

【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 2 部門第 4 区分

【発行日】令和 1 年 5 月 9 日 (2019.5.9)

【公開番号】特開 2017-226117 (P2017-226117A)

【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 2016-123051 (P2016-123051)

【国際特許分類】

B 3 2 B 27/32 (2006.01)

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B 5/18 (2006.01)

H 0 1 M 2/16 (2006.01)

H 0 1 M 10/0566 (2010.01)

【F I】

B 3 2 B 27/32 C

B 3 2 B 27/30 D

B 3 2 B 5/18

H 0 1 M 2/16 L

H 0 1 M 2/16 P

H 0 1 M 10/0566

H 0 1 M 2/16 M

【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、J I S Z 8 7 8 1 - 4 に規定されている $L^* a^* b^*$ 表色系における明度 (L^*) が 83 以上、95 以下であり、American Standards Test Methods の E 3 1 3 に規定されているホワイトインデックス ($W I$) が 85 以上、98 以下であり、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、34 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 I R スペクトルにおける 765 cm^{-1} 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 I R スペクトルにおける 840 cm^{-1} 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、 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 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】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明に係る積層体は、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、JIS Z 8781-4に規定されている $L^*a^*b^*$ 表色系における明度(L^*)が83以上、95以下であり、American Standards Test Methods のE313に規定されているホワイトインデックス(WI)が85以上、98以下であり、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、34モル%以上である。

(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^{-1} 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^{-1} 付近の吸収強度から算出される。)

本発明に係る積層体において、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ことが好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

また、本発明に係る非水電解液二次電池用部材は、正極、上記積層体、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】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

また、本発明に係る非水電解液二次電池は、上記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】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

<積層体>

本発明に係る積層体は、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、JIS Z 8781-4に規定されている $L^* a^* b^*$ 表色系における明度(L^*) (以下、単に「明度(L^*)」または「 L^* 」と記載する場合がある)が83以上、95以下であり、American Standards Test Methods (以下、「ASTM」と略記する)のE313に規定されているホワイトインデックス(WI) (以下、単に「ホワイトインデックス(WI)」または「WI」と記載する場合がある)が85以上、98以下であり、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、34モル%以上である。

(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 765 cm^{-1} 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 840 cm^{-1} 付近の吸収強度から算出される。)

(1)多孔質基材

多孔質基材は、本発明の積層体の基材であり、ポリオレフィンを主成分とし、その内部に連結した細孔を多数有しており、一方の面から他方の面に気体や液体を通過させることが可能となっている。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

本発明における多孔質層は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層であって、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂中の、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、34モル%以上であることを特徴とする。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

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 765 cm^{-1} 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 840 cm^{-1} 付近の吸収強度から算出される。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

有機フィラーを構成する樹脂(高分子)は、前記例示した分子種の混合物、変性体、誘導体、共重合体(ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合

体)、または架橋体であってもよい。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

フィラーは、多孔質層の表面に微細な凹凸を形成することで滑り性を向上させ得るものである。それゆえ、フィラーが板状の粒子や凝集していない一次粒子である場合には、フィラーによって多孔質層の表面に形成される凹凸がより微細になり、多孔質層と電極との接着性がより良好となる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0068】

一方、多孔質層の膜厚が多孔質基材の片面において10 μ mを超えると、積層体を非水電解液二次電池に用いた場合に、当該積層体全域におけるリチウムイオンの透過抵抗が増加する。このため、サイクルを繰り返すと非水電解液二次電池の正極が劣化し、レート特性やサイクル特性が低下する。また、正極および負極間の距離が増加するので非水電解液二次電池が大型化する。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

本発明の積層体がカール状に変形することを抑制することができる理由としては、次の(a)、(b)等が考えられる。(a)多孔質基材との密着性が強い型結晶のPVDF系樹脂の含有量が少なくなることにより、多孔質基材の変形に対する追従性が適度に小さくなる。(b)剛性のある型結晶のPVDF系樹脂の含有量が多くなることにより、変形に対する耐性が向上する。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0107】

