

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/161266 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063356
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 24 日(24.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-117134 2011 年 5 月 25 日(25.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人東北大学(NATIONAL UNIVERSITY
CORPORATION TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP];
〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番
1 号 Miyagi (JP). 日本ゼオン株式会社(ZEON
CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田
区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大見 忠弘
(OHMI, Tadahiro) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市
青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北

大学内 Miyagi (JP). 井上 利洋(INOUE, Toshihiro)
[JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目
6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 元
田 充則(MOTODA, Mitsunori) [JP/JP]; 〒1008246
東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼ
オン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 前田 均, 外(MAEDA, Hitoshi et al.); 〒
1010051 東京都千代田区神田神保町 1 丁目 1 番
1 7 号 東京堂神保町第 3 ビル 2 階 前田・鈴
木国際特許業務法人 Tokyo (JP).

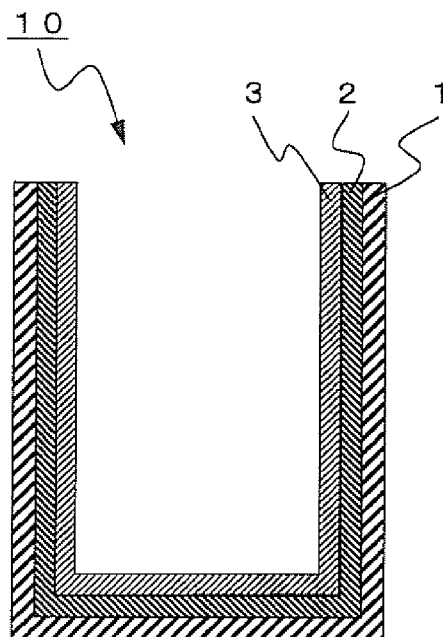
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: REACTION VESSEL AND METHOD FOR PRODUCING POLYMER USING SAID VESSEL

(54) 発明の名称: 反応容器、および該容器を用いた重合体の製造方法

[図1]



(57) Abstract: [Problem] The purpose of the invention is to provide a reaction vessel which uses an aluminum alloy vessel main body which has high thermal conductivity and in which excellent heat removal efficiency is expected, and which is capable of reducing generation of polymeric scales and microscopic condensates. [Solution] The aluminum alloy reaction vessel according to the present invention is characterized in that the inner surface of the aluminum alloy vessel main body is formed with an anodic oxide coating and an antistaining coating in this order.

(57) 要約: 【課題】 熱伝導率が高く、優れた除熱効率が期待されるアルミ合金製容器本体を使用し、しかも重合スケールや微細凝固物の発生を低減できる反応容器を提供することを目的としている。【解決手段】 本発明に係るアルミ合金製反応容器は、アルミ合金製容器本体の内表面に陽極酸化被膜および汚染性被膜がこの順で形成されてなることを特徴としている。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：反応容器、および該容器を用いた重合体の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、反応容器に関し、さらに詳しくは反応熱を効率良く除去でき、反応時における重合スケールの付着や微細凝固物の生成が少なく、長時間運転可能な反応容器に関する。また、本発明は、かかる反応容器を用いた重合体、特に電気化学素子用バインダー（結着剤）の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 重合体ラテックスは、二次電池やキャパシタなどの電気化学素子において、電極活物質等を集電体に固着するためのバインダーに幅広く用いられている。これらの重合体ラテックスは、通常、乳化重合によって製造される。乳化重合は、典型的には、界面活性剤や水溶性高分子保護コロイドによって、重合性単量体（以下、単に「単量体」と記載することがある）を分散媒中に乳化分散させた状態で行われる。乳化重合には、種々様々な単量体が単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

[0003] 乳化重合時には、単量体乳化液を攪拌翼により攪拌しながら重合を行う。この際、攪拌による機械的剪断力等により重合体粒子同士が凝集して、これが、反応容器壁や攪拌翼へ付着したり（付着物を重合スケールという）、微細な凝固物（微細凝固物）として分散媒中に存在する状況が生じやすい。反応容器壁へ重合スケールが付着すると除熱能力が低下して反応の制御が困難になるため、これを除去する必要がある。しかし、重合スケールの除去作業は時間と費用を要し、生産性の低下を招く。また、微細な凝固物は、これを含む重合体ラテックスを上記各種用途に使用したときに、操業性を著しく低下させ、また最終製品の品質を不均一にするため、事前に濾過することにより微細凝固物を分離・除去する必要がある。これは、工程の増加とポリマー収率低下とに繋がるので経済的に不利である。また、微細凝固物の大きさによっては、濾過等による分離・除去することが不可能であり、製品ラテック

ス中に粗大粒子として残存することがある。このような粗大粒子を含む重合体ラテックスを、例えば電気化学素子用途等に用いると、ストリークの発生を引き起こし、更にコーティング装置や周辺機器の汚れの原因となるので、好ましくない。

[0004] そこで、重合体の粒子の凝集を防止し、重合スケールの発生を低下するために、反応容器の内表面に非汚染性被膜を設けることが提案されている（特許文献1等）。

[0005] また、特許文献2には、建築外装や車両外装への汚染物質の付着を防止するため、非汚染性被膜を設けることが提案されている。特許文献2の実施例では、アルミ板に被膜を設けて汚染防止性を評価している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平5－023652号公報

特許文献2：特開平8－337771号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1における反応容器本体は、ガラス製である。ガラス反応容器は熱伝導率が低く、除熱効率が不十分であり、特に発熱量の高い重合反応を行うと、強制冷却等の手段を講じないと連続運転が不可能になり、経済的に不利になる。

[0008] また、本発明者らが検討したところ、特許文献2のように、アルミ製容器本体の内表面に、直接非汚染性被膜を設けると、反応条件によっては、アルミ製容器本体からアルミニウムが溶出し、重合体の凝固物がむしろ発生しやすくなることが分かった。

[0009] 本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、熱伝導率が高く、優れた除熱効率が期待されるアルミ合金製容器本体を使用し、しかも重合スケールや微細凝固物の発生を低減できる反応容器を提供することを

