006] これらの要求に対して、特許文献1、2では、接着性を有するポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする多孔質層を、ポリオレフィンからなる多孔質基材上に積層することで、電極との接着性が向上した二次電池用セパレータが提案されている。特許文献3では、接着性を有するポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる粒子を主成分とする多孔質層を、ポリオレフィンからなる多孔質基材上に積層することで、電極との接着性を向上させた二次電池用セパレータが提案されている。また、特許文献4では、接着性を有するポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる粒子と無機粒子で構成される多孔質層を、ポリオレフィンからなる多孔質基材上に積層することで、電極との接着性と寸法安定性が向上した二次電池用セパレータが提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2004-146190号公報
特許文献2：特開2012-221741号公報
特許文献3：特許第5355823号公報
特許文献4：国際公開第2013/133074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、2では、製造方法として、有機溶媒に溶解させたフッ素樹脂を離形フィルムや多孔質基材上にコーティングし、それを凝固槽に浸漬させて多孔質層を形成することが提案されている。この製造方法では、電極との接着性は向上するが、高コストの製法となり、現在の低コスト化への要求には応えられない。特許文献3、4では、用いるポリフッ化ビニリデン系樹脂の分子量が適切ではないため、未だ接着性が弱く、十分な電

極との接着性が得られない。

[0009] 従って、本発明の目的は、上記問題に鑑み、低コストで、電極との接着性と、寸法安定性を発現する二次電池用セパレータを提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] そこで、本発明者らは、低コストで電極との接着性と寸法安定性を発現させるために、鋭意検討を重ねた。その結果、特定範囲の分子量を有するフッ素樹脂を用いれば電極との接着性を発現することを見出した。さらにはフッ素樹脂の粒子化によって、無機粒子と混合した塗剤を汎用的な塗工方式により塗工することで、低コストで電極との接着性と寸法安定性を発現することを可能にした。

[0011] 上記課題を解決するため本発明の二次電池用セパレータは次の構成を有する。

(1) 多孔質基材の少なくとも片面に、重量平均分子量が10万以上500万以下のフッ素樹脂を用いた、平均粒径が0.01 μm 以上1.00 μm 以下であるフッ素樹脂粒子と、平均粒径が0.10 μm 以上5.0 μm 以下である無機粒子とを含有する多孔質層が積層された二次電池用セパレータ。

(2) 多孔質基材の少なくとも片面に、重量平均分子量が60万以上150万以下のフッ素樹脂を用いた、平均粒径が0.02 μm 以上0.40 μm 以下であるフッ素樹脂粒子と、平均粒径が0.10 μm 以上5.0 μm 以下である無機粒子とを含有する多孔質層が積層された二次電池用セパレータ。

(3) 前記無機粒子の平均粒径が、前記フッ素樹脂粒子の平均粒径の0.2倍以上100倍以下である上記(1)または(2)に記載の二次電池用セパレータ。

(4) 前記フッ素樹脂がポリフッ化ビニリデン系樹脂であり、ポリフッ化ビニリデン系樹脂のフッ化ビニリデン含有率が80mol%以上100mol%未満である上記(1)～(3)のいずれかに記載の二次電池用セパレータ。

(5) 前記フッ素樹脂が酸性官能基を有する上記(1)～(4)のいずれか

に記載の二次電池用セパレータ。

(6) 前記酸性官能基がカルボン酸基である上記(5)に記載の二次電池用セパレータ。

(7) 前記多孔質層における前記フッ素樹脂粒子の割合が多孔質層全体の100質量%に対して10質量%以上90質量%以下である上記(1)～(6)のいずれかに記載の二次電池用セパレータ。

(8) 前記多孔質層の膜厚が、片面で0.1 μm 以上5.0 μm 以下である上記(1)～(7)のいずれかに記載の二次電池用セパレータ。

(9) 前記多孔質基材が、ポリオレフィン系多孔質基材である上記(1)～(8)のいずれかに記載の二次電池用セパレータ。

(10) 前記多孔質層に、有機樹脂バインダーがフッ素樹脂粒子と無機粒子の合計量100質量部に対して1.0質量部以上100質量部以下含まれる上記(1)～(9)のいずれかに記載の二次電池用セパレータ。

(11) 水を主成分とする溶媒中に、重量平均分子量が10万以上500万以下のフッ素樹脂を用いた、平均粒径が0.01 μm 以上1.00 μm 以下であるフッ素樹脂粒子と平均粒径が0.10 μm 以上5.0 μm 以下である無機粒子を分散した分散液を、多孔質基材の少なくとも片面に塗工後、乾燥することで前記フッ素樹脂粒子と前記無機粒子とを含有する多孔質層を積層する工程を有する二次電池用セパレータの製造方法。

(12) 前記フッ素樹脂粒子が、フッ素樹脂が溶媒と水に溶解したフッ素樹脂溶液を、貧溶媒に添加することでフッ素樹脂粒子を析出させることにより得られたものであり、水の量が溶媒と水の合計量100質量%に対して1質量%以上25質量%以下であり、フッ素樹脂の量が溶媒と水の合計量100質量%に対して0.1質量%以上15質量%以下である、上記(11)に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

(13) 上記(1)～(10)のいずれかに記載の二次電池用セパレータまたは上記(11)もしくは(12)記載の二次電池用セパレータの製造方法によって得られた二次電池用セパレータを用いることを特徴とする二次電池

。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、特定のフッ素樹脂粒子を用いることで、十分な電極との接着性が付与でき、多孔質層に無機粒子を含有することで寸法安定性を付与することができる。本発明の二次電池用セパレータを用いることで、高容量、高出力、長寿命、低コストのリチウムイオン電池を提供することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の二次電池用セパレータは、多孔質基材の少なくとも片面に、重量平均分子量が10万以上500万以下のフッ素樹脂を用いた、平均粒径が0.01 μm 以上1.00 μm 以下であるフッ素樹脂粒子と、平均粒径が0.10 μm 以上5.0 μm 以下である無機粒子とを含有する多孔質層が積層された二次電池用セパレータである。以下、本発明について詳細に説明する。

[0014] [多孔質層]

(フッ素樹脂粒子)

本発明の多孔質層を構成するフッ素樹脂粒子に用いられるフッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロトリフルオロエチレンなどのホモポリマー系、エチレン・テトラフルオロエチレンポリマー、エチレン・クロロトリフルオロエチレンポリマー、などのコポリマー系が挙げられる。また、ホモポリマー系とテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレンなどのコポリマーなども挙げられる。これらのフッ素樹脂の中でもポリフッ化ビニリデン系樹脂、特に、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体からなる樹脂が、電氣的安定性と耐酸化性の点から好適に用いられる。

[0015] また、ポリフッ化ビニリデン系樹脂のフッ化ビニリデン含有率は、80 mol%以上100 mol%未満が好ましい。より好ましくは、85 mol%以上であり、また99 mol%以下である。さらに好ましくは、90 mol%

%以上であり、また98m o l %以下である。フッ化ビニリデン含有率が80m o l %より小さいと、十分な力学的強度が得られない場合がある。また、フッ化ビニリデン含有率が100m o l %の場合、電解液に対する膨潤性が低下するため、十分な接着性を得ることができない場合がある。

[0016] 前記フッ素樹脂の重量平均分子量は、10万以上500万以下である。好ましくは、30万以上であり、また300万以下である。より好ましくは、60万以上150万以下である。さらに好ましくは、80万以上であり、また120万以下である。重量平均分子量が10万より小さい場合、電極との接着性は発現するがその強度が弱いために剥離しやすくなる場合がある。また、500万より大きい場合、電解液に対する膨潤性が低くなるために接着性が弱くなる場合がある。

[0017] 本発明のフッ素樹脂粒子には重量平均分子量が10万以上500万以下のフッ素樹脂（以下、「本発明のフッ素樹脂」という場合がある。）が用いられる。本発明のフッ素樹脂以外の樹脂として、アクリル樹脂等が含まれていても構わない。本発明のフッ素樹脂と本発明のフッ素樹脂以外の樹脂とが均一に混合されている場合、本発明のフッ素樹脂の割合はフッ素樹脂粒子の質量を100質量%として、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。しかし、例えばコアシェル型の粒子であって、コアが本発明のフッ素樹脂以外の樹脂、シェルが本発明のフッ素樹脂の場合等は、フッ素樹脂粒子の質量100質量%において本発明のフッ素樹脂の割合は、50質量%未満でも構わない。

[0018] また、本発明のフッ素樹脂は、複数種類のフッ素樹脂が混合されていてもよい。複数種類のフッ素樹脂が均一に混合されている場合、複数種類のフッ素樹脂を合わせた重量平均分子量が10万以上500万以下である。しかし、例えばコアシェル型の粒子であって、シェルが本発明のフッ素樹脂、コアが別のフッ素樹脂の場合等は、別のフッ素樹脂の重量平均分子量は10万以上500万以下でなくとも構わない。

