



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0169611
(43) 공개일자 2024년12월03일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 50/443</i> (2021.01) <i>H01G 11/24</i> (2013.01)
 <i>H01G 11/30</i> (2013.01) <i>H01G 11/52</i> (2013.01)
 <i>H01M 50/411</i> (2021.01) <i>H01M 50/414</i> (2021.01)
 <i>H01M 50/42</i> (2021.01) <i>H01M 50/434</i> (2021.01)
 <i>H01M 50/446</i> (2021.01) <i>H01M 50/449</i> (2021.01)
 <i>H01M 50/489</i> (2021.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 50/443</i> (2023.08)
 <i>H01G 11/24</i> (2023.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7029642
 (22) 출원일자(국제) 2023년03월06일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년09월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/008374
 (87) 국제공개번호 WO 2023/189245
 국제공개일자 2023년10월05일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2022-061343 2022년03월31일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 니폰 세온 가부시카가이사
 일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고</p> <p>(72) 발명자
 오기하라 타스쿠
 일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고 니폰 세온 가부시카가이사 내</p> <p>(74) 대리인
 특허법인우인</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 적층체 및 전기 화학 소자

(57) 요약

본 발명은, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성 가능한 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 입자상 중합체를 포함하는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물로서, 상기 입자상 중합체가, 1.0 μm 이상 10.0 μm 이하의 체적 입자경 D50을 갖고, 상기 입자상 중합체가, 상기 체적 입자경 D50의 1.5배 이상의 입자경을 갖는 입자의 비율이, 상기 입자상 중합체를 100 체적%로 하여, 0.5 체적% 이상 5 체적% 이하인, 입도 분포 α 를 갖는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물이다.

(52) CPC특허분류

H01G 11/30 (2023.08)
H01G 11/52 (2023.08)
H01M 50/411 (2023.08)
H01M 50/414 (2023.08)
H01M 50/42 (2021.01)
H01M 50/434 (2023.08)
H01M 50/446 (2021.01)
H01M 50/449 (2023.08)
H01M 50/489 (2023.08)

명세서

청구범위

청구항 1

입자상 중합체를 포함하는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물로서,

상기 입자상 중합체가, 1.0 μm 이상 10.0 μm 이하의 체적 입자경 D50을 갖고,

상기 입자상 중합체가, 상기 체적 입자경 D50의 1.5배 이상의 입자경을 갖는 입자의 비율이, 상기 입자상 중합체를 100 체적%로 하여, 0.5 체적% 이상 5.0 체적% 이하인, 입도 분포 α 를 갖는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 입자상 중합체가, 0.95 이상 0.99 이하의 평균 원형도를 갖고,

상기 입자상 중합체가, 0.95 미만의 원형도를 갖는 입자의 비율이, 상기 입자상 중합체에 대하여, 개수 기준으로 10% 미만인, 원형도 분포를 갖는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 입자상 중합체의 테트라하이드로푸란으로의 용출량이, 5 질량% 이상 50 질량% 이하인, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 입자상 중합체가,

방향족 모노비닐 단량체 단위와,

방향족 디비닐 단량체 단위, 디(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 트리(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 및 에폭시기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 가교성 단량체 단위

를 함유하는 중합체를 포함하는 입자로 이루어지고,

상기 가교성 단량체 단위의 함유 비율이, 상기 중합체 중의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 0.1 질량% 이상 5 질량% 이하인, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 입자상 중합체를 구성하는 입자 중의 중합 개시제 분해물의 함유 비율이, 상기 입자상 중합체를 구성하는 입자의 전체 질량에 대하여, 20 ppm 이하인, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

결착제를 더 포함하는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 결합재가, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와 산기 함유 단량체 단위를 함유하는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
아민 화합물을 더 포함하는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
비도전성 내열 입자를 더 포함하는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

청구항 10

기재와, 상기 기재 상에 형성된 기능층을 구비하는, 전기 화학 소자용 적층체로서,
상기 기능층이, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 이루어지는, 전기 화학 소자용 적층체.

청구항 11

제10항에 기재된 전기 화학 소자용 적층체를 구비하는, 전기 화학 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 적층체 및 전기 화학 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 이차 전지나 전기 이중층 커패시터 등의 전기 화학 소자는, 소형이고 경량이며, 또한 에너지 밀도가 높고, 나아가 반복 충방전이 가능하다는 특성이 있어, 폭넓은 용도로 사용되고 있다.

[0003] 여기서, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지는, 일반적으로, 정극, 부극, 및 정극과 부극을 격리하여 정극과 부극 사이의 단락을 방지하는 세퍼레이터 등의 전지 부재를 구비하고 있다.

[0004] 리튬 이온 이차 전지 등의 전기 화학 소자에 있어서는, 구성 부재 간의 접촉성의 향상을 목적으로 한 접촉층 등의 기능층을 구비하는 구성 부재가 사용되고 있다. 구체적으로는, 집전체 상에 전극 합체층을 형성하여 이루어지는 전극 기재 상에 기능층을 더 형성하여 이루어지는 전극이나, 세퍼레이터 기재 상에 기능층을 형성하여 이루어지는 세퍼레이터가 전지 부재로서 사용되고 있다. 그리고 근년에는, 리튬 이온 이차 전지 등의 전기 화학 소자의 가일층의 고성능화를 목적으로 하여, 기능층의 가일층의 개량이 검토되고 있다. 구체적으로는, 예를 들어 특허문헌 1에서는, 평균 원형도가 0.90 이상 0.99 미만이고, 또한, 체적 평균 입자경이 1.0 μm 이상 10.0 μm 이하인 입자상 중합체를 전기 화학 소자 기능층용 조성물에 배합함으로써, 우수한 접촉성을 발휘할 수 있는 기능층을 형성하는 것이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2020/175292호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 상기 종래부터 알려져 있는 입자상 중합체 등을 사용하여 형성한 기능층에는, 전해액 침지 후의 접착성(이하, 「웨트 접착성」이라고도 한다.) 면에서 가일층의 향상의 여지가 있었다.

[0007] 이에, 본 발명은, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성 가능한 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은, 상기 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 이루어지는 기능층을 구비하는 전기 화학 소자용 적층체, 및 이 전기 화학 소자용 적층체를 구비하는 전기 화학 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자는, 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 검토를 행하였다. 그리고, 본 발명자는, 소정의 체적 입자경 D50 및 소정의 입도 분포(이하에서는, 「입도 분포 α 」라고 칭하는 경우가 있다.)를 갖는 입자상 중합체를 포함하는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물이면, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 새롭게 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0010] 즉, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명은, 입자상 중합체를 포함하는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물로서, 상기 입자상 중합체가, 1.0 μm 이상 10.0 μm 이하의 체적 입자경 D50을 갖고, 상기 입자상 중합체가, 상기 체적 입자경 D50의 1.5배 이상의 입자경을 갖는 입자의 비율이, 상기 입자상 중합체를 100 체적%로 하여, 0.5 체적% 이상 5.0 체적% 이하인, 입도 분포 α 를 갖는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물이다. 이러한 전기 화학 소자 기능층용 조성물이면, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성할 수 있다.

[0011] 본 명세서에 있어서, 입자상 중합체의 체적 입자경 D50은, 입도 분포 측정 장치를 사용해 측정하여 얻어진 입도 분포(체적 기준)에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경을 의미하며, 실시예에 기재된 방법에 따라 측정할 수 있다.

[0012] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물에 있어서, 상기 입자상 중합체는, 0.95 이상 0.99 이하의 평균 원형도를 갖고, 상기 입자상 중합체는, 0.95 미만의 원형도를 갖는 입자의 비율이, 상기 입자상 중합체에 대하여, 개수 기준으로 10% 미만인, 원형도 분포를 갖는 것이 바람직하다.

[0013] 입자상 중합체의 평균 원형도가 상기 하한 이상이면, 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층에 있어서, 입자상 중합체와, 입자상 중합체 이외의 재료의 접촉점이 많아져, 기능층을 구성하는 성분이 탈락하는 것(소위, 가루떨어짐)이 억제되고, 그 결과, 웨트 접착성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전해액 침지 전의 접착성(이하, 「드라이 접착성」이라고도 한다.)도 향상시킬 수 있다.

[0014] 한편, 입자상 중합체의 평균 원형도가 상기 상한 이하이면, 기능층 중에서 입자상 중합체의 상태가 안정되어, 가루떨어짐이 억제되고, 그 결과, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0015] 입자상 중합체의 0.95 미만의 원형도를 갖는 입자의 비율이 상기 상한 미만이면, 기능층 중에서 입자상 중합체와, 입자상 중합체 이외의 재료의 접촉점이 많아져, 가루떨어짐이 억제되고, 그 결과, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0016] 본 명세서에 있어서, 입자상 중합체의 평균 원형도 및 원형도 분포는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0017] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물에 있어서, 상기 입자상 중합체의 테트라하이드로푸란(이하, 「THF」라고도 한다.)으로의 용출량은, 5 질량% 이상 50 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0018] 입자상 중합체의 테트라하이드로푸란으로의 용출량이 상기 하한 이상이면, 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층과 접하는 전기 화학 소자 부재와의 접촉면에 있어서, 입자상 중합체가 알맞게 변형되고, 그 결과, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0019] 한편, 입자상 중합체의 테트라하이드로푸란으로의 용출량이 상기 상한 이하이면, 입자상 중합체의 과도한 변형이 억제되고, 그 결과, 예를 들어 기능층을 구비하는 적층체 또는 전기 화학 소자를 권취한 상태에서 보존 및 운반할 때의, 기능층과 전기 화학 소자 부재의 교착(소위, 블로킹)을 억제할 수 있다. 즉, 기능층의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전기 화학 소자에 있어서, 저항값의 상승의 원인이 될 수 있는 입자상 중합체의 성분의 전해액 증으로의 용출량을 저감하고, 그 결과, 전기 화학 소자의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0020] 본 명세서에 있어서, 입자상 중합체의 「테트라하이드로푸란으로의 용출량」은, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물에 있어서, 상기 입자상 중합체는, 방향족 모노비닐 단량체 단위와, 방향족 디비닐 단량체 단위, 디(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 트리(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 및 에폭시기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 가교성 단량체 단위를 함유하는 중합체를 포함하는 입자로 이루어지고, 상기 가교성 단량체 단위의 함유 비율은, 상기 중합체 중의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 0.1 질량% 이상 5 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0022] 입자상 중합체가 방향족 모노비닐 단량체 단위를 함유하는 중합체를 포함하는 입자로 이루어지면, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [0023] 입자상 중합체가 상기 가교성 단량체 단위를 함유하는 중합체를 포함하는 입자로 이루어지면, 웨트 접착성을 향상시킬 수 있다. 또한, 입자상 중합체의 과도한 변형이 억제되고, 그 결과, 기능층의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전기 화학 소자에 있어서, 저항값의 상승의 원인이 될 수 있는 입자상 중합체의 성분의 전해액 중으로의 용출량을 저감하고, 그 결과, 전기 화학 소자의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0024] 가교성 단량체 단위의 함유 비율이 상기 하한 이상이면, 기능층의 내블로킹성 및 전기 화학 소자의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0025] 한편, 가교성 단량체 단위의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 입자상 중합체가 알맞게 변형되고, 그 결과, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [0026] 본 명세서에 있어서, 중합체가 「단량체 단위를 포함한다」는 것은, 「그 단량체를 사용하여 얻은 중합체 중에 단량체 유래의 구조 단위가 포함되어 있는」 것을 의미한다. 또한, 중합체에 있어서의, 단량체 단위의 함유 비율은, ¹H-NMR 등의 핵자기 공명(NMR)법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0027] 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴」이란, 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미한다.
- [0028] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물에 있어서, 상기 입자상 중합체를 구성하는 입자 중의 중합 개시제 분해물의 함유 비율은, 상기 입자상 중합체를 구성하는 입자의 전체 질량에 대하여, 20 ppm 이하인 것이 바람직하다.
- [0029] 입자 중의 중합 개시제 분해물의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 기능층의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전기 화학 소자에 있어서, 저항값의 상승의 원인이 될 수 있는 중합 개시제 분해물이 전해액 중에 용출되는 양을 저감하고, 그 결과, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 본 명세서에 있어서, 「중합 개시제 분해물의 함유 비율」은, 크로마토그래피를 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 결착제를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0032] 전기 화학 소자 기능층용 조성물이 결착제를 더 포함하면, 가루떨어짐이 억제되어, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [0033] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물에 있어서, 상기 결착제는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와 상기 함유 단량체 단위를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0034] 결착제가 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와 상기 함유 단량체 단위를 함유하면, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0035] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 아민 화합물을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0036] 전기 화학 소자 기능층용 조성물이 아민 화합물을 더 포함하면, 전기 화학 소자 기능층용 조성물의 부패 등을 억제하여, 전기 화학 소자 기능층용 조성물의 보존 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0037] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 비도전성 내열 입자를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0038] 전기 화학 소자 기능층용 조성물이 비도전성 내열 입자를 더 포함하면, 기능층의 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0039] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명은, 기재와, 상기 기재

상에 형성된 기능층을 구비하는, 전기 화학 소자용 적층체로서, 상기 기능층이, 상기 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 이루어지는, 전기 화학 소자용 적층체이다. 이러한 전기 화학 소자용 적층체이면, 이러한 전기 화학 소자용 적층체를 구비하는 전기 화학 소자의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0040] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명은, 상기 전기 화학 소자용 적층체를 구비하는, 전기 화학 소자이다. 이러한 전기 화학 소자이면, 우수한 사이클 특성을 발휘할 수 있다.

발명의 효과

[0041] 본 발명에 의하면, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성 가능한 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 제공할 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명에 의하면, 상기 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 이루어지는 기능층을 구비하는 전기 화학 소자용 적층체, 및 이 전기 화학 소자용 적층체를 구비하는 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여, 상세하게 설명한다.

[0044] 여기서, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물(이하, 간단히 「기능층용 조성물」이라고도 한다.)은, 본 발명의 전기 화학 소자용 적층체(이하, 간단히 「적층체」라고도 한다.)가 구비하는 기능층을 형성할 때의 재료로서 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 전기 화학 소자용 적층체는, 본 발명의 전기 화학 소자의 제조에 사용될 수 있다.

[0045] (전기 화학 소자 기능층용 조성물)

[0046] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 소정의 입자상 중합체를 포함하고, 임의로, 결정제, 비도전성 내열 입자, 아민 화합물, 및 그 밖의 성분을 더 포함할 수 있다. 이러한 기능층용 조성물이면, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성할 수 있다.

[0047] 한편, 본 발명의 기능층용 조성물은, 통상, 분산매로서의 수중에 입자상 중합체가 분산되어 이루어지는 슬러리 조성물이다.

[0048] <입자상 중합체>

[0049] 기능층용 조성물 중에 포함되는 입자상 중합체는, 이하에 상세히 서술하는 바와 같이, 소정의 체적 입자경 D50 및 소정의 입도 분포 α 를 갖고 있고, 기능층용 조성물 중에서 입자상의 형상을 갖는 중합체이다. 한편, 입자상 중합체는, 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층을 개재하여 부재끼리를 접착한 후에는, 입자상이어도 되고, 그 밖의 임의의 형상이어도 된다. 또한, 입자상 중합체는, 결정성 고분자 중합체여도 되고, 비결정성 고분자 중합체여도 되며, 이들의 혼합물이어도 된다.

[0050] <<입자상 중합체의 체적 입자경 D50>>

[0051] 입자상 중합체는, 1.0 μm 이상 10.0 μm 이하의 체적 입자경 D50을 갖는다.