目的としている。また、本発明は、かかる反応容器を用いた重合体の製造方法を提供することを目的としている。かかる目的を達成すべく、鋭意検討したところ、アルミ合金製容器本体に、陽極酸化処理を施し、容器本体表面を不動態化した後に、非汚染性被膜を設けることで、容器本体からのアルミニウムの溶出が防止され、重合スケールの発生を低減できることを見出し、本発明を完成するに至った。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決する本発明は、下記事項を要旨として含む。

(1) 内表面に陽極酸化被膜および非汚染性被膜がこの順で形成されてなるアルミ合金製反応容器。

[0011] (2) 前記陽極酸化被膜が無孔質陽極酸化被膜である上記(1)に記載のアルミ合金製反応容器。

[0012] (3) 前記陽極酸化被膜が非水溶液を用いて陽極酸化した無孔質陽極酸化被膜である上記(1)に記載のアルミ合金製反応容器。

[0013] (4) 上記(1)～(3)のいずれかに記載の反応容器中で、重合性単量体を重合する、重合体の製造方法。

[0014] (5) 前記重合性単量体が、脂肪族共役ジエン系単量体、エチレン系不飽和カルボン酸単量体、エチレン系不飽和カルボン酸エステル単量体、アルケニル芳香族単量体、シアン化ビニル単量体、不飽和カルボン酸アミド単量体より成る群から選ばれる1種以上の単量体である(4)に記載の重合体の製造方法。

[0015] (6) 前記重合性単量体が、(5)に記載の単量体に加えて、さらにこれらと共重合可能な単量体を含む、(5)に記載の重合体の製造方法。

[0016] (7) 前記重合性単量体の少なくとも一部を、乳化液の形態で反応容器中に加え、乳化重合を行う(4)に記載の重合体の製造方法。

[0017] (8) 単量体乳化液の調製のための乳化剤として、界面活性剤、水溶性高分子保護コロイド又はアルカリ可溶性樹脂を用いる(7)に記載の重合体の製造方法。

- [0018] (9) 単量体乳化液が重合開始剤を含まない、(7)に記載の重合体の製造方法。
- [0019] (10) 前記重合性単量体の全部を、乳化液の形態で反応容器中に加える、(7)に記載の重合体の製造方法。
- [0020] (11) 前記重合性単量体の全量を反応容器に供給した後、重合を開始する(4)に記載の重合体の製造方法。
- [0021] (12) 前記重合性単量体の一部を反応容器に供給した後、重合を開始し、残余の重合性単量体を順次反応容器に供給する、(4)に記載の重合体の製造方法。
- [0022] (13) 予め反応容器にシード用ラテックスを投入してから前記重合性単量体を供給する(4)に記載の重合体の製造方法。
- [0023] (14) 前記重合性単量体の全単量体組成と、前記シード用ラテックスの単量体組成とが同じである(13)に記載の重合体の製造方法。
- [0024] (15) 前記重合性単量体の全単量体組成と、前記シード用ラテックスの単量体組成とが異なる(13)に記載の重合体の製造方法。
- [0025] (16) 得られる重合体が、電気化学素子用バインダーである(4)～(15)の何れかに記載の重合体の製造方法。

発明の効果

- [0026] 本発明によれば、反応熱を効率良く除去でき、反応時における重合スケールの付着や微細凝固物の生成が少なく、長時間運転可能な反応容器が提供される。また、本発明は、かかる反応容器を用いた重合体、特に電気化学素子用バインダーの製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

- [0027] [図1]本発明に係るアルミ合金製反応容器の一実施態様の断面図を示す。

発明を実施するための形態

- [0028] 以下、本発明に係るアルミ合金製反応容器およびこれを用いた重合体の製造方法について順次説明する。
- [0029] (アルミ合金製反応容器)

図 1 に、本発明に係るアルミ合金製反応容器の一実施態様の概略断面図を示したが、本発明の反応容器の形状等は、これに限定されることはない。図 1 に示したように、アルミ合金製反応容器 10 は、アルミ合金製容器本体 1 の内表面に陽極酸化被膜 2 および非汚染性被膜 3 がこの順で形成されてなる。

本発明において、陽極酸化被膜とは、容器内面を陽極として形成された酸化被膜をいう。

[0030] アルミ合金製容器本体 1 は、アルミニウムを主成分とする金属からなる。アルミニウムを主成分とする金属とは、アルミニウムを 50 質量%以上含む金属であり、純アルミニウムでもよい。好ましくはこの金属はアルミニウムを 80 質量%以上含み、より好ましくはアルミニウムを 90 質量%以上、更に好ましくは 94 質量%以上含む。アルミニウムを主成分とする金属としては、純アルミニウムでもよいが、必要に応じてアルミニウムと合金を形成する他の任意の金属を含有してもよく、2 種以上を含有しても良い。金属の種類は特に限定されないが、好ましい金属としてはマグネシウム、チタン及びジルコニウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属が挙げられる。なかでもマグネシウムはアルミニウム基体の強度を向上できる利点があり特に好ましい。

[0031] さらに、アルミニウムを主成分とする金属は、特定元素（鉄、銅、マンガン、亜鉛、クロム）の含有量が抑制された高純度アルミニウムを主成分とする金属であってもよい。これら特定元素の含有量の合計は、1.0 質量%以下であることが好ましく、より好ましくは 0.5 質量%以下、更に好ましくは 0.3 質量%以下である。高純度アルミニウムを主成分とする金属としては、純アルミニウムでもよいが、必要に応じてアルミニウムと合金を形成する他の任意の金属を含有してもよく、2 種以上を含有しても良い。金属の種類は上記特定元素以外であれば特に限定されないが、好ましい金属としては、マグネシウム、チタン及びジルコニウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属が挙げられる。なかでもマグネシウムはアルミニウム基

体の強度を向上できる利点があり特に好ましい。マグネシウム濃度としては、アルミニウムと合金を形成しうる範囲であれば特に制限はないが、十分な強度向上をもたらすためには、通常0.5質量%以上、好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは1.5質量%以上とする。またアルミニウムと均一な固溶体を形成する為には、6.5質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5.0質量%、更に好ましくは4.5質量%以下、最も好ましくは3質量%以下である。

[0032] また、アルミニウムを主成分とする金属又は高純度アルミニウムを主成分とする金属は、この他に、結晶調整剤としてその他の金属成分を含有していてもよい。結晶制御に対する十分な効果を持つものであれば特に制限はないが、好ましくはジルコニウム等が用いられる。