[0019] また、前記フッ素樹脂は、電極との接着性を向上させるために酸性官能基

を有することが好ましい。酸性官能基とは、プロトン（ H^+ ）を放出可能な官能基である。酸性官能基として、具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基、フェノール性水酸基などが挙げられる。これらのうちの1種類を使用してもよく、2種類以上で組み合わせてもよい。

[0020] 酸性官能基として、特にカルボン酸基が好ましく、カルボン酸基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、およびその誘導体、また、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などのジカルボン酸、およびその酸無水物、またはその誘導体が挙げられる。これらは、1種類を使用してもよく、2種類以上で組み合わせてもよい。これらの中でも、ジカルボン酸が好ましく、マレイン酸が特に好ましい。

[0021] 前記フッ素樹脂粒子の平均粒径は、 $0.01\mu m$ 以上 $1.00\mu m$ 以下である。好ましくは $0.02\mu m$ 以上 $0.40\mu m$ 以下である。より好ましくは $0.03\mu m$ 以上であり、また $0.35\mu m$ 以下である。さらに好ましくは $0.06\mu m$ 以上であり、また $0.20\mu m$ 以下である。平均粒径が $0.01\mu m$ より小さい場合、フッ素樹脂粒子が密に積層されてしまい透気度上昇が大きくなる場合がある。また、平均粒径が $1.00\mu m$ より大きくなる場合、電極との接触面積が小さくなり十分な接着性が得られない場合がある。また、無機粒子間の距離が大きくなるため、寸法安定性も低下する場合がある。

[0022] なお、この場合の平均粒径とは、実施例に記載のとおり、多孔質層表面の顕微鏡観察により観察されたフッ素樹脂粒子が完全に囲まれる正方形の1辺または長方形の長辺（長軸径）の長さを測定し、数平均を算出したものである。詳細の測定方法については後述する。

[0023] 前記フッ素樹脂粒子の形状としては、球状、板状、針状、棒状、楕円状などが挙げられ、いずれの形状であってもよい。その中でも、分散性、塗工性、多孔質化の観点から球状、板状が特に好ましい。

[0024] 前記フッ素樹脂粒子のアスペクト比としては、好ましくは100以下、よ

り好ましくは50以下、さらに好ましくは30以下である。アスペクト比が100よりも大きい場合、フッ素樹脂粒子の取り扱い性が低下する場合がある。

[0025] なお、ここでアスペクト比とは、実施例に記載のとおり、電子顕微鏡にて得られた粒子の画像上で粒子が完全に囲まれる正方形または長方形を描き、長方形の長辺（長軸径）を短辺（短軸径）で除した値のことである。なお、正方形の場合はアスペクト比は1となる。

[0026] 前記フッ素樹脂粒子の製法としては、乳化重合、懸濁重合、分散重合などの公知の製法を用いることができる。また、上記製法で得られたフッ素樹脂粒子を、目的の平均粒径および形状にするために、さらに加工を加えてもよい。例えば、凝固法、相分離法、乾式粉碎法、湿式粉碎法、スプレードライヤー法、などが挙げられる。

[0027] 凝固法としては、フッ素樹脂を溶媒、あるいは溶媒と水に溶解し、フッ素樹脂溶液を貧溶媒に添加することでフッ素樹脂粒子を析出させる方法が挙げられる。

[0028] 例えば、フッ素樹脂の溶解に使用する溶媒は、フッ素樹脂を溶解する溶媒で、水と混じり合う溶媒であればよい。

[0029] 具体的な溶媒には、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと略することもある）等のN-アルキルピロリドン系溶媒、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（以下、DMIと略することもある）等のウレア系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド（以下、DMAcと略することもある）、N,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFと略することもある）等の鎖状アミド系溶媒、ジメチルスルホキシド（以下、DMSOと略することもある）、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン等のイオウ酸化物系極性溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒が挙げられる。中でも、溶媒の安定性と工業的取り扱いのしやすさから、NMP、DMI、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリルが好ましく、より好ましくはNMP、アセトニトリルで

ある。

[0030] 溶解槽の雰囲気は、フッ素樹脂の分解、劣化を抑制するため、更には安全に作業を進めるために、酸素ガス濃度を低くする方が好ましい。よって、不活性ガス雰囲気下に溶解槽を配置することが好ましい。不活性ガスとしては、窒素ガス、二酸化炭素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどが挙げられる。経済性、入手容易性を勘案して、窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガスが好ましい。特に好ましくは窒素ガスあるいはアルゴンガスが用いられる。

[0031] 溶解方法は特に限定しないが、フッ素樹脂溶液を作る場合、所定の容器にフッ素樹脂、溶媒と水を入れ、攪拌しながら溶解する。常温で溶解しない場合、加熱することにより溶解させる。

[0032] フッ素樹脂を溶媒に溶解した後、水を添加してもよい。溶解後に水を添加する方法では、所定の容器でフッ素樹脂溶液を作製した後、フッ素樹脂溶液に水を添加する。水の添加には、送液ポンプ、駒込ピペット等を用いることができる。一度に大量の水を入れるとフッ素樹脂が析出し、フッ素樹脂の溶解に長時間を要するので、徐々に水を加えることが好ましい。粒径の揃ったフッ素樹脂粒子を製造するにはフッ素樹脂を溶媒に完全溶解させてから貧溶媒へ添加すること、もしくはフラッシュ晶析して析出させることが好ましい。未溶解のフッ素樹脂が存在していてもよい。

[0033] 添加する水の量は、溶解させるフッ素樹脂濃度、溶媒の種類によって異なる。添加する水の量は、溶媒と添加する水との合計量100質量%に対して、好ましくは、1質量%以上25質量%以下である。添加する水の量が少なすぎると異形粒子が生成する場合があります、添加する水の量が多すぎるとフッ素樹脂が析出する場合がある。

[0034] 溶解温度は使用する溶媒の種類やフッ素樹脂の濃度によって異なる。通常は常温～200℃、好ましくは常温～100℃、または溶媒の沸点以下である。

[0035] 溶解時間は溶媒の種類、フッ素樹脂の濃度、溶解温度によって異なる。通

常、5分～50時間の範囲であり、好ましくは、10分～40時間の範囲である。

[0036] フッ素樹脂濃度が高いと、フッ素樹脂溶液を貧溶媒へ添加してフッ素樹脂粒子を析出させる際にフッ素樹脂粒子同士の融着等が生じる場合がある。よって、粒径の小さなフッ素樹脂粒子や粒径の揃ったフッ素樹脂粒子が得られない場合がある。

[0037] そのため、フッ素樹脂溶液中のフッ素樹脂の量は、水を含まない場合は溶媒100質量%、水を含む場合は、溶媒と水との合計100質量%に対してフッ素樹脂が0.1質量%以上15質量%以下とすることが好ましい。より好ましくは0.5質量%以上10質量%以下である。

[0038] 貧溶媒については後で詳述する。

[0039] 溶媒と水との合計100質量%に対してフッ素樹脂が0.1質量%以上15質量%以下であれば、工業生産への適用可能性が向上するので好ましい。本実施態様においては前記溶媒、あるいは溶媒と水にフッ素樹脂を溶解させた後、フッ素樹脂溶液を析出工程に供する。

[0040] 析出工程としては、下記（a1工程）、特には（a2工程）が挙げられる。

（a1工程）貧溶媒へフッ素樹脂溶液を添加してフッ素樹脂粒子を析出させる工程

（a2工程）貧溶媒へフッ素樹脂溶液をフラッシュ晶析してフッ素樹脂粒子を析出させる工程

（a1工程）では、フッ素樹脂の貧溶媒へフッ素樹脂溶液を添加してフッ素樹脂粒子を析出させる。

[0041] フッ素樹脂溶液をフッ素樹脂の貧溶媒へ添加するにあたっては、フッ素樹脂溶液を入れた容器からフッ素樹脂の貧溶媒を入れた容器（以下「受槽」と称することがある）に連続的に注入してもよいし、滴下してもよい。また、フッ素樹脂溶液を貧溶媒の上から気相を介して添加してもよい。微細で粒径の揃った粒子が得られる点から直接貧溶媒中に入れることが好ましい。