[0052] 입자상 중합체의 체적 입자경 D50이 상기 하한 이상이면, 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층의 두께 방향 표면에 있어서, 입자상 중합체가, 입자상 중합체 이외의 재료에 대하여 돌출되어 전기 화학 소자 부재와 접촉하기 쉬워지고, 그 결과, 기능층이 우수한 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 발휘할 수 있다.

[0053] 한편, 입자상 중합체의 체적 입자경 D50이 상기 상한 이하이면, 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층에 있어서, 입자상 중합체와, 입자상 중합체 이외의 재료의 접착점이 많아져, 가루떨어짐이 억제되고, 그 결과, 기능층이 우수한 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 발휘할 수 있다.

[0054] 입자상 중합체의 체적 입자경 D50은, 2.0 μm 이상인 것이 바람직하고, 2.3 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.5 μm 이상인 것이 더욱 바람직하며, 9.0 μm 이하인 것이 바람직하고, 7.0 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 6.0 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0055] 한편, 입자상 중합체의 체적 입자경 D50은, 입자상 중합체를 조제할 때에 사용하는 금속 수산화물의 종류나 양, 그리고, 입자상 중합체의 조제 방법 및 조제 조건에 의해 조절할 수 있다. 금속 수산화물에 대해서는 상세하게

는 후술한다.

- [0056] <<입자상 중합체의 입도 분포 α >>
- [0057] 입자상 중합체는, 체적 입자경 D50의 1.5배 이상의 입자경을 갖는 입자(이하, 「대입자」라고도 한다.)의 비율이, 입자상 중합체를 100 체적%로 하여, 0.5 체적% 이상 5.0 체적% 이하인, 입도 분포 α 를 갖는다.
- [0058] 입자상 중합체의 대입자의 비율이 상기 하한 이상이면, 기능층이 우수한 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 발휘할 수 있다. 그 이유는 분명하지는 않지만, 기능층과 전극 부재를 접착하였을 때에, 전극 부재 표면에 존재하는 미소한 요철에 조대 입자가 알맞게 파고 들어갔기 때문이라고 추찰된다.
- [0059] 한편, 입자상 중합체의 대입자의 비율이 상기 상한 이하이면, 기능층이 우수한 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 발휘할 수 있다. 그 이유는 분명하지는 않지만, 기능층과 전극 부재를 접착하였을 때에, 체적 입자경 D50의 1.5배 미만의 입자경을 갖는 입자(이하, 「소입자」라고도 한다.)와, 전극 부재의 접촉을, 대입자에 방해되지 않고, 양호하게 유지할 수 있었기 때문이라고 추찰된다.
- [0060] 입자상 중합체의 대입자의 비율은, 1.0 체적% 이상인 것이 바람직하고, 1.5 체적% 이상인 것이 보다 바람직하며, 4.5 체적% 이하인 것이 바람직하고, 4.0 체적% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0061] 한편, 입자상 중합체의 대입자의 비율은, 입자상 중합체를 조제할 때에 사용하는 금속 수산화물의 종류나 양, 그리고, 입자상 중합체의 조제 방법 및 조제 조건에 의해 조정할 수 있다.
- [0062] 입자상 중합체는, 체적 입자경 D50의 3.0배 이상의 입자경을 갖는 입자(이하, 「조대 입자」라고도 한다.)의 비율이, 입자상 중합체를 100 체적%로 하여, 2.0 체적% 이하인, 입도 분포 α 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0063] 입자상 중합체의 조대 입자의 비율이 상기 상한 이하이면, 기능층 중의 소입자가 전극 부재와의 접촉에 충분히 기여하고, 그 결과, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [0064] 입자상 중합체의 조대 입자의 비율은, 1.8 체적% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5 체적% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 1.0 체적% 이하인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0065] 한편, 입자상 중합체의 조대 입자의 비율은, 예를 들어 0.15 체적% 이상이고, 0.45 체적% 이상이어도 된다.
- [0066] 한편, 입자상 중합체의 조대 입자의 비율은, 입자상 중합체를 조제할 때에 사용하는 금속 수산화물의 종류나 양, 그리고, 입자상 중합체의 조제 방법 및 조제 조건에 의해 조정할 수 있다.
- [0067] <<입자상 중합체의 평균 원형도>>
- [0068] 입자상 중합체는, 0.950 이상의 평균 원형도를 갖는 것이 바람직하고, 0.960 이상의 평균 원형도를 갖는 것이 바람직하며, 0.995 이하의 평균 원형도를 갖는 것이 바람직하고, 0.990 이하의 평균 원형도를 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0069] 입자상 중합체의 평균 원형도가 상기 하한 이상이면, 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층에 있어서, 입자상 중합체와, 입자상 중합체 이외의 재료의 접촉점이 많아져, 가루떨어짐이 억제되고, 그 결과, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [0070] 한편, 입자상 중합체의 평균 원형도가 상기 상한 이하이면, 기능층 중에서 입자상 중합체의 상태가 안정되어, 가루떨어짐이 억제되고, 그 결과, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [0071] 한편, 입자상 중합체의 평균 원형도는, 입자상 중합체의 조제 방법 및 조제 조건에 의해 조정할 수 있다.
- [0072] <<입자상 중합체의 원형도 분포>>
- [0073] 입자상 중합체는, 0.95 미만의 원형도를 갖는 입자의 비율이, 입자상 중합체에 대하여, 개수 기준으로 10% 미만인, 원형도 분포를 갖는 것이 바람직하다.
- [0074] 입자상 중합체의 0.95 미만의 원형도를 갖는 입자의 비율이 상기 상한 미만이면, 기능층 중에서 입자상 중합체와, 입자상 중합체 이외의 재료의 접촉점이 많아져, 가루떨어짐이 억제되고, 그 결과, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [0075] 입자상 중합체의 0.95 미만의 원형도를 갖는 입자의 비율은, 8% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

- [0076] 한편으로, 입자상 중합체의 0.95 미만의 원형도를 갖는 입자의 비율은, 예를 들어 0.1% 이상이고, 0.5% 이상이어도 되고, 2% 이상이어도 된다.
- [0077] 한편, 입자상 중합체의 0.95 미만의 원형도를 갖는 입자의 비율은, 입자상 중합체의 조제 방법 및 조제 조건에 의해 조정할 수 있다.
- [0078] <<입자상 중합체의 유리 전이 온도>>
- [0079] 입자상 중합체의 유리 전이 온도(Tg)는, 바람직하게는 30℃ 이상, 보다 바람직하게는 40℃ 이상, 더욱 바람직하게는 55℃ 이상이고, 바람직하게는 110℃ 이하, 보다 바람직하게는 90℃ 이하, 더욱 바람직하게는 70℃ 이하이다.
- [0080] 입자상 중합체의 유리 전이 온도가 상기 하한 이상이면, 기능층의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다.
- [0081] 한편, 입자상 중합체의 유리 전이 온도가 상기 상한 이하이면, 기능층을 개재해 부재끼리를 프레스하여 접착하였을 때에도, 기능층의 양호한 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 얻을 수 있다.
- [0082] <<입자상 중합체의 THF로의 용출량>>
- [0083] 입자상 중합체의 THF로의 용출량은, 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 보다 더 바람직하며, 50 질량% 이하인 것이 바람직하고, 40 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 25 질량% 이하인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0084] 입자상 중합체의 THF로의 용출량이 상기 하한 이상이면, 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층과 접하는 다른 층과의 접촉면에 있어서, 입자상 중합체가 알맞게 변형되고, 그 결과, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [0085] 한편, 입자상 중합체의 THF로의 용출량이 상기 상한 이하이면, 입자상 중합체의 과도한 변형이 억제되고, 그 결과, 기능층의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전기 화학 소자에 있어서, 저항값의 상승의 원인이 될 수 있는 입자상 중합체의 성분의 전해액 중으로의 용출량을 저감하고, 그 결과, 전기 화학 소자의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0086] 한편, 입자상 중합체의 THF로의 용출량은, 입자상 중합체를 구성하는 입자의 조성에 의해 조정할 수 있다.
- [0087] <<입자상 중합체를 구성하는 입자에 포함되는 중합체의 조성>>
- [0088] 입자상 중합체를 구성하는 입자에 포함되는 중합체(이하, 「중합체 A」라고도 한다.)로는, 적어도 입자상 중합체의 체적 입자경 D50 및 대입자의 비율이 상술한 범위 내이면, 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어 기능층을 형성할 때에 결합재로서 사용할 수 있는 기지의 중합체를 사용할 수 있다.
- [0089] 여기서, 중합체 A의 단량체 단위로는, 예를 들어, 방향족 모노비닐 단량체 단위, 가교성 단량체 단위, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 산기 함유 단량체 단위, 불소 원자 함유 단량체 단위 등을 들 수 있다.
- [0090] 중합체 A는, 방향족 모노비닐 단량체 단위와, 가교성 단량체 단위를 함유하는 것이 바람직하다. 즉, 입자상 중합체는, 방향족 모노비닐 단량체 단위와, 가교성 단량체 단위를 함유하는 중합체 A를 포함하는 입자로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0091] 입자상 중합체가 방향족 모노비닐 단량체 단위를 함유하는 중합체 A를 포함하는 입자로 이루어지면, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [0092] -방향족 모노비닐 단량체 단위-
- [0093] 방향족 모노비닐 단량체 단위를 형성할 수 있는 방향족 모노비닐 단량체의 예로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 스티렌, α -메틸스티렌, 부톡시스티렌, 비닐나프탈렌 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 스티렌이 바람직하다.
- [0094] 한편, 이들 방향족 모노비닐 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0095] 중합체 A 중의 방향족 모노비닐 단량체 단위의 함유 비율은, 중합체 A 중의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상이고, 바람직하게는 95 질량% 이하, 보

다 바람직하게는 90 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 85 질량% 이하이다.

- [0096] 방향족 모노비닐 단량체 단위의 함유 비율이 상기 하한 이상이면, 입자상 중합체의 탄성이 향상되고, 얻어지는 기능층의 강도가 확보되어, 기능층과 기재의 밀착성을 높일 수 있다.
- [0097] 한편, 방향족 모노비닐 단량체 단위의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 입자상 중합체의 유연성이 높아지고, 기능층용 조성물의 건조시에 있어서의 성막성이 향상된다. 그 때문에, 기능층과 기재의 밀착성을 높일 수 있다.
- [0098] -가교성 단량체 단위-
- [0099] 가교성 단량체 단위를 형성할 수 있는 단량체로는, 예를 들어, 당해 단량체에 2개 이상의 중합 반응성기를 갖는 다관능 단량체를 들 수 있다. 이러한 다관능 단량체로는, 예를 들어, 알릴메타크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 알릴에스테르 단량체; 디비닐벤젠, 디비닐나프탈렌 등의 방향족 디비닐 단량체; 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트 등의 디(메트)아크릴산에스테르 단량체; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의 트리(메트)아크릴산에스테르 단량체; 알릴글리시딜에테르, 글리시딜메타크릴레이트 등의 에폭시기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체; 등을 들 수 있다. 여기서, 방향족 디비닐 단량체로는 디비닐벤젠이 바람직하고, 디(메트)아크릴산에스테르 단량체로는 에틸렌글리콜디메타크릴레이트가 바람직하고, 트리(메트)아크릴산에스테르 단량체로는 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트가 바람직하고, 에폭시기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체로는 글리시딜메타크릴레이트가 바람직하다.
- [0100] 한편, 이들 가교성 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0101] 여기서, 가교성 단량체 단위는, 방향족 디비닐 단량체 단위, 디(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 트리(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 및 에폭시기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 가교성 단량체 단위인 것이 바람직하다. 즉, 입자상 중합체는, 방향족 디비닐 단량체 단위, 디(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 트리(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 및 에폭시기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 가교성 단량체 단위를 함유하는 중합체 A를 포함하는 입자로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0102] 입자상 중합체가 상기 가교성 단량체 단위를 함유하는 중합체 A를 포함하는 입자로 이루어지면, 웨트 접착성을 향상시킬 수 있다. 또한, 입자상 중합체의 과도한 변형이 억제되고, 그 결과, 기능층의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전기 화학 소자에 있어서, 저항값의 상승의 원인이 될 수 있는 입자상 중합체의 성분의 전해액 중으로의 용출량을 저감하고, 그 결과, 전기 화학 소자의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0103] 또한, 가교성 단량체 단위는, 기능층의 내블로킹성 및 전기 화학 소자의 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있는 점에서, 방향족 디비닐 단량체 단위, 디(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 트리(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 가교성 단량체 단위인 것이 보다 바람직하다.
- [0104] 또한, 가교성 단량체 단위는, 웨트 접착성 및 드라이 접착성과, 기능층의 전해액으로의 팽윤성을 양호하게 양립시킬 수 있는 점에서, 방향족 디비닐 단량체 단위 및 디(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 중 적어도 어느 하나인 것이 더욱 바람직하다.
- [0105] 중합체 A 중의 가교성 단량체 단위의 함유 비율은, 중합체 A 중의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 이상이고, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 2 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하이다.
- [0106] 가교성 단량체 단위의 함유 비율이 상기 하한 이상이면, 기능층의 내블로킹성 및 전기 화학 소자의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0107] 한편, 가교성 단량체 단위의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층과 접하는 전기 화학 소자 부재와의 접촉면에 있어서, 입자상 중합체가 알맞게 변형되고, 그 결과, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [0108] -(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위-
- [0109] (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 형성할 수 있는 (메트)아크릴산에스테르 단량체의 예로는, 메틸아크릴레

이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트 및 t-부틸아크릴레이트 등의 부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등의 옥틸아크릴레이트, 노닐아크릴레이트, 데실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, n-테트라데실아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트 등의 아크릴산알킬에스테르; 그리고 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트 및 t-부틸메타크릴레이트 등의 부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 헵틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트 등의 옥틸메타크릴레이트, 노닐메타크릴레이트, 데실메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, n-테트라데실메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트 등의 메타크릴산알킬에스테르 등을 들 수 있다. 그 중에서도, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 및 메틸메타크릴레이트가 바람직하고, 2-에틸헥실아크릴레이트가 보다 바람직하다.

- [0110] 한편, 이들 (메트)아크릴산에스테르 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0111] 중합체 A 중의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 함유 비율은, 중합체 A 중의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 15 질량% 이상이고, 바람직하게는 60 질량% 이하, 보다 바람직하게는 40 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이하이다.
- [0112] (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 함유 비율이 상기 하한 이상이면, 입자상 중합체의 유리 전이 온도가 과도하게 저하되는 것을 회피하여, 얻어지는 기능층의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다.
- [0113] 한편, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 기능층과 기재의 밀착성을 양호한 것으로 할 수 있다.
- [0114] 한편, 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴산에스테르 단량체」에는, 상술한 「가교성 단량체」로서 열거되어 있는 것, 및 후술하는 「산기 함유 단량체」로서 열거되어 있는 것은 포함되지 않는다.
- [0115] -산기 함유 단량체 단위-
- [0116] 산기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 산기 함유 단량체로는, 예를 들어, 카르복실산기를 갖는 단량체, 술폰산기를 갖는 단량체, 인산기를 갖는 단량체, 및 수산기를 갖는 단량체를 들 수 있다.
- [0117] 카르복실산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 모노카르복실산, 디카르복실산 등을 들 수 있다. 모노카르복실산으로는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다. 디카르복실산으로는, 예를 들어, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있다.
- [0118] 술폰산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 비닐술폰산, 메틸비닐술폰산, (메트)알릴술폰산, (메트)아크릴산-2-술폰산에틸, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, 3-알릴옥시-2-하이드록시프로판술폰산 등을 들 수 있다.
- [0119] 한편, 본 명세서에 있어서, 「(메트)알릴」이란, 알릴 및/또는 메탈릴을 의미한다.
- [0120] 인산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 인산-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산메틸-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산에틸-(메트)아크릴로일옥시에틸 등을 들 수 있다.
- [0121] 한편, 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴로일」이란, 아크릴로일 및/또는 메타크릴로일을 의미한다.
- [0122] 수산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 아크릴산-2-하이드록시에틸, 아크릴산-2-하이드록시프로필, 메타크릴산-2-하이드록시에틸, 메타크릴산-2-하이드록시프로필 등을 들 수 있다.
- [0123] 한편, 이들 산기 함유 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0124] 중합체 A 중의 산기 함유 단량체 단위의 함유 비율은, 중합체 A 중의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 바람직하게는 0.05 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.15 질량% 이상이고, 바람직하게는 2 질량% 이하, 보다 바람직하게는 1 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이하이다.
- [0125] -불소 원자 함유 단량체 단위-
- [0126] 불소 원자 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 불소 원자 함유 단량체의 예로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 불화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 3불화염화비닐, 불화비닐, 퍼플루오로알킬

비닐에테르 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 불화비닐리덴이 바람직하다.

