



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0143643
(43) 공개일자 2022년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/451 (2021.01) H01M 50/426 (2021.01)

H01M 50/431 (2021.01) H01M 50/443 (2021.01)

H01M 50/491 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01M 50/451 (2021.01)

H01M 50/426 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2022-7022728

(22) 출원일자(국제) 2021년02월19일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2022년07월01일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/006397

(87) 국제공개번호 WO 2021/172214

국제공개일자 2021년09월02일

(30) 우선권주장

JP-P-2020-033334 2020년02월28일 일본(JP)

(71) 출원인

에이지씨 가부시키키가이샤

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고

(72) 발명자

가미타니 료스케

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고

에이지씨 가부시키키가이샤 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

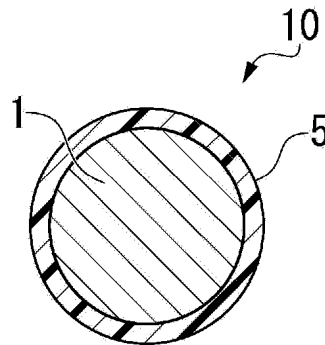
(54) 발명의 명칭 피막이 형성된 기재 및 그 제조 방법

(57) 요약

다공체의 표면에 도공했을 때에, 다공체의 구멍을 유지하면서, 분말 떨어짐이 발생하기 어려운 다공막층을 형성할 수 있는 입자상의 피막이 형성된 기재의 제공.

입자인 기재와, 상기 기재의 표면을 피복하는 불소 수지의 피막을 갖고, 상기 불소 수지의 멜트 플로 레이트가 0.01 ~ 100 g/10 분인, 피막이 형성된 기재.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 50/431 (2021.01)

H01M 50/443 (2021.01)

H01M 50/491 (2021.01)

명세서

청구범위

청구항 1

입자 또는 다공체인 기재와, 상기 기재의 표면을 피복하는 불소 수지의 피막을 갖고,
상기 불소 수지의 멜트 플로 레이트가 0.01 ~ 100 g/10 분인, 피막이 형성된 기재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 피막의 평균 두께가 1 μm 이하인 피막이 형성된 기재.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 불소 수지가, 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 중합체, 에틸렌에 기초하는 단위와 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 공중합체, 퍼플루오로(알킬비닐에테르)에 기초하는 단위와 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 공중합체, 헥사플루오로프로필렌에 기초하는 단위와 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 공중합체, 및 클로로트리플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 피막이 형성된 기재.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 기재가 무기 기재인 피막이 형성된 기재.

청구항 5

기재와, 멜트 플로 레이트가 0.01 ~ 100 g/10 분인 불소 수지와, 함할로젠 용매를 접촉시킨 상태에서, (상기 불소 수지의 융점 - 20 $^{\circ}\text{C}$) 이상, (상기 불소 수지의 분해 온도) 미만의 온도 T_1 로 가열하고, (상기 불소 수지의 융점 - 50 $^{\circ}\text{C}$) 이하의 온도 T_2 로 냉각시키는, 피막이 형성된 기재의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 기재가 입자 또는 다공체인 제조 방법.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,
상기 함할로젠 용매의 할로젠 함유량이 60 ~ 96 질량% 인 제조 방법.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 함할로젠 용매의 중량 평균 분자량이 130 ~ 1,500 인 제조 방법.

청구항 9

제 5 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 불소 수지가, 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 중합체, 에틸렌에 기초하는 단위와 테트라플

루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 공중합체, 퍼플루오로(알킬비닐에테르)에 기초하는 단위와 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 공중합체, 헥사플루오로프로필렌에 기초하는 단위와 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 공중합체, 및 클로로트리플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 제조 방법.

청구항 10

제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 기재가 무기 기재인 제조 방법.

청구항 11

제 5 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 온도 T_2 로 냉각시킬 때의 냉각 속도가 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 이하인 제조 방법.

청구항 12

제 5 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 함할로젠 용매 100 질량부에 대한 상기 불소 수지의 비율이 0 질량부 초과 30 질량부 이하인 제조 방법.

청구항 13

제 5 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 기재가 입자이고,
상기 함할로젠 용매 100 질량부에 대한 상기 기재의 비율이 $0.1 \sim 30$ 질량부인 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 피막이 형성된 기재 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 불소 수지는, 내용제성, 저유전성, 저표면 에너지성, 비점착성, 내후성 등이 우수한 점에서, 범용의 플라스틱으로는 사용할 수 없는 여러 가지 용도에 사용된다. 예를 들어 기재의 표면에 불소 수지를 코팅함으로써, 상기와 같은 특성을 부여할 수 있다.

[0003] 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체는 일반적으로 용제에 불용이고, 주로 용융법 (압출 성형, 사출 성형, 분체 도장 등)에 의해 성형 가공되는데, ETFE를 용액화시키는 기술도 검토되고 있다.

[0004] 특허문헌 1에서는, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체와, 1 개의 카르보닐기를 갖는 탄소수 6 ~ 10의 지방족 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 코팅하여 기재 상에 피막을 형성하는 방법이 개시되어 있다. 특허문헌 1에서는, 조성물의 도공성을 높이기 위해, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체로서 카르보닐기 함유기 등의 관능기를 $0.4 \sim 0.8\text{ mol}\%$ 갖는 것이 사용된다.

[0005] 그런데, 리튬 이온 이차 전지에 있어서는, 세퍼레이터의 적어도 일방의 표면에, 세퍼레이터 전체의 수축에 의한 단락을 억제할 목적에서, 알루미늄 등의 무기 필러와 바인더를 포함하는 다공막층을 형성하는 경우가 있다. 또, 다공막층의 바인더로서, 내열성이 우수하고 전해액에 대한 내용해성이 우수한 점에서, 불소 수지를 사용하는 경우가 있다. 바인더가 불소 수지인 다공막층은, 예를 들어, 무기 필러와 불소 수지가 분산매에 분산된 분산액을 세퍼레이터에 도공하고, 건조시킴으로써 형성된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2019/031521호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 그러나, 상기와 같은 분산액을 사용하여 형성되는 다공막층에 있어서는, 바인더인 불소 수지가 입자상인 점에서, 무기 필러나 기재와 불소 수지의 접촉 면적이 적다. 그 때문에, 무기 필러 사이나 무기 필러-기재 사이의 결합력이 약하여, 다공막층으로부터 무기 필러가 탈락하는 분말 떨어짐이 발생하기 쉽다. 분말 떨어짐이 발생하면, 다공막층의 기능이 저해될 뿐만 아니라, 전지 제조시의 전극 적층 공정에서 이물질이 되어 전지 특성 그 자체가 저해된다.
- [0008] 본 발명자는, 특허문헌 1 에 기재된 조성물에 무기 필러를 첨가하고, 이것을 세퍼레이터에 도공하여 다공막층을 형성하는 것을 검토하였다. 그러나, 이 경우에도, 분말 떨어짐의 문제가 있었다. 또한, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체가 세퍼레이터의 구멍을 막아, 세퍼레이터의 성능이 저해되는 문제도 있었다.
- [0009] 본 발명자의 검토에 의하면, 특허문헌 1 에 기재된 조성물은, 외관상으로는 용액 상태여도, 실제로는 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체가 나노 오더의 크기로 분산되어 있다. 형성되는 다공막층에 있어서도, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체가 입자상이기 때문에, 무기 필러 사이나 무기 필러-기재 사이의 결합력이 약한 것으로 생각된다. 또, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체의 크기가 작기 때문에, 도공시에 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체가 세퍼레이터의 구멍에 들어가기 쉬운 것으로 생각된다.
- [0010] 미리 표면 전체에 불소 수지의 피막을 형성한 무기 필러를 분산매에 분산시키고, 세퍼레이터에 도공하면, 피막이 바인더로서 기능하여, 다공막층을 형성할 수 있는 것으로 생각된다. 또, 무기 필러나 기재와 불소 수지의 접촉 면적이 증가하여, 무기 필러 사이나 무기 필러-기재 사이의 결합력이 높아져 분말 떨어짐을 억제할 수 있고, 나아가서는 불소 수지가 세퍼레이터의 구멍을 막는 문제도 발생하지 않는 것으로 생각된다.
- [0011] 그러나, 본 발명자의 검토에 의하면, 무기 필러와 같은 입자가 기재인 경우, 특허문헌 1 의 방법으로는 피막을 형성할 수 없다.
- [0012] 다공체가 기재인 경우에도, 특허문헌 1 의 방법으로는 피막을 형성할 수 없다. 또, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체에 의해 다공체의 구멍이 막혀, 다공체의 성능이 저해된다.
- [0013] 본 발명의 일 양태는, 다공체의 표면에 도공했을 때에, 다공체의 구멍을 막지 않고, 분말 떨어짐이 발생하기 어려운 다공막층을 형성할 수 있는 입자상의 피막이 형성된 기재를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0014] 본 발명의 다른 일 양태는, 다공체로서의 성능을 충분히 발현할 수 있고, 또한 구멍의 표면의 소수성 등이 우수한 다공체상의 피막이 형성된 기재를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0015] 본 발명의 다른 일 양태는, 기제가 입자 또는 다공체인 경우에도, 기제의 표면에 불소 수지의 피막을 형성할 수 있는 피막이 형성된 기제의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명은 이하의 양태를 갖는다.
- [0017] [1] 입자 또는 다공체인 기재와, 상기 기재의 표면을 피복하는 불소 수지의 피막을 갖고,
- [0018] 상기 불소 수지의 멜트 플로 레이트가 0.01 ~ 100 g/10 분인, 피막이 형성된 기재.
- [0019] [2] 상기 피막의 평균 두께가 1 μm 이하인 상기 [1] 의 피막이 형성된 기재.
- [0020] [3] 상기 불소 수지가, 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 중합체, 에틸렌에 기초하는 단위와 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 공중합체, 퍼플루오로(알킬비닐에테르)에 기초하는 단위와 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 공중합체, 헥사플루오로프로필렌에 기초하는 단위와 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 공중합체, 및 클로로트리플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 상기 [1] 또는 [2] 의 피막이 형성된 기재.