[0033] これら他の金属を含む場合、その含有量は、アルミニウムを主成分とする金属又は高純度アルミニウムを主成分とする金属全体に対して通常0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上とする。他の添加金属による特性を十分に発現させるためである。ただし、通常20質量%以下、好ましくは10質量%以下、より好ましくは6質量%以下、特に好ましくは4.5質量%以下、最も好ましくは3質量%以下とする。アルミニウムと他の金属成分とが均一な固溶体となり、良好な材料特性を維持するためにはこれより少ない方がよい。

[0034] アルミ合金製容器本体1の形状や、大きさ、側壁の厚み等は、反応容器の使用目的や使用環境に応じて適宜に設定すればよい。また、アルミ合金製容器本体1の成形法は、特に限定はされず、種々の方法により所定形状に成形される。

[0035] アルミ合金製容器本体1の内表面には、陽極酸化被膜2が形成される。陽極酸化被膜2は、所定組成の化成液中で、アルミ合金製容器本体1の内表面を陽極酸化することで形成される。

[0036] 陽極酸化被膜2は、アルミニウムを主成分とする金属の酸化物からなる膜であって、膜厚が10nm以上である。この膜は不動態膜であり、アルミ合

金製容器本体 1 の内表面に形成すると、保護膜として高い性能を示す。

[0037] 陽極酸化被膜 2 の膜厚は、好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。膜厚が厚いとクラックが入りやすく、またアウトガスを放出しやすい。したがって、陽極酸化被膜 2 の膜厚は、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、いっそう好ましくは $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ただし膜厚は 10 nm 以上とする。陽極酸化被膜 2 の膜厚が薄すぎると十分な耐食性が得られなくなる。したがって、陽極酸化被膜 2 の膜厚は、好ましくは 20 nm 以上、より好ましくは 30 nm 以上である。

[0038] このような陽極酸化被膜 2 としては、微細孔や気孔などのない、すなわち無孔質の金属の酸化物膜が適している。従来用いられていたポーラス構造を有する多孔質の金属酸化物膜に対して、無孔質の金属酸化物膜は、薄膜でありながら耐食性に優れ、微細孔や気孔を殆ど有しないので水分等を吸着しにくい利点がある。

[0039] 陽極酸化被膜 2 は、アルミ合金製容器本体 1 の内表面を、 $\text{pH}4\sim10$ の化成液を用いて、陽極酸化することで得られる。この方法によれば、緻密で無孔質の陽極酸化被膜 2 を得ることができる利点がある。

[0040] また、この方法は、金属表面の不均一性に起因する欠陥を修復する機能を有するために、緻密で平滑な陽極酸化被膜 2 を形成できる利点がある。化成液は通常 $\text{pH}4$ 以上、好ましくは 5 以上、より好ましくは 6 以上である。また化成液の pH は、通常 10 以下、好ましくは 9 以下、より好ましくは 8 以下である。陽極酸化により生成した陽極酸化被膜 2 が化成液に溶解しないようにするために、化成液の pH は中性に近いことが望ましい。

[0041] 化成液は、陽極酸化中の各種物質の濃度変動を緩衝して pH を所定範囲に保つためにも、 $\text{pH}4\sim10$ の範囲で緩衝作用を示すことが好ましい。このため緩衝作用を示す酸や塩などの化合物を含むことが望ましい。このような化合物の種類は特に限定されないが、化成液への溶解性が高く溶解安定性もよい点で、好ましくは硼酸、燐酸及び有機カルボン酸並びにそれらの塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種である。より好ましくは陽極酸化被膜 2

中に硼素、磷元素の残留がほとんどない有機カルボン酸又はその塩である。

[0042] 有機カルボン酸は、カルボキシル基を1又は2以上有するものであればよく、またカルボキシル基以外の官能基を有していてもよい。例えば蟻酸なども好ましく用いることが出来る。化成液への溶解性が高く溶解安定性もよい点では、脂肪族カルボン酸類が好ましく、なかでも炭素数3～10の脂肪族ジカルボン酸が好ましい。脂肪族ジカルボン酸としては、特に限定はされないが例えばマロン酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、酒石酸、イタコン酸、グルタル酸、ジメチルマロン酸、シトラコン酸、クエン酸、アジピン酸、ヘプタン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。なかでも溶液安定性、安全性、良好な緩衝作用等の理由で酒石酸、クエン酸、アジピン酸が特に好ましい。このうち1種を用いてもよいし2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0043] 硼酸、磷酸及び有機カルボン酸の塩としては、これらの酸と適当な陽イオンとの塩であればよい。陽イオンとしては特に制限はないが例えばアンモニウムイオン、1級、2級、3級又は4級のアルキルアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、ホスホニウムイオン、或いはスルホニウムイオンなどを用いることができる。なかでも表面への金属イオン残留やイオンの拡散等による影響が少ない点で、アンモニウムイオン、1級、2級、3級又は4級のアルキルアンモニウムイオンが好ましい。アルキルアンモニウムイオンのアルキル基は、化成液への溶解性を考慮して適宜選択すればよいが、通常、炭素数1～4のアルキル基である。

[0044] これらの化合物は1種を用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、化成液は上記の化合物に加えて他の化合物を含んでもよい。

[0045] これら化合物の濃度は、目的に応じて適宜選択すればよいが、化成液全体に対して、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上とする。電気伝導率を上げ、陽極酸化被膜2の形成を十分に行うためには、前記化合物の濃度は、できる限り高くすることが望ましい。ただし、陽極酸化被膜2の性能を高く保ち、またコストを抑える点で

、通常30質量%以下、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下とすることが望ましい。

[0046] 化成液は、非水溶媒を含有することが好ましい。非水溶媒を含む化成液を用いると、水溶液系の化成液に比べて、定電流化成に要する時間が短くて済むため、高いスループットで処理できる利点がある。また、水溶液を化成液として用いると、水の電気分解によって生じたOHイオンが陽極酸化被膜をエッチングして多孔質にしてしまうので、水の電気分解を抑制できるような誘電率の小さい主溶媒を用いることが好ましい。