- [0042] フッ素樹脂と貧溶媒とを接触させてフッ素樹脂粒子を作製する方法には、貧溶媒を入れた受槽へフッ素樹脂溶液を添加して粒子化液を作製した後、粒子化液を抜き出し、次工程に供する方法（回分式）と連続流通式（単に連続式と略することがある）の2つの方法がある。連続流通式に用いる反応器には、連続槽型反応器（continuous stirred tank reactor、略称：CSTR）と管型反応器（plug flow reactor、略称：PFR）とがある。フッ素樹脂の粒子化には、いずれの反応器も適応可能である。
- [0043] CSTRを用いる方法は、受槽（連続式では反応器ということがある）に貧溶媒を入れ、フッ素樹脂溶液を添加してフッ素樹脂粒子を作製した後、続いて、その粒子化液にフッ素樹脂溶液と貧溶媒とを同時に滴下しつつ、受槽からフッ素樹脂の粒子化液を連続的に抜き出して、連続的に粒子化する方法である。また、回分式により作製したフッ素樹脂の粒子化液に、フッ素樹脂溶液と貧溶媒とを同時に滴下しつつ、受槽からフッ素樹脂の粒子化液を連続的に抜き出して粒子化液を作製することもできる。
- [0044] CSTRを用いる場合、フッ素樹脂溶液と貧溶媒とを同時に滴下することが好ましい。フッ素樹脂溶液滴下速度に対する貧溶媒の滴下速度比は、フッ素樹脂粒子が生成できればよく、特に限定されないが、生産性の観点からフッ素樹脂溶液滴下速度に対する貧溶媒の滴下速度比は、0.1～100が好ましく、0.2～50がより好ましい。
- [0045] 受槽（反応器）からの粒子化液抜き出し流量に対する受槽内の粒子化液質量の比を滞留時間とする。滞留時間は、微細で粒径の揃った粒子が得られれば特に限定されず、1秒間～10時間が好ましく、1分間～1時間がより好ましい。
- [0046] 受槽には粒子化液の均一性を保持するために混合装置を設置してもよい。混合装置の例として攪拌羽や2軸混合機、ホモジナイザー、超音波照射等を挙げることができる。
- [0047] PFRを用いる方法は、フッ素樹脂溶液と貧溶媒とを配管の中へ一定速度で通液して配管中でフッ素樹脂溶液と貧溶媒を混合させて粒子化を行い、連

続的に粒子化液を取り出す方法であり、種々の配管を使用することができる。例えば、2つの配管を使用する場合、フッ素樹脂溶液を内管、貧溶媒を外管に一定速度で通液し、外管中でフッ素樹脂溶液と貧溶媒とを混合させて粒子化することもできる。また、フッ素樹脂溶液を外管、貧溶媒を内管に通液してもよい。

[0048] 1つの配管を用いて連続粒子化する場合、例えば、T字型配管では、フッ素樹脂溶液の流れに対して90度の方向から貧溶媒を通液してフッ素樹脂溶液と貧溶媒とを接触させて粒子化することもできる。

[0049] 種々の配管を用いてフッ素樹脂溶液と貧溶媒とを混合させて連続的に粒子化することができるので、PFRの方法は、上記に限定されるものではない。

[0050] PFRを用いる場合、フッ素樹脂溶液通液速度と貧溶媒との通液速度は、フッ素樹脂粒子が生成できればよく、特に限定されない。生産性の観点から貧溶媒の通液速度に対するフッ素樹脂溶液通液速度の比は、0.1～100が好ましく、0.2～50がより好ましい。

[0051] また、フッ素樹脂溶液と貧溶媒との混合部分は配管のみでもよく、管状混合装置を設置してもよい。管状混合装置として上記混合装置やスタティックミキサー等の静的混合構造物を格納した管状混合装置等を挙げることができる。

[0052] フッ素樹脂溶液と貧溶媒の混合時間は上記滞留時間と同じ範囲内であればよい。配管の内径はフッ素樹脂溶液と貧溶媒とが混合すればよく、特に限定されない。生産性の観点から0.1mm～1mが好ましく、1mm～1mがより好ましい。

[0053] 2つの配管を内管と外管として用いる場合、内管径と外管径との比は、粒子化液ができれば特に限定しない。外管径／内管径＝1.1～500が好ましく、外管径／内管径＝1.1～100がより好ましい。

[0054] フッ素樹脂粒子の貧溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、

o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、ナフタレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどのアルコール系溶媒、水などが挙げられる。

[0055] 好ましくは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどのアルコール系溶媒、水などである。特に好ましくは、メタノール、エタノールおよび水である。

[0056] また、フッ素樹脂粒子を貧溶媒中に均一に分散させる観点からは、フッ素樹脂の貧溶媒は溶解に使用する溶媒と均一に混ざり合う溶媒であることが好ましい。ここで均一に混ざり合うとは、2つ以上の溶媒を混合して1日静置しても界面が現れないことをいう。例えば、水に対しては、NMP、DMF、DMAc、アセトン、DMSO、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、メタノール、エタノール等が均一に混ざり合う溶媒として挙げることができる。

[0057] また、フッ素樹脂の貧溶媒は、溶解で使用する溶媒と均一に混ざり合うならば、単一の溶媒を用いてもよいし、2種類以上の溶媒を混合して用いてもよい。特に微細かつ粒径の揃った粒子が得られやすい点から、水-アルコール類、水-ニトリル類の混合溶媒等、水を含む混合溶媒を用いるのが好ましい。

[0058] フッ素樹脂の貧溶媒の使用量は特に限定されず、溶解に用いる溶媒1質量部に対して0.1質量部以上100質量部以下の範囲を例示することができる。好ましくは0.1質量部以上50質量部以下、更に好ましくは0.1質量部以上10質量部以下である。

[0059] フッ素樹脂の貧溶媒中にフッ素樹脂溶液を添加する場合の受槽温度は、0℃以上で貧溶媒の沸点以下まで設定できる。用いる溶媒によっては、粒子同士の融着が起こり、粒子が得られない場合があるので、添加直前の受槽温度

として0℃以上40℃以下が好ましい。この添加によりフッ素樹脂溶液からフッ素樹脂粒子が析出し、フッ素樹脂粒子の分散した液もしくは懸濁した液が得られる。また、フッ素樹脂溶液を加える際に、フッ素樹脂の貧溶媒を攪拌することが好ましい。

[0060] (a2工程)では、溶解させたフッ素樹脂溶液をフラッシュ晶析してフッ素樹脂粒子を析出させる。すなわち、貧溶媒へフッ素樹脂溶液を添加する方法において、フラッシュ晶析方法を用いるものである。

[0061] フラッシュ晶析とは、フッ素樹脂溶液を急速に固化・結晶化させる方法のことをいう。より具体的には、加熱・加圧下にあるフッ素樹脂溶液を、溶解に用いた溶媒の常圧での沸点未満（常温以下でもよい）であり、フッ素樹脂溶液が加圧されている圧力未満（減圧下でもよい）である他の容器（以下受槽と称する場合もある）中にノズルを介して噴出させて移液し、晶析させる方法、または加圧下にあるフッ素樹脂溶液を、フッ素樹脂が加圧されている圧力未満（減圧下でもよい）の他の容器（以下受槽と称する場合もある）中にノズルを介して噴出させて移液し、晶析させる方法である。

[0062] フラッシュ晶析する際、直接貧溶媒中にフッ素樹脂溶液を噴出させることが好ましい。フッ素樹脂溶液が噴出するノズルの先端を受槽側の貧溶媒中に入れた状態でフラッシュ晶析させることが好ましい。ノズル先端を貧溶媒から離し、気相を介して貧溶媒の上からフラッシュ晶析させてもよい。

[0063] 具体的に説明する。加熱・加圧下、または加圧下に保持した容器からフッ素樹脂溶液を大気圧下（減圧下でもよい）の受槽に向けて噴出させることによりフラッシュ晶析を行うことが好ましい。例えば前記溶解工程において、オートクレーブ等の耐圧容器中で加熱・溶解させると容器内は加熱による自製圧により加圧状態となる（窒素等の不活性ガスでさらに加圧してもよい）。この状態から放圧して大気圧下の受槽に放出させることにより、より一層簡便に行うことができる。また、常温で溶解させた場合、溶解槽を任意の圧力に加圧し、フッ素樹脂の貧溶媒中に向けてフラッシュ晶析することによりフッ素樹脂粒子を得ることができる。

- [0064] 貧溶媒中にフラッシュ晶析する場合に用いる貧溶媒としては、特に制限はなく、（a 1 工程）で説明した貧溶媒と同様のものを用いることができる。
- [0065] フッ素樹脂の貧溶媒の使用量は特に限定せず、溶解に用いた溶媒 1 質量部に対して 0.1 質量部以上 100 質量部以下の範囲を例示することができる。好ましくは 0.1 質量部以上 50 質量部以下である。更に好ましくは 0.1 質量部以上 10 質量部以下である。
- [0066] フラッシュ晶析時の操作条件としては、通常、常温～200℃、好ましくは常温～100℃の範囲で溶解させた溶液を、後述する範囲で加圧されている圧力未満、あるいは減圧下の容器に 1 段でフラッシュ晶析する方法、または溶解液を入れた槽内よりも圧力の低い容器に多段でフラッシュ晶析する方法等が採用できる。具体的には、例えば前記溶解工程において、オートクレーブ等の耐圧容器中で加熱・溶解させると、容器内は加熱による自製圧（加熱による圧力上昇）により加圧状態となる（窒素等の不活性ガスでさらに加圧してもよい）。この加圧状態とした溶解液を、フッ素樹脂の貧溶媒を入れた大気圧の受槽に向けてフラッシュさせるか、減圧下の受槽に向けてフラッシュさせる。また、オートクレーブ等の耐圧容器中で加熱しないで溶解させた場合、任意の圧力に加圧して加圧状態とした溶解液を、フッ素樹脂の貧溶媒を入れた大気圧の受槽に向けてフラッシュさせるか、減圧下の受槽に向けてフラッシュさせる。フラッシュ晶析する溶解液の圧力（ゲージ圧）は 0.2 MPa 以上 4 MPa 以下であることが好ましい。この環境にある溶解液を大気圧下の受槽に向けてフラッシュ晶析することが好ましい。
- [0067] 受槽の温度は、受槽に入れるフッ素樹脂の貧溶媒により異なり、フッ素樹脂の貧溶媒が凝固しない温度～50℃、具体的には水の場合、フラッシュ晶析直前の温度として 0℃～50℃が好ましい。
- [0068] フラッシュ晶析方法では、溶解槽からの連結管出口を受槽の大気中、またはフッ素樹脂の貧溶媒中に入れ、フラッシュ晶析する方法が挙げられる。貧溶媒中に入れる方がより微細なフッ素樹脂粒子が得られるので好ましい。
- [0069] 上記析出工程（a 1 工程）、特に（a 2 工程）により得られるフッ素樹