- [0021] [4] 상기 기재가 무기 기재인 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나의 피막이 형성된 기재.
- [0022] [5] 기재와, 벨트 플로 레이트가 0.01 ~ 100 g/10 분인 불소 수지와, 함할로젠 용매를 접촉시킨 상태에서, (상기 불소 수지의 용점 - 20 ℃) 이상, (상기 불소 수지의 분해 온도) 미만의 온도 T_1 로 가열하고, (상기 불소 수지의 용점 - 50 ℃) 이하의 온도 T_2 로 냉각시키는, 피막이 형성된 기재의 제조 방법.
- [0023] [6] 상기 기재가 입자 또는 다공체인 상기 [5] 의 제조 방법.
- [0024] [7] 상기 함할로젠 용매의 할로젠 함유량이 60 ~ 96 질량% 인 상기 [5] 또는 [6] 의 제조 방법.
- [0025] [8] 상기 함할로젠 용매의 중량 평균 분자량이 130 ~ 1,500 인 상기 [5] ~ [7] 중 어느 하나의 제조 방법.
- [0026] [9] 상기 불소 수지가, 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 중합체, 에틸렌에 기초하는 단위와 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 공중합체, 퍼플루오로(알킬비닐에테르)에 기초하는 단위와 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 공중합체, 헥사플루오로프로필렌에 기초하는 단위와 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 공중합체, 및 클로로트리플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 갖는 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 상기 [5] ~ [8] 중 어느 하나의 제조 방법.
- [0027] [10] 상기 기재가 무기 기재인 상기 [5] ~ [9] 중 어느 하나의 제조 방법.
- [0028] [11] 상기 온도 T_2 로 냉각시킬 때의 냉각 속도가 5 ℃/분 이하인 상기 [5] ~ [10] 중 어느 하나의 제조 방법.
- [0029] [12] 상기 함할로젠 용매 100 질량부에 대한 상기 불소 수지의 비율이 0 질량부 초과 30 질량부 이하인 상기 [5] ~ [11] 중 어느 하나의 제조 방법.
- [0030] [13] 상기 기재가 입자이고,
- [0031] 상기 함할로젠 용매 100 질량부에 대한 상기 기재의 비율이 0.1 ~ 30 질량부인 상기 [5] ~ [12] 중 어느 하나의 제조 방법.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 일 양태에 관련된 피막이 형성된 기재는, 입자인 기재의 표면을 피복하는 불소 수지의 피막을 갖는다. 본 양태의 피막이 형성된 기재에 의하면, 다공체의 표면에 도공했을 때에, 다공체의 구멍을 유지하면서, 분말 떨어짐이 발생하기 어려운 다공막층을 형성할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 다른 일 양태에 관련된 피막이 형성된 기재는, 다공체인 기재의 표면을 피복하는 불소 수지의 피막을 갖는다. 본 양태의 피막이 형성된 기재에 의하면, 다공체로서의 성능을 충분히 발현할 수 있고, 또한 구멍의 표면의 소수성 등이 우수하다.
- [0034] 본 발명의 다른 일 양태에 관련된 피막이 형성된 기재의 제조 방법에 의하면, 기재가 입자 또는 다공체인 경우에도, 기재의 표면에 불소 수지의 피막을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1 은, 일 실시형태에 관련된 피막이 형성된 기재의 모식 단면도이다.
- 도 2 는, 다른 일 실시형태에 관련된 피막이 형성된 기재의 모식 단면도이다.
- 도 3 은, 리튬 이온 이차 전지의 세퍼레이터 상에 복수의 피막이 형성된 기재로 이루어지는 다공막층이 형성된 상태를 나타내는 모식 단면도이다.
- 도 4 는, 예 1 ~ 4 의 피막이 형성된 알루미늄 입자, 및 피막을 형성하기 전의 알루미늄 입자 (수식 전 알루미늄 입자) 의 FT-IR 스펙트럼이다.
- 도 5 는, 예 1 의 피막이 형성된 알루미늄 입자의 EDS 매핑 이미지이다 (왼쪽부터 F 원자, Al 원자, O 원자).
- 도 6 은, 예 2 의 피막이 형성된 알루미늄 입자의 EDS 매핑 이미지이다 (왼쪽부터 F 원자, Al 원자, O 원자).
- 도 7 은, 예 3 의 피막이 형성된 알루미늄 입자의 EDS 매핑 이미지이다 (왼쪽부터 F 원자, Al 원자, O 원자).

도 8 은, 예 4 의 피막이 형성된 알루미늄 입자의 EDS 매핑 이미지이다 (왼쪽부터 F 원자, Al 원자, O 원자).
 도 9 는, 예 5 의 피막이 형성된 알루미늄 입자의 EDS 매핑 이미지이다 (왼쪽부터 F 원자, Al 원자, O 원자).
 도 10 은, 예 6 의 피막이 형성된 알루미늄 입자의 EDS 매핑 이미지이다 (왼쪽부터 F 원자, Al 원자, O 원자).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 발명에 있어서의 이하의 용어의 의미는 이하와 같다.
- [0037] 「멜트 플로 레이트」(이하, 「MFR」로도 기재한다.)는, JIS K 7210 : 1999 (ISO 1133 : 1997)에 규정되는 멜트 매스 플로 레이트이다.
- [0038] 「융점」은, 시차 주사 열량 측정 (DSC) 법으로 측정한, 수지의 용해 피크의 최댓값에 대응하는 온도이다.
- [0039] 「분해 온도」는, 대기하에서 시차열 열중량 동시 측정 (TG-DTA)을 실시했을 때에, 중량 감소가 개시된 온도이다.
- [0040] 「피막의 평균 두께」는, TG-DTA 등에 의해 구해지는 피막 질량과 수지 밀도로 구해지는 수지 체적을 입자 표면적으로 나눔으로써 구해지는 값이다.
- [0041] 「단량체에 기초하는 단위」는, 단량체 1 분자가 중합되어 직접 형성되는 원자단과, 그 원자단의 일부를 화학 변환하여 얻어지는 원자단의 총칭이다. 본 명세서에 있어서는, 단량체에 기초하는 단위를 간단히 단량체 단위로도 기재한다.
- [0042] 「단량체」란, 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 의미한다.
- [0043] 수치 범위를 나타내는 「~」는, 그 전후에 기재된 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 것을 의미한다.
- [0044] 도 1 ~ 도 3 에 있어서의 치수비는, 설명의 편의상 실제의 것과는 상이한 것이다.
- [0045] [피막이 형성된 기재]
- [0046] 본 발명의 일 양태에 관련된 피막이 형성된 기재는, 입자 또는 다공체인 기재와, 상기 기재의 표면을 피복하는 불소 수지의 피막을 갖는다.
- [0047] 기재가 입자인 피막이 형성된 기재는, 기재와 마찬가지로 입자상이다.
- [0048] 기재가 다공체인 피막이 형성된 기재는, 기재와 마찬가지로 다공체상이다.
- [0049] 도 1 은, 일 실시형태에 관련된 피막이 형성된 기재 (10) 의 모식 단면도이다.
- [0050] 피막이 형성된 기재 (10) 는, 입자인 기재 (1) 와, 기재 (1) 의 표면을 피복하는 불소 수지의 피막 (5) 을 갖는다.
- [0051] 도 2 는, 다른 일 실시형태에 관련된 피막이 형성된 기재 (20) 의 모식 단면도이다.
- [0052] 피막이 형성된 기재 (20) 는, 다공체인 기재 (3) 와, 기재 (3) 의 표면을 피복하는 불소 수지의 피막 (5) 을 갖는다.
- [0053] (기재)
- [0054] 기재를 구성하는 재료로는, 유기 재료, 무기 재료 등을 들 수 있다. 유기 재료와 무기 재료를 병용해도 된다.
- [0055] 유기 재료로는, 피막을 구성하는 불소 수지보다 융점이 높은 수지가 바람직하고, 예를 들어 고분자량의 폴리테트라플루오로에틸렌을 들 수 있다. 고분자량의 폴리테트라플루오로에틸렌은, 일반적으로, ASTM D4894 에 의해 측정되는 인장 강도가 20 MPa 이상이다.
- [0056] 무기 재료로는, 산화물계 세라믹스 (알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 세리아, 이트리아, 산화아연, 산화철 등), 질화물계 세라믹스 (질화규소, 질화티탄, 질화붕소 등), 실리콘 카바이드, 탄산칼슘, 황산알루미늄, 수산화알루미늄, 티탄산칼륨, 텔크, 카올린 클레이, 카올리나이트, 할로이사이트, 파이로필라이트, 몬모릴로나이트, 세리사이트, 마이카, 에임사이트, 벤토나이트, 아스베스토, 제올라이트, 규산칼슘, 규산마그네슘, 규조토, 규사, 유리 섬유 등의 비도전성 무기 재료 ; 카본 블랙, 그래파이트 등의 카본, SnO₂, ITO, 금속

(금, 은, 구리, 철, 티탄, 지르코늄 등) 등의 도전성 무기 재료 등을 들 수 있다.