[0047] 非水溶媒の種類は、良好に陽極酸化ができ、溶質に対する十分な溶解度を持つものであれば特に制限はないが、1以上のアルコール性水酸基及び／又は1以上のフェノール性水酸基を有する溶媒、若しくは非プロトン性有機溶媒が好ましい。なかでも、保存安定性の点でアルコール性水酸基を有する溶媒が好ましい。

[0048] アルコール性水酸基を有する化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-エチルー1-ヘキサノール、シクロヘキサノール等の1価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタン-1，4-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等の2価アルコール；グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコール等を用いることができる。また、分子内にアルコール性水酸基以外の官能基を有する溶媒も使用することができる。なかでも水との混和性及び蒸気圧の点で二つ以上のアルコール性水酸基を有するものが好ましく、2価アルコールや3価アルコールがより好ましく、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールが特に好ましい。

[0049] フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、1つの水酸基を有する無置換フェノールやo-／m-／p-クレゾール類、キシレノール類等のアルキルフェノール類、また、2つの水酸基を有するものとしてはレスノール類が、また3つの水酸基を有するものとしてはピロガロール類等を

用いることができる。

[0050] これらアルコール性水酸基及び／又はフェノール性水酸基を有する化合物は、さらに分子内に他の官能基を有していてもよい。例えば、メチルセロソルブやセロソルブ等のように、アルコール性水酸基とともにアルコキシ基を有する溶媒も用いることができる。

[0051] 非プロトン性有機溶媒としては、極性溶媒又は非極性溶媒のいずれを使用してもよい。

[0052] 極性溶媒としては、特に限定はされないが例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の鎖状カルボン酸エステル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類；ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状炭酸エステル類、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等のニトリル類；トリメチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート等の燐酸エステル類が挙げられる。

[0053] 非極性溶媒としては、特に限定はされないが、例えば、ヘキサン、トルエン、シリコンオイルなどが挙げられる。

[0054] これらの溶媒は、1種を単独で使用しても、2種以上を組み合わせで使用してもよい。陽極酸化被膜2の形成に用いる化成液の非水溶媒として特に好ましいのは、エチレングリコール、プロピレングリコール、又はジエチレングリコールであり、これらを単独又は組み合わせで用いてもよい。また非水溶媒を含有していれば、水を含有していてもよい。

[0055] 非水溶媒は、化成液全体に対して通常10質量%以上、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上、特に好ましくは55質量%以

上の割合で含まれ、通常 95 質量%以下、好ましくは 90 質量%以下、特に好ましくは 85 質量%以下の割合で含まれる。

[0056] 化成液が非水溶媒に加えて水を含む場合、その含有量は化成液全体に対して、通常 1 質量%以上、好ましくは 5 質量%以上、さらに好ましくは 10 質量%以上、特に好ましくは 15 質量%以上であり、通常 85 質量%以下、好ましくは 50 質量%以下、特に好ましくは 40 質量%以下である。

[0057] 非水溶媒に対する水の割合は、好ましくは 1 質量%以上、好ましくは 5 質量%以上、さらに好ましくは 7 質量%以上、特に好ましくは 10 質量%以上であり、通常 90 質量%以下、好ましくは 60 質量%以下、さらに好ましくは 50 質量%以下、特に好ましくは 40 質量%以下である。

[0058] 化成液は、必要に応じて他の添加剤を含んでいてもよい。例えば、陽極酸化被膜 2 の成膜性及び膜特性を向上させるための添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、特に制限されず、公知の化成液で用いられる添加剤やそれ以外の物質の中から選択する一種以上の物質を添加して用いることができる。このとき、添加剤の添加量には特段の制限はなく、その効果とコスト等を勘案して適切な量とすればよい。

[0059] 陽極酸化のための電解法は、特に制限はない。電流波形としては、例えば直流の他に、印加電圧が周期的に断続するパルス法、極性が反転する PR 法、その他交流や交直重畳、不完全整流、三角波などの変調電流等を用いることができるが、好ましくは直流を用いる。

[0060] 陽極酸化の電流及び電圧の制御方法は特に制限はなく、アルミ合金製容器本体 1 の内表面に酸化物膜が形成される条件を適宜組み合わせることができる。通常は定電流及び定電圧にて陽極酸化処理することが好ましい。即ちあらかじめ定められた化成電圧 V_f まで定電流にて化成し、化成電圧に達した後、その電圧に一定時間保持して陽極酸化を行うことが好ましい。

[0061] この際、効率的に酸化膜を形成する為に、電流密度は、通常 0.001 mA/cm^2 以上とし、好ましくは 0.01 mA/cm^2 以上とする。ただし表面平坦性の良好な酸化膜を得る為に、電流密度は、通常 100 mA/cm^2 以

下とし、好ましくは 10 mA/cm^2 以下とする。

[0062] また、化成電圧 V_f は通常 3 V 以上とし、好ましくは 10 V 以上、より好ましくは 20 V 以上とする。得られる酸化膜厚は化成電圧 V_f と関連するので、酸化物膜に一定の厚みを付与するために、前記電圧以上を印加することが好ましい。ただし通常 1000 V 以下とし、好ましくは 700 V 以下とし、より好ましくは 500 V 以下とする。得られる酸化物膜は高絶縁性を有するので、高絶縁破壊を起こすことなく、良質な酸化膜を形成する為には、前記の電圧以下で行うことが好ましい。

[0063] なお、化成電圧に至るまで直流電源の代わりにピーク電流値が一定の交流を使用し、化成電圧に達したところで直流電圧に切り替えて一定時間保持する方法を用いてもよい。

[0064] 陽極酸化の他の条件は特に制限されるものではない。ただし陽極酸化時の温度は、化成液が安定に液体として存在する温度範囲とする。通常、 -20°C 以上であり、好ましくは 5°C 以上であり、より好ましくは 10°C 以上である。陽極酸化時の生産・エネルギー効率等を勘案して、前記温度以上にて処理することが好ましい。ただし通常 150°C 以下であり、好ましくは 100°C 以下であり、より好ましくは 80°C 以下である。化成液の組成を保持して均一な陽極酸化を行う為に、前記温度以下にて処理することが好ましい。