- [0127] 한편, 이들 불소 원자 함유 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0128] 중합체 A가 불소 원자 함유 단량체 단위를 포함하는 경우에는, 기능층의 보다 양호한 접착성을 확보할 수 있는 관점에서, 입자상 중합체는, 불소 원자 함유 단량체로서 불화비닐리덴을 사용한 불소 원자 함유 중합체인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 불소 원자 함유 중합체로는, (i) 불화비닐리덴의 단독 중합체, (ii) 불화비닐리덴과, 당해 불화비닐리덴과 공중합 가능한 다른 불소 원자 함유 단량체의 공중합체, (iii) 불화비닐리덴과, 당해 불화비닐리덴과 공중합 가능한 다른 불소 원자 함유 단량체와, 이들과 공중합 가능한 단량체의 공중합체가 바람직하다. 그리고, 불소 원자 함유 중합체 중에서도, 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF-HFP), 폴리불화비닐, 그리고, 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로알킬비닐에테르의 공중합체가 바람직하다.
- [0129] -그 밖의 단량체 단위-
- [0130] 중합체 A는, 방향족 모노비닐 단량체 단위, 가교성 단량체 단위, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 산기 함유 단량체 단위, 및 불소 원자 함유 단량체 단위 이외의 그 밖의 단량체 단위를 포함하고 있어도 된다. 여기서, 그 밖의 단량체 단위로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 니트릴기 함유 단량체 단위 등을 들 수 있다.
- [0131] 니트릴기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 니트릴기 함유 단량체의 예로는, α , β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체를 들 수 있다. 구체적으로는, α , β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체로는, 니트릴기를 갖는 α , β -에틸렌성 불포화 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 아크릴로니트릴; α -클로로아크릴로니트릴, α -브로모아크릴로니트릴 등의 α -할로게노아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴, α -에틸아크릴로니트릴 등의 α -알킬아크릴로니트릴; 등을 들 수 있다.
- [0132] 한편, 이들 니트릴기 함유 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0133] 중합체 A 중의 니트릴기 함유 단량체 단위의 함유 비율은, 중합체 A 중의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 3 질량% 이상인 것이 바람직하고, 4 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 6 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 30 질량% 이하인 것이 바람직하고, 27 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 25 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0134] 니트릴기 함유 단량체 단위의 함유 비율이 상기 하한 이상이면, 입자상 중합체의 결착력을 향상시켜, 기능층의 필 강도를 높일 수 있다.
- [0135] 한편, 니트릴기 함유 단량체 단위의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 입자상 중합체의 유연성을 높일 수 있다.
- [0136] 중합체 A 중의 니트릴기 함유 단량체 단위를 제외한 그 밖의 단량체 단위의 함유 비율은, 중합체 A 중의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 바람직하게는 0 질량% 이상이고, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 7 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다.
- [0137] 그 밖의 단량체 단위의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 기능층용 조성물의 안정성이 저하되는 것을 억제할 수 있다.
- [0138] 기능층용 조성물 중의 입자상 중합체의 함유 비율은, 기능층용 조성물 중의 전체 성분(분산매를 포함함)에 대하여, 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 50 질량% 이하인 것이 바람직하고, 40 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0139] 기능층용 조성물 중의 입자상 중합체의 함유 비율이 상기 하한 이상이면, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다. 한편, 기능층용 조성물 중의 입자상 중합체의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 기능층용 조성물의 저장 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0140] 기능층용 조성물이, 후술하는 결착재 및 비도전성 내열 입자를 포함하는 경우, 기능층용 조성물 중의 입자상 중합체의 함유 비율은, 입자상 중합체, 결착재, 및 비도전성 내열 입자의 합계량(100 질량%)에 대하여, 1 질량% 이상 12 질량% 이하인 것이 바람직하다.

- [0141] <<중합체 A를 포함하는 입자의 조제>>
- [0142] 중합체 A를 포함하는 입자는, 상술한 단량체를 포함하는 단량체 조성물을, 예를 들어 물 등의 수계 용매 중에서 중합함으로써 조제할 수 있다. 여기서, 단량체 조성물 중의 각 단량체의 비율은, 통상, 중합체 A 중의 각 단량체 단위의 비율과 동일하게 한다.
- [0143] 중합 양식은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 현탁 중합법, 유화 중합 응집법, 분쇄법 등의 어느 방법도 이용할 수 있다. 그 중에서도, 입자상 중합체의 체적 입자경 D50 및 입도 분포 α 를 조정하기 쉽다는 관점에서, 현탁 중합법 및 유화 중합 응집법이 바람직하고, 현탁 중합법이 보다 바람직하다. 또한, 중합 반응으로는, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합 등의 어느 반응도 이용할 수 있다.
- [0144] -그 밖의 배합제-
- [0145] 중합체 A를 포함하는 입자를 조제할 때에 사용하는 단량체 조성물에는, 연쇄 이동제, 중합 조정제, 중합 반응 지연제, 반응성 유동화제, 충전제, 난연제, 노화 방지제, 착색료 등의 그 밖의 배합제를 임의의 배합량으로 배합할 수 있다.
- [0146] 여기서, 일례로서, 현탁 중합법에 의한 중합체 A를 포함하는 입자의 조제 방법에 대하여 설명한다.
- [0147] -현탁 중합법에 의한 중합체 A를 포함하는 입자의 조제-
- [0148] (1) 단량체 조성물의 조제
- [0149] 먼저, 원하는 중합체 A를 구성하는 단량체, 및 필요에 따라 첨가되는 그 밖의 배합제를 혼합하여, 단량체 조성물의 조제를 행한다.
- [0150] (2) 액적의 형성
- [0151] 다음으로, 단량체 조성물을 수중에 분산시키고, 중합 개시제를 첨가한 후, 단량체 조성물의 액적을 형성한다. 여기서, 액적은, 예를 들어, 단량체 조성물을 포함하는 물을, 유화 분산기 등의 분산기를 사용하여 전단 교반함으로써 형성할 수 있다.
- [0152] 액적의 형성에 분산기를 사용하는 경우, 분산기의 회전수는, 8000 rpm 초과인 것이 바람직하고, 9500 rpm 이상인 것이 보다 바람직하고, 11000 rpm 이상인 것이 더욱 바람직하며, 15000 rpm 미만인 것이 바람직하고, 14000 rpm 이하인 것이 보다 바람직하고, 13000 rpm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 분산기의 회전수가 상기 범위 내이면, 입자상 중합체의 체적 입자경 D50 및 입도 분포 α 의 비율을 용이하게 조정할 수 있다.
- [0153] 액적의 형성에 분산기를 사용하는 경우, 분산기의 교반 속도는, 21 m/s 이상인 것이 바람직하고, 25 m/s 이상인 것이 보다 바람직하고, 29 m/s 이상인 것이 더욱 바람직하며, 40 m/s 이하인 것이 바람직하고, 37 m/s 이하인 것이 보다 바람직하고, 35 m/s 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0154] 분산기의 교반 속도가 상기 범위 내이면, 입자상 중합체의 체적 입자경 D50 및 입도 분포 α 의 비율을 용이하게 조정할 수 있다.
- [0155] 본 명세서에 있어서, 「교반 속도」란, 분산치(分散齒)나 교반 블레이드 등이 회전하였을 때에 형성되는 외주부의 원주속도를 의미한다.
- [0156] 중합 개시제로는, 예를 들어, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 아조비스이소부티로니트릴 등의 유용성 중합 개시제를 들 수 있다. 중합 개시제는, 단량체 조성물이 수중에 분산된 후, 액적을 형성하기 전에 첨가해도 되고, 수중에 분산되기 전의 단량체 조성물에 첨가해도 된다.
- [0157] 한편, 유화 중합 응집법에 의해 중합체 A를 포함하는 입자의 조제를 하는 경우에는, 중합 개시제로서, 예를 들어, 과황산칼륨 등의 수용성 중합 개시제를 사용할 수 있다.
- [0158] 형성된 단량체 조성물의 액적을 수중에서 안정화시키는 관점에서는, 분산 안정제를 수중에 첨가하여 단량체 조성물의 액적을 형성하는 것이 바람직하다. 그 때, 분산 안정제로는, 예를 들어, 수산화마그네슘 등의 금속 수산화물이나, 도데실벤젠술폰산나트륨 등을 사용할 수 있다. 여기서, 분산 안정제는, 예를 들어, 수중에 분산 안정제를 분산시킨 콜로이드 분산액의 상태에서 첨가해도 된다.
- [0159] (3) 중합
- [0160] 다음으로, 단량체 조성물의 액적을 형성 후, 당해 형성된 액적을 포함하는 물을 승온하여 중합을 개시함으로써,

수중에 중합체 A를 포함하는 입자가 형성된다. 그 때, 중합의 반응 온도는, 바람직하게는 50℃ 이상 95℃ 이하이다. 또한, 중합의 반응 시간은, 바람직하게는 1시간 이상이고, 바람직하게는 10시간 이하, 보다 바람직하게는 8시간 이하, 더욱 바람직하게는 6시간 이하이다.

[0161] (4) 세정, 여과, 탈수, 및 건조 공정

[0162] 중합 종료 후, 중합체 A를 포함하는 입자를 포함하는 물을, 통상적인 방법에 따라, 세정, 여과, 및 건조를 행함으로써, 중합체 A를 포함하는 입자를 얻을 수 있다.

[0163] <<중합 개시제 분해물>>

[0164] 입자상 중합체를 구성하는 입자는, 중합체 A의 중합에서 사용한 중합 개시제의 분해물(이하, 간단히 「중합 개시제 분해물」이라고도 한다.)을 포함할 수 있다. 한편, 중합 개시제 분해물에는, 중합 반응 직후에 존재할 수 있는 분해물 외에, 예를 들어, 탈탄산 처리나 탈질소 처리 등의 후처리 후의 생성물 등도 포함된다.

[0165] 여기서, 중합 개시제로서 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트를 사용한 경우, 중합 개시제 분해물로는, 예를 들어, 헵틸-t-부틸에테르 등을 들 수 있다. 또한, 중합 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴을 사용한 경우, 중합 개시제 분해물로는, 예를 들어, 테트라메틸숙신산니트릴, 2-시아노프로판 등을 들 수 있다. 또한, 중합 개시제로서 과황산칼륨을 사용한 경우에는, 중합 개시제 분해물로는, 예를 들어, 황산 이온(황산칼륨) 등을 들 수 있다.

[0166] 입자상 중합체를 구성하는 입자 중의 중합 개시제 분해물의 함유 비율은, 그 입자의 전체 질량에 대하여, 20 ppm 이하인 것이 바람직하고, 10 ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 ppm 이하인 것이 더욱 바람직하며, 0 ppm 인 것이 특히 바람직하다.

[0167] 입자 중의 중합 개시제 분해물의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 기능층의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전기 화학 소자에 있어서, 저항값의 상승의 원인이 될 수 있는 중합 개시제 분해물이 전해액 중에 용출되는 양을 저감하고, 그 결과, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0168] 한편, 입자 중의 중합 개시제 분해물의 함유 비율은, 입자상 중합체를 조제할 때의 정제 방법 및 정제 조건 등에 의해 조정할 수 있다.

[0169] <결착재>

[0170] 본 발명의 기능층용 조성물은, 결착재를 더 포함하는 것이 바람직하다. 기능층용 조성물이 결착재를 더 포함하면, 가루떨어짐이 억제되어, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0171] 결착재의 형상은, 입자상이어도 되고, 비입자상이어도 되는데, 가루떨어짐을 양호하게 억제하는 관점에서는, 결착재의 형상은 입자상인 것이 바람직하다. 한편, 결착재는, 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층을 개재하여 부재끼리를 접착한 후에는, 입자 형상이어도 되고, 그 밖의 임의의 형상이어도 된다.

[0172] <<결착재의 조성>>

[0173] 결착재로는, 특별히 한정되지 않고, 비수용성으로, 물 등의 분산매 중에 분산 가능한 기지의 중합체, 예를 들어, 열가소성 엘라스토머 등의 결착 수지를 들 수 있다. 열가소성 엘라스토머로는, 공액 디엔계 중합체, 아크릴계 중합체(ACL)가 바람직하다.

[0174] 한편, 이들 결착재는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0175] <<<아크릴계 중합체>>>

[0176] 아크릴계 중합체란, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 포함하는 중합체를 가리킨다. 아크릴계 중합체는, 특별히 한정되지 않고, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 외에, 예를 들어, 상술한 가교성 단량체 단위, 산기 함유 단량체 단위 등을 함유하고 있어도 된다. 그리고, 아크릴계 중합체는, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있는 점에서, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와, 산기 함유 단량체 단위를 함유하는 것이 바람직하다.

[0177] 한편, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 가교성 단량체 단위, 및 산기 함유 단량체 단위에 대해서는 상술하였기 때문에, 이하에서는 설명을 생략한다.