- [0057] 기재를 구성하는 재료로는, 내열성, 내용해성의 점에서, 무기 재료가 바람직하다. 즉, 기재는, 무기 재료로 이루어지는 무기 기재인 것이 바람직하다.
- [0058] 기재의 형상이나 재질은, 피막이 형성된 기재의 용도에 따라 적절히 선정할 수 있다.
- [0059] 예를 들어, 피막이 형성된 기재를 리튬 이온 이차 전지의 세퍼레이터의 코트재로서 사용하는 경우, 기재는 입자이다. 입자로는, 비도전성 무기 재료의 입자가 바람직하지만, 도전성 무기 재료의 입자의 표면을 비도전성 재료로 표면 처리한 것 또는 도전성 무기 재료의 입자를 사용해도 된다. 도전성 무기 재료의 입자로서 금속 입자를 사용하는 경우, 금속 입자로는, HF 와 반응하지 않는 금속의 입자가 바람직하다. 기재가 HF 와 반응하는 금속 (예를 들어 철, 티탄, 지르코늄 등) 을 포함하면, HF 와 반응하여 H_2 를 발생시킬 우려가 있다.
- [0060] 피막이 형성된 기재를 물의 전기 분해용의 전극으로서 사용하는 경우, 기재는, 도전성 무기 재료로 이루어지는 다공체이다. 이 경우, 도전성 무기 재료로는, 카본이 바람직하다.
- [0061] 기재가 입자인 경우, 입자의 형상으로는, 구상, 침상, 봉상, 방추상, 판상, 인편상, 섬유상 등을 들 수 있다.
- [0062] 입자의 평균 입자경은, 용도에 따라서도 상이한데, 예를 들어 피막이 형성된 기재를 리튬 이온 이차 전지의 세퍼레이터의 코트재로서 사용하는 경우, 5 nm ~ 10 μ m 가 바람직하고, 10 nm ~ 5 μ m 가 보다 바람직하고, 50 nm ~ 2 μ m 가 더욱 바람직하다. 평균 입자경이 상기 범위 내이면, 피막이 형성된 기재의 분산 상태를 제어하기 쉬워, 균질한 두께의 다공막층이 얻어지기 쉽다.
- [0063] 평균 입자경은, 레이저 회절·산란법에 의해 구해지는 체적 기준 누적 50 % 직경이다. 즉, 레이저 회절·산란법에 의해 입도 분포를 측정하고, 입자의 집단의 전체 체적을 100 % 로 하여 누적 커브를 구하고, 그 누적 커브 상에서 누적 체적이 50 % 가 되는 점의 입자경이다.
- [0064] 기재가 다공체인 경우, 다공체의 형상으로는, 시트상, 봉상 등을 들 수 있다. 다공체가 시트상인 경우, 다공체의 두께는, 용도에 따라서도 상이한데, 예를 들어 피막이 형성된 기재를 물의 전기 분해용의 전극으로서 사용하는 경우, 10 ~ 1000 μ m 가 바람직하고, 100 ~ 300 μ m 가 보다 바람직하다.
- [0065] 다공체의 평균 공경은, 용도에 따라서도 상이한데, 예를 들어 피막이 형성된 기재를 물의 전기 분해용의 전극으로서 사용하는 경우, 5 ~ 1000 nm 가 바람직하고, 10 ~ 200 nm 가 보다 바람직하다. 평균 공경은, 가스 흡착법 등에 의해 구해진다.
- [0066] (불소 수지의 피막)
- [0067] 피막을 구성하는 불소 수지의 MFR 은, 0.01 ~ 100 g/10 분이고, 0.1 ~ 100 g/10 분이 바람직하고, 1.0 ~ 100 g/10 분이 보다 바람직하다. MFR 이 상기 범위 내이면, 후술하는 제조 방법으로 기재의 표면에 불소 수지의 피막을 형성하기 쉽다.
- [0068] 또한, 불소 수지가 후술하는 PTFE 인 경우의 MFR 은, 0.01 ~ 1.0 g/분인 것이 바람직하다.
- [0069] 불소 수지의 MFR 은, 하중 49 N 의 조건하, 불소 수지의 용점보다 20 $^{\circ}$ C 이상 높은 온도에 있어서 측정된다. 측정 온도로는, 후술하는 PFA 또는 PTFE 는 372 $^{\circ}$ C, ETFE 는 297 $^{\circ}$ C 가 바람직하다.
- [0070] 불소 수지의 MFR 은, 불소 수지의 분자량에 의해 조정할 수 있다. 분자량이 작을수록 MFR 이 큰 경향이 있다. 불소 수지의 분자량은, 불소 수지의 제조 조건에 의해 조정할 수 있다.
- [0071] 불소 수지의 용점은, 50 ~ 330 $^{\circ}$ C 가 바람직하고, 100 ~ 325 $^{\circ}$ C 가 보다 바람직하고, 150 ~ 320 $^{\circ}$ C 가 더욱 바람직하고, 170 ~ 310 $^{\circ}$ C 가 특히 바람직하다. 용점이 상기 하한값 이상이면, 내열성이 보다 우수하고, 상기 상한값 이하이면, 후술하는 제조 방법으로 기재의 표면에 불소 수지의 피막을 형성하기 쉽다.
- [0072] 불소 수지의 분해 온도는, 300 $^{\circ}$ C 이상이 바람직하고, 400 $^{\circ}$ C 이상이 보다 바람직하다. 분해 온도가 상기 하한값 이상이면, 후술하는 제조 방법으로 기재의 표면에 불소 수지의 피막을 형성하기 쉽다.
- [0073] 불소 수지는, 카르보닐기 함유기, 하이드록시기, 에폭시기, 아미드기, 아미노기 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 관능기 (이하, 「관능기 I」 로도 기재한다.) 를 갖고 있어도 된다. 관능기 I 을 가짐으로써, 피막과 기재 사이의 접착성, 피막이 형성된 기재 사이의 접착성 등이 보다 우수하다.
- [0074] 카르보닐기 함유기는, 구조 중에 카르보닐기 ($-C(=O)-$) 를 갖는 기이다.