[0065] 前記陽極酸化は、前記アルミ合金製容器本体 1 の内表面と対向電極（たとえば白金）とを前記化成液中に配置する第 1 の工程と、前記アルミ合金製容器本体 1 にプラスを前記電極にマイナスを印加して一定の電流を所定の時間流す第 2 の工程と、前記アルミ合金製容器本体 1 と前記電極との間に一定の電圧を所定の時間印加する第 3 の工程とを含むのが好ましい。前記第 2 の工程の前記所定の時間は前記アルミ合金製容器本体 1 と所定の電極との間の電圧が所定の値になるまで（例えば、エチレングリコールを用いた場合は 200 V になるまで）であるのが好ましい。

[0066] 前記第 3 の工程の前記所定の時間は前記アルミ合金製容器本体 1 と所定の電極との間の電流が所定の値になるまでであることが好ましいが、電流値は

電圧が上記の所定値になると急激に減少し、あとは時間とともに徐々に減少してゆく。この残留電流が少ないほど、酸化膜の膜質は向上するのであるが、たとえば24時間定電圧処理すれば、膜質は熱処理をしたものと同等になる。生産性を上げるためには、適当な時間で定電圧処理を打ち切り、熱処理（アニール）をすればよい。熱処理は150℃以上、300℃程度で0.5～1時間行うのが好ましい。

[0067] 前記第2の工程において平方cm当たり0.01～100mA、好ましくは0.1～10mAの電流、さらに好ましくは0.5～2mAの電流を流す。

[0068] 先に述べたように前記第3の工程において前記電圧は前記化成液が電気分解を起こさないような電圧とする。前記陽極酸化被膜2の厚さは前記第3の工程における前記電圧に依存する。

[0069] 如何なる理論にも拘束されるものではないが、化成処理時に形成された無孔質の陽極酸化被膜2は、膜全体がアモルファス構造となっており、結晶等の粒界がほとんど存在しないと考えられる。また、更に緩衝作用を有する化合物を添加したり、溶媒として非水溶媒を用いたりすることにより、陽極酸化被膜2中に微量の炭素成分が取り込まれてAl-Oの結合強度が弱くなっており、これにより膜全体のアモルファス構造が安定化されているものと推定される。

[0070] 以上のように製造された陽極酸化被膜2は、膜中の水分除去を行うなどの目的で、加熱処理を行ってもよい。特に、前記特定元素をほぼ含まない高純度アルミニウムを主成分とする金属の氧化物皮膜は、熱安定性が高く、ボイドやガス溜まり等が形成されにくい。このため300℃程度以上のアニール処理によっても陽極酸化被膜2にボイドやシームが入りにくいので、パーティクルの発生やアルミニウムの露出による反応液中へのアルミニウムの溶出が抑えられる。加熱処理方法は特に限定されるものではないが、加熱炉等でのアニール処理が簡便で好ましい。

[0071] 加熱処理の温度は、特に制限はないが、通常100℃以上であり、好まし

くは200℃以上であり、より好ましくは250℃以上である。加熱処理による金属酸化膜の表面及び内部の水分を十分に除去するためには、前記温度以上で処理することが好ましい。ただし通常600℃以下であり、好ましくは550℃以下であり、より好ましくは500℃以下である。金属酸化膜のアモルファス構造を保持して、表面の平坦性を維持するためにも前記温度以下で処理することが好ましい。アニール処理の場合、通常、加熱炉の設定温度を加熱処理温度とみなす。

[0072] 加熱処理の時間は、特に制限はないが、加熱処理による表面荒れ、生産性等を勘案して適宜設定すればよいが、通常1分以上、好ましくは5分以上、特に好ましくは15分以上である。金属酸化膜の表面及び内部の水分を十分に除去するためには、前記時間以上で処理することが好ましい。ただし通常180分以下、好ましくは120分以下、より好ましくは60分以下である。金属酸化膜構造及び表面平坦性を維持するためにも前記時間内で処理することが好ましい。

[0073] アニール処理の際の炉内ガス雰囲気は、特に制限はないが、通常、窒素、酸素あるいはこれらの混合ガスなどを適宜用いることができる。なかでも酸素濃度が18vol%以上の雰囲気が好ましく、20vol%以上の条件がより好ましく、酸素濃度が100vol%の条件が最も好ましい。

[0074] 次に、上記の陽極酸化被膜2上に、非汚染性被膜3を設ける。非汚染性被膜3は、その表面における純水との接触角が好ましくは90°以上、さらに好ましくは95°以上であり、重合スケール等が付着しにくい性質を有する。表面における純水との接触角が90°未満の場合は、重合溶媒に濡れ易く、反応中の重合スケールが生成しやすくなる。

[0075] このような非汚染性被膜3を、アルミ合金製反応容器の内表面に設けることで、攪拌時に重合体粒子が容器壁に衝突しても、付着しにくいため、重合体粒子が受ける機械的剪断力が小さい。このため、重合体粒子同士が凝集しにくくなり、重合スケールや、微細凝固物の発生が低減される。

[0076] 非汚染性被膜3は、上記の非汚染性を示す限り、特に限定はされないが、

たとえば特許文献 1 に記載の含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーからなる被膜や、特許文献 2 に記載の熱解離性含フッ素保護基を有する化合物を含む汚染付着防止剤からなる被膜があげられる。

[0077] 何ら限定されるものではないが、たとえば含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーとしては、含フッ素環構造を有するモノマーを重合して得られるものや、少なくとも 2 つの重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られる主鎖に環構造を有するポリマーが好適である。

[0078] 含フッ素環構造を有するモノマーを重合して得られる主鎖に環構造を有するポリマーは、たとえば、パーフルオロ（2，2－ジメチルー 1，3－ジオキソール）等の含フッ素環構造を有するモノマーを単独重合ないし、テトラフルオロエチレンなどのラジカル重合性モノマーと共重合することにより得られる。

[0079] また、少なくとも 2 つの重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られる主鎖に環構造を有するポリマーは、たとえば、パーフルオロ（アリルビニルエーテル）やパーフルオロ（ブテニルビニルエーテル）等のモノマー環化重合、またはテトラフルオロエチレンなどのラジカル重合性モノマーと共重合することにより得られる。

[0080] また、パーフルオロ（2，2－ジメチルー 1，3－ジオキソール）等の含フッ素環構造を有するモノマーとパーフルオロ（アリルビニルエーテル）やパーフルオロ（ブテニルビニルエーテル）等の少なくとも 2 つの重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを共重合して得られるポリマーでもよい。