脂粒子は、分散液もしくは懸濁液の状態で得ることができる。なお、仕込んだフッ素樹脂の未溶解分等の粗粒を含む場合には、ろ過等により除くことも可能である。

[0070] 本実施態様の方法を採用することにより、微細で、粒度の揃ったフッ素樹脂粒子を安定的に製造することができる。フッ素樹脂粒子、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体からなるポリフッ化ビニリデン系樹脂粒子を用いることで、透気度を低下させることなく、かつ接着性を向上させることができる。

[0071] 相分離法としては、フッ素樹脂を溶媒に溶解し、非溶媒などを利用して、フッ素樹脂溶液をエマルジョン化させ、貧溶媒と接触させることでフッ素樹脂粒子を形成させる方法が挙げられる。

[0072] 乾式粉碎法としては、フッ素樹脂粒子同士を衝突させることで粉碎する方式や、金属壁に衝突させることで粉碎する方式が挙げられる。

[0073] 湿式粉碎法としては、フッ素樹脂粒子を分散させた分散媒にジルコニア等のビーズを添加し、攪拌してビーズとフッ素樹脂粒子を衝突させることで粉碎する方式が挙げられる。ビーズの材質およびビーズ径は目的のフッ素樹脂粒子の形状、サイズに合わせて用いることができる。

[0074] また、スプレードライヤー法としては、フッ素樹脂を溶媒に溶解させ、溶かした溶液をノズルから噴霧することで液滴を作製し、乾燥することで粒子化する方式が挙げられる。スプレードライヤー方式に用いる溶媒としては、フッ素樹脂を溶解すれば特に限定はされないが、フッ素樹脂の融点よりも沸点が低い溶媒が好ましく、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0075] (無機粒子)

二次電池用セパレータの寸法安定性を向上するため、前記多孔質層に無機粒子を含有することが好ましい。二次電池用セパレータに求められる寸法安

定性は、 130°C 、1時間での熱収縮が10%以内であれば好ましい。無機粒子としては、一例として電池内で電氣的に安定であること、電気絶縁性を有すること、および耐熱性が求められる。

[0076] 具体的に無機粒子としては、酸化アルミニウム、ベーマイト、シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化マグネシウムなどの無機酸化物粒子、窒化アルミニウム、窒化硅素などの無機窒化物粒子、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶粒子などが挙げられる。これらの粒子を1種類で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0077] 用いる無機粒子の平均粒径は、 $0.10\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下である。より好ましくは、 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.30\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下である。 $0.10\mu\text{m}$ より小さいと、多孔質層が緻密になることで透気度が高くなる場合がある。また、空孔径が小さくなることから電解液の含浸性が低下し生産性に影響を与える場合がある。 $5.0\mu\text{m}$ より大きくなると、十分な寸法安定性が得られない場合があり、また多孔質層の膜厚が増大し、電池特性の低下をもたらす場合がある。

[0078] また、無機粒子の平均粒径は、フッ素樹脂粒子の平均粒径の0.2倍以上100倍以下であることが好ましい。より好ましくは、0.5倍以上50倍以下、さらに好ましくは1.0倍以上30倍以下である。0.2倍より小さいと十分な寸法安定性が得られない場合がある。100倍より大きいと十分な電極との接着性が得られない場合がある。

[0079] 用いる粒子の形状としては、球状、板状、針状、棒状、楕円状などが挙げられ、いずれの形状であってもよい。その中でも、表面修飾性、分散性、塗工性の観点から球状であることが好ましい。

[0080] (有機樹脂バインダー)

前記フッ素樹脂粒子同士、前記無機粒子同士、または前記フッ素樹脂粒子と前記無機粒子間、および前記フッ素樹脂粒子と前記無機粒子とを多孔質基材と結着させるために、必要であれば有機樹脂バインダーを用いてもよい。

また、有機樹脂バインダーを添加することで電極との接着性が向上する場合もある。

[0081] 有機樹脂バインダーに用いられる有機樹脂としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、架橋ポリスチレン、メチルメタクリレートスチレン共重合体、ポリイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、シリコン樹脂、ポリカーボネート、カルボキシメチルセルロース樹脂などが挙げられ、これらの樹脂を1種類で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。また、前記バインダー樹脂の中でも、電気的安定性と耐酸化性の点から、フッ素樹脂、アクリル樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、およびカルボキシメチルセルロースを用いるのが好ましく、特にフッ素樹脂とアクリル樹脂が好ましい。

[0082] また、用いる有機樹脂バインダーは溶媒に溶解する有機樹脂バインダーでも、粒子状の有機樹脂バインダーでもよく、特にその形態は限定されない。

[0083] 粒子状の有機樹脂バインダーとしては、多孔質層形成時に一部またはすべてが造膜するものでもよく、また造膜しないものを用いてもよい。粒子状の有機樹脂バインダーを造膜させる方法としては、溶媒を乾燥させる際の熱による造膜や、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ブチルグリコール、プロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレートなどの造膜助剤を添加することで造膜させてもよい。

[0084] 粒子状の有機樹脂バインダーの平均粒径は、1 μm 以下が好ましい。1 μm より大きい場合は、結着させるのに必要な有機樹脂バインダーの量が増加するため、電池性能を低下させる場合がある。

[0085] 有機樹脂バインダーの含有量としては、フッ素樹脂粒子と無機粒子の合計量100質量部に対して1.0質量部以上100質量部以下が好ましく、1.2質量部以上がより好ましく、また、より好ましくは50質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下である。有機樹脂バインダーの含有量が100質量部よりも大きい場合、フッ素樹脂粒子の含有量が少なくなり、電極と

フッ素樹脂粒子との接触面積が小さくなり接着性が弱くなる場合がある。また、透気度の上昇も大きくなり、電池特性が低下する場合がある。有機樹脂バインダーの含有量が1.0質量部未満の場合、結着性を発現しにくくなり、多孔質基材上に積層されたフッ素樹脂粒子および無機粒子が欠落して多孔質層を形成しにくくなる場合がある。

[0086] (多孔質層の形成)

本発明の二次電池用セパレータは、多孔質基材の少なくとも片面に、重量平均分子量が10万以上500万以下のフッ素樹脂を用いた、平均粒径が0.01 μm 以上1.00 μm 以下であるフッ素樹脂粒子と平均粒径が0.10 μm 以上5.0 μm 以下である無機粒子とを含有する多孔質層を積層する工程を有する二次電池用セパレータの製造方法で得られるが、その方法について以下に説明する。

[0087] 乳化重合、懸濁重合、分散重合などの公知の製法により製造されたフッ素樹脂粒子、もしくは重合後に目的の平均粒径、形状に加工されたフッ素樹脂粒子と無機粒子を、溶媒中に分散させることで塗工液を調整する。ここで、分散させる溶媒としては、多孔質基材への溶媒の含浸を抑制させる点から、水を主成分とする溶媒が好ましい。なお、ここで主成分とは溶媒100質量%中、50質量%以上含まれていることをいう。

[0088] この水を主成分とする溶媒中に占める水の割合は50質量%以上が好ましく、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上である。水の割合が50質量%未満の場合は、多孔質基材へ塗工する際に基材に塗工液が含浸し所望の多孔質層を形成することができない場合がある。また、塗工液が含浸されることで多孔質基材の搬送が困難になり搬送中にシワが発生する場合がある。

[0089] フッ素樹脂粒子および無機粒子を分散させる場合、必要であれば分散剤を用いてもよい。分散剤の種類としては特に限定されないが、例えば、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩などのカチオン系界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ア

ルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸塩などのアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノール、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルアミノオキサイドなどの両性界面活性剤、および上記カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性のフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などが挙げられる。他にもポリビニルピロリドン、ポリカルボン酸塩、ポリスルホン酸塩、ポリエーテルなどの高分子化合物などが挙げられる。これらの分散剤を1種類で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0090] 分散剤の添加量としては、分散させるフッ素樹脂粒子と無機粒子の合計100質量部に対して0.1質量部以上40質量部以下が好ましく、より好ましくは0.2質量部以上、さらに好ましくは0.5質量部以上である。また、好ましくは30質量部以下、さらに好ましくは20質量部以下である。分散剤の添加量が40質量部よりも多くなると、多孔質層に対するフッ素樹脂粒子の含有量が小さくなることで、接着性が低下する場合がある。