- [0075] 카르보닐기 함유기로는, 탄화수소기의 탄소 원자 사이에 카르보닐기를 갖는 기, 카보네이트기, 카르복시기, 할로포르밀기, 알콕시카르보닐기, 산 무수물기 ($-C(=O)-O-C(=O)-$) 등을 들 수 있다.
- [0076] 탄화수소기의 탄소 원자 사이에 카르보닐기를 갖는 기에 있어서의 탄화수소기로는, 예를 들어, 탄소수 2 ~ 8의 알킬렌기 등을 들 수 있다. 또한, 알킬렌기의 탄소수는, 카르보닐기를 구성하는 탄소를 포함하지 않는 상태에서의 탄소수이다. 알킬렌기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 된다.
- [0077] 할로포르밀기는, $-C(=O)-X$ (단, X 는 할로젠 원자이다.)로 나타낸다. 할로포르밀기에 있어서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다. 즉 할로포르밀기로는 플루오로포르밀기 (카르보닐플루오라이드기라고도 한다.)가 바람직하다.
- [0078] 알콕시카르보닐기에 있어서의 알콕시기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 되고, 탄소수 1 ~ 8의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기 또는 에톡시기가 특히 바람직하다.
- [0079] 불소 수지가 관능기 I을 갖는 경우, 불소 수지 중의 관능기 I은 1종이어도 되고 2종 이상이어도 된다. 피막과 기재 사이의 접착성, 피막이 형성된 기재 사이의 접착성의 점에서, 불소 수지 중의 관능기 I의 적어도 일부가 카르보닐기 함유기인 것이 바람직하다.
- [0080] 불소 수지가 관능기 I을 갖는 경우, 관능기 I은, 불소 수지의 주사슬의 말단기 및 주사슬의 펜던트기 중 어느 일방 또는 양방으로서 존재하는 것이 바람직하다.
- [0081] 불소 수지가 관능기 I을 갖는 경우, 불소 수지 중의 관능기 I의 함유량은, 불소 수지의 주사슬 탄소수 1×10^6 개에 대해, 10 ~ 60,000 개가 바람직하고, 100 ~ 50,000 개가 보다 바람직하고, 100 ~ 10,000 개가 더욱 바람직하고, 300 ~ 5,000 개가 특히 바람직하다. 관능기 I의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 피막과 기재 사이의 접착성, 피막이 형성된 기재 사이의 접착성 등이 보다 우수하고, 상기 상한값 이하이면, 용융 가공성, 열안정성이 보다 우수하다.
- [0082] 관능기 I의 함유량은, 핵 자기 공명 (NMR) 분석, 적외 흡수 스펙트럼 분석 등의 방법에 의해 측정할 수 있다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2007-314720호에 기재된 바와 같이 적외 흡수 스펙트럼 분석 등의 방법을 사용하여, 불소 수지를 구성하는 전체 단위 중의 관능기 I을 갖는 단위의 비율 (몰%)을 구하고, 이 비율로부터, 관능기 I의 함유량을 산출할 수 있다.
- [0083] 불소 수지로는, 테트라플루오로에틸렌 (이하, 「TFE」로도 기재한다.) 단위를 갖는 중합체 (이하, 「PTFE」로도 기재한다.), 에틸렌 단위와 TFE 단위를 갖는 공중합체 (이하, 「ETFE」로도 기재한다.), 퍼플루오로(알킬비닐에테르) (이하, 「PAVE」로도 기재한다.) 단위와 TFE 단위를 갖는 공중합체 (이하, 「PFA」로도 기재한다.), 헥사플루오로프로필렌 (이하, 「HFP」로도 기재한다.) 단위와 TFE 단위를 갖는 공중합체 (이하, 「FEP」로도 기재한다.), 클로로트리플루오로에틸렌 단위를 갖는 중합체 (이하, 「PCTFE」로도 기재한다.)를 들 수 있다. 이들 불소 수지는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0084] PAVE 로는, 예를 들어, $CF_2=CFOR^{f1}$ (단, R^{f1} 은 탄소수 1 ~ 10 이고 탄소 원자 사이에 산소 원자를 포함해도 되는 퍼플루오로알킬기이다.)을 들 수 있다. 구체예로는, $CF_2=CFOCF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFO(CF_2)_6F$ 를 들 수 있다. PAVE 로는, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ 이 바람직하다.
- [0085] 이들 불소 수지는 각각, 관능기 I을 갖고 있어도 된다.
- [0086] 이들 불소 수지는 각각, 다른 단량체 단위를 추가로 갖고 있어도 된다. 다른 단량체는, 그 불소 수지를 특징짓는 단량체 이외의 단량체이다. 예를 들어, PTFE 인 경우에는 TFE 이외의 단량체이고, ETFE 인 경우에는 에틸렌 및 TFE 이외의 단량체이고, PFA 인 경우에는 PAVE 및 TFE 이외의 단량체이다.
- [0087] 이들 불소 수지에 있어서의 다른 단량체로는, 예를 들어, 함불소 단량체 (단, PTFE, ETFE 인 경우에는 TFE를 제외하고, PFA 인 경우에는 PAVE 및 TFE를 제외하고, FEP 인 경우에는 HFP 및 TFE를 제외하고, PCTFE 인 경우에는 클로로트리플루오로에틸렌을 제외한다.), 불소 원자를 갖지 않는 단량체 (단, ETFE 인 경우에는 에틸렌을 제외한다.) (이하, 「비불소 단량체」로도 기재한다.)를 들 수 있다.
- [0088] 함불소 단량체로는, 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 1개 갖는 함불소 화합물이 바람직하고, 예를 들어, 플루오로올레핀, PAVE, $CF_2=CFOR^{f2}SO_2X^1$ (단, R^{f2} 는 탄소수 1 ~ 10 이고 탄소 원자 사이에 산소 원자를 포함해도 되는

퍼플루오로알킬렌기이고, X^1 은 할로젠 원자 또는 수산기이다.), $CF_2=CFOR^{f3}CO_2X^2$ (단, R^{f3} 은 탄소수 1 ~ 10 이고 탄소 원자 사이에 산소 원자를 포함해도 되는 퍼플루오로알킬렌기이고, X^2 는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기이다.), $CF_2=CF(CF_2)_pOCF=CF_2$ (단, p 는 1 또는 2 이다.), 고리 구조를 갖는 함불소 단량체 (퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔), 2,2,4-트리플루오로-5-트리플루오로메톡시-1,3-디옥솔, 퍼플루오로(2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란) 등) 등을 들 수 있다.

[0089] 플루오로올레핀으로는, TFE, 불화비닐, 불화비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, HFP, 헥사플루오로이소부틸렌, $CH_2=CX^3(CF_2)_qX^4$ (단, X^3 은 수소 원자 또는 불소 원자이고, q 는 2 ~ 10 의 정수이고, X^4 는 수소 원자 또는 불소 원자이다.) 등을 들 수 있다.

[0090] $CH_2=CX^3(CF_2)_qX^4$ 의 구체예로는, $CH_2=CF(CF_2)_2F$, $CH_2=CF(CF_2)_3F$, $CH_2=CF(CF_2)_4F$, $CH_2=CF(CF_2)_5F$, $CH_2=CF(CF_2)_6F$, $CH_2=CF(CF_2)_2H$, $CH_2=CF(CF_2)_3H$, $CH_2=CF(CF_2)_4H$, $CH_2=CF(CF_2)_5H$, $CH_2=CF(CF_2)_6H$, $CH_2=CH(CF_2)_2F$, $CH_2=CH(CF_2)_3F$, $CH_2=CH(CF_2)_4F$, $CH_2=CH(CF_2)_5F$, $CH_2=CH(CF_2)_6F$, $CH_2=CH(CF_2)_2H$, $CH_2=CH(CF_2)_3H$, $CH_2=CH(CF_2)_4H$, $CH_2=CH(CF_2)_5H$, $CH_2=CH(CF_2)_6H$ 를 들 수 있다.

[0091] 비불소 단량체로는, 관능기 I 을 갖는 비불소 단량체, 관능기 I 을 갖지 않는 비불소 단량체 등을 들 수 있다.

[0092] 관능기 I 을 갖는 비불소 단량체로는, 카르복시기를 갖는 단량체 (말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 운데실렌산 등), 산 무수물기를 갖는 단량체 (무수 이타콘산 (이하, 「IAH」 로도 기재한다.), 무수 시트라콘산 (이하, 「CAH」 로도 기재한다.), 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산 무수물 (이하, 「NAH」 로도 기재한다.), 무수 말레산 등), 하이드록시기를 갖는 단량체 (하이드록시부틸비닐에테르 등), 에폭시기를 갖는 단량체 (글리시딜비닐에테르 등) 등을 들 수 있다.

[0093] 관능기 I 을 갖지 않는 비불소 단량체로는, 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 1 개 갖는 비불소 화합물이 바람직하고, 예를 들어, 올레핀 (에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐 등), 비닐에스테르 (아세트산비닐 등), 비닐에테르 (에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르 등) 등을 들 수 있다.

[0094] 다른 단량체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0095] 다른 단량체 단위의 비율은, 불소 수지를 구성하는 전체 단위의 합계 100 몰% 에 대해, 0.01 ~ 5.0 몰% 가 바람직하고, 0.03 ~ 3.0 몰% 가 보다 바람직하고, 0.05 ~ 1.0 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0096] 불소 수지는 1 종을 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0097] 불소 수지로는, PTFE, ETFE, PFA, FEP 및 PCTFE 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다. 이들 불소 수지는, 일반적으로 용제에 불용이고, 주로 용융법 (압출 성형, 사출 성형, 분체 도장 등) 에 의해 성형 가공되어 있어, 본 발명의 유용성이 높다. 이들 중에서도, 함할로겐 용매에 대한 용해성의 점에서, ETFE 가 바람직하다.

[0098] 불소 수지는, 시판되는 것을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 제조한 것을 사용해도 된다. 예를 들어, 일본 특허공보 제6546143호에 기재된 방법에 의해, MFR 이 0.01 ~ 1.0 g/분인 PTFE 를 제조할 수 있다. 또, 이와 같은 PTFE 에 관능기 I 을 도입해도 된다. 관능기 I 의 도입 방법으로는, 예를 들어, 국제 공개 제2019/031521호에 기재된 방법을 들 수 있다.

[0099] 피막의 평균 두께는, 1 μm 이하가 바람직하고, 500 nm 이하가 보다 바람직하고, 100 nm 이하가 더욱 바람직하다. 평균 두께가 상기 상한값 이하이면, 기재가 입자인 경우에는, 입자경을 크게 바꾸지 않고 피복하는 것이 가능하고, 기재가 다공체인 경우에는, 기재의 구멍을 폐색하기 어려워, 기재의 성능을 충분히 발현할 수 있다.