[0081] 含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーは、主鎖に環構造を有するポリマーが好適であるが、環構造を 20%以上含有するものが透明性、機械的特性等の面から好ましい。

[0082] 陽極酸化被膜 2 上に、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーを被覆して非汚染性被膜 3 を設ける方法としては特に限定はないが、通常行われているコーティングあるいはラミネートの方法を適宜用いることができる。例えば、該ポリマーの溶液を塗布した後に溶媒を乾燥させて被覆させたり、あるいは

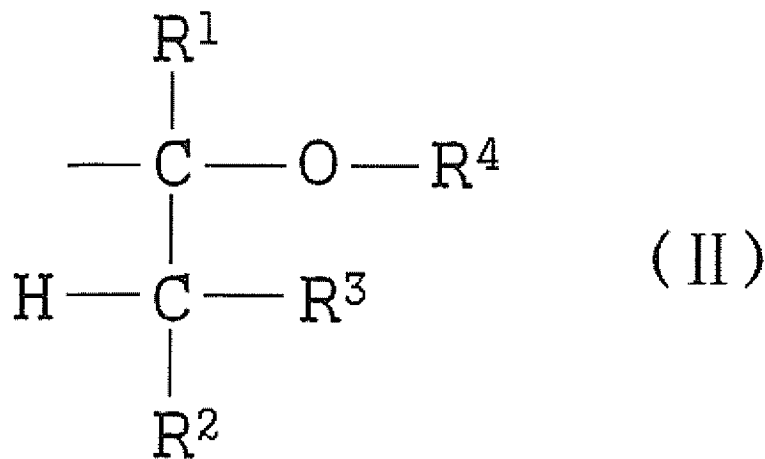
は該ポリマーのフィルムを通常の方法でラミネートすることによって被覆させることが可能である。

[0083] 解離性含フッ素保護基を有する化合物を含む汚染付着防止剤は、たとえば式 (I) : $Z-X-O-R_f$ (I)

(式中、Zは官能基を有しているか有していない有機基、XはC=Oまたは SO_2 、 R_f は水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されており、酸素原子を含んでいてもよい有機基である) で示される熱解離性含フッ素保護基を有する化合物からなる。

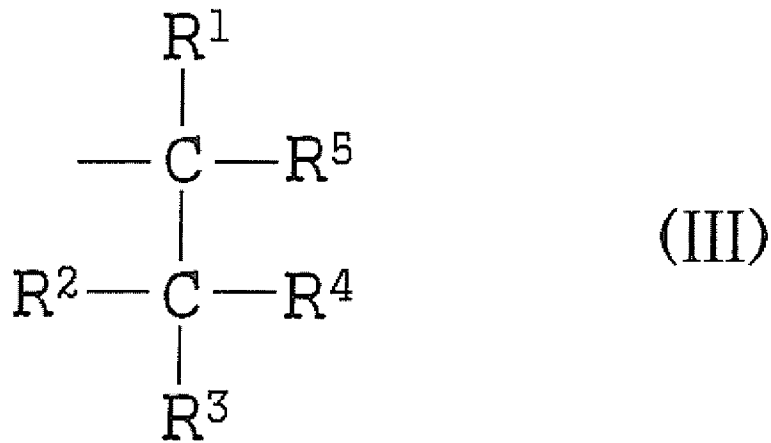
[0084] ここで、上記式 (I) における $-R_f$ は、好ましくは下記式 (II) または (III) で示される。

[化1]



[0085] 式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は同じかまたは異なり、いずれも水素原子または炭素数1~18でフッ素原子を含んでいてもよい有機基、 R^4 は炭素数1~18で水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されている有機基である。

[化2]



[0086] 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は同じかまたは異なり、いずれも水素原子または炭素数1～18で水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていてもよい有機基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 のうちの少なくともひとつはフッ素原子含有基である。

[0087] 非汚染性被膜3は、上記の汚染付着防止剤を陽極酸化被膜2上に塗工して得てもよく、また汚染付着防止剤と架橋性官能基含有塗料用樹脂と硬化剤および／または硬化触媒とからなる塗料用組成物を得て、これを陽極酸化被膜2上に塗工して非汚染性被膜3を得ても良い。

[0088] 架橋性官能基含有塗料用樹脂は、たとえば水酸基および／またはカルボキシル基を含有する溶剤可溶性のフッ素塗料用樹脂であってもよく、アルコキシシリル基を有するアクリルシリコン塗料用樹脂であってもよい。

[0089] このような非汚染性被膜3の厚さは、特に限定はされないが、好ましくは0.1～200 μ m、さらに好ましくは0.5～100 μ m程度である。

[0090] 本発明に係るアルミ合金製反応容器10は、上記のように、アルミ合金製容器本体1の内表面に陽極酸化被膜2および非汚染性被膜3がこの順で形成されてなるが、これらの他にも、たとえば攪拌翼を備えていてもよく、加熱機構、冷却機構、原料供給口、製品取出口等を備えていてもよい。また、攪拌翼には、上記容器と同様に、被汚染性被膜が形成されていてもよい。

- [0091] このような本発明のアルミ合金製反応容器 10 は、アルミニウム合金を主体としているため、熱伝導率が高く、反応熱を効率良く除去できる。また、容器に内表面に、非汚染性被膜 3 が形成されているため、反応時における重合スケールの付着や微細凝固物の生成が少なく、長時間運転できる。さらに、アルミ合金製容器本体 1 の表面には、陽極酸化被膜 2 が設けられて不動態化しているため、本体 1 からのアルミニウムの溶出が防止され、溶出アルミニウムに起因する重合体粒子の凝集も低減される。
- [0092] したがって、本発明の反応容器 10 は、各種の反応に用いられるが、特に単量体を重合して、重合体、特に重合体粒子、具体的には電気化学素子用バインダーを得る反応に好ましく用いられる。さらに、本発明の容器 10 は、容器壁面に対する重合体粒子の付着が起き難いため、電気化学素子用バインダーを用いて、たとえば電極形成用のスラリーを調整する際の混合容器として使用することもできる。
- [0093] 重合に用いられる単量体は、電気化学素子用バインダーの製造に使用されてきた各種の単量体があげられ、たとえば、脂肪族共役ジエン系単量体、エチレン系不飽和カルボン酸単量体、エチレン系不飽和カルボン酸エステル単量体、アルケニル芳香族単量体、シアン化ビニル単量体、不飽和カルボン酸アミド単量体などがあげられる。これらの単量体は、1 種単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いることができ、その組成に限定はない。
- [0094] 脂肪族共役ジエン系単量体の具体例としては、1, 3-ブタジエン、2-メチルー 1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチルー 1, 3-ブタジエン、2-クロルー 1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられる。
- [0095] エチレン系不飽和カルボン酸単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの一価カルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの多価カルボン酸；またはマレイン酸モノエチル、フマル酸モノブチル等のポリカルボン酸の部分エステル；を挙げることができる。エチレン系不飽和カルボン酸エステル単量体の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリ

レート等のアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジメチルイタコネート等の多価カルボン酸エステル等が挙げられる。これらのエステルはアルキルエステルに限られず、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジー（エチレングリコール）マレエート、ジー（エチレングリコール）イタコネート、2-ヒドロキシエチルマレエート、ビス（2-ヒドロキシエチル）マレエート、2-ヒドロキシエチルメチルフマレート、アミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートのように、グリシジル基、ヒドロキシル基、アミノ基等のような官能基を有するものであってもよい。

[0096] アルケニル芳香族単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等を挙げることができる。

[0097] シアン化ビニル単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリルを挙げることができる。

[0098] 不飽和カルボン酸アミド単量体の具体例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が挙げられる。

[0099] また、さらに単量体としては、上記の単量体と共重合可能な他の単量体が含まれていても良い。このような他の単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪族ビニルエステル単量体；メチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニ

ルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル単量体；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等の塩基性単量体；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有単量体；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン単量体；3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3-メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム基を有する単量体等の（共）重合に使用することもできる。

[0100] さらに、単量体としては、上記に加え、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートのような架橋性単量体を併用することも可能である。

[0101] 本発明においては、電気化学素子用バインダーとして用いられる重合体粒子を得る観点から、上記単量体を乳化重合することが好ましい。このため、前記単量体の少なくとも一部は、乳化液の形態で反応容器に加えられる。以下、乳化重合を例にとり、さらに詳細に説明するが、本発明における重合形態が乳化重合に限定されることはない。以下における単量体乳化液は、乳化重合を行う場合に調整されるが、乳化重合以外の重合形態をとる場合には、単量体は乳化液以外の形態で反応容器に供給されてもよい。

[0102] 単量体乳化液の組成は、重合の開始時点から終了時点まで不変であっても、重合の進展と共に経時的に変化させてもよい。単量体乳化液の組成の変化は、連続的でも不連続的でもよい。単量体乳化液の組成を変化させるには、単量体乳化液調製のための容器に単量体を随時供給して行ってもよく、単量体乳化液を調製するために2以上の容器を用いていわゆるパワーフィード法を採用して行ってもよい。

[0103] 本発明において、単量体乳化液の調製に使用される乳化剤は、従来、乳化重合において使用されているものであれば、特に限定されない。乳化剤としては、界面活性剤のほか、水溶性高分子保護コロイドを用いることもできる

。また、例えば特開平 3-269032 号公報に記載されているようなアルカリ可溶性樹脂も使用することができる。

[0104] 界面活性剤としては、高級アルコールの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸塩、非イオン性界面活性剤の硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤；ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型等のノニオン性界面活性剤が一種又は二種以上で用いられる。また、カチオン性界面活性剤や両性界面活性剤を使用することもできる。

[0105] 水溶性高分子保護コロイドとしては、ポリビニルアルコール及び各種変性物；ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸及びこれらの塩；ポリビニルアルキルエーテル；酢酸ビニルとアクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸との共重合物及びこれらの鹼化物；低級アルキルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合物；アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、アルキルヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシルメチルセルロース等のセルロース誘導体；アルキル澱粉、カルボキシルメチル澱粉、酸化澱粉などの澱粉誘導体；アラビアゴム、トラガントゴム；ポリアルキレングリコール等を挙げることができる。

[0106] 単量体乳化液を調製するための乳化剤の使用量は、特に限定されず、通常、単量体 100 質量部に対して 0.01～10 質量部、好ましくは 0.05～5 質量部である。

[0107] 乳化重合に使用する全ての単量体を単量体乳化液として供給してもよく、また、単量体乳化液とは別途に一部の単量体を反応容器に仕込み、残りの単量体を単量体乳化液として供給してもよい。全ての単量体を単量体乳化液として供給することが好ましい。単量体乳化物の供給の開始の時期は特に限定されない。例えば、反応容器に単量体乳化液の一部又は全部を供給してから重合を開始してもよく、また、単量体乳化液とは別途に単量体を反応容器に仕込んで重合を開始してから、単量体乳化液の供給を開始してもよい。これらの場合において、予め反応容器中に仕込む単量体量と後から反応容器に供

給する単量体量との比率は、特に限定されない。

[0108] このように、重合時には、重合性単量体の全部を、乳化液の形態で反応容器に加えてもよく、また重合性単量体の全量を反応容器に供給した後、重合を開始してもよい。さらに、重合性単量体の一部を反応容器に供給した後、重合を開始し、残余の重合性単量体を順次反応容器に供給して重合を行ってもよい。

[0109] さらに、反応容器に単量体が存在しない状態で、反応容器中で重合開始剤を分解させ、これに単量体乳化液を供給していくことも可能である。

[0110] また、反応容器にシード用ラテックスを存在させ、これに単量体乳化液を供給して重合を行わせることもできる。これにより、得られる重合体ラテックスの粒径を制御することが可能である。

[0111] 単量体乳化液中の単量体組成と、予め反応容器に単量体の一部を投入して重合する場合の反応容器中の単量体組成やシード用ラテックスの単量体組成とは、必ずしも同じである必要はなく、所望に応じて異ならせることができる。

[0112] 反応容器への単量体乳化液の供給は、連続的でも断続的でもよい。供給開始や終了の時期も特に限定されない。更に、供給速度（単位時間当たりの供給量）も均一でも不均一でもよい。また、供給所要時間も制限されない。