[0091] フッ素樹脂粒子と無機粒子を分散させる方法としては、公知の手法を用いればよい。ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、超音波装置、ペイントシェーカーなどが挙げられる。これら複数の混合分散機を組み合わせで段階的に分散を行ってもよい。

[0092] 塗工液を調製する順序としては特に限定はされない。分散工程の効率化の観点から、水を主成分とする溶媒に分散剤を添加、混合し、その溶液の中にフッ素樹脂粒子と無機粒子を添加して塗工液を調製することが好ましい。

[0093] 塗工液には、粒子同士や粒子と多孔質基材とを結着させるために、必要であれば前記有機樹脂バインダーを添加してもよい。また、必要であれば適宜、酸化防止剤、安定化剤、消泡剤、レベリング剤等を塗工液に添加してもよい。

[0094] レベリング剤の種類としては特に限定されないが、例えば、アルキルアミ

ン塩、第四級アンモニウム塩などのカチオン系界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸塩などのアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノール、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルアミノオキサイドなどの両性界面活性剤、および上記カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性のフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ポリビニルピロリドン、ポリカルボン酸塩、ポリスルホン酸塩、ポリエーテルなどの高分子化合物などが挙げられる。

[0095] レベリング剤の添加量としては、フッ素樹脂粒子と無機粒子の合計100質量部に対して20質量部以下が好ましく、より好ましくは10質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下である。レベリング剤の添加量が20質量部よりも多くなると、接着性の低下および二次電池内での副反応による電池特性の低下をもたらす場合がある。

[0096] 次に、得られた塗工液を多孔質基材上に塗工し、乾燥を行い、多孔質層を積層する。塗工方法としては、公知の方法で塗工すればよい。例えば、グラビアコーティング、スリットダイコーティング、ナイフコーティング、キスコーティング、ロールコーティング、バーコーティング、吹き付け塗装、浸漬コーティング、スピンのコーティング、スクリーン印刷、インクジェット印刷、パット印刷、他の種類の印刷などが利用できる。これらに限定されることはなく、用いるフッ素樹脂粒子、無機粒子、バインダー、分散剤、レベリング剤、使用する溶媒、基材などの好ましい条件に合わせて塗工方法を選択すればよい。また、塗工性を向上させるために、例えば、多孔質基材にコロナ処理、プラズマ処理などの塗工面の表面処理を行ってもよい。

[0097] 多孔質基材の両面に多孔質層を積層させる場合は、片面ずつ塗工して乾燥させてもよい。両面同時に塗工して乾燥させる方が、生産性が良く好ましい。

[0098] また、接着性の観点から、片面のみに多孔質層を積層するよりも両面に多孔質層を積層した方が、正極、負極の両面で接着性が得られることから、サイクル特性が優れるため好ましい。そして、両面共、本発明の重量平均分子量が10万以上500万以下のフッ素樹脂を用いた、平均粒径が0.01 μm 以上1.00 μm 以下であるフッ素樹脂粒子と、平均粒径が0.10 μm 以上5.0 μm 以下である無機粒子とを含有する多孔質層であることが好ましい。さらに、上記生産性の観点から、および正極、負極の両面で接着性が均一化されることから、両面の多孔質層が同一であることがより好ましい。

[0099] 多孔質層におけるフッ素樹脂粒子の割合は、多孔質層全体の100質量%に対して、10質量%以上90質量%以下が好ましく、より好ましくは15質量%以上であり、また80質量%以下である。さらに好ましくは、20質量%以上であり、60質量%以下である。多孔質層におけるフッ素樹脂粒子の割合が10質量%より小さい場合、十分な接着性が得られない場合がある。また、90質量%より大きい場合、無機粒子の含有率が下がるために十分な寸法安定性が得られない場合がある。

[0100] 多孔質層において、本発明のフッ素樹脂粒子以外の樹脂粒子が含まれていても構わない。フッ素樹脂粒子以外の樹脂粒子は、例えば、フッ素樹脂以外の樹脂を用いた樹脂粒子や、重量平均分子量が10万未満のフッ素樹脂を用いたフッ素樹脂粒子が挙げられる。

[0101] 多孔質層の膜厚は、0.10 μm 以上5.0 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは、0.3 μm 以上であり、また4.0 μm 以下である。さらに好ましくは0.5 μm 以上であり、また3.0 μm 以下である。多孔質層の厚みが0.10 μm よりも薄い場合、電極との十分な接着性が得られない場合がある。また、5.0 μm より厚い場合、透気度の上昇が大きくなる、あるいは接着性が十分でなくなる場合がある。また、片面のみに積層した場合、カールが著しくなる場合があるため、多孔質基材の両面に多孔質層を積層させることが好ましい。また、同様の理由で両面に積層する場合は、

それぞれの面の多孔質層の膜厚差は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましい。

[0102] 多孔質層の積層による透気度の上昇は5倍以下であることが好ましい。より好ましくは3倍以下である。多孔質層の積層により透気度が5倍よりも大きくなると、二次電池用セパレータとしての全体の透気度も大きくなり、十分なイオン移動性が得られず、電池特性が低下してしまう場合がある。

[0103] [多孔質基材]

本発明において、多孔質基材としては、内部に空孔を有する多孔膜、不織布、または繊維状物からなる多孔膜シートなどが挙げられる。多孔質基材を構成する材料としては、電気絶縁性であり、電氣的に安定で、電解液にも安定である樹脂から構成されていることが好ましい。また、シャットダウン機能を付与する観点から用いる樹脂は融点が 200°C 以下の熱可塑性樹脂が好ましい。ここでのシャットダウン機能とは、リチウムイオン電池が異常発熱した場合に、熱で溶融することで多孔構造を閉鎖し、イオン移動を停止させて、発電を停止させる機能のことである。

[0104] 熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂が挙げられ、前記多孔質基材はポリオレフィン系多孔質基材であることが好ましい。また、前記ポリオレフィン系多孔質基材は融点が 200°C 以下であるポリオレフィン系多孔質基材であることがより好ましい。ポリオレフィン系樹脂としては、具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、その共重合体、およびこれらを組み合わせた混合物などが挙げられ、例えばポリエチレンを90質量%以上含有する単層の多孔質基材、ポリエチレンとポリプロピレンからなる多層の多孔質基材などが挙げられる。

[0105] 多孔質基材の製造方法としては、ポリオレフィン系樹脂をシートにした後に延伸することで多孔質化する方法やポリオレフィン系樹脂を流動パラフィンなどの溶剤に溶解させてシートにした後に溶剤を抽出することで多孔質化する方法が挙げられる。

[0106] 多孔質基材の厚みは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。多孔質基材の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ より厚くな

ると多孔質基材の内部抵抗が高くなる場合がある。また、多孔質基材の厚みが $5\mu\text{m}$ より薄くなると製造が困難になり、また十分な力学特性が得られない場合がある。

[0107] 多孔質基材の透気度は、 $50\text{秒}/100\text{cc}$ 以上 $1,000\text{秒}/100\text{cc}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $50\text{秒}/100\text{cc}$ 以上 $500\text{秒}/100\text{cc}$ 以下である。透気度が $1,000\text{秒}/100\text{cc}$ よりも大きいと、十分なイオン移動性が得られず、電池特性が低下してしまう場合がある。 $50\text{秒}/100\text{cc}$ よりも小さい場合は、十分な力学特性が得られない場合がある。

[0108] [二次電池用セパレータ]

本発明の二次電池用セパレータは、上記のように多孔質基材の少なくとも片面に、フッ素樹脂粒子と無機粒子とを含有する多孔質層が積層された二次電池用セパレータである。積層された多孔質層は、イオン透過性を有するために十分に多孔化されていることが好ましく、二次電池用セパレータの透気度として、 $50\text{秒}/100\text{cc}$ 以上 $1,000\text{秒}/100\text{cc}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $50\text{秒}/100\text{cc}$ 以上 $500\text{秒}/100\text{cc}$ 以下である。透気度が $1,000\text{秒}/100\text{cc}$ よりも大きいと、十分なイオン移動性が得られず、電池特性が低下してしまう場合がある。 $50\text{秒}/100\text{cc}$ よりも小さい場合は、十分な力学特性が得られない場合がある。

[0109] [二次電池]

本発明の二次電池用セパレータは、リチウムイオン電池等の二次電池に好適に用いることができる。リチウムイオン電池は、正極活物質を正極集電体に積層した正極と、負極活物質を負極集電体に積層した負極との間に、二次電池用セパレータと電解質が介在した構成となっている。

[0110] 正極は、活物質、バインダー樹脂、および導電助剤からなる正極剤が集電体上に積層されたものであり、活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、などの層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物、 LiMn_2O_4 などのスピネル型マンガン酸化物、および LiFePO_4 など