[0100] 또, 피막의 평균 두께는, 1 nm 이상이 바람직하고, 2 nm 이상이 보다 바람직하고, 5 nm 이상이 더욱 바람직하다. 평균 두께가 상기 하한값 이상이면, 결점을 만들지 않고 피복할 수 있어, 기재의 표면에 있어서의 피막의 두께의 균일성이 보다 우수하다.

[0101] 본 양태에 관련된 피막이 형성된 기재는, 예를 들어, 후술하는 피막이 형성된 기재의 제조 방법에 의해 제조할

수 있다. 단, 본 양태에 관련된 피막이 형성된 기재를 제조하는 방법은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0102] (피막이 형성된 기재의 용도)

[0103] 기재가 입자인 피막이 형성된 기재는, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지의 세퍼레이터의 코트재로서 사용할 수 있다. 기재가 다공체인 피막이 형성된 기재는, 예를 들어 물의 전기 분해용의 전극으로서 사용할 수 있다. 단, 피막이 형성된 기재의 용도는 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0104] 이하, 기재가 입자인 피막이 형성된 기재를 리튬 이온 이차 전지의 세퍼레이터의 코트재로서 사용하는 방법에 대해, 도 3 을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0105] 먼저, 복수의 피막이 형성된 기재 (10) 를 분산매에 분산시켜 분산액을 조제한다. 이어서, 상기 분산액을 세퍼레이터 (30) 에 도공하거나 또는 상기 분산액에 세퍼레이터 (30) 를 침지하고, 건조시킨다. 이로써, 도 3 에 나타내는 바와 같이, 세퍼레이터 (30) 상에 복수의 피막이 형성된 기재 (10) 로 이루어지는 다공막층 (40) 이 형성된다.

[0106] 분산매로는, 물, 유기 용제 등을 들 수 있다. 유기 용제로는, 방향족 탄화수소류 (벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등), 염소계 지방족 탄화수소류 (메틸렌클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소 등), 피리딘, 아세톤, 디옥산, N,N-디메틸포름아미드, 메틸에틸케톤, 디이소프로필케톤, 시클로헥사논, 테트라하이드로푸란, n-부틸프탈레이트, 메틸프탈레이트, 에틸프탈레이트, 테트라하이드로푸르푸릴알코올, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 1-니트로프로판, 이황화탄소, 인산트리부틸, 시클로헥산, 시클로펜탄, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다. 분산매는 1 종을 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 병용해도 된다. 또, 상기 분산매는, 물뿐이어도 되고, 유기 용제뿐이어도 되고, 물과 유기 용제를 포함하는 것이어도 된다.

[0107] 분산액은, 다른 성분 (분산제, 레벨링제, 소포제, 전해액 분해 억제 등의 기능을 갖는 전해액 첨가제, 증점제) 을 포함하고 있어도 된다.

[0108] 분산액의 고형분 농도는, 도포 또는 함침이 가능한 범위에서 적절히 설정할 수 있고, 예를 들어 5 ~ 50 질량% 이다.

[0109] 분산액은, 혼합 장치를 사용하여, 피막이 형성된 기재 (10), 분산매, 필요에 따라 다른 성분을 혼합함으로써 얻어진다.

[0110] 혼합 장치는, 각 성분을 균일하게 혼합할 수 있는 장치이면 된다. 혼합 장치로는, 고분산 장치 (비드 밀, 롤 밀, 필 믹스 등), 볼 밀, 샌드 밀, 안료 분산기, 뇌레기, 초음파 분산기, 호모게나이저, 플래너터리 믹서 등을 들 수 있다.

[0111] 세퍼레이터 (30) 는, 전기 절연성을 갖고, 전해액이 함침됐을 때에는 이온 전도성을 갖고, 전해액 (용매) 에 대한 내성이 높은, 유기 재료로 이루어지는 미다공 기재이다. 미다공 기재로는, 미다공 필름, 포백 (직포, 부직포 등), 절연성 물질 입자의 집합체 등을 들 수 있고, 미다공 필름이 바람직하다. 세퍼레이터 (30) 는, 복수의 미다공 기재를 적층한 것이어도 된다.

[0112] 세퍼레이터 (30) 를 구성하는 유기 재료로는, 폴리올레핀 (폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐 등), 폴리염화비닐, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리시클로올레핀, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리이미드아미드, 폴리아라미드, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 들 수 있다.

[0113] 세퍼레이터 (30) 의 두께는, 예를 들어 0.5 ~ 40 μm 이다.

[0114] 분산액의 도포 방법으로는, 닥터 블레이드법, 딥법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 브러시 도포법 등을 들 수 있고, 균일한 다공막층을 형성할 수 있는 점에서, 딥법, 그라비아법이 바람직하다.

[0115] 건조 방법으로는, 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조법, 진공 건조법, (원)적외선, 전자선 등의 조사에 의한 건조법 등을 들 수 있다. 건조 온도는, 분산매의 종류에 따라 바뀐다. 분산매로서 N-메틸피롤리돈 등의 휘발성이 낮은 분산매를 사용하는 경우, 분산매를 완전히 제거하는 점에서, 송풍식의 건조기를 사용하여 120 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온에서 건조시키는 것이 바람직하다. 한편, 휘발성이 높은 분산매를 사용하는 경우, 100 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 저온에 있어서 건조시킬 수도 있다.

[0116] 다공막층 (40) 에 있어서는, 복수의 피막이 형성된 기재 (10) 가 피막을 개재하여 결합되어 있고, 복수의 피막이 형성된 기재 (10) 사이에 공극이 형성되어 있다. 이 공극에 전해액이 침투 가능하기 때문에, 다공막층

(40) 이 전지 반응을 저해하지는 않는다.

- [0117] 다공막층 (40) 의 두께는, 예를 들어, 피막이 형성된 기재 (10) 의 평균 입자경 이상, 10 μm 이하이다.
- [0118] 다공막층 (40) 은, 세퍼레이터 (30) 의 일방의 표면에 형성되어도 되고, 양방의 표면에 형성되어도 된다.
- [0119] [피막이 형성된 기재의 제조 방법]
- [0120] 본 발명의 일 양태에 관련된 피막이 형성된 기재의 제조 방법 (이하, 「본 제조 방법」으로도 기재한다.) 은, 기재와, MFR 이 0.01 ~ 100 g/10 분인 불소 수지와, 함할로겐 용매를 접촉시킨 상태에서, (상기 불소 수지의 융점 - 20 $^{\circ}\text{C}$) 이상, (상기 불소 수지의 분해 온도) 미만의 온도 T_1 로 가열하고, (상기 불소 수지의 융점 - 50 $^{\circ}\text{C}$) 이하의 온도 T_2 로 냉각시키는 방법이다.
- [0121] 온도 T_2 로 냉각시킨 후, 전형적으로는, 함할로겐 용매를 제거한다.
- [0122] 온도 T_2 로 냉각시킨 후, 함할로겐 용매를 제거하기 전에, 추가로, 온도 T_2 보다 낮은 온도 T_3 으로 냉각시켜도 된다.
- [0123] 기재 및 불소 수지는 각각 상기한 바와 같다. 단, 기재의 형상은 입자 또는 다공체에 한정되지 않고, 다른 형상, 예를 들어 판상이어도 된다. 본 발명의 유용성의 점에서는, 입자 또는 다공체가 바람직하다.
- [0124] 함할로겐 용매는, 할로겐 원자를 갖고, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 액상인 물질이다.
- [0125] 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자 등을 들 수 있다. 함할로겐 용매가 갖는 할로겐 원자는 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.
- [0126] 함할로겐 용매로는, 온도 T_2 에서는 불소 수지를 용해시키지 않고, 온도 T_1 에서는 불소 수지를 용해시키는 것을 사용한다.
- [0127] 기재와 불소 수지와 함할로겐 용매를 접촉시킨 상태에서 온도 T_1 로 가열하면, 불소 수지가 함할로겐 용매에 용해된다. 그 후, 온도 T_2 로 냉각시키면, 기재 표면에서 불소 수지가 석출되고, 피막이 형성된다.
- [0128] 함할로겐 용매의 할로겐 함유량은, 60 ~ 96 질량% 가 바람직하고, 70 ~ 90 질량% 가 보다 바람직하고, 75 ~ 80 질량% 가 더욱 바람직하다. 할로겐 함유량이 상기 범위 내이면, 불소 수지 용해성이 보다 우수하다.
- [0129] 할로겐 함유량은, 함할로겐 용매의 총 질량에 대한 할로겐 원자의 질량 비율이다.
- [0130] 함할로겐 용매의 중량 평균 분자량은, 130 ~ 1,500 이 바람직하고, 300 ~ 1,200 이 보다 바람직하고, 500 ~ 1,000 이 더욱 바람직하다. 상기 중량 평균 분자량이 상기 하한값 이상이면, 가열시에 기화에 의한 계 내 압력 상승을 억제할 수 있어 조작성이 보다 우수하고, 상기 상한값 이하이면, 가열시의 점도가 낮아 용해성이 보다 우수하다.
- [0131] 함할로겐 용매의 중량 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의해 측정되는 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이다.
- [0132] 함할로겐 용매의 구체예로는,
- [0133] 평균 분자량 약 500 ~ 1,000 의 PCTFE (예를 들어 다이킨 공업사 제조의 다이플로일 #1, #3, #10, #20 등) ;
- [0134] 퍼플루오로(2-n-부틸테트라하이드로푸란) 등의 퍼플루오로 고리형 에테르 (예를 들어 3M 사의 플루오리너트 FC-75) ;
- [0135] 퍼플루오로데칼린, 퍼플루오로(테트라데카하이드로페난트렌), 퍼플루오로(테트라데카하이드로페난트렌) 의 올리고머 등의 퍼플루오로시클로알칸 및 그 올리고머 (예를 들어 F2 Chemicals 사 제조의 플텍 PP11, PP11 올리고머) ;
- [0136] 함불소 벤조니트릴, 함불소 벤조산 및 그 에스테르, 함불소 방향족 탄화수소, 함불소 니트로벤젠, 함불소 페닐알킬알코올, 함불소 페놀의 에스테르, 함불소 방향족 케톤, 함불소 방향족 에테르, 함불소 방향족 카보네이트, 벤조산의 폴리플루오로알킬에스테르, 프탈산의 폴리플루오로알킬에스테르 등의 함불소 방향족 화합물 ;