[0178] -아크릴계 중합체에 있어서의 각 단량체 단위의 비율-

- [0179] 아크릴계 중합체에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 결착재를 구성하는 중합체 중의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 55 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 58 질량% 이상이고, 바람직하게는 98 질량% 이하, 보다 바람직하게는 97 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 96 질량% 이하이다.
- [0180] (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율이 상기 하한 이상이면, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0181] 한편, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율이 상기 상한 이하이면, 기능층의 내블로킹성 및 전기 화학 소자의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0182] 아크릴계 중합체에 있어서의 산기 함유 단량체 단위의 비율은, 결착재를 구성하는 중합체 중의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상이고, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다.
- [0183] 산기 함유 단량체 단위의 비율이 상기 하한 이상이면, 기능층용 조성물 중 및 기능층 중에 있어서의 결착재의 분산성을 높여, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0184] 한편, 산기 함유 단량체 단위의 비율이 상기 상한 이하이면, 기능층의 잔존 수분량을 저감하여, 기능층의 내블로킹성 및 전기 화학 소자의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0185] 아크릴계 중합체에 있어서의 가교성 단량체 단위의 비율은, 결착재를 구성하는 중합체 중의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1.0 질량% 이상이고, 바람직하게는 3.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 2.5 질량% 이하이다.
- [0186] 가교성 단량체 단위의 비율이 상기 하한 이상이면, 기능층의 내블로킹성 및 전기 화학 소자의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0187] 한편, 가교성 단량체 단위의 비율이 상기 상한 이하이면, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0188] -아크릴계 중합체에 있어서의 그 밖의 단량체 단위-
- [0189] 아크릴계 중합체는, 그 밖의 단량체 단위를 포함하고 있어도 된다. 아크릴계 중합체에 포함될 수 있는 그 밖의 단량체 단위를 형성할 수 있는, 그 밖의 단량체로는, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔 등의 공액 디엔 단량체; 상술한 방향족 모노비닐 단량체; 상술한 아크릴로니트릴 등의 니트릴기 함유 단량체; 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀 단량체; 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 할로겐 원자 함유 단량체; 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 벤조산비닐 등의 비닐에스테르 단량체; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르 등의 비닐에테르 단량체; 메틸비닐케톤, 에틸비닐케톤, 부틸비닐케톤, 헥실비닐케톤, 이소프로페닐비닐케톤 등의 비닐케톤 단량체; 그리고, N-비닐피롤리돈, 비닐피리딘, 비닐이미다졸 등의 복소환 함유 비닐 화합물 단량체를 들 수 있다. 그 중에서도, 그 밖의 단량체로는, 아크릴로니트릴이 바람직하다.
- [0190] 한편, 이들 그 밖의 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 또한, 아크릴계 중합체에 있어서의 그 밖의 단량체 단위의 함유 비율은, 적당히 조정하면 된다.
- [0191] 아크릴계 중합체에 있어서의 그 밖의 단량체 단위의 비율은, 결착재를 구성하는 중합체 중의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 30 질량% 미만인 것이 바람직하고, 15 질량% 미만인 것이 보다 바람직하며, 10 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0192] <<<공액 디엔계 중합체>>>
- [0193] 공액 디엔계 중합체란, 공액 디엔 단량체 단위를 포함하는 중합체를 가리킨다. 그리고, 공액 디엔계 중합체의 구체예로는, 특별히 한정되지 않고, 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR) 등의 방향족 모노비닐 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를 포함하는 공중합체, 부타디엔 고무(BR), 아크릴 고무(NBR)(아크릴로니트릴 단위 및 부타디엔 단위를 포함하는 공중합체), 그리고, 그들의 수소화물 등을 들 수 있다.
- [0194] 한편, 공액 디엔 단량체 단위, 및 방향족 모노비닐 단량체 단위에 대해서는 상술하였기 때문에, 이하에서는 설

명을 생략한다.

- [0195] -공액 디엔계 중합체에 있어서의 각 단량체 단위의 비율-
- [0196] 공액 디엔계 중합체에 있어서의 공액 디엔 단량체 단위의 비율은, 결합제를 구성하는 중합체 중의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 바람직하게는 15 질량% 이상, 보다 바람직하게는 30 질량% 이상이고, 바람직하게는 80 질량% 이하, 보다 바람직하게는 60 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하이다.
- [0197] 공액 디엔계 중합체에 있어서의 방향족 모노비닐 단량체 단위의 비율은, 결합제를 구성하는 중합체 중의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 바람직하게는 15 질량% 이상, 보다 바람직하게는 35 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 55 질량% 이상이고, 바람직하게는 80 질량% 이하, 보다 바람직하게는 70 질량% 이하이다.
- [0198] -공액 디엔계 중합체에 있어서의 그 밖의 단량체 단위-
- [0199] 공액 디엔계 중합체는, 그 밖의 단량체 단위를 포함하고 있어도 된다. 그리고, 공액 디엔계 중합체에 포함될 수 있는 그 밖의 단량체 단위를 형성할 수 있는, 그 밖의 단량체로는, 상술한 산기 함유 단량체; 상술한 니트릴기 함유 단량체; 등을 들 수 있다.
- [0200] 한편, 이들 그 밖의 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 또한, 공액 디엔계 중합체에 있어서의 그 밖의 단량체 단위의 함유 비율은, 적당히 조정하면 된다.
- [0201] <<결착제의 유리 전이 온도>>
- [0202] 결합제의 유리 전이 온도(Tg)는, 바람직하게는 -100℃ 이상, 보다 바람직하게는 -90℃ 이상, 더욱 바람직하게는 -80℃ 이상이고, 바람직하게는 30℃ 미만, 보다 바람직하게는 20℃ 이하, 더욱 바람직하게는 15℃ 이하이다.
- [0203] 결합제의 유리 전이 온도가 상기 하한 이상이면, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 보다 향상시킬 수 있다. 또한, 기능층의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다.
- [0204] 한편, 결합제의 유리 전이 온도가 상기 상한 이하이면, 기능층의 유연성을 보다 높일 수 있다.
- [0205] <<결착제의 체적 입자경 D50>>
- [0206] 결합제의 체적 입자경 D50은, 0.1μm 이상인 것이 바람직하고, 0.2μm 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.8μm 이하인 것이 바람직하고, 0.5μm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0207] 결합제의 체적 입자경 D50이 상기 하한 이상이면, 기능층 중의 이온 전도성이 저하되는 것을 보다 억제하여, 전기 화학 소자의 전기 화학 특성(특히, 출력 특성)을 향상시킬 수 있다.
- [0208] 한편, 결합제의 체적 입자경 D50이 상기 상한 이하이면, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0209] 한편, 본 명세서에 있어서, 결합제의 체적 입자경 D50은, 레이저 회절법으로 측정하여 얻어진 입도 분포(체적 기준)에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경을 의미하며, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 따라 측정할 수 있다.
- [0210] <<결착제의 함유량>>
- [0211] 기능층용 조성물 중에 있어서의 결합제의 함유량은, 입자상 중합체 100 질량부당, 바람직하게는 20 질량부 이상, 보다 바람직하게는 40 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 50 질량부 이상이고, 바람직하게는 80 질량부 이하, 보다 바람직하게는 70 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 60 질량부 이하이다.
- [0212] 결합제의 함유량이 상기 하한 이상이면, 가루떨어짐이 억제되고, 그 결과, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0213] 한편, 결합제의 함유량이 상기 상한 이하이면, 기능층의 이온 전도성이 저하되는 것을 억제하여, 얻어지는 전기 화학 소자의 출력 특성이 저하되는 것을 억제할 수 있다.
- [0214] 기능층용 조성물이 후술하는 비도전성 내열 입자를 포함하는 경우, 기능층용 조성물 중에 있어서의 결합제의 함유량은, 비도전성 내열 입자 100 질량부당, 바람직하게는 0.1 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.2 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 3 질량부 이상이고, 바람직하게는 20 질량부 이하, 보다 바람직하게는 15 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 10 질량부 이하이다.

- [0215] 결착재의 함유량이 상기 하한 이상이면, 가루떨어짐이 억제되고, 그 결과, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0216] 한편, 결착재의 함유량이 상기 상한 이하이면, 기능층의 이온 전도성이 저하되는 것을 억제하여, 얻어지는 전기 화학 소자의 출력 특성이 저하되는 것을 억제할 수 있다.
- [0217] 한편, 결착재는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상술한 단량체를 포함하는 단량체 조성물을, 예를 들어 물 등의 수계 용매 중에서 중합함으로써 조제할 수 있다. 여기서, 단량체 조성물 중의 각 단량체의 비율은, 통상, 결착재 중의 각 단량체 단위의 비율과 동일하게 한다.
- [0218] 그리고, 중합 방법 및 중합 반응으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상술한 입자상 중합체의 중합 방법에서 거론한 중합 방법 및 중합 반응을 이용할 수 있다.
- [0219] <비도전성 내열 입자>
- [0220] 본 발명의 기능층용 조성물은, 비도전성 내열 입자(이하, 「내열 입자」라고도 한다.)를 더 포함하는 것이 바람직하다. 기능층용 조성물이 내열 입자를 더 포함하면, 기능층의 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0221] 본 명세서에 있어서, 「비도전성 내열 입자」란, 내열 온도가 200℃ 이상인 비도전성의 미립자를 의미하고, 또한 「내열 온도」란, 열변형 등의 실질적인 물리 변화를 일으키지 않는 온도를 의미한다.
- [0222] 내열 입자로는, 내열 온도가 200℃ 이상이고, 전기 화학적으로 안정적이고, 전기 절연성을 갖는 미립자이면 특별히 제한은 없으나, 무기 입자인 것이 바람직하다.
- [0223] 무기 입자는 비교적 비중이 크기 때문에, 예를 들어, 무기 입자를 포함하는 기능층용 조성물을 기재 상에 도포 등을 하여 기능층을 형성하면, 기능층의 두께 방향 표면에 있어서 무기 입자에 대하여 입자상 중합체가 보다 돌출되기 쉬워지고, 그 결과, 웨트 접착성 및 드라이 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [0224] 여기서, 무기 입자의 재료로는, 전기 화학 소자의 사용 환경하에서 안정적으로 존재하고, 전기 화학적으로 안정적인 것이 바람직하며, 예를 들어, 산화알루미늄(알루미나), 산화알루미늄의 수화물(베마이트(A100H)), 기브사이트($Al(OH)_3$), 산화규소, 산화마그네슘(마그네시아), 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화티탄(티타니아), 티탄산바륨($BaTiO_3$), 산화지르코늄(ZrO), 알루미늄-실리카 복합 산화물 등의 산화물 입자; 질화알루미늄, 질화붕소 등의 질화물 입자; 실리콘, 다이아몬드 등의 공유 결합성 결정 입자; 황산바륨, 불화칼슘, 불화바륨 등의 난용성 이온 결정 입자; 텔크, 몬모릴로나이트 등의 점토 미립자; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 산화알루미늄, 산화알루미늄의 수화물(베마이트), 수산화마그네슘, 및 황산바륨이 보다 바람직하고, 산화알루미늄이 더욱 바람직하다. 또한, 이들 입자는, 필요에 따라 원소 치환, 표면 처리, 고용체화 등이 처리되어 있어도 된다.
- [0225] 한편, 이들 무기 입자는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0226] <<내열 입자의 체적 입자경 D50>>
- [0227] 내열 입자의 체적 입자경 D50은, 바람직하게는 0.1 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.2 μm 이상, 더욱 바람직하게는 0.25 μm 이상이고, 바람직하게는 1.5 μm 이하, 보다 바람직하게는 1.0 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.8 μm 이하이다.
- [0228] 내열 입자의 체적 입자경 D50이 상기 하한 이상이면, 기능층 중에 내열 입자가 조밀하게 충전된다. 그 때문에, 기능층 중의 이온 전도성이 저하되는 것을 보다 억제하여, 전기 화학 소자의 전기 화학 특성(특히, 출력 특성)을 향상시킬 수 있다.
- [0229] 한편, 내열 입자의 체적 입자경 D50이 상기 상한 이하이면, 기능층을 얇게 한 경우에도, 우수한 내열성을 기능층에 발휘시킬 수 있기 때문에, 전기 화학 소자의 용량을 높일 수 있다.
- [0230] 본 명세서에 있어서, 내열 입자의 체적 입자경 D50은, 레이저 회절법으로 측정하여 얻어진 입도 분포(체적 기준)에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경을 의미하며, 실시예에 기재된 방법에 따라 측정할 수 있다.
- [0231] <<내열 입자에 대한 입자상 중합체의 비>>
- [0232] 기능층용 조성물 중의 내열 입자에 대한 입자상 중합체의 체적비(입자상 중합체의 체적/내열 입자의 체적)는,

5/95 이상인 것이 바람직하고, 20/80 이상인 것이 바람직하고, 25/75 이상인 것이 더욱 바람직하고, 30/70 이상인 것이 보다 더 바람직하며, 45/55 이하인 것이 바람직하고, 40/60 이하인 것이 보다 바람직하고, 35/65 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0233] 내열 입자에 대한 입자상 중합체의 체적비가 상기 범위 내이면, 기능층의 내열성과 접착성의 밸런스가 양호해진다.

[0234] 또한, 기능층용 조성물 중의 내열 입자에 대한 입자상 중합체의 질량비(입자상 중합체의 질량/내열 입자의 질량)는, 1/99 이상인 것이 바람직하고, 6/94 이상인 것이 보다 바람직하고, 9/91 이상인 것 더욱 바람직하며, 51/49 이하인 것이 바람직하고, 42/58 이하인 것이 보다 바람직하고, 36/64 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0235] 내열 입자에 대한 입자상 중합체의 질량비가 상기 범위 내이면, 기능층의 내열성과 접착성의 밸런스가 보다 양호해진다.

[0236] <아민 화합물>

[0237] 본 발명의 기능층용 조성물은, 아민 화합물을 더 포함하는 것이 바람직하다. 기능층용 조성물이 아민 화합물을 더 포함하면, 기능층용 조성물의 부패 등을 억제하여, 기능층용 조성물의 보존 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0238] 여기서, 아민 화합물로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 황산하이드록실아민, 디에틸하이드록실아민, 디메틸하이드록실아민, 디프로필하이드록실아민, 이소프로필하이드록실아민, 이소티아졸린계 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 기능층용 조성물의 보존 안정성을 보다 향상시킬 수 있는 점에서, 이소티아졸린계 화합물이 바람직하다. 한편, 이소티아졸린계 화합물로는, 예를 들어, 1,2-벤조-4-이소티아졸린-3-온, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 등을 들 수 있다.

[0239] 이들 아민 화합물은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0240] 아민 화합물의 함유량은, 입자상 중합체 100 질량부당, 바람직하게는 0.3 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.5 질량부 이상이고, 바람직하게는 2 질량부 이하, 보다 바람직하게는 1 질량부 이하이다.

[0241] <그 밖의 성분>

[0242] 기능층용 조성물은, 입자상 중합체, 결합제, 비도전성 내열 입자, 및 아민 화합물 이외에, 임의의 그 밖의 성분을 포함하고 있어도 된다. 그 밖의 성분은, 전기 화학 소자에 있어서의 전기 화학 반응에 영향을 미치지 않는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 분산제, 점도 조정제, 젖음제 등의 기지의 첨가제를 들 수 있다. 이들 그 밖의 성분은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0243] <전기 화학 소자 기능층용 조성물의 조제 방법>

[0244] 기능층용 조성물의 조제 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상술한 입자상 중합체와, 분산매로서의 물과, 필요에 따라 사용되는 결합제와, 내열 입자와, 아민 화합물과, 그 밖의 성분을 혼합함으로써 조제할 수 있다. 한편, 수계 용매 중에서 단량체 조성물을 중합하여 입자상 중합체나 결합제를 조제한 경우에는, 입자상 중합체나 결합제는, 수분산체의 상태에서 그대로 다른 성분과 혼합해도 된다. 또한, 입자상 중합체나 결합제를 수분산체의 상태에서 혼합하는 경우에는, 수분산체 중의 물을 분산매로서 사용해도 된다.

[0245] 여기서, 상술한 성분의 혼합 방법은 특별히 제한되지 않지만, 각 성분을 효율 좋게 분산시키기 위하여, 혼합 장치로서 분산기를 사용하여 혼합을 행하는 것이 바람직하다. 그리고, 분산기는, 상기 성분을 균일하게 분산 및 혼합할 수 있는 장치가 바람직하다. 분산기로는, 볼 밀, 샌드 밀, 안료 분산기, 너레기, 초음파 분산기, 호모제나이저, 플래네티리 믹서 등을 들 수 있다.

[0246] (전기 화학 소자용 적층체)

[0247] 본 발명의 전기 화학 소자용 적층체는, 기재와, 기재 상에 형성된 기능층을 구비하고, 그 기능층이, 본 발명의 기능층용 조성물을 사용하여 이루어지는 것이다. 본 발명의 기능층용 조성물은, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성할 수 있기 때문에, 이것을 사용하여 이루어지는 기능층을 구비하는 적층체이면, 이러한 적층체를 구비하는 전기 화학 소자의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0248] <기재>

[0249] 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 세퍼레이터의 일부를 구성하는 부재로서 기능층을 사용하는 경우에는, 기재로는 세퍼레이터 기재를 사용할 수 있고, 또한, 전극의 일부를 구성하는 부재로서 기능층을 사용하는

경우에는, 기재로는 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극 기재를 사용할 수 있다. 기능층용 조성물을 사용하여 기재 상에 기능층을 형성하여 얻어지는 적층체의 용법에 특별히 제한은 없고, 예를 들어 세퍼레이터 기재 등의 위에 기능층을 형성하여 그대로 세퍼레이터 등의 전기 화학 소자 부재로서 사용해도 되고, 전극 기재 상에 기능층을 형성하여 그대로 전극으로서 사용해도 된다.