塗工液は、所望の多孔質層を得るのに必要な樹脂固形分(樹脂濃度)や微粒子量等の条件を満足することができれば、どのような方法で形成されてもよい。具体的な塗工液の形成方法としては、例えば、機械攪拌法、超音波分散法、高圧分散法、メディア分散法等が挙げられる。また、例えば、スリーワンモーター、ホモジナイザー、メディア型分散機、圧力式分散機等の従来公知の分散機を使用して微粒子を溶媒(分散媒)に分散させてもよい。さらに、樹脂を溶解若しくは膨潤させた液、或いは樹脂の乳化液を、所望の平均粒子径を有する微粒子を得るための湿式粉碎時に、湿式粉碎装置内に供給し、微粒子の湿式粉碎と同時に塗工液を調製することもできる。つまり、微粒子の湿式粉碎と塗工液の調製とを一つの工程で同時に行ってもよい。また、上記塗工液は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記樹脂および微粒子以外の成分として、分散剤や可塑剤、界面活性剤、pH調整剤等の添加剤を含んでいてもよい。尚、添加剤の添加量は、本発明の目的を損なわない範

囲であればよい。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0109】

上記塗工液を多孔質基材または支持体に塗布する方法は、必要な目付や塗工面積を実現し得る方法であればよく、特に制限されるものではない。具体的な塗工液の塗布方法としては、従来公知の方法を採用することができ、例えば、グラビアコーター法、小径グラビアコーター法、リバースロールコーター法、トランスファロールコーター法、キスコーター法、ディップコーター法、ナイフコーター法、エアドクターブレードコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、スクイズコーター法、キャストコーター法、バーコーター法、ダイコーター法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法等が挙げられる。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0117

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0117】

< P V D F 系樹脂の結晶形の制御方法 >

また、本発明における積層体は、上述の方法における乾燥条件（乾燥温度、乾燥時の風速および風向、など）および／または析出温度（P V D F 系樹脂を含む多孔質層を析出溶媒または低沸点有機酸を用いて析出させる場合の析出温度）を調節することによって、得られる多孔質層に含まれる P V D F 系樹脂の結晶形を制御して製造される。具体的には、前記 P V D F 系樹脂において、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、 型結晶の含有量が 34 モル%以上（好ましくは 39 モル%以上、より好ましくは 60 モル%以上、さらに好ましくは 70 モル%以上。また好ましくは 95 モル%以下）となるように、前記乾燥条件および前記析出温度を調節して、本発明における積層体が製造され得る。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0118】

前記 P V D F 系樹脂において、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、 型結晶の含有量を 34 モル%以上とするための前記乾燥条件および前記析出温度は、前記多孔質層の製造方法、使用する溶媒（分散媒）、析出溶媒および低沸点有機酸の種類等によって適宜変更され得る。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0147

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0147】

従来のセパレータを備える非水電解液二次電池は、レート容量維持性が十分に高いとは言えない。本発明は、セパレータの L * および W I に着目し、これらを所定の範囲に調整することにより、後述する実施例に示すように、60%以上のレート容量維持率を示す非水電解液二次電池を提供することに成功している。したがって、本発明に係る非水電解液

二次電池は、上記用途のような、大電流を急速に取り出すことが必要な用途に、非常に好適な電池であると言える。そして、本発明の非水電解液二次電池用部材および本発明の非水電解液二次電池は、上に示した「P V D F系樹脂を含有し、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、34モル%以上である」多孔質層を含む。そのため、本発明の非水電解液二次電池用部材および本発明の非水電解液二次電池において、カールの発生が抑制される。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0195

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0195】

上述の事項から、前記 比が34%以上である実施例1～12の積層体において、カールの発生が抑制されることが示された。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0197

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0197】

それゆえに、上述の参考例、実施例、比較例の結果から、実施例1～12にて製造された積層体は、当該積層体をセパレータとして備える非水電解液二次電池に優れたレート容量維持性を付与することができ、かつ、カールの発生を抑制することができることが理解できる。