の鉄系化合物などが挙げられる。バインダー樹脂としては、耐酸化性が高い樹脂を使用すればよい。具体的にはフッ素樹脂、アクリル樹脂、スチレンーブタジエン樹脂などが挙げられる。導電助剤としては、カーボンブラック、黒鉛などの炭素材料が用いられている。集電体としては、金属箔が好適であり、特にアルミニウムが用いられることが多い。

[0111] 負極は、活物質およびバインダー樹脂からなる負極剤が集電体上に積層されたものであり、活物質としては、人造黒鉛、天然黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボンなどの炭素材料、スズやシリコンなどのリチウム合金系材料、 Li などの金属材料、およびチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) などが挙げられる。バインダー樹脂としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、スチレンーブタジエン樹脂などが用いられる。集電体としては、金属箔が好適であり、特に銅箔が用いられることが多い。

[0112] 電解液は、二次電池の中で正極と負極との間でイオンを移動させる場となっており、電解質を有機溶媒にて溶解させた構成をしている。電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、および LiClO_4 などが挙げられるが、有機溶媒への溶解性、イオン電導度の観点から LiPF_6 が好適に用いられている。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ガンマブチロラクトン、およびスルホランなどが挙げられ、これらの有機溶媒を2種類以上混合して使用してもよい。

[0113] 二次電池の作製方法としては、まず活物質と導電助剤をバインダー溶液中に分散して電極用塗布液を調製し、この塗布液を集電体上に塗工して、溶媒を乾燥させることで正極、負極がそれぞれ得られる。乾燥後の塗工膜の膜厚は $50\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。得られた正極と負極の間に二次電池用セパレータを、それぞれの電極の活物質層と接するように配置し、アルミラミネートフィルム等の外装材に封入し、電解液を注入した後、熱プレスする。その後、負極リードや安全弁を設置し、外装材を封止する。このようにして得られた二次電池は、電極と二次電池用セパレータとの

接着性が良いため、サイクル特性に優れ、かつ寸法安定性に優れ、また、低コストでの製造が可能となる。

実施例

[0114] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。本実施例で用いた測定法を以下に示す。

[0115] [測定方法]

(1) 平均粒径

電解放射型走査電子顕微鏡（（株）日立製作所製 S-3400N）を用いて、多孔質層の表面を倍率 5 万倍にて観察した。その際の画像サイズは $2.5 \mu\text{m} \times 1.8 \mu\text{m}$ である。なお、画素数は $1,280 \text{画素} \times 960 \text{画素}$ であり、1 画素の大きさは $2.0 \text{nm} \times 1.9 \text{nm}$ であった。

[0116] また、平均粒径については、得られた画像上で 1 つの粒子を完全に囲む面積が最も小さい正方形または長方形を描き、すなわち、正方形または長方形の 4 辺に粒子の端部が接している正方形または長方形を描き、正方形の場合は 1 辺の長さ、長方形の場合は長辺の長さ（長軸径）を粒径とした。任意の 100 個の粒子についてそれぞれの粒径を測定し、その数平均値を平均粒径とした。なお、撮影した画像中に 100 個以上の粒子が観察された場合は、当該画像中の任意の 100 個の粒径の数平均を平均粒径とし、画像中に 100 個の粒子が観察されなかった場合は、複数の画像を撮影し、合計 100 個の粒径の数平均を平均粒径とした。

[0117] (2) 重量平均分子量

フッ素樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法を用い、ポリスチレンによる校正曲線と対比させて算出した。

[0118] 装置 : 株式会社島津製作所製 LC-10A シリーズ

カラム : 昭和電工株式会社製 KD-806M × 2 本

移動相 : ジメチルホルムアミド

流量 : 1.0ml/min

検出 : 示差屈折率計

カラム温度：40℃。

[0119] (3) 多孔質層の膜厚

ミクロトームにてサンプル断面を切り出し、その断面を電解放射型走査電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-3400N）にて観察して、その観察領域内において多孔質基材との界面から最も高いところを選択し、多孔質層の膜厚として計測した。100mm×100mmサイズのサンプルから任意の5箇所についてそれぞれ観察、選択、計測し平均した。

[0120] (4) 透気度

100mm×100mmサイズの試料3枚からそれぞれ任意の一箇所を選び、王研式透気度測定装置（旭精工（株）社製EGO1-5-1MR）を用いて、JIS P 8117（2009）に準拠して測定し、その平均値を透気度（秒/100cc）とした。

[0121] (5) 接着強度

ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートを質量比で7：3に混合した溶媒を調整し、その溶媒中に下記実施例にて作製した二次電池用セパレータフィルム15mm×100mmと、活物質が LiCoO_2 、バインダーがフッ化ビニリデン樹脂、導電助剤がカーボンブラックの正極15mm×100mmを10分間浸漬させ、取り出した後に、活物質と多孔質層が接触するように設置し、熱プレス機にて0.5MPa、100℃、2分で熱プレスを行い、ピンセットを用いて手動で剥離させ、接着強度を下記4段階にて評価を行った。同様に、活物質が黒鉛、バインダーがフッ化ビニリデン樹脂、導電助剤がカーボンブラックの負極と二次電池用セパレータとの接着強度も測定し、正極および負極のそれぞれの評価を行い、接着強度とした。

- ・接着強度S： 強い力で電極と二次電池用セパレータ側が剥離した
- ・接着強度A： やや強い力で電極と二次電池用セパレータが剥離した
- ・接着強度B： 弱い力で電極と二次電池用セパレータが剥離した
- ・接着強度C： 極弱い力で電極と二次電池用セパレータが剥離した。

[0122] (6) 熱収縮率（寸法安定性）

100mm×100mmサイズの試料の一辺の midpoint から対辺の midpoint の長さを測定し、130℃のオーブン中に無張力下で1時間熱処理を行った。熱処理後に試料を取り出し、熱処理前と同一箇所の中点間の長さを測定し、以下の式より熱収縮率を算出した。1枚の試料より同時に2ヶ所算出し、その平均値を熱収縮率とした。

熱収縮率(%) = [(熱処理前の中点間の長さ - 熱処理後の中点間の長さ) / (熱処理前の中点間の長さ)] × 100。

[0123] (実施例1)

フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体からなる樹脂(ポリフッ化ビニリデン系樹脂、フッ化ビニリデン含有率95mol%、酸性官能基としてカルボン酸基含有)を該共重合体100質量部に対して9,000質量部のアセトニトリルに80℃で溶解させ、その溶液にアセトニトリル100質量部に対して11質量部の水を加え、ポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液を作製した。76℃の前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液を該共重合体100質量部に対して5,000質量部の常温の水の槽(以下、「粒子化槽」という。)へ連続添加し、粒子化液を得た。

[0124] 次に、別途調整したポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液(76℃)と該共重合体100質量部に対して5,000質量部の水(常温)を、各々6分間で滴下終了する速度で前記粒子化槽へ同時に滴下しながら、粒子化液の液面を保つように、粒子化槽底部から粒子化液を抜き出した(粒子化液A)。続いて、別途調整したポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液(76℃)と該共重合体100質量部に対して5,000質量部の水(常温)を、各々6分間で滴下終了する速度で前記粒子化槽へ同時に滴下しながら、粒子化液の液面を保つように、粒子化槽底部から粒子化液を抜き出した(粒子化液B)。

[0125] 粒子化液A、粒子化液B、および前記粒子化槽に残っている粒子化液Cをまとめて、アセトニトリルを減圧留去した後、残渣を遠心ろ過した。得られた含水ケーキ100質量部に対して500質量部のイオン交換水を加えてリッスラー洗浄し、遠心ろ過した。含水ケーキ中のフッ素樹脂粒子100質量部に

対して、分散剤としてノニオン系ポリオキシエチレンアルキルエーテルを3質量部、ポリビニルピロリドン(2)を2質量部添加後、イオン交換水を374質量部加えてホモミキサーで予備分散した。その予備分散液を超音波(出力120W)で処理した後、粗粒を遠心沈降により分離して平均粒径が0.10 μ mのフッ素樹脂粒子からなる水分散液を得た。得られたフッ素樹脂粒子の重量平均分子量を測定したところ100万であった。

[0126] 上記フッ素樹脂粒子水分散液と、酸化アルミニウム粒子水分散液(平均粒径0.50 μ m)を粒子の質量比で3:7になるように混合し、またバインダーとしてアクリル樹脂をフッ素樹脂粒子と酸化アルミニウム粒子の合計100質量部に対して10質量部添加して塗工液を調製した。この塗工液をグラビアコーティングにてポリエチレン多孔質基材(厚み7 μ m、透気度110秒/100cc)の両面に塗工し、含有される溶媒が揮発するまで乾燥することで多孔質層を形成し、本発明の二次電池用セパレータを得た。多孔質層におけるフッ素樹脂粒子の割合は29質量%である。得られた二次電池セパレータについて、多孔質層の膜厚、透気度、接着強度、熱収縮率の測定結果を表1、表2に示す。なお、以下の実施例および比較例についても同様に測定結果を表1、表2に示す。