- [0137] $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ 등의 하이드로플루오로에테르 (HFE) ;
- [0138] $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2\text{HCFHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFHCFHCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 등의 하이드로플루오로카본 (HFC) ; 을 들 수 있다.
- [0139] PCTFE 의 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의해 측정되는 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이다.
- [0140] 이들 함할로겐 용매는 1 종을 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0141] 이들 중에서도, 비교적 비점이 높고, 가열시에 계 내의 압력이 과잉으로 높아지는 것을 억제할 수 있는 점에서, PCTFE, 퍼플루오로 고리형 에테르, 퍼플루오로시클로알칸 및 그 올리고머 등의 퍼할로겐화 용매가 바람직하다.
- [0142] 함할로겐 용매 100 질량부에 대한 불소 수지의 비율은, 0 질량부 초과 30 질량부 이하가 바람직하고, 0.001 ~ 5 질량부가 보다 바람직하고, 0.01 ~ 1 질량부가 더욱 바람직하다. 불소 수지의 비율이 상기 하한값 이상이면, 기재 표면에 결점 없이 불소 수지를 피복할 수 있고, 상기 상한값 이하이면, 불소 수지가 함할로겐 용매에 용해된 용액의 점도가 낮아, 피막을 균일하게 형성하기 쉽다.
- [0143] 기체가 입자인 경우, 함할로겐 용매 100 질량부에 대한 기체의 비율은, 0.1 ~ 30 질량부가 바람직하고, 0.5 ~ 10 질량부가 보다 바람직하고, 1 ~ 5 질량부가 더욱 바람직하다. 기체의 비율이 상기 하한값 이상이면, 함할로겐 용매 중의 입자 농도가 균일해져 불소 수지가 단독으로 석출되는 것을 억제할 수 있고, 상기 상한값 이하이면, 입자에 의한 함할로겐 용매의 점도 상승을 억제할 수 있어, 피막을 균일하게 형성하기 쉽다.
- [0144] 기체와 불소 수지의 합계 100 질량부에 대한 불소 수지의 비율은, 형성하는 피막의 평균 두께에 따라 기체의 표면적을 고려하여 적절히 선정된다. 피막의 바람직한 평균 두께는 상기한 바와 같다.
- [0145] 기체가 입자인 경우, 기체와 불소 수지의 합계 100 질량부에 대한 불소 수지의 비율은, 0.01 ~ 50 질량부가 바람직하고, 0.1 ~ 20 질량부가 보다 바람직하고, 0.5 ~ 10 질량부가 더욱 바람직하다. 불소 수지의 비율이 상기 상한값 이하이면, 피막의 평균 두께를 상기한 바람직한 상한값 이하로 하기 쉽고, 상기 하한값 이상이면, 형성되는 피막의 두께의 균일성이 보다 우수하다.
- [0146] 기체와 불소 수지와 함할로겐 용매를 접촉시킨 상태에서 온도 T_1 로 가열하고, 온도 T_2 로 냉각시키는 방법으로는, 예를 들어, 재킷 및 온도계를 구비한 내압 용기를 사용하는 방법을 들 수 있다. 내압 용기에 기체와 불소 수지와 함할로겐 용매를 수용하고, 내압 용기를 밀폐한 후, 재킷에서 내압 용기를, 내압 용기 내의 액온이 T_1 이 될 때까지 가열 또는 액온이 T_2 가 될 때까지 냉각시키면 된다.
- [0147] 온도 T_1 은, (상기 불소 수지의 융점 - 20 ℃) 이상, (상기 불소 수지의 분해 온도) 미만이고, (상기 불소 수지의 융점 - 10 ℃) 이상, (상기 불소 수지의 분해 온도 - 20 ℃) 이하가 바람직하고, (상기 불소 수지의 융점) 이상, (상기 불소 수지의 분해 온도 - 30 ℃) 이하가 더욱 바람직하다. 온도 T_1 이 상기 하한값 이상이면, 불소 수지를 함할로겐 용매에 용해시키기 쉽고, 상기 상한값 이하이면, 불소 수지의 분해를 억제할 수 있다.
- [0148] 온도 T_2 는, (상기 불소 수지의 융점 - 50 ℃) 이하이고, (상기 불소 수지의 융점 - 80 ℃) 이하가 바람직하고, (상기 불소 수지의 융점 - 100 ℃) 이하가 더욱 바람직하다. 온도 T_2 가 상기 상한값 이하이면, 불소 수지를 석출시키기 쉽다.
- [0149] 온도 T_2 의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 실온이다.
- [0150] 온도 T_1 로부터 온도 T_2 로 냉각시킬 때의 냉각 속도는, 5 ℃/분 이하가 바람직하고, 2 ℃/분 이하가 보다 바람직하고, 1 ℃/분 이하가 더욱 바람직하다. 냉각 속도가 상기 상한값 이하이면, 기재 표면에만 불소 수지를 석출시킬 수 있어, 불소 수지 단체로의 석출을 억제할 수 있다.
- [0151] 냉각 속도의 하한은 특별히 한정되지 않고, 0 ℃/분 초과이면 되지만, 생산성을 고려하면, 0.5 ℃/분 이상이 바람직하다.

- [0152] 온도 T_2 까지 냉각시킨 후, 추가로 온도 T_3 으로 냉각시킬 때의 냉각 속도는 특별히 한정되지 않는다. 또, 이 때의 냉각은, 해방 분위기하에서 실시해도 된다.
- [0153] 온도 T_3 은, 예를 들어 실온이다.
- [0154] 냉각 후, 함할로겐 용매를 제거함으로써, 피막이 형성된 기재를 회수할 수 있다.
- [0155] 함할로겐 용매를 제거하는 방법으로는, 여과 등의 공지된 고액 분리 방법을 들 수 있다.
- [0156] 함할로겐 용매를 제거한 후, 필요에 따라 세정, 건조 등의 처리를 실시해도 된다.
- [0157] 실시예
- [0158] 이하에 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 「부」는 「질량부」이다. 「실온」은 25 ℃ 이다.
- [0159] 예 1 ~ 7 은 실시예이고, 예 8 은 비교예이다.
- [0160] (MFR)
- [0161] 테크노 세븐사 제조의 멜트 인덱서를 사용하여, PFA 및 PTFE 는 372 ℃, 49 N 하중하에서, ETFE 는 297 ℃, 49 N 하중하에서, 직경 2 mm, 길이 8 mm 의 노즐로부터 10 분간 (단위 시간) 에 유출되는 불소 수지의 질량 (g) 을 측정하고, 그 측정값을 MFR 로 하였다.
- [0162] (용점)
- [0163] 세이코 인스트루먼트사 제조의 시차 주사 열량계 (DSC 장치) 를 사용하여, 불소 수지를 10 ℃/분의 속도로 승온시켰을 때의 용해 피크를 기록하고, 극댓값에 대응하는 온도 (℃) 를 용점으로 하였다.
- [0164] (분해 온도)
- [0165] 세이코 인스트루먼트사 제조의 시차열 열중량 동시 측정 장치 (TG-DTA 장치) 를 사용하여, 불소 수지를 5 ℃/분의 속도로 승온시켰을 때의 질량 감소율이 0.1 % 인 온도를 분해 개시 온도로 하였다.
- [0166] (사용 재료)
- [0167] 불소 수지는, 이하의 것을 사용하였다.
- [0168] ETFE : TFE 단위/에틸렌 단위/HFP 단위/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 단위/IAH 단위 = 49.2/41.7/7.8/1.0/0.3 (몰%) 의 공중합체 (용점 190 ℃, MFR 79 g/10 분, 분해 온도 310 ℃).
- [0169] PTFE : AGC 사 제조 FluonPTFELub L173JE (용점 327 ℃, MFR 0.01 ~ 1.0 g/10 분, 분해 온도 390 ℃, 관능기 I 을 함유하지 않는다.).
- [0170] PFA-1 : AGC 사 제조 FluonPFA P63P (용점 308 ℃, MFR 10 g/10 분, 분해 온도 380 ℃, 관능기 I 을 함유하지 않는다.).
- [0171] PFA-2 : NAH 단위/TFE 단위/PAVE 단위 = 0.1/97.9/2.0 (몰%) 의 공중합체 (용점 300 ℃, MFR 16 g/10 분, 분해 온도 380 ℃).
- [0172] 알루미늄 입자는, α -알루미나 (평균 입자경 0.5 μm , 후지 필름 와코 순약사 제조) 를 사용하였다.
- [0173] (예 1)
- [0174] 내압 포터블 리액터 (타이아즈 유리 공업사 제조, TVS-N2type, 내용량 50 mL) 에 함불소 용매 (다이킨 공업사 제조, 다이플로일 #10, 평균 분자량 약 900 의 클로로트리플루오로에틸렌의 저중합물, 25 ℃ 에서 무색 투명 중유상) 의 50 g, 알루미늄 입자의 2.5 g (함불소 용매 100 부에 대해 5 부), ETFE 의 125 mg (함불소 용매 100 부에 대해 0.25 부) 을 넣었다. 리액터를 밀폐하고, 맨틀 히터로 액온 180 ℃ 까지 가열하였다. 180 ℃ 에서 1 시간 유지한 후, 1 ℃/분으로 120 ℃ 까지 강온시켰다. 그 후, 실온까지 냉각시키고, 얻어진 반응 용액을 여과시켜 피막이 형성된 알루미늄 입자를 얻었다.
- [0175] (예 2)
- [0176] ETFE 를 PTFE 로 바꾼 것 이외에는, 예 1 과 동일한 비율로 각 재료를 리액터에 넣었다. 리액터를