[0250] <<세퍼레이터 기재>>

[0251] 기능층을 형성하는 세퍼레이터 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2012-204303호에 기재된 것을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 세퍼레이터 전체의 막두께를 얇게 할 수 있고, 이에 의해, 전기 화학 소자 내의 전극 활물질의 비율을 높여 체적당의 용량을 높일 수 있다는 점에서, 폴리올레핀계(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리염화비닐)의 수지로 이루어지는 미다공막이 바람직하다. 한편, 세퍼레이터 기재는, 기능층 이외의, 소기의 기능을 발휘할 수 있는 임의의 층을 그 일부에 포함하고 있어도 된다.

[0252] <<전극 기재>>

[0253] 기능층을 형성하는 전극 기재(정극 기재 및 부극 기재)로는, 특별히 한정되지 않지만, 집전체 상에 전극 합재층이 형성된 전극 기재를 들 수 있다. 여기서, 집전체, 전극 합재층 중의 성분(예를 들어, 전극 활물질(정극 활물질, 부극 활물질) 및 전극 합재층용 결합재(정극 합재층용 결합재, 부극 합재층용 결합재) 등), 그리고, 집전체 상으로의 전극 합재층의 형성 방법은, 기지의 것을 이용할 수 있고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2013-145763호에 기재된 것을 이용할 수 있다. 한편, 전극 기재는, 기능층 이외의, 소기의 기능을 갖는 임의의 층을 그 일부에 포함하고 있어도 된다.

[0254] <기능층>

[0255] 기능층은, 본 발명의 기능층용 조성물을 사용하여, 상술한 기재 상에 형성할 수 있다. 여기서, 기능층에는, 적어도, 상술한 입자상 중합체와, 필요에 따라 사용되는 결합재, 내열 입자와, 아민 화합물과, 그 밖의 성분이 포함되어 있다. 한편, 기능층 중에 포함되어 있는 각 성분은, 상기 기능층용 조성물 중에 포함되어 있던 것으로, 이들 각 성분의 호적한 존재비는, 기능층용 조성물 중의 각 성분의 호적한 존재비와 동일하다.

[0256] <<기능층의 형성 방법>>

[0257] 기능층용 조성물을 사용하여 기재 상에 기능층을 형성하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어,

[0258] 1) 기능층용 조성물을 상술한 기재의 표면에 도포하고, 이어서 건조시키는 방법

[0259] 2) 기능층용 조성물에 상술한 기재를 침지 후, 이것을 건조시키는 방법

[0260] 3) 기능층용 조성물을 이형 기재 상에 도포하고, 건조시켜 기능층을 형성하고, 얻어진 기능층을 상술한 기재의 표면에 전사하는 방법

[0261] 을 들 수 있다.

[0262] 한편, 기능층은, 기재의 편면 상에만 형성해도 되고, 기재의 양면 상에 형성해도 된다.

[0263] 여기서, 이형 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 기지의 이형 기재를 사용할 수 있다.

[0264] 이들 중에서도, 상기 1)의 방법이, 기능층의 두께를 제어하기 쉬운 점에서 바람직하다. 그리고, 상기 1)의 방법은, 예를 들어, 기능층용 조성물을 기재 상에 도포하는 공정(도포 공정)과, 기재 상에 도포된 기능층용 조성물을 건조시켜 기능층을 형성하는 공정(기능층 형성 공정)을 포함하고 있어도 된다.

[0265] -도포 공정-

[0266] 도포 공정에 있어서, 기능층용 조성물을 기재 상에 도포하는 방법으로는, 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 닥터 블레이드법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 브러시 도포법 등의 방법을 들 수 있다.

[0267] -기능층 형성 공정-

[0268] 기능층 형성 공정에 있어서, 기재 상의 기능층용 조성물을 건조시키는 방법으로는, 특별히 한정되지 않고 공지의 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들어 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, 적외선이나 전자선 등의 조사에 의한 건조법을 들 수 있다. 건조 조건은 특별히 한정되지 않지만, 건조 온도는 바람직하게는 50℃ 이상 150℃ 이하이고, 건조 시간은 바람직하게는 1분 이상 30분 이하이다.

- [0269] 그리고, 기체에 형성된 기능층은, 기체의 내열성을 높이는 내열층으로서의 기능과, 부재끼리를 강고하게 접촉시키는 접착층으로서의 기능을 동시에 발현시키는 단일의 층으로서 호적하게 사용할 수 있다.
- [0270] 또한, 상술한 바와 같이 기능층용 조성물을 사용하여 형성된 기능층을 구비하는 기재, 즉, 본 발명의 적층체는, 종래의 내열층 및 접착층을 구비하는 기재와 비교하여, 보다 단축된 공수 및 시간으로 제작할 수 있기 때문에, 생산성이 높다.
- [0271] 여기서, 내열 입자를 포함하는 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층에 있어서, 통상, 복수의 내열 입자가 기능층의 두께 방향으로 쌓이도록 하여 배치되어 있다. 그리고, 내열 입자가 기능층의 두께 방향으로 쌓여 이루어지는 층(이하, 「내열 입자층」이라고도 한다.)의 두께는, 바람직하게는 0.5 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.8 μm 이상, 더욱 바람직하게는 1 μm 이상이고, 바람직하게는 6 μm 이하, 보다 바람직하게는 5 μm 이하, 더욱 바람직하게는 4 μm 이하이다.
- [0272] 내열 입자층의 두께가 상기 하한 이상이면, 기능층의 내열성이 매우 양호해진다.
- [0273] 한편, 내열 입자층의 두께가 상기 상한 이하이면, 기능층의 이온 확산성을 확보하여, 전기 화학 소자의 전기 화학 특성(특히, 출력 특성)을 더욱 충분히 높일 수 있다.
- [0274] 한편, 본 명세서에 있어서, 「내열 입자층의 두께」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0275] <<내열 입자층의 두께에 대한 입자상 중합체의 체적 입자경 D50의 비>>
- [0276] 상기 내열 입자층의 두께에 대한 입자상 중합체의 체적 입자경 D50의 비(입자상 중합체의 체적 입자경 D50/내열 입자층의 두께)는, 바람직하게는 1.05 이상, 보다 바람직하게는 1.2 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 이상이고, 바람직하게는 5.0 이하, 보다 바람직하게는 4.5 이하, 더욱 바람직하게는 4.0 이하이다.
- [0277] 내열 입자층의 두께에 대한 입자상 중합체의 체적 입자경 D50의 비가 상기 하한 이상이면, 기능층의 두께 방향 표면에 있어서, 내열 입자의 표면에 대하여 입자상 중합체가 더욱 돌출되기 쉬워지기 때문에, 더욱 양호한 웨트 접착성 및 드라이 접착성이 발휘될 수 있다.
- [0278] 한편, 내열 입자층의 두께에 대한 입자상 중합체의 체적 입자경 D50의 비가 상기 상한 이하이면, 기능층용 조성물을 기체에 도포할 때에 입자상 중합체가 탈락하는 것을 더욱 억제하여, 더욱 균일한 기능층을 형성할 수 있다.
- [0279] <<기능층의 두께>>
- [0280] 기재 상에 형성된 기능층의 두께(이하, 「기능층의 최대 두께」라고도 한다.)는, 바람직하게는 1.0 μm 이상, 보다 바람직하게는 1.5 μm 이상, 더욱 바람직하게는 2.0 μm 이상, 특히 바람직하게는 2.5 μm 이상, 가장 바람직하게는 5.0 μm 이상이고, 바람직하게는 10.0 μm 이하, 보다 바람직하게는 9.0 μm 이하, 더욱 바람직하게는 8.0 μm 이하이다.
- [0281] 기능층의 최대 두께가 상기 하한 이상이면, 기능층의 내열성이 매우 양호해진다.
- [0282] 한편, 기능층의 최대 두께가 상기 상한 이하이면, 기능층의 이온 확산성을 확보하여, 전기 화학 소자의 전기 화학 특성(특히, 출력 특성)을 더욱 충분히 높일 수 있다.
- [0283] 한편, 본 명세서에 있어서, 「기능층의 최대 두께」는, 예를 들어, 전계 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0284] (전기 화학 소자)
- [0285] 본 발명의 전기 화학 소자는, 본 발명의 적층체를 구비하는 것이다. 이러한 전기 화학 소자이면, 우수한 사이클 특성을 발휘할 수 있다.
- [0286] 한편, 본 발명의 전기 화학 소자는, 적어도 본 발명의 적층체를 구비하고 있으면 되며, 따라서, 본 발명의 효과를 현저하게 손상시키지 않는 한, 본 발명의 적층체 이외의 구성 요소를 구비하고 있어도 된다.
- [0287] 그리고, 본 발명의 전기 화학 소자는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지나 전기 이중층 커패시터이고, 바람직하게는 리튬 이온 이차 전지이다.
- [0288] 여기서, 이하에서는, 본 발명의 전기 화학 소자의 일례로서의 리튬 이온 이차 전지에 대하여 설명한다. 본 발

명에 따른 리튬 이온 이차 전지는, 상술한 본 발명의 적층체를 구비하는 것이다. 보다 구체적으로는, 리튬 이온 이차 전지는, 정극과, 부극과, 기능층이 세퍼레이터 기재 상에 형성되어 이루어지는 기능층 형성 세퍼레이터(본 발명의 적층체)와, 전해액을 구비하는 것이다. 기능층은, 세퍼레이터 기재의 편면 상에만 형성되어 있어도 되고, 세퍼레이터 기재의 양면 상에 형성되어 있어도 된다.

[0289] 한편, 이하의 일례에서는, 기능층은 세퍼레이터 기재 상에 형성되어 있으나, 기능층은 전극 기재 상에 형성되어 있어도 된다.

[0290] 그리고, 본 발명에 따른 리튬 이온 이차 전지에서는, 기능층에 의해, 정극과 세퍼레이터 기재, 및/또는, 부극과 세퍼레이터 기재가, 전해액 중에 있어서 강고하게 접촉되어 있다. 그 때문에, 충방전의 반복에 따른 전극의 극판 간의 거리의 확대도 억제되어, 사이클 특성 등의 전지 특성이 양호한 것으로 되어 있다. 또한, 이 리튬 이온 이차 전지에 있어서는, 기능층에 의해, 세퍼레이터 기재의 내열성이 향상되어 있다. 또한, 이 리튬 이온 이차 전지는, 종래의 내열층 및 접촉층을 구비하는 세퍼레이터를 사용하는 경우와 비교하여, 세퍼레이터의 제조에 필요로 하는 시간을 단축하여 높은 생산성으로 제조할 수 있다.

[0291] 한편, 상술한 정극, 부극, 및 전해액으로는, 리튬 이온 이차 전지에 있어서 사용되고 있는 기지의 정극, 부극, 및 전해액을 사용할 수 있다.

[0292] <정극 및 부극>

[0293] 구체적으로는, 전극(정극 및 부극)으로는, 전극 합재층을 집전체 상에 형성하여 이루어지는 전극을 사용할 수 있다. 한편, 집전체로는, 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인리스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등의 금속 재료로 이루어지는 것을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 부극용의 집전체로는, 구리로 이루어지는 집전체를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 정극용의 집전체로는, 알루미늄으로 이루어지는 집전체를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 전극 합재층으로는, 전극 활물질과 바인더를 포함하는 층을 사용할 수 있다.

[0294] <기능층 형성 세퍼레이터(적층체)>

[0295] 기능층 형성 세퍼레이터는, 예를 들어, 상술한 기능층을 형성하는 방법을 이용하여 세퍼레이터 기재에 기능층을 형성함으로써 제작할 수 있다.

[0296] 여기서, 세퍼레이터 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2012-204303호에 기재된 것을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 기능층 형성 세퍼레이터 전체의 막두께를 얇게 할 수 있고, 이에 의해, 리튬 이온 이차 전지 내의 전극 활물질의 비율을 높여 체적당의 용량을 높일 수 있다는 관점에서, 폴리올레핀계의 수지(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리염화비닐)로 이루어지는 미다공막이 바람직하다.

[0297] <전해액>

[0298] 전해액으로는, 통상, 유기 용매에 지지 전해질을 용해시킨 유기 전해액이 사용된다. 지지 전해질로는, 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지에 있어서는 리튬염이 사용된다. 리튬염으로는, 예를 들어, LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$, CF_3COOLi , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 용매에 녹기 쉬워 높은 해리도를 나타내는 점에서, LiPF_6 , LiClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 가 바람직하다. 한편, 전해질은 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 통상은, 해리도가 높은 지지 전해질을 사용할수록 리튬 이온 전도도가 높아지는 경향이 있으므로, 지지 전해질의 종류에 의해 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.

[0299] 전해액에 사용하는 유기 용매로는, 지지 전해질을 용해할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지에 있어서는, 디메틸카보네이트(DMC), 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 메틸에틸카보네이트(에틸메틸카보네이트(EMC)), 비닐렌카보네이트 등의 카보네이트류; γ -부티로락톤, 포름산메틸 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류; 술포란, 디메틸술폭사이드 등의 함황 화합물류; 등이 호적하게 사용된다.

[0300] 또한 이들 유기 용매의 혼합액을 사용해도 된다. 그 중에서도, 유전율이 높아, 안정적인 전위 영역이 넓은 점에서, 카보네이트류가 바람직하다. 통상, 사용하는 유기 용매의 점도가 낮을수록 리튬 이온 전도도가 높아지는 경향이 있으므로, 유기 용매의 종류에 의해 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.

[0301] 한편, 전해액 중의 전해질의 농도는 적당히 조절할 수 있다. 또한, 전해액에는, 기지의 첨가제를 첨가해도 된

다.

[0302] <리튬 이온 이차 전지의 제조 방법>

[0303] 본 발명의 전기 화학 소자로서의 리튬 이온 이차 전지는, 예를 들어, 상술한 정극과 부극을 기능층 형성 세퍼레이터(본 발명의 적층체)를 개재하여 중첩하고, 이것을 필요에 따라 감기, 접기 등을 하여 전지 용기에 넣고, 전지 용기에 전해액을 주입하여 봉구함으로써 제조할 수 있다. 여기서, 전지 용기에는, 필요에 따라 익스팬디드 메탈이나, 퓨즈, PTC 소자 등의 과전류 방지 소자, 리드판 등을 넣어, 전지 내부의 압력 상승, 과충방전의 방지를 해도 된다. 전지의 형상은, 예를 들어, 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등 어느 것이어도 된다.

[0304] 실시예

[0305] 이하, 본 발명에 대하여 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하의 설명에 있어서, 양을 나타내는 「%」 및 「부」는, 특별히 언급하지 않는 한, 질량 기준이다.

[0306] 또한, 복수 종류의 단량체를 공중합하여 제조되는 중합체에 있어서, 어느 단량체를 중합하여 형성되는 구조 단위의 상기 중합체에 있어서의 비율은, 별도로 언급하지 않는 한, 통상은, 그 중합체의 중합에 사용하는 전체 단량체에서 차지하는 당해 어느 단량체의 비율(투입비)과 일치한다.