[0127] (実施例2)

ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量を80万にした以外は、実施例1と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0128] (実施例3)

ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量を60万にし、フッ素樹脂粒子の平均粒径を0.20 μ mにした以外は、実施例1と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0129] (実施例4)

多孔質層におけるフッ素樹脂粒子の割合を48質量%にした以外は、実施例1と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0130] (実施例5)

酸化アルミニウム粒子の平均粒径を $1.30\mu\text{m}$ にした以外は、実施例1と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0131] (実施例6)

多孔質基材にポリエチレン多孔質基材（厚み $9\mu\text{m}$ 、透気度 $150\text{秒}/100\text{cc}$ ）を使用した以外は、実施例1と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0132] (実施例7)

フッ化ビニリデン含有率を $70\text{mol}\%$ にした以外は、実施例1と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0133] (実施例8)

酸性官能基を含有しないポリフッ化ビニリデン系樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0134] (実施例9)

バインダーとして、多孔質層形成における乾燥時に粒子同士が融着するフッ素樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0135] (実施例10)

多孔質層の膜厚を $1.1\mu\text{m}$ にした以外は、実施例1と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0136] (実施例11)

フッ素樹脂粒子の平均粒径を $0.30\mu\text{m}$ にした以外は、実施例1と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0137] (実施例12)

多孔質層の膜厚を $2.0\mu\text{m}$ にした以外は、実施例1と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0138] (実施例13)

多孔質層におけるフッ素樹脂粒子の割合を $19\text{質量}\%$ にした以外は、実施例1と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0139] (実施例 14)

フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体からなる樹脂（ポリフッ化ビニリデン系樹脂、フッ化ビニリデン含有率 95 mol %、酸性官能基としてカルボン酸基含有）を該共重合体 100 質量部に対して 9,000 質量部のアセトニトリルに 80℃で溶解させ、その溶液にアセトニトリル 100 質量部に対して 11 質量部の水を加え、ポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液を作製した。76℃の前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液を該共重合体 100 質量部に対して 5,000 質量部の常温の水の槽（以下、「粒子化槽」という。）へ連続添加し、粒子化液を得た。

[0140] 次に、別途調整したポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液（76℃）と該共重合体 100 質量部に対して 5,000 質量部の水（常温）を、各々 6 分間で滴下終了する速度で前記粒子化槽へ同時に滴下しながら、粒子化液の液面を保つように、粒子化槽底部から粒子化液を抜き出した（粒子化液 A）。続いて、別途調整したポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液（76℃）と該共重合体 100 質量部に対して 5,000 質量部の水（常温）を、各々 6 分間で滴下終了する速度で前記粒子化槽へ同時に滴下しながら、粒子化液の液面を保つように、粒子化槽底部から粒子化液を抜き出した（粒子化液 B）。

[0141] 粒子化液 A、粒子化液 B、および前記粒子化槽に残っている粒子化液 C をまとめて、アセトニトリルを減圧留去した後、残渣を遠心ろ過した。得られた含水ケーキ 100 質量部に対して 500 質量部のイオン交換水を加えてリッスリー洗浄し、遠心ろ過した。含水ケーキ中のフッ素樹脂粒子 100 質量部に対して、分散剤としてポリビニルピロリドン 4 質量部添加後、イオン交換水を 374 質量部加えてホモミキサーで予備分散した。その予備分散液を超音波（出力 120 W）で処理した後、粗粒を遠心沈降により分離して平均粒径が 0.10 μm のフッ素樹脂粒子からなる水分散液を得た。得られたフッ素樹脂粒子の重量平均分子量を測定したところ 100 万であった。

[0142] 上記フッ素樹脂粒子水分散液と、酸化アルミニウム粒子水分散液（平均粒径 0.50 μm）を粒子の質量比で 3 : 7 になるように混合し、またバイン

ダーとしてアクリル樹脂をフッ素樹脂粒子と酸化アルミニウム粒子の合計 100 質量部に対して 3.75 質量部添加し、界面活性剤としてノニオン系ポリオキシエチレンアルキルエーテルをフッ素樹脂粒子と酸化アルミニウム粒子の合計 100 質量部に対して 0.6 質量部添加して塗工液を調製した。この塗工液をグラビアコーティングにてポリエチレン多孔質基材（厚み 9 μm 、透気度 180 秒 / 100 cc）の両面に塗工し、含有される溶媒が揮発するまで乾燥することで多孔質層を形成し、本発明の二次電池用セパレータを得た。多孔質層におけるフッ素樹脂粒子の割合は 28 質量%である。得られた二次電池セパレータについて、多孔質層の膜厚、透気度、接着強度、熱収縮率の測定結果を表 1、表 2 に示す。

[0143] （実施例 15）

多孔質層の膜厚を 2.0 μm 、ポリエチレン多孔質基材の厚みを 5 μm （透気度 110 秒 / 100 cc）にした以外は、実施例 14 と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0144] （実施例 16）

ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量を 220 万にした以外は、実施例 14 と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0145] （実施例 17）

多孔質層の膜厚を 2.0 μm 、ポリエチレン多孔質基材の厚みを 5 μm （透気度 110 秒 / 100 cc）にした以外は、実施例 16 と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0146] （実施例 18）

界面活性剤として、ノニオン系ポリオキシエチレンアルキルエーテルをフッ素樹脂粒子と酸化アルミニウム粒子の合計 100 質量部に対して 0.6 質量部添加、脂肪酸ポリエーテルを 2.0 質量部添加し、多孔質層の膜厚を 1.5 μm 、ポリエチレン多孔質基材の厚みを 5 μm （透気度 110 秒 / 100 cc）にした以外は、実施例 16 と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0147] (実施例 19)

界面活性剤として、パーフルオロアルキル化合物をフッ素樹脂粒子と酸化アルミニウム粒子の合計 100 質量部に対して 0.1 質量部添加し、多孔質層の膜厚を 1.5 μm 、ポリエチレン多孔質基材の厚みを 5 μm (透気度 110 秒/100 cc) した以外は、実施例 16 と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0148] (実施例 20)

界面活性剤を用いず、多孔質層の膜厚を 1.5 μm 、ポリエチレン多孔質基材の厚みを 5 μm (透気度 110 秒/100 cc) した以外は、実施例 16 と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0149] (比較例 1)

ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量を 8 万、フッ化ビニリデン含有率を 70 mol% にした以外は、実施例 1 と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0150] (比較例 2)

酸化アルミニウム粒子の平均粒径を 0.08 μm 、多孔質層の膜厚を 1.0 μm にした以外は、実施例 1 と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0151] (比較例 3)

ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量を 60 万、フッ素樹脂粒子の平均粒径を 2.00 μm 、フッ化ビニリデン含有率を 70 mol%、多孔質層の膜厚を 1.6 μm にした以外は、実施例 1 と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0152] (比較例 4)

無機粒子を添加しないこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0153] (比較例 5)

ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量を 600 万にした以外は、

実施例 1 と同様にして本発明の二次電池用セパレータを得た。

[0154]

[表1]

【表1】

	フッ素樹脂 重量平均 分子量	フッ素樹脂 粒子 平均粒径 (μm)	フッ化 ビニリデン 含有率 (mol%)	酸性 官能基 の有無	多孔質層 における フッ素樹脂 粒子の割合 (質量%)	無機粒子 平均粒径 (μm)	無機粒子 ／フッ素樹脂 粒子 平均粒径	多孔質層 の膜厚 (μm)	透気度 (秒/100cc)	接着 強度	熱収縮率 (%)
実施例1	100万	0.10	95	有	29	0.50	5.00	1.3	145	S	5
実施例2	80万	0.10	95	有	29	0.50	5.00	1.3	145	A	5
実施例3	60万	0.20	95	有	29	0.50	2.50	1.4	140	B	6
実施例4	100万	0.10	95	有	48	0.50	5.00	1.2	150	S	7
実施例5	100万	0.10	95	有	29	1.30	13.00	1.6	170	A	8
実施例6	100万	0.10	95	有	29	0.50	5.00	1.3	180	S	5
実施例7	100万	0.10	70	有	29	0.50	5.00	1.3	180	B	5
実施例8	100万	0.10	95	無	29	0.50	5.00	1.3	145	B	5
実施例9	100万	0.10	95	有	29	0.50	5.00	1.3	145	S	5
実施例10	100万	0.10	95	有	29	0.50	5.00	1.1	135	A	6
実施例11	100万	0.30	95	有	29	0.50	1.67	1.4	150	A	6
実施例12	100万	0.10	95	有	29	0.50	5.00	2.0	180	S	4
実施例13	100万	0.10	95	有	19	0.50	5.00	1.3	180	A	4

[0155]

[表2]