밀폐하고, 맨틀 히터로 액온 310 ℃ 까지 가열하고, 1 시간 유지한 후, 1 ℃/분으로 260 ℃ 까지 강온시켰다.
그 후, 실온까지 냉각시키고, 얻어진 반응 용액을 여과시켜 피막이 형성된 알루미늄 입자를 얻었다.

[0177]

(예 3)

[0178]

ETFE 를 PFA-1 로 바꾼 것 이외에는, 예 1 과 동일한 비율로 각 재료를 리액터에 넣었다. 리액터를 밀폐하고, 맨틀 히터로 액온 300 ℃ 까지 가열하고, 1 시간 유지한 후, 1 ℃/분으로 250 ℃ 까지 강온시켰다. 그 후, 실온까지 냉각시키고, 얻어진 반응 용액을 여과시켜 피막이 형성된 알루미늄 입자를 얻었다.

[0179]

(예 4)

[0180]

PFA-1 을 PFA-2 로 바꾼 것 이외에는, 예 3 과 동일하게 하여 피막이 형성된 알루미늄 입자를 얻었다.

[0181]

(예 5)

[0182]

ETFE 의 양을 125 mg 에서 75 mg (함불소 용매 100 부에 대해 0.15 부) 으로 바꾼 것 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여 피막이 형성된 알루미늄 입자를 얻었다.

[0183]

(예 6)

[0184]

ETFE 의 양을 125 mg 에서 25 mg (함불소 용매 100 부에 대해 0.05 부) 으로 바꾼 것 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여 피막이 형성된 알루미늄 입자를 얻었다.

[0185]

(입자의 분석 1 : FT-IR)

[0186]

예 1 ~ 4 의 피막이 형성된 알루미늄 입자, 및 피막을 형성하기 전의 알루미늄 입자 (이하, 「수식 전 알루미늄 입자」 로도 기재한다.) 를 각각, ATR (전반사 측정법) 형 FT-IR (푸리에 변환 적외 분광 광도계) (써모피셔 사이언티픽사 제조, NICOLETiS5, ATR 유닛 iD7) 에 의해 분석하였다. 평가 결과를 도 4 에 나타낸다.

[0187]

예 1 ~ 4 의 피막이 형성된 알루미늄 입자에서는, 1000 ~ 1500 cm^{-1} 에 불소 수지 유래의 피크가 관찰되고, 불소 수지의 존재가 확인되었다.

[0188]

(입자의 분석 2 : SEM/EDS)

[0189]

예 1 ~ 4 의 피막이 형성된 알루미늄 입자를 각각 에폭시 수지에 포매하고, 에폭시 수지를 경화시켰다. 경화 후의 시료의 단면 및 표면을 연마하고, Pt 코트 (막 두께 약 5 nm) 를 실시한 후, 이온 밀링 장치 (히타치 하이테크사 제조 : E-3500) 에 의한 단면 가공을 실시하였다. 가공 후의 단면에 카본 코트 (막 두께 약 15 nm) 를 실시하고, SEM (주사 전자 현미경)/EDS (에너지 분산형 X 선 분광기) 분석 (장치 : 히타치 하이테크놀로지즈사 제조 SU-8230 및 Bruker 사 제조 QuantaxXflahFQ, 가속 전압 : 3 kV, 이미션 : 30 μA , 프로브 전류 : High, 검출기 : SE(U)) 을 실시하였다.

[0190]

관찰 결과를 도 5 ~ 8 에 나타낸다. 또한, 도 5 의 스케일 바는 1 μm 이고, 도 6 ~ 8 중의 스케일 바는 500 nm 이다.

[0191]

EDS 관찰의 결과로부터, 예 1 ~ 4 의 피막이 형성된 알루미늄 입자의 표면에 F 원자가 관찰되고, 알루미늄 입자의 표면이 불소 수지로 피복되어 있는 것이 확인되었다.

[0192]

(입자의 분석 3)

[0193]

예 5, 6 의 피막이 형성된 알루미늄 입자에 대해, 전술한 「입자의 분석 2」 와 동일하게 분석하였다. 결과를 도 9 ~ 10 에 나타낸다. 도 9 ~ 10 의 스케일 바는 1 μm 이다.

[0194]

EDS 관찰의 결과로부터, 예 5, 6 의 피막이 형성된 알루미늄 입자의 표면에 F 원자가 관찰되고, 알루미늄 입자 표면이 불소 수지로 피복되어 있는 것이 확인되었다.

[0195]

(입자의 분석 4)

[0196]

예 1, 5, 6 의 피막이 형성된 알루미늄 입자에 대해, TG-DTA 장치 (세이코 인스트루먼트사 제조 TA7200) 를 사용하여, 대기하, 450 ℃ 1 시간 가열했을 때의 질량 감소량 (불소 수지의 가열 분해에 의한 질량 감소량) 을 측정하였다. 질량 감소량 (g)/피막이 형성된 알루미늄 입자의 총 질량 (g) $\times$ 100 에 의해, 피막이 형성된 알루미늄 입자의 총 질량에 대한 불소 수지의 질량 비율 (질량%) 을 산출하였다. 또, 100 - 불소 수지의 질량 비율 (질량%) 에 의해, 피막이 형성된 알루미늄 입자의 총 질량에 대한 알루미늄 입자의 질량 비율

(질량%) 을 산출하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0197] 또, 예 1, 5, 6 의 피막이 형성된 알루미늄 입자에 대해, 피막 질량 (불소 수지 질량) 을, 대기하, TG-DTA 장치에서 600 ℃ 까지 가열했을 때의 질량 감소량으로부터 구하였다. ETFE 의 수지 밀도는, 1.73 g/cm³ 로 하였다. 상기 피막 질량과 수지 밀도로부터 구해지는 수지 체적을 입자 표면적으로 나눔으로써, 피막의 평균 두께를 구하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0198] 표 1 의 결과로부터, 피막이 형성된 기재의 제조시에 있어서의 불소 수지의 투입량에 비례하여, 기재를 피복하는 불소 수지 질량, 나아가서는 피막의 평균 두께를 조정 가능한 것을 알 수 있었다.

표 1

	예 1	예 5	예 6
불소 수지 (질량%)	5.1	2.8	1.2
알루미늄 입자 (질량%)	94.9	97.2	98.8
평균 두께 (nm)	10.2	5.48	2.31

[0199]

[0200] (예 7)

[0201] 리튬 이온 이차 전지의 세퍼레이터의 표면 코트재로서, 불소 수지 피복 알루미늄 입자를 사용하기 위해, 세퍼레이터로의 적층을 실시하였다.