[0307] 실시예 및 비교예에 있어서, 유리 전이 온도, 입자상 중합체의 체적 입자경 D50 및 입도 분포 α 의 비율, 결합체의 체적 입자경 D50, 내열 입자의 체적 입자경 D50, 입자상 중합체의 평균 원형도 및 원형도 분포, 입자상 중합체의 THF로의 용출량, 입자 중의 중합 개시제 분해물의 함유량, 내열 입자층의 두께, 그리고, 내열 입자에 대한 입자상 중합체의 체적비는, 하기의 방법으로 측정하였다. 또한, 웨트 접착성, 드라이 접착성, 기능층의 내블로킹성, 이차 전지의 사이클 특성은, 하기의 방법으로 측정 및 평가하였다.

[0308] <유리 전이 온도>

[0309] 실시예 및 비교예에서 조제한 입자상 중합체 및 결합체를 측정 시료로 하였다. 측정 시료 10mg을 알루미늄 팬에 계량하고, 시차열 분석 측정 장치(에스아이아이·나노테크놀로지사 제조 「EXSTAR DSC6220」)로, 측정 온도 범위 $-100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$, 승온 속도 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로, JIS Z8703에 규정된 조건하에서 측정을 실시하여, 시차 주사 열량 분석(DSC) 곡선을 얻었다. 한편, 레퍼런스로서 빈 알루미늄 팬을 사용하였다. 얻어진 시차 주사 열량 분석(DSC) 곡선에 있어서, 미분 신호(DDSC)가 $0.05 \text{ mW}/\text{분}/\text{mg}$ 이상이 되는 DSC 곡선의 흡열 피크가 나오기 직전의 베이스라인과, 흡열 피크 후에 최초로 나타나는 변곡점에서의 DSC 곡선의 접선과의 교점을, 유리 전이 온도($^{\circ}\text{C}$)로서 구하였다.

[0310] <입자상 중합체의 체적 입자경 D50 및 입도 분포 α >

[0311] 실시예 및 비교예에서 조제한 입자상 중합체를 측정 시료로 하였다. 측정 시료 0.1g 상당량을 칭량하여, 비커에 취하고, 분산제로서 알킬벤젠술폰산 수용액(후지 필름사 제조, 「드라이웰」) 0.1mL를 첨가하였다. 상기 비커에, 희석액(베크만·쿨터사 제조, 「아이소톤 II」)을 10 ~ 30mL 더 첨가하고, 20W(Watt)의 초음파 분산기로 3분간 분산시켰다. 그 후, 입경 측정기(베크만·쿨터사 제조, 「멀티사이저」)를 사용하여, 애퍼처 직경: 20 μm , 매체: 아이소톤 II, 측정 입자 개수: 100,000개의 조건하에서 측정을 행하였다. 측정으로 얻어진 입자상 중합체의 입도 분포(체적 기준)에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경 D50을, 입자상 중합체의 체적 입자경 D50으로 하였다.

[0312] 또한, 체적 입자경 D50의 값으로부터, 체적 입자경 $D50 \times 1.5$ 의 값을 산출하고, 입자상 중합체를 100 체적%로 하여, 체적 입자경 $D50 \times 1.5$ 의 값 이상의 입자경을 갖는 입자의 비율(대입자의 비율)을 구하였다.

[0313] 또한, 체적 입자경 D50의 값으로부터, 체적 입자경 $D50 \times 3.0$ 의 값을 산출하고, 입자상 중합체를 100 체적%로 하여, 체적 입자경 $D50 \times 3.0$ 의 값 이상의 입자경을 갖는 입자의 비율(조대 입자의 비율)을 구하였다.

[0314] <결착체의 체적 입자경 D50>

[0315] 실시예에서 조제한 결합체의 체적 입자경 D50은, 레이저 회절법으로 측정하였다. 구체적으로는, 조제한 결합체를 포함하는 수분산 용액(고형분 농도 0.1 질량%로 조정)을 시료로 하였다. 그리고, 레이저 회절식 입자경 분포 측정 장치(베크만·쿨터사 제조, 「LS-230」)를 사용하여 측정을 행하였다. 측정으로 얻어진 결합체의 입도 분포(체적 기준)에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경 D50을, 결합체의 체적 입자

경 D50으로 하였다.

[0316] <내열 입자의 체적 입자경 D50>

[0317] 실시예 및 비교예에서 사용한 내열 입자의 체적 입자경 D50은, 레이저 회절법으로 측정하였다.

[0318] 구체적으로는, 레이저 회절법에 의한 측정으로 얻어진 내열 입자의 입도 분포(체적 기준)에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경(D50)을, 내열 입자의 체적 입자경 D50으로 하였다.

[0319] <입자상 중합체의 평균 원형도 및 원형도 분포>

[0320] 실시예 및 비교예에서 조제한 입자상 중합체를 측정 시료로 하였다. 용기 중에, 미리 이온 교환수 10mL를 넣고, 그 안에 분산제로서 계면 활성제(알킬벤젠술포산) 0.02g을 첨가하고, 또한 측정 시료 0.02g을 첨가해, 초음파 분산기를 사용하여 60W(Watt)로 3분간, 분산 처리를 행하였다. 측정시의 측정 시료의 농도가 3,000 ~ 10,000개/ μL 가 되도록 조정하고, 0.4 μm 이상의 원 상당 직경의 측정 시료 1,000 ~ 10,000개에 대해 플로우식 입자 상(像) 분석 장치(시맥스사 제조, 「FPIA-3000」)를 사용하여 측정하였다. 한편, 원형도는 하기 식(I)로 나타내어지며, 평균 원형도는, 그 평균을 취한 것이다.

[0321] 원형도 = 입자상 중합체의 투영 면적과 동등한 원의 둘레/입자상 중합체의 투영상의 둘레 $\cdot \cdot \cdot$ (I)

[0322] 또한, 입자상 중합체에 대하여, 0.95 미만의 원형도를 갖는 입자의 개수 기준의 비율을 구하였다.

[0323] <입자상 중합체의 THF로의 용출량>

[0324] 실시예 및 비교예에서 조제한 입자상 중합체의 수분산액을, 정량 분석용 여과지 No.5B(어드반텍 제조)로 여과 분리하고, 얻어진 고형분을 건조기의 용기 내에 넣고, 40℃에서 48시간 건조를 행하여, 건조된 입자상 중합체를 얻었다. 얻어진 분말 0.2g 정도를, 200℃, 5 MPa로, 2분 프레스하여 필름을 얻었다. 그 후, 건조시킨 필름을 3 ~ 5mm 정방형으로 재단하고, 약 1g을 정밀 칭량하였다. 재단에 의해 얻어진 필름편의 질량을 w0으로 한다. 이 필름편을, 25℃의 50g의 테트라하이드로퓨란(THF)에 24시간 침지하였다. 그 후, THF로부터 끌어올린 필름편을 온도 105℃에서 3시간 진공 건조시켜, 불용분의 질량 w1을 측정하였다. 그리고, 이하의 계산식을 이용하여 용출량을 산출하였다.

[0325] 용출량(질량%) = $(1 - w1/w0) \times 100$

[0326] <입자 중의 중합 개시제 분해물의 함유량>

[0327] 실시예 및 비교예에서 조제한 입자상 중합체의 수분산액을, 정량 분석용 여과지 No.5B(어드반텍 제조)로 여과 분리하고, 얻어진 고형분을 건조기의 용기 내에 넣고, 40℃에서 48시간 건조를 행하여, 건조된 입자상 중합체를 얻었다. 얻어진 분말 1.0g 정도를, 5g의 아세톤과 혼합하고, 실온(25℃)에서 15시간 정치하여 중합 개시제 분해물을 아세톤 중에 추출하였다. 그 후, 중합 개시제 분해물을 함유하는 아세톤을 0.45 μm PTFE 필터로 여과하였다. 마이크로 시린지를 사용하여 1 μL 를 정확하게 칭량하고, 이하의 가스 크로마토그래피로 측정하여, 입자상 중합체를 구성하는 입자의 전체 질량에 대한 입자 중의 중합 개시제 분해물의 함유 비율을 구하였다. 한편, 실시예 및 비교예의 현탁 중합법에서는, 중합 개시제로서 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트를 사용하고 있기 때문에, 중합 개시제 분해물은, 헵틸-t-부틸에테르였다.

[0328] [가스 크로마토그래피]

[0329] · 장치: 애질런트 제조 8860

[0330] · 칼럼: 애질런트 제조 DB-1 0.25mm \times 30m

[0331] · 분석 조건: 인젝터 250℃, 디텍터 300℃

[0332] · 승온 프로그램: 샘플 주입 후에 50℃에서 5분 유지 후, 10℃/분으로 280℃까지 승온하고, 280℃에서 10분 유지한다.

[0333] 여기서, 실시예 6에 있어서는, 이하의 방법에 의해 중합 개시제 분해물의 함유 비율을 구하였다.

[0334] 구체적으로는, 실시예 6에서 조제한 입자상 중합체의 수분산액을, 정량 분석용 여과지 No.5B(어드반텍 제조)로 여과 분리하고, 얻어진 고형분을 건조기의 용기 내에 넣고, 40℃에서 48시간 건조를 행하여, 건조된 입자상 중합체를 얻었다. 얻어진 분말 1.0g 정도를, 5g의 물과 혼합하고, 실온(25℃)에서 15시간 정치하여 중합 개시제 분해물을 수중에 추출하였다. 그 후, 중합 개시제 분해물을 함유하는 물을 0.45 μm PTFE 필터로 여과하였다.

얻어진 용액(물)을 이온 크로마토그래피(써모 피셔 사이언티픽사 제조, 제품명: Integriion RFIC)를 사용하여, 입자상 중합체를 구성하는 입자의 전체 질량에 대한 입자 중의 중합 개시제 분해물의 함유 비율을 구하였다. 한편, 실시예 6의 유화 중합 응집법에서는, 중합 개시제로서 과황산칼륨을 사용하고 있기 때문에, 중합 개시제 분해물은, 황산 이온이었다.

[0335] <내열 입자층의 두께>

[0336] 기능층 형성 세퍼레이터(적층체)의 단면을, 전계 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 사용하여 관찰하고, 얻어진 화상으로부터, 내열 입자층의 두께를 산출하였다. 한편, 내열 입자층의 두께는, 기능층이 형성된 층의 세퍼레이터의 표면부터, 기능층의 표면을 형성하는 내열 입자까지의 연직 방향의 거리로 하였다.

[0337] <내열 입자에 대한 입자상 중합체의 체적비>

[0338] 슬러리 조성물(기능층용 조성물)을 조제하였을 때의 내열 입자 및 입자상 중합체의 투입량으로부터, 내열 입자에 대한 입자상 중합체의 체적비(입자상 중합체의 체적/내열 입자의 체적)를 구하였다. 한편, 알루미늄의 밀도는 4 g/cm^3 , 베마이트의 밀도는 3.1 g/cm^3 , 수산화마그네슘의 밀도는 2.4 g/cm^3 , 황산바륨의 밀도는 4.5 g/cm^3 로 하여 계산하였다.

[0339] <전해액 침지 후의 접착성(웨트 접착성)>

[0340] 실시예 및 비교예에서 제작한 정극 및 기능층 형성 세퍼레이터(기능층을 양면에 구비함)를, 각각 길이 50mm, 폭 10mm로 재단하였다. 그리고, 재단한 정극 및 세퍼레이터를, 중첩하여 적층시켰다. 얻어진 적층편을, 온도 25℃, 하중 10 kN/m의 롤 프레스를 사용해, 30 m/분의 프레스 속도로 프레스하여, 시험편을 얻었다. 이 시험편을, 온도 60℃의 전해액 중에 72시간 침지하였다. 여기서, 전해액으로는, 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용매(체적 혼합비: EC/DEC = 1/2)에, 지지 전해질로서 농도 1M의 LiPF_6 을 포함하는 용액을 사용하였다. 침지 후의 시험편을 전해액으로부터 꺼내서, 시험편의 표면의 전해액을 닦아냈다. 이 시험편을, 1 MPa, 80℃, 3분의 조건으로 다시 프레스하였다. 다시 프레스한 후의 시험편을, 정극의 집전체측의 면을 아래로 하여, 정극의 표면에 셀로판 테이프(JIS Z1522에 규정되는 것)를 첩부하였다. 한편, 셀로판 테이프는 수평한 시험대에 고정해 두었다. 그리고, 인장 속도 50 mm/분으로, 세퍼레이터의 일단을 연직 상방으로 잡아당겨 떼어냈을 때의 응력을 측정하였다. 당해 측정을 함께 3회 행하였다. 또한 별도로, 상기와 동일하게 하여, 부극 및 세퍼레이터의 적층편을 얻고, 당해 적층편을 프레스하여 시험편을 얻었다. 그리고, 상기 정극을 사용한 경우와 동일하게 하여, 다시 프레스한 후의 시험편을 얻고, 전해액 침지 후의 응력의 측정을 함께 3회 행하였다.

[0341] 상기 정극 및 부극을 사용한 측정에 의해, 얻어진 함께 6회의 응력의 평균값을 필 강도(N/m)로서 구하고, 전해액 침지 후의, 기능층을 개재한 전극과 세퍼레이터의 접착성(웨트 접착성)으로서 하기의 기준으로 평가하였다. 필 강도가 클수록, 웨트 접착성이 양호한 것을 나타낸다.

[0342] A: 필 강도가 5.0 N/m 이상

[0343] B: 필 강도가 3.0 N/m 이상 5.0 N/m 미만

[0344] C: 필 강도가 1.0 N/m 이상 3.0 N/m 미만

[0345] D: 필 강도가 1.0 N/m 미만

[0346] <전해액 침지 전의 접착성(드라이 접착성)>

[0347] 실시예 및 비교예에서 제작한 부극 및 기능층 형성 세퍼레이터(기능층을 양면에 구비함)를 각각 10mm 폭, 길이 50mm 폭으로 잘라내어, 부극과 세퍼레이터를 적층시키고, 온도 70℃, 하중 0.5kN의 평판 프레스로, 10초간 프레스하여, 시험편을 얻었다. 이 시험편을, 부극의 집전체측의 면을 아래로 하여, 전극의 표면에 셀로판 테이프를 첩부하였다. 이 때, 셀로판 테이프로는 JIS Z1522에 규정되는 것을 사용하였다. 또한, 셀로판 테이프는 수평한 시험대에 고정해 두었다. 그리고, 세퍼레이터의 일단을 연직 상방으로 인장 속도 50 mm/분으로 잡아당겨 떼어냈을 때의 응력을 측정하였다. 응력의 측정을 함께 3회 행하였다. 얻어진 함께 3회의 응력의 평균값을 필 강도(N/m)로서 구하고, 기능층을 개재한 전극과 세퍼레이터의 접착성(드라이 접착성)으로서 하기의 기준으로 평가하였다. 필 강도가 클수록, 드라이 접착성이 양호한 것을 나타낸다.