【表2】

	フッ素樹脂 重量平均 分子量	フッ素樹脂 粒子 平均粒径 (μm)	フッ化 ビニリデン 含有率 (mol%)	酸性 官能基 の有無	多孔質層 における フッ素樹脂 粒子の割合 (質量%)	無機粒子 平均粒径 (μm)	無機粒子 平均粒径 ／フッ素樹脂 粒子 平均粒径	多孔質層 の膜厚 (μm)	透気度 (秒/100cc)	接着 強度	熱収縮率 (%)
実施例14	100万	0.10	95	有	28	0.50	5.00	1.4	200	S	5
実施例15	100万	0.10	95	有	28	0.50	5.00	2.0	160	S	3
実施例16	220万	0.10	95	有	28	0.50	5.00	1.4	200	S	5
実施例17	220万	0.10	95	有	28	0.50	5.00	2.0	160	S	3
実施例18	220万	0.10	95	有	28	0.50	5.00	1.5	160	S	4
実施例19	220万	0.10	95	有	28	0.50	5.00	1.5	140	S	4
実施例20	220万	0.10	95	有	28	0.50	5.00	1.5	130	S	4
比較例1	8万	0.10	70	有	29	0.50	5.00	1.3	150	C	6
比較例2	100万	0.10	95	有	29	0.08	0.80	1.0	200	A	14
比較例3	60万	2.00	70	有	29	0.50	0.25	1.6	160	C	13
比較例4	100万	0.10	95	有	91	—	—	1.3	150	S	15
比較例5	600万	0.10	95	有	29	0.50	5.00	1.3	150	C	6

- [0156] 表1、表2から、本発明の実施例1～20は、いずれも、用いられたフッ素樹脂の重量平均分子量が10万以上500万以下で、フッ素樹脂粒子の平均粒径が0.01 μm 以上1.00 μm 以下であり、無機粒子の平均粒径が0.10 μm 以上5.0 μm 以下であるため、電極との良好な接着強度が得られ、かつ低い熱収縮性（高い寸法安定性）が得られる。
- [0157] 一方、比較例1は、フッ素樹脂の重量平均分子量が低いため、十分な接着強度が得られない。比較例2は、無機粒子の平均粒径が小さいため、熱収縮率が高くなり、十分な寸法安定性が得られない。比較例3は、フッ素樹脂粒子の平均粒径が大きいため、十分な接着強度が得られない。また、熱収縮率が高くなり、十分な寸法安定性が得られない。比較例4は、無機粒子が添加されていないために熱収縮率が高くなり、十分な寸法安定性が得られない。比較例5は、フッ素樹脂の重量平均分子量が高いため、十分な接着強度が得られない。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質基材の少なくとも片面に、重量平均分子量が10万以上500万以下のフッ素樹脂を用いた、平均粒径が0.01 μm 以上1.00 μm 以下であるフッ素樹脂粒子と、平均粒径が0.10 μm 以上5.0 μm 以下である無機粒子とを含有する多孔質層が積層された二次電池用セパレータ。
- [請求項2] 多孔質基材の少なくとも片面に、重量平均分子量が60万以上150万以下のフッ素樹脂を用いた、平均粒径が0.02 μm 以上0.40 μm 以下であるフッ素樹脂粒子と、平均粒径が0.10 μm 以上5.0 μm 以下である無機粒子とを含有する多孔質層が積層された二次電池用セパレータ。
- [請求項3] 前記無機粒子の平均粒径が、前記フッ素樹脂粒子の平均粒径の0.2倍以上100倍以下である請求項1または2に記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項4] 前記フッ素樹脂がポリフッ化ビニリデン系樹脂であり、ポリフッ化ビニリデン系樹脂のフッ化ビニリデン含有率が80mol%以上100mol%未満である請求項1～3のいずれかに記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項5] 前記フッ素樹脂が酸性官能基を有する請求項1～4のいずれかに記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項6] 前記酸性官能基がカルボン酸基である請求項5に記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項7] 前記多孔質層における前記フッ素樹脂粒子の割合が多孔質層全体の100質量%に対して10質量%以上90質量%以下である請求項1～6のいずれかに記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項8] 前記多孔質層の膜厚が、片面で0.1 μm 以上5.0 μm 以下である請求項1～7のいずれかに記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項9] 前記多孔質基材が、ポリオレフィン系多孔質基材である請求項1～

8のいずれかに記載の二次電池用セパレータ。

[請求項10] 前記多孔質層に、有機樹脂バインダーがフッ素樹脂粒子と無機粒子の合計量100質量部に対して1.0質量部以上100質量部以下含まれる請求項1～9のいずれかに記載の二次電池用セパレータ。

[請求項11] 水を主成分とする溶媒中に、重量平均分子量が10万以上500万以下のフッ素樹脂を用いた、平均粒径が0.01 μ m以上1.00 μ m以下であるフッ素樹脂粒子と平均粒径が0.10 μ m以上5.0 μ m以下である無機粒子とを分散した分散液を、多孔質基材の少なくとも片面に塗工後、乾燥することで前記フッ素樹脂粒子と前記無機粒子とを含有する多孔質層を積層する工程を有する二次電池用セパレータの製造方法。

[請求項12] 前記フッ素樹脂粒子が、フッ素樹脂が溶媒と水に溶解したフッ素樹脂溶液を、貧溶媒に添加することでフッ素樹脂粒子を析出させることにより得られたものであり、水の量が溶媒と水の合計量100質量%に対して1質量%以上25質量%以下であり、フッ素樹脂の量が溶媒と水の合計量100質量%に対して0.1質量%以上15質量%以下である、請求項11に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

[請求項13] 請求項1～10のいずれかに記載の二次電池用セパレータまたは請求項11もしくは12記載の二次電池用セパレータの製造方法によって得られた二次電池用セパレータを用いることを特徴とする二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/084003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01)i, C08J3/14(2006.01)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)

H01M2/16, C08J3/14

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	WO 2014/083988 A1 (Teijin Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), paragraphs [0011], [0038], [0054], [0056], [0245] to [0247], [0253] to [0255], [0285], [0312] & JP 5657177 B2 & US 2015/0263325 A1 paragraphs [0019], [0084], [0102], [0104], [0393] to [0395], [0405] to [0407], [0436], [0469] & CN 104838519 A & KR 10-2015-0091471 A	1-4, 7-11, 13 5-6 12
Y	JP 10-101726 A (Elf Atochem Japan Kabushiki Kaisha), 21 April 1998 (21.04.1998), paragraphs [0003], [0006], [0023] (Family: none)	5-6

☒ 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
29 February 2016 (29.02.16)

Date of mailing of the international search report
08 March 2016 (08.03.16)

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/JP2015/084003

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-120462 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 May 2006 (11.05.2006), paragraphs [0011], [0021] & US 2006/0088762 A1 paragraphs [0014], [0028] & CN 1953268 A	1-13
A	WO 2014/034581 A1 (Toray Industries, Inc.), 06 March 2014 (06.03.2014), paragraphs [0016], [0038], [0060], [0084] & US 2015/0218359 A1 paragraphs [0027], [0061], [0092], [0135] & EP 2891676 A1 & CN 104428349 A	1-13
P,A	WO 2015/083489 A1 (Toray Industries, Inc.), 11 June 2015 (11.06.2015), claim 1; paragraphs [0034], [0037] to [0038] & TW 201529646 A	1-13
P,A	WO 2015/037552 A1 (Toray Industries, Inc.), 19 March 2015 (19.03.2015), paragraphs [0021], [0023], [0031] to [0038], [0070], [0081] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, C08J3/14(2006.01)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（IPC））

Int.Cl. H01M2/16, C08J3/14

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 A	W0 2014/083988 A1（帝人株式会社）2014.06.05, [0011]、[0038]、[0054]、[0056]、[0245]－[0247]、[0253]－[0255]、[0285]、[0312] & JP 5657177 B2 & US 2015/0263325 A1, [0019], [0084], [0102], [0104], [0393]－[0395], [0405]－[0407], [0436], [0469] & CN 104838519 A & KR 10-2015-0091471 A	1-4, 7-11, 13 5-6 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

29.02.2016

国際調査報告の発送日

08.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

松嶋 秀忠

4 X

5 7 9 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
Y	JP 10-101726 A (エルフ・アトケム・ジャパン株式会社) 1998. 04. 21, [0003]、[0006]、[0023] (ファミリーなし)	5-6
A	JP 2006-120462 A (三洋電機株式会社) 2006. 05. 11, [0011]、[0021] & US 2006/0088762 A1, [0014], [0028] & CN 1953268 A	1-13
A	WO 2014/034581 A1 (東レ株式会社) 2014. 03. 06, [0016]、[0038]、[0060]、[0084] & US 2015/0218359 A1, [0027], [0061], [0092], [0135] & EP 2891676 A1 & CN 104428349 A	1-13
P, A	WO 2015/083489 A1 (東レ株式会社) 2015. 06. 11, 請求項 1、[0034]、[0037] - [0038] & TW 201529646 A	1-13
P, A	WO 2015/037552 A1 (東レ株式会社) 2015. 03. 19, [0021]、[0023]、[0031] - [0038]、[0070]、[0081] (ファミリーなし)	1-13