[0202] 예 1 의 피막이 형성된 알루미늄 입자를 N-메틸피롤리돈에 고형분 20 wt% 가 되도록 분산시켰다. 얻어진 분산액을 세퍼레이터 (아사히 화학사 제조 celgard2400) 의 표면에 도포하고, 도포 후의 표면을 N-메틸피롤리돈으로 2 회 세정하고, 80 ℃ 에서 2 시간 건조시켰다. 이로써, 세퍼레이터 표면에 입자가 고정된 적층 세퍼레이터가 얻어졌다.

[0203] (예 8)

[0204] 국제 공개 제2019/031521호의 실시예 1-1 과 동일하게 하여 얻은 ETFE 조성물 (용매 : 디이소프로필케톤, 불소 수지 농도 : 2 질량%) 에 알루미늄 입자를 첨가하고, 분산시켜 분산액을 얻었다. 알루미늄 입자는, 분산액의 총 질량에 대한 알루미늄 입자의 질량 비율이 20 질량% 가 되도록 첨가하였다. 얻어진 분산액을, 전술한 실시예 7 과 동일한 방법으로 세퍼레이터 표면에 도포하고, 세정하고, 건조시킨 결과, 세정 공정에서 알루미늄 입자가 세퍼레이터로부터 벗겨져 떨어져, 세퍼레이터를 코트할 수 없었다.

부호의 설명

[0205] 1 : 기재 (입자)

3 : 기재 (다공체)

5 : 불소 수지의 피막

10 : 피막이 형성된 기재

20 : 피막이 형성된 기재

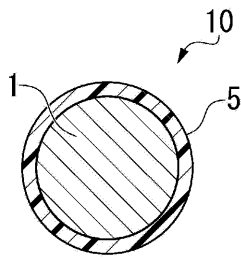
30 : 세퍼레이터

40 : 다공막층

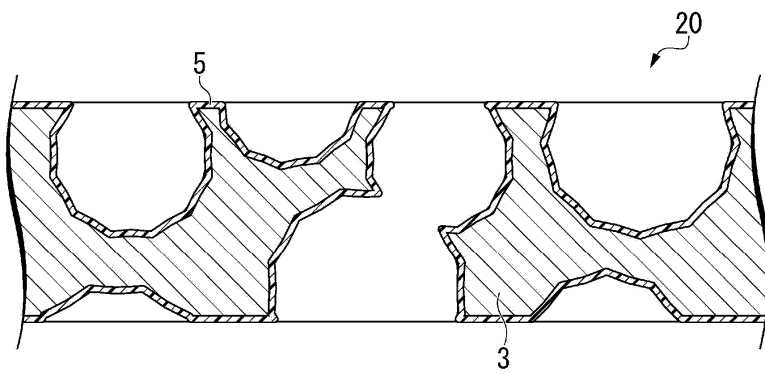
또한, 2020년 02월 28일에 출원된 일본 특허출원 2020-033334호의 명세서, 특허 청구의 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.

도면

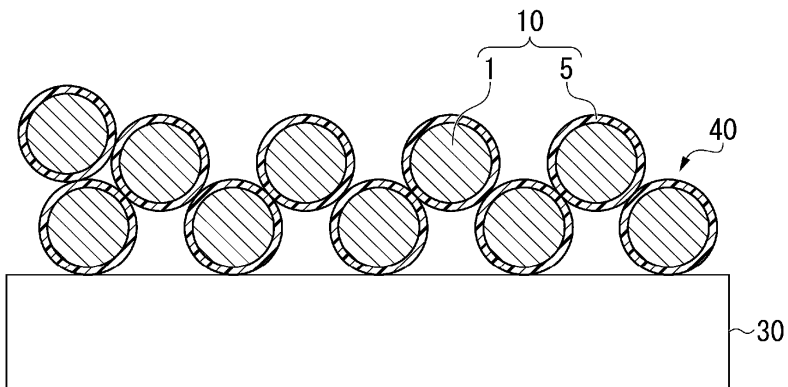
도면1



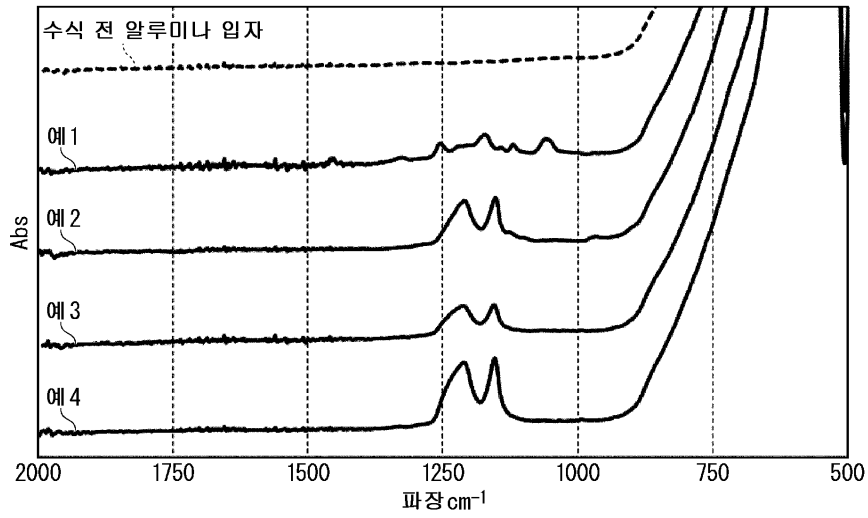
도면2



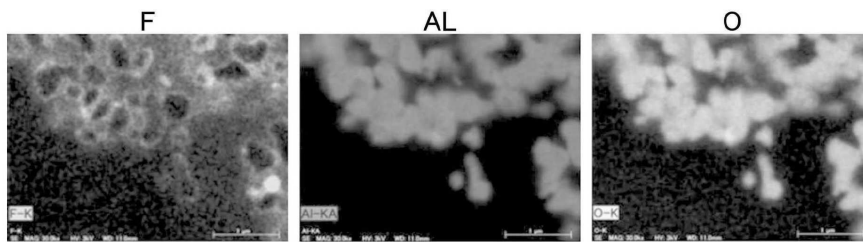
도면3



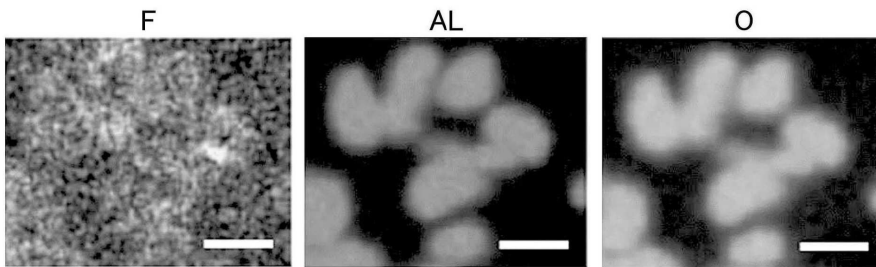
도면4



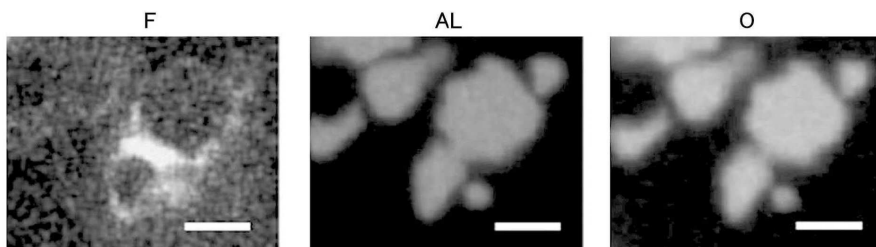
도면5



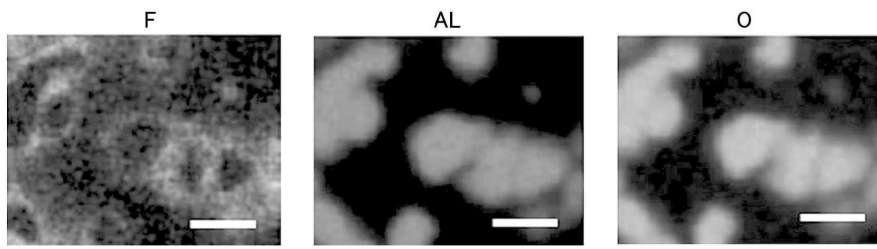
도면6



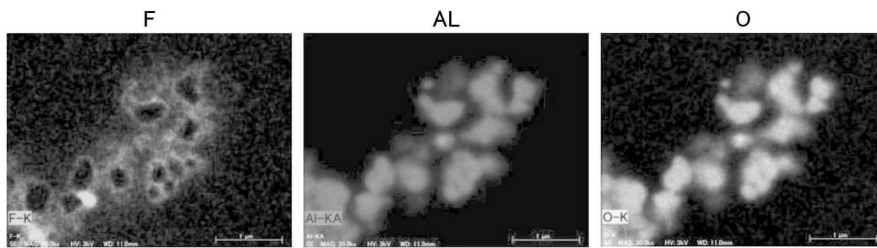
도면7



도면8



도면9



도면10