[0348] A: 필 강도가 5.0 N/m 이상

- [0349] B: 필 강도가 3.0 N/m 이상 5.0 N/m 미만
- [0350] C: 필 강도가 1.0 N/m 이상 3.0 N/m 미만
- [0351] D: 필 강도가 1.0 N/m 미만
- [0352] <기능층의 내블로킹성>
- [0353] 실시예 및 비교예에서 제작한 기능층 형성 세퍼레이터(기능층을 양면에 구비함)를 폭 4cm × 길이 4cm의 사이즈로 2매 잘라내어 시험편으로 하였다. 얻어진 2매의 시험편을, 기능층측이 대향하도록 하여 중첩한 후에, 온도 40℃, 하중 8kN으로, 2분간 프레스하여 프레스체를 얻었다. 얻어진 프레스체의 일방단을 고정하고, 프레스체의 타방단을 인장 속도 50 mm/분으로 연직 상방으로 잡아당겨 떼어냈을 때의 응력을 측정하고, 얻어진 응력을 블로킹 강도로 하였다. 그리고, 블로킹 강도를, 이하의 기준으로 평가하였다. 블로킹 강도가 작을수록, 기능층은 블로킹의 발생을 양호하게 억제하는, 즉, 기능층의 내블로킹성이 높은 것을 나타낸다.
- [0354] A: 블로킹 강도가 4 N/m 미만
- [0355] B: 블로킹 강도가 4 N/m 이상 6 N/m 미만
- [0356] C: 블로킹 강도가 6 N/m 이상 8 N/m 미만
- [0357] D: 블로킹 강도가 8 N/m 이상
- [0358] <이차 전지의 사이클 특성>
- [0359] 실시예 및 비교예에서 제작한 리튬 이온 이차 전지를, 전해액 주액 후, 온도 25℃에서 5시간 정치하였다. 다음으로, 온도 25℃, 0.2C의 정전류법으로, 셀 전압 3.65V까지 충전하고, 그 후, 온도 60℃에서 12시간 에이징 처리를 행하였다. 그리고, 온도 25℃, 0.2C의 정전류법으로, 셀 전압 3.00V까지 방전하였다. 그 후, 0.2C의 정전류법으로, CC-CV 충전(상한 셀 전압 4.20V)을 행하고, 0.2C의 정전류법으로 3.00V까지 CC 방전하였다. 이 0.2C에 있어서의 충방전을 3회 반복 실시하였다.
- [0360] 그 후, 온도 25℃의 환경하, 셀 전압 4.20~3.00V, 1.0C의 충방전 레이트로 충방전의 조작을 200 사이클 행하였다. 그 때, 제1회째의 사이클의 방전 용량을 X1, 제200회째의 사이클의 방전 용량을 X2라고 정의하였다.
- [0361] 그리고, 방전 용량 X1 및 방전 용량 X2를 이용하여, 용량 유지율 $\Delta C' = (X2/X1) \times 100(\%)$ 을 구하고, 이하의 기준에 의해 평가하였다. 용량 유지율 $\Delta C'$ 의 값이 클수록, 이차 전지는 사이클 특성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0362] A: 용량 유지율 $\Delta C'$ 이 93% 이상
- [0363] B: 용량 유지율 $\Delta C'$ 이 90% 이상 93% 미만
- [0364] C: 용량 유지율 $\Delta C'$ 이 87% 이상 90% 미만
- [0365] D: 용량 유지율 $\Delta C'$ 이 87% 미만
- [0366] (실시예 1)
- [0367] <입자상 중합체(A)의 조제>
- [0368] [단량체 조성물(A)의 조제]
- [0369] 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌 81.5 부, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 2-에틸헥실아크릴레이트 18 부, 및 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.5 부를 혼합하여, 단량체 조성물(A)를 조제하였다.
- [0370] [금속 수산화물의 조제]
- [0371] 이온 교환수 200 부에 염화마그네슘 10.0 부를 용해시켜 이루어지는 수용액(A1)에, 이온 교환수 50 부에 수산화나트륨 7.0 부를 용해시켜 이루어지는 수용액(A2)을 교반하에서 서서히 첨가하여, 금속 수산화물로서의 수산화마그네슘을 포함하는 콜로이드 분산액(A)를 조제하였다.
- [0372] [현탁 중합법]
- [0373] 현탁 중합법에 의해 입자상 중합체(A)를 조제하였다. 구체적으로는, 상기 수산화마그네슘을 포함하는 콜로이드 분산액(A)에, 상술한 바와 같이 하여 얻은 단량체 조성물(A)를 투입하고, 더 교반한 후, 중합 개시제로서의 t-

부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(니치유사 제조, 「퍼부틸 0」) 3.0 부를 첨가하여 혼합액을 얻었다. 얻어진 혼합액을, 인라인형 유화 분산기(타이헤이요 기공사 제조, 「캐비트론」)를 사용해 12,000 rpm의 회전수로 1분간 고전단 교반하여, 수산화마그네슘을 포함하는 콜로이드 분산액 중에, 단량체 조성물(A)의 액적을 형성하였다.

[0374] 상기 단량체 조성물(A)의 액적이 형성된, 수산화마그네슘을 포함하는 콜로이드 분산액을 반응기에 넣고, 90℃로 승온하여 5시간 중합 반응을 행하였다. 얻어진 분산액을 이베퍼레이터를 사용해, 90℃에서의 감압 처리를 2시간 행하여 정제하고, 입자상 중합체(A)를 포함하는 수분산액을 얻었다.

[0375] 상기 입자상 중합체(A)를 포함하는 수분산액을 사용하여, 입자상 중합체(A)의 체적 입자경 D50 및 입도 분포 α 를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0376] 또한, 상기 입자상 중합체(A)를 포함하는 수분산액을 교반하면서, 실온(25℃)하에서 황산을 적하하여, pH가 6.5 이하가 될 때까지 산 세정을 행하였다. 이어서, 여과 분리를 행하고, 얻어진 고형분에 이온 교환수 500 부를 첨가하여 재슬러리화시켜, 물 세정 처리(세정, 여과, 및 탈수)를 10회 반복하여 행하였다. 그리고 나서, 여과 분리를 행하고, 얻어진 고형분을 건조기의 용기 내에 넣고, 40℃에서 48시간 건조를 행하여, 건조된 입자상 중합체(A)를 얻었다.

[0377] 얻어진 입자상 중합체(A)의 유리 전이 온도, 그리고, 평균 원형도 및 원형도 분포를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0378] <결착제(α)를 포함하는 수분산액의 조제>

[0379] 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 70 부, 유화제로서의 라우릴황산나트륨(카오 케미컬사 제조, 「에말(등록상표) 2F」) 0.15 부, 및 중합 개시제로서의 과황산암모늄 0.5 부를 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 60℃로 승온하였다.

[0380] 한편, 다른 용기에서, 이온 교환수 50 부, 분산 안정제로서의 도데실벤젠술포산나트륨 0.5 부, (메트)아크릴산 에스테르 단량체로서의 n-부틸아크릴레이트 94 부, 산기 함유 단량체로서의 메타크릴산 2 부, 및 니트릴기 함유 단량체로서의 아크릴로니트릴 2 부, 그리고 가교성 단량체로서의 알릴메타크릴레이트 1 부 및 알릴글리시딜에테르 1 부를 혼합하여, 단량체 조성물(α)를 조제하였다.

[0381] 얻어진 단량체 조성물(α)를 4시간에 걸쳐 상술한 교반기를 구비한 반응기에 연속적으로 첨가하여 중합을 행하였다. 첨가 중에는, 60℃에서 반응을 행하였다. 첨가 종료 후, 70℃에서 3시간 더 교반하고 나서 반응을 종료하고, 아크릴계 중합체로서의 입자상의 결착제(α)를 포함하는 수분산액을 얻었다. 얻어진 입자상의 결착제(α)는, 체적 입자경 D50이 0.4 μm 이고, 유리 전이 온도는 -40℃였다.

[0382] <슬러리 조성물(기능충용 조성물)의 조제>

[0383] 내열 입자로서의 알루미늄(스미토모 화학사 제조, 「AKP3000」, 체적 입자경 D50: 0.7 μm) 100 부에, 분산제로서의 폴리아크릴산 0.5 부 첨가하고, 고형분 농도가 55%가 되도록 이온 교환수를 첨가하고, 볼 밀을 사용하여 혼합하고, 또한 결착제(α)를 포함하는 수분산액을 고형분 상당으로 6 부 첨가하여, 혼합 전 슬러리를 얻었다.

[0384] 입자상 중합체 100 부에 대하여 유화제로서의 도데실벤젠술포산나트륨(카오 케미컬사 제조, 「네오펠렉스 G-15」) 0.2 부와, 중점제로서의 카르복시메틸셀룰로오스 1.5 부를, 고형분 농도가 40%가 되도록 혼합한 후, 아민 화합물로서의 1,2-벤조-4-이소티아졸린-3-온 0.5 부를 더 첨가하고, 얻어진 혼합액을, 상기과 같이 하여 얻은 혼합 전 슬러리에 첨가하였다. 고형분 농도가 40%가 되도록 이온 교환수를 더 첨가하여, 슬러리 조성물(기능충용 조성물)을 얻었다. 그 때, 슬러리 조성물 중의 내열 입자에 대한 입자상 중합체(A)의 체적비(입자상 중합체(A)의 체적/내열 입자의 체적)는, 30/70이었다. 한편, 슬러리 조성물 중의 내열 입자에 대한 입자상 중합체(A)의 질량비[입자상 중합체(A)의 질량/내열 입자의 질량]는, 30/280이었다.

[0385] 또한, 얻어진 슬러리 조성물을 사용하여, 입자 중의 중합 개시제 분해물의 함유량 및 입자상 중합체의 THF로의 용출량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0386] <기능층 형성 세퍼레이터(적층체)의 제작>

[0387] 폴리에틸렌제의 미다공막(두께: 12 μm)을 세퍼레이터 기재로서 준비하였다. 이 세퍼레이터 기재의 일방의 면에, 상술한 바와 같이 하여 얻은 슬러리 조성물을 바 코팅법에 의해 도포하였다. 다음으로, 슬러리 조성물이 도포된 세퍼레이터 기재를 50℃에서 1분간 건조시켜, 기능층을 형성하였다. 동일한 조작을 세퍼레이터 기재의 타방의 면에 대해서도 행하여, 세퍼레이터 기재의 양면에 각각 두께 2.0 μm 의 기능층을 구비하는 기능층 형성

세퍼레이터(적층체)를 제작하였다.

[0388] <정극의 제작>

[0389] 정극 활물질로서의 LiCoO_2 (체적 평균 입자경: $12\ \mu\text{m}$)를 100 부, 도전재로서의 아세틸렌 블랙(텐카사 제조, 「HS-100」)을 2 부, 정극 합제층용 결합재로서의 폴리불화비닐리텐(쿠레하사 제조, 「#7208」)을 고형분 상당으로 2 부, 및 용매로서의 N-메틸피롤리돈을 혼합하여, 전체 고형분 농도를 70%로 하였다. 이들을 플래네티리 믹서에 의해 혼합하여, 정극용 슬러리 조성물을 조제하였다.

[0390] 상기 정극용 슬러리 조성물을, 콤팩 코터로, 집전체로서의 두께 $20\ \mu\text{m}$ 의 알루미늄박 상에, 건조 후의 막두께가 $150\ \mu\text{m}$ 정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 알루미늄박을 $0.5\ \text{m/분}$ 의 속도로 60°C 의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 그 후, 120°C 에서 2분간 가열 처리하여, 프레스 전의 정극 원단을 얻었다. 이 프레스 전의 정극 원단을 롤 프레스로 압연하여, 정극 합제층(두께: $60\ \mu\text{m}$)을 구비하는 프레스 후의 정극을 얻었다.

[0391] <부극의 제작>

[0392] 교반기 장착 5 MPa 내압 용기에, 1,3-부타디엔 33 부, 이타콘산 3.5 부, 스티렌 63.5 부, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨 0.4 부, 이온 교환수 150 부, 및 중합 개시제로서의 과황산칼륨 0.5 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 50°C 로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전환율이 96%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 부극 합제층용 결합재(SBR)를 포함하는 혼합물을 얻었다. 이 부극 합제층용 결합재를 포함하는 혼합물에, 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, pH 8로 조정 후, 가열 감압 증류에 의해 미반응 단량체의 제거를 행하였다. 그 후, 30°C 이하까지 냉각하여, 원하는 부극 합제층용 결합재를 포함하는 수분산액을 얻었다.

[0393] 부극 활물질(1)로서의 인조 흑연(체적 평균 입자경: $15.6\ \mu\text{m}$) 80 부, 부극 활물질(2)로서 실리콘계 활물질 SiO_x (체적 평균 입자경: $4.9\ \mu\text{m}$) 16 부를 배합하고, 점도 조정제로서의 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염(닛폰제지사 제조, 「MAC350HC」)의 2% 수용액을 고형분 상당으로 2.5 부, 및 이온 교환수를 혼합하여 고형분 농도 68%로 조정한 후, 25°C 에서 60분간 더 혼합하였다. 또한 이온 교환수로 고형분 농도를 62%로 조정한 후, 25°C 에서 15분간 더 혼합하여, 혼합액을 얻었다. 이 혼합액에, 상기 부극 합제층용 결합재를 포함하는 수분산액을 고형분 상당량으로 1.5 부, 및 이온 교환수를 넣어, 최종 고형분 농도가 52%가 되도록 조정하고, 10분간 더 혼합하여, 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 감압하에서 탈포 처리하여 유동성이 좋은 부극용 슬러리 조성물을 얻었다.

[0394] 상기 부극용 슬러리 조성물을, 콤팩 코터로, 집전체로서의 두께 $20\ \mu\text{m}$ 의 구리박 상에, 건조 후의 막두께가 $150\ \mu\text{m}$ 정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 구리박을 $0.5\ \text{m/분}$ 의 속도로 60°C 의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 그 후, 120°C 에서 2분간 가열 처리하여, 프레스 전의 부극 원단을 얻었다. 이 프레스 전의 부극 원단을 롤 프레스로 압연하여, 부극 합제층(두께: $80\ \mu\text{m}$)을 구비하는 프레스 후의 부극을 얻었다.

[0395] 상술한 바와 같이 하여 얻은 기능층 형성 세퍼레이터, 정극, 및 부극을 사용하여, 웨트 접착성, 드라이 접착성, 및 기능층의 내블로킹성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0396] <리튬 이온 이차 전지의 제작>

[0397] 상술한 바와 같이 하여 제작한 프레스 후의 정극을 $49\text{cm} \times 5\text{cm}$ 의 장방향으로 잘라내어, 정극 합제층측의 표면이 상측이 되도록 두고, 그 정극 합제층 상에, $120\text{cm} \times 5.5\text{cm}$ 로 잘라낸 상기 기능층 형성 세퍼레이터를, 정극이 기능층 형성 세퍼레이터의 길이 방향의 일방측에 위치하도록 배치하였다. 또한, 상술한 바와 같이 하여 제작한 프레스 후의 부극을 $50\text{cm} \times 5.2\text{cm}$ 의 장방향으로 잘라내어, 기능층 형성 세퍼레이터 상에, 부극 합제층측의 표면이 기능층 형성 세퍼레이터에 대향하고, 또한, 부극이 기능층 형성 세퍼레이터의 길이 방향의 타방측에 위치하도록 배치하였다. 그리고, 얻어진 것을 권회기에 의해 권회하여, 권회체를 얻었다. 이 권회체를 70°C , 1 MPa로 프레스하여, 편평체로 한 후, 전지의 외장으로서의 알루미늄 포장재 외장으로 감싸고, 전해액[용매: 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트/비닐렌카보네이트(체적비) = 68.5/30/1.5, 전해질: 농도 1M의 LiPF_6]을 공기가 남지 않도록 주입하였다. 그리고, 알루미늄 포장재 외장의 개구를 온도 150°C 에서 히트 시일해 폐구하여, 용량 800 mAh의 권회형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.

[0398] 얻어진 리튬 이온 이차 전지를 사용하여 이차 전지의 사이클 특성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0399] (실시에 2)
- [0400] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 입자상 중합체(A) 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 입자상 중합체(B)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0401] <입자상 중합체(B)의 조제>
- [0402] 입자상 중합체를 조제함에 있어서, 금속 수산화물로서의 수산화마그네슘을 포함하는 콜로이드 분산액(A) 대신에, 수산화마그네슘을 포함하는 콜로이드 분산액(B)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 입자상 중합체(B)를 조제하였다.
- [0403] 한편, 수산화마그네슘을 포함하는 콜로이드 분산액(B)는, 이온 교환수 200 부에 염화마그네슘 12.0 부를 용해시켜 이루어지는 수용액(B1)에, 이온 교환수 50 부에 수산화나트륨 8.4 부를 용해시켜 이루어지는 수용액(B2)을 교반하에서 서서히 첨가함으로써 조제하였다.
- [0404] (실시에 3)
- [0405] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 입자상 중합체(A) 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 입자상 중합체(C)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0406] <입자상 중합체(C)의 조제>
- [0407] 입자상 중합체를 조제함에 있어서, 금속 수산화물로서의 수산화마그네슘을 포함하는 콜로이드 분산액(A) 대신에, 수산화마그네슘을 포함하는 콜로이드 분산액(C)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 입자상 중합체(C)를 조제하였다.
- [0408] 한편, 수산화마그네슘을 포함하는 콜로이드 분산액(C)는, 이온 교환수 200 부에 염화마그네슘 8.0 부를 용해시켜 이루어지는 수용액(C1)에, 이온 교환수 50 부에 수산화나트륨 5.6 부를 용해시켜 이루어지는 수용액(C2)을 교반하에서 서서히 첨가함으로써 조제하였다.
- [0409] (실시에 4)
- [0410] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 입자상 중합체(A) 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 입자상 중합체(D)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0411] <입자상 중합체(D)의 조제>
- [0412] 입자상 중합체를 조제함에 있어서, 분산기의 회전수를 12,000 rpm에서 13,500 rpm으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 입자상 중합체(D)를 조제하였다.
- [0413] (실시에 5)
- [0414] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 입자상 중합체(A) 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 입자상 중합체(E)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0415] <입자상 중합체(E)의 조제>
- [0416] 입자상 중합체를 조제함에 있어서, 분산기의 회전수를 12,000 rpm에서 10,000 rpm으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 입자상 중합체(E)를 조제하였다.
- [0417] (실시에 6)
- [0418] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 입자상 중합체(A) 대신에, 유화 중합 응집법을 이용해 이하와 같이 하여 조제한 입자상 중합체(F)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0419] <입자상 중합체(F)의 조제>
- [0420] (1) 수지 미립자의 조제
- [0421] 플라스크 내에서, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌 81.5 부, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 2-에틸헥실아크릴레이트 18 부, 및 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.5 부를 혼합하여, 단량체 조성물(F)를 조제하였다.

- [0422] 한편, 세퍼러블 플라스크 중에서, 음이온성 계면 활성제로서의 도데실벤젠술포산나트륨 0.7 부를 이온 교환수 373 부에 용해시켜, 계면 활성제 용액을 조제하였다.
- [0423] 상기 계면 활성제 용액에, 상술한 바와 같이 하여 얻은 단량체 조성물(F)를 첨가하고, 유화 분산기(엠 테크닉 제조, 「크레아 믹스」)를 사용해 분산시켜, 단량체 조성물(F)의 유화 분산액을 조제하였다.
- [0424] 얻어진 유화 분산액에 이온 교환수 400 부를 첨가한 후, 중합 개시제로서의 과황산칼륨 2.1 부를 포함하는 수용액(과황산칼륨 2.1 부를 이온 교환수 39.6 부에 용해시켜 이루어지는 수용액)과, 분자량 조정제로서의 n-옥틸메르캡탄 1.9 부를 첨가하고, 80℃에서 3시간, 중합(1단계의 중합)을 행하였다.
- [0425] 또한, 중합 개시제로서의 과황산칼륨 3.2 부를 포함하는 수용액(과황산칼륨 3.2 부를 이온 교환수 61.3 부에 용해시켜 이루어지는 수용액)을 첨가한 후, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌 81.1 부, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위로서의 메타크릴산 12.0 부 및 n-부틸아크릴레이트 36.8 부, 그리고 분자량 조정제로서의 n-옥틸메르캡탄 2.1 부를 적하함으로써 첨가하였다. 적하 후, 2시간 동안 그 온도 그대로(80℃) 유지함으로써 중합(2단계의 중합)을 행하였다.
- [0426] 중합 후, 반응액을 수행하여, 수지 미립자를 포함하는 분산액을 얻었다.
- [0427] (2) 수지 입자의 조제
- [0428] 상술한 바와 같이 하여 얻은 수지 미립자를 포함하는 분산액을 고형분 상당으로 150 부, 이온 교환수 645 부를 플라스크에 넣어, 교반하였다. 얻어진 분산액의 온도를 30℃로 조정한 후, pH가 10이 될 때까지 수산화나트륨 수용액(농도: 5 mol/L)을 첨가하였다.
- [0429] 이어서, 상기 분산액에, 염화마그네슘·6수화물 32 부를 이온 교환수 32 부에 용해시켜 이루어지는 수용액을, 교반하, 30℃에서 10분간에 걸쳐 첨가하였다. 그 후, 이 분산액을 60분간에 90℃까지 승온하고, 교반 및 가열을 계속하면서, 수지 미립자끼리의 염석에 의한 응집과 가열에 의한 용착을 행하여, 수지 입자를 형성하였다.
- [0430] 그리고, 교반 및 가열을 계속하면서, 입경 측정기(베크만·쿨터사 제조, 「멀티사이저」)를 사용하여 수지 입자의 입경을 측정하고, 형성된 수지 입자의 체적 입자경 D50이 3 μ m가 된 시점에서, 염화나트륨 8.8 부를 이온 교환수 57.7 부에 용해시켜 이루어지는 수용액을 첨가하여, 염석 및 용착을 정지시켰다. 가열 및 교반을 90℃에서 3시간 계속하여, 입자 형상의 제어를 행하고, 입자상 중합체(F1)를 포함하는 분산액을 얻었다.
- [0431] 별도로, 동일한 순서로 교반 및 가열을 계속하면서, 입경 측정기를 사용하여 수지 입자의 입경을 측정하고, 형성된 수지 입자의 체적 입자경 D50이 5 μ m가 된 시점에서, 염화나트륨 8.8 부를 이온 교환수 57.7 부에 용해시켜 이루어지는 수용액을 첨가하여, 염석 및 용착을 정지시켰다. 가열 및 교반을 90℃에서 3시간 계속하여, 입자 형상의 제어를 행하고, 입자상 중합체(F2)를 포함하는 분산액을 얻었다.
- [0432] 상기에서 얻어진 입자상 중합체(F1) 및 (F2)를 포함하는 분산액을 적량 배합하여, 목적의 체적 입자경 D50 및 입도 분포 α 를 갖는 입자상 중합체(F)를 포함하는 분산액을 얻었다.
- [0433] 상기 입자상 중합체(F)를 포함하는 분산액을 탈수하고, 이온 교환수를 사용하여 물 세정 처리를 10회 행한 후, 진공 건조기를 사용하여, 압력 30 torr, 온도 50℃에서 1일간 건조시켜, 입자상 중합체(F)를 얻었다.
- [0434] (실시에 7)
- [0435] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 입자상 중합체(A) 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 입자상 중합체(G)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0436] <입자상 중합체(G)의 조제>
- [0437] 입자상 중합체를 조제함에 있어서, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌을 81.5 부에서 81.8 부로 변경하고, 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트를 0.5 부에서 0.2 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 입자상 중합체(G)를 조제하였다.
- [0438] (실시에 8)
- [0439] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 입자상 중합체(A) 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 입자상 중합체(H)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0440] <입자상 중합체(H)의 조제>

- [0441] 입자상 중합체를 조제함에 있어서, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌을 81.5 부에서 77 부로 변경하고, 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트를 0.5 부에서 5 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 입자상 중합체(H)를 조제하였다.
- [0442] (실시예 9)
- [0443] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 입자상 중합체(A) 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 입자상 중합체(I)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0444] <입자상 중합체(I)의 조제>
- [0445] 입자상 중합체를 조제함에 있어서, 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.5 부를 디비닐벤젠 0.5 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 입자상 중합체(I)를 조제하였다.
- [0446] (실시예 10)
- [0447] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 입자상 중합체(A) 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 입자상 중합체(J)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0448] <입자상 중합체(J)의 조제>
- [0449] 입자상 중합체를 조제함에 있어서, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌을 81.5 부에서 81.9 부로 변경하고, 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.5 부를 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 0.1 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 입자상 중합체(J)를 조제하였다.
- [0450] (실시예 11)
- [0451] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 입자상 중합체(A) 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 입자상 중합체(K)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0452] <입자상 중합체(K)의 조제>
- [0453] 입자상 중합체를 조제함에 있어서, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌을 81.5 부에서 76.8 부로 변경하고, 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.5 부를 글리시딜메타크릴레이트 5 부로 변경하고, 산기 함유 단량체로서의 메타크릴산 0.2 부를 더 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 입자상 중합체(K)를 조제하였다.
- [0454] (실시예 12)
- [0455] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 입자상 중합체(A) 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 입자상 중합체(L)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0456] <입자상 중합체(L)의 조제>
- [0457] 입자상 중합체를 조제함에 있어서, 이배퍼레이터를 사용한 감압 처리 시간을 1시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 입자상 중합체(L)을 조제하였다.
- [0458] (실시예 13)
- [0459] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 입자상 중합체(A) 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 입자상 중합체(M)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0460] <입자상 중합체(M)의 조제>
- [0461] 입자상 중합체를 조제함에 있어서, 이배퍼레이터를 사용한 감압 처리 시간을 0.5시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 입자상 중합체(M)을 조제하였다.
- [0462] (실시예 14)
- [0463] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 겔착재(α)를 포함하는 수분산액 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 겔착재(β)를 포함하는 수분산액을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0464] <겔착재(β)를 포함하는 수분산액의 조제>

- [0465] 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 70 부, 유화제로서의 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(카오 케미컬사 제조, 「에멀젼(등록상표) 120」) 0.15 부, 및 중합 개시제로서의 과황산암모늄 0.5 부를 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 60℃로 승온하였다.
- [0466] 한편, 다른 용기에서, 이온 교환수 50 부, 유화제로서의 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(카오 케미컬사 제조, 「에멀젼(등록상표) 120」) 0.5 부, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 2-에틸헥실아크릴레이트 70 부, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌 25 부, 가교성 단량체로서의 알릴글리시딜에테르 1.7 부 및 알릴메타크릴레이트 0.3 부, 그리고 산기 함유 단량체로서의 아크릴산 3 부를 혼합하여, 단량체 조성물(β)를 조제하였다.
- [0467] 얻어진 단량체 조성물(β)를 4시간에 걸쳐 상술한 교반기를 구비한 반응기에 연속적으로 첨가하여 중합을 행하였다. 첨가 중에는, 70℃에서 반응을 행하였다. 첨가 종료 후, 80℃에서 3시간 더 교반하고 나서 반응을 종료하고, 입자상의 결착재(β)를 포함하는 수분산액을 얻었다. 얻어진 결착재(β)를 포함하는 수분산액을 사용하여, 결착재(β)의 체적 입자경 D50 및 유리 전이 온도를 측정하였다. 결착재(β)의 체적 입자경 D50은, 0.25 μ m이고, 유리 전이 온도는 -35℃였다.
- [0468] (실시에 15)
- [0469] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 내열 입자로서의 알루미나 100 부를 베마이트(쇼와덴코사 제조, 「H43M」, 체적 입자경 D50: 0.8 μ m) 100 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0470] (실시에 16)
- [0471] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 내열 입자로서의 알루미나 100 부를 수산화마그네슘(코노시마 화학 공업사 제조, 「마그시즈 X-6F」, 체적 입자경 D50: 0.7 μ m) 100 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0472] (실시에 17)
- [0473] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 내열 입자로서의 알루미나 100 부를 황산바륨(타케하라 화학사 제조, 「TS-2」, 체적 입자경 D50: 0.3 μ m) 100 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0474] (실시에 18)
- [0475] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 아민 화합물로서의 1,2-벤조-4-이소티아졸린-3-온 0.5 부를 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 0.5 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0476] (실시에 19)
- [0477] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 결착재(α)를 포함하는 수분산액 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 결착재(γ)를 포함하는 수분산액을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0478] <결착재(γ)를 포함하는 수분산액의 조제>
- [0479] 반응기에, 이온 교환수 150 부, 유화제로서의 도데실벤젠술포산나트륨 수용액(농도 10%) 25 부, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌 63 부, 카르복실산기를 갖는 단량체로서의 이타콘산 3.5 부, 수산기를 갖는 단량체로서의 2-하이드록시에틸아크릴레이트 1 부, 및 분자량 조정제로서의 t-도데실메르캅탄 0.5 부를, 이 순서로 투입하였다. 이어서, 반응기 내부의 기체를 질소로 3회 치환한 후, 공액 디엔 단량체로서의 1,3-부타디엔 32.5 부를 투입하였다. 60℃로 유지한 반응기에, 중합 개시제로서의 과황산칼륨 0.5 부를 투입하여 중합 반응을 개시하고, 교반하면서 중합 반응을 계속하였다. 중합 전환율이 96%가 된 시점에서 냉각하고, 중합 정지제로서의 하이드로퀴논 수용액(농도 10%) 0.1 부를 첨가하여 중합 반응을 정지시켰다. 그 후, 수온 60℃의 로터리 이베퍼레이터를 사용하여 잔류 단량체를 제거하고, 중합체 B(입자상 중합체)의 수분산액을 얻었다. 얻어진 결착재(γ)를 포함하는 수분산액을 사용하여, 결착재(γ)의 체적 입자경 D50 및 유리 전이 온도를 측정하였다. 결착재(γ)의 체적 입자경 D50은, 0.15 μ m이고, 유리 전이 온도는 15℃였다.
- [0480] (비교예 1)

- [0481] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 입자상 중합체(A) 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 입자상 중합체(N)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0482] <입자상 중합체(N)의 조제>
- [0483] 입자상 중합체를 조제함에 있어서, 분산기의 회전수를 12,000 rpm에서 15,000 rpm으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 입자상 중합체(N)을 조제하였다.
- [0484] (비교예 2)
- [0485] 슬러리 조성물을 조제함에 있어서, 입자상 중합체(A) 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 입자상 중합체(O)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0486] <입자상 중합체(O)의 조제>
- [0487] 입자상 중합체를 조제함에 있어서, 분산기의 회전수를 12,000 rpm에서 8,000 rpm으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 입자상 중합체(O)를 조제하였다.
- [0488] 한편, 표 1 중,
- [0489] 「ST」는, 스티렌 단위를 나타내고,
- [0490] 「2EHA」는, 2-에틸헥실아크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0491] 「EDMA」는, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0492] 「BA」는, n-부틸아크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0493] 「DVB」는, 디비닐벤젠 단위를 나타내고,
- [0494] 「TMP」는, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0495] 「GMA」는, 글리시딜메타크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0496] 「MAA」는, 메타크릴산 단위를 나타내고,
- [0497] 「AN」은, 아크릴로니트릴 단위를 나타내고,
- [0498] 「AMA」는, 알릴메타크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0499] 「AGE」는, 알릴글리시딜에테르 단위를 나타내고,
- [0500] 「AA」는, 아크릴산 단위를 나타내고,
- [0501] 「IA」는, 이타콘산 단위를 나타내고,
- [0502] 「2HEA」는, 2-하이드록시에틸아크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0503] 「BD」는, 부타디엔 단위를 나타내고,
- [0504] 「현탁」은, 현탁 중합법에 의해 얻어진 입자상 중합체를 나타내고,
- [0505] 「유화」는, 유화 중합 응집법에 의해 얻어진 입자상 중합체를 나타내고,
- [0506] 「BIT」는, 1,2-벤조-4-이소티아졸린-3-온을 나타내고,
- [0507] 「MIT」는, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온을 나타낸다.

표 1

구분	실시예																			비교예																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478