[0113] また、通常は、重合開始剤を使用して重合を行う。重合開始剤としては、従来、乳化重合において使用されているものであればよく、その使用量にも、特に制限はない。重合開始剤の具体例としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド等の水溶性重合開始剤；アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド等の油溶性重合開始剤が使用できる。好ましくは、水溶性重合開始剤が使用される。また、これらの重合開始剤を還元剤と組み合わせ、レドックス系重合開始剤として使用することも可能である。

[0114] 好ましい実施態様では、これらの重合開始剤は、重合の開始に当たって、

反応容器に投入する。この点で、重合開始剤を単量体及び分散剤と共に微小液滴とする微小懸濁重合（マイクロサスペンション重合）とは異なる。重合開始剤を単量体乳化液の調製のための容器中に添加して単量体と共に乳化することは、攪拌熱等により重合が開始する恐れがあり、安全上にも問題がある。なお、重合開始剤は、一括添加してもよく、重合の進行に応じて連続添加又は分割添加する方法を採ることもできる。

[0115] 単量体乳化液の調製以外にも、必要に応じて乳化剤を使用することができる。その使用量も特に限定されない。このような使用の例として、単量体の供給前に反応容器に予め添加しておく態様、単量体の一部を反応容器で重合させてから反応容器に単量体乳化液の供給を開始する場合に、その一部単量体の乳化剤として使用する態様、単量体乳化物の供給と並行して、別途、乳化剤を添加する態様等を示すことができる。

[0116] 単量体乳化液の調製以外の目的に使用する乳化剤としては、単量体乳化液の調製に使用するものと同様のものを例示することができる。

[0117] また、重合時には、各種の連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤の使用量は、特に限定されないが、通常は、単量体 100 質量部に対し、0～10 質量部である。連鎖移動剤は、直接、反応容器に添加しても、単量体と共に乳化物として添加してもよい。連鎖移動剤の種類は、特に限定されないが、その具体例としては、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ヘキサデシルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール、2, 4, 6-トリメチルノナン-4-チオール等のメルカプタン化合物；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素；ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲン化合物；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド等のチウラム系化合物；チオグリコール酸、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸 2-エチルヘキシル等のチオグ

リコール酸化合物；2，4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等の α -メチルスチレンダイマー；ターピノレン、 α -テルピネン、 β -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン等のテルペン化合物；2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノールなどのフェノール系化合物；アクロレイン、メタアクロレイン、アリルアルコールなどのアリル化合物； α -ベンジルオキシスチレン、 α -ベンジルオキシアクリロニトリル、 α -ベンジルオキシアクリルアミド等のビニルエーテル化合物；ベンゾアルデヒド等のアルデヒド；トリフェニルメタン、ペンタフェニルエタン等の多環芳香族炭化水素；2，5-ジヒドロフラン等々が挙げられる。これらの連鎖移動剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0118] 乳化重合においては、更に、常用されるその他の添加剤、例えば、電解質（ピロリン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなど）、消泡剤（ポリグリコール、脂肪酸エステル、リン酸エステル、シリコンオイルなど）、重合促進剤、キレート剤等を使用することができる。また、反応速度の制御等の目的で、重合遅延剤を使用することも可能である。その具体例としては、2，4-ジニトロクロルベンゼンなどを挙げることができる。上記添加剤成分の添加方法については、特に制限はなく、一括添加法、分割添加法、連続添加法の何れでも採用することができる。

[0119] 上記のような重合により得られる重合体粒子は、電気化学素子用バインダーとして好ましく用いられ、特にリチウムイオン二次電池電極用バインダーとして好ましく用いられる。

[0120] リチウムイオン二次電池などの二次電池用電極は、バインダーと電極活物質とを含んでなる電極合剤層が、集電体に付着してなる。ここで、バインダーとしては、上記重合により得られるバインダーが用いられ、また電極活物質としては、電解質中で電位をかける事により可逆的にリチウムイオンを挿入放出できるものであればよく、無機化合物でも有機化合物でも用いることができる。

[0121] リチウムイオン二次電池正極用の電極活物質（正極活物質）は、無機化合物からなるものと有機化合物からなるものとに大別される。無機化合物からなる正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、Fe、Co、Ni、Mn等が使用される。正極活物質に使用される無機化合物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiFeVO_4 などのリチウム含有複合金属酸化物； TlS_2 、 TlS_3 、非晶質 MoS_2 等の遷移金属硫化物； $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 V_2O 、 P_2O_5 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物が挙げられる。これらの化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。有機化合物からなる正極活物質としては、例えば、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子を用いることもできる。電気伝導性に乏しい、鉄系酸化物は、還元焼成時に炭素源物質を存在させることで、炭素材料で覆われた電極活物質として用いてもよい。また、これら化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。

[0122] リチウムイオン二次電池用の正極活物質は、上記の無機化合物と有機化合物の混合物であってもよい。正極活物質の粒子径は、電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択されるが、負荷特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、50%体積累積径が、通常0.1～50 μm 、好ましくは1～20 μm である。50%体積累積径がこの範囲であると、充放電容量が大きい二次電池を得ることができ、かつ電極用スラリーおよび電極を製造する際の取扱いが容易である。50%体積累積径は、レーザー回折で粒度分布を測定することにより求めることができる。

[0123] リチウムイオン二次電池負極用の電極活物質（負極活物質）としては、たとえば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メゾカーボンマイクロビーズ、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料、ポリアセン等の導電性高分子などがあげられる。また、負極活物質としては、ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の金属やこれらの合金、前記金属又は合金の酸化

物や硫酸塩が用いられる。加えて、金属リチウム、 $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Bi}$ 、 $\text{Li}-\text{Cd}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{Cd}$ 等のリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコン等を使用できる。電極活物質は、機械的改質法により表面に導電付与材を付着させたものも使用できる。負極活物質の粒径は、電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択されるが、初期効率、負荷特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、50%体積累積径が、通常1～50 μm 、好ましくは15～30 μm である。

[0124] 電極合剤層には、導電性付与材や補強材を含有していてもよい。導電付与材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボン繊維、カーボンナノチューブ等の導電性カーボンを使用することができる。黒鉛などの炭素粉末、各種金属のファイバーや箔などが挙げられる。補強材としては、各種の無機および有機の球状、板状、棒状または繊維状のフィラーが使用できる。導電性付与材を用いることにより電極活物質同士の電氣的接触を向上させることができ、リチウムイオン二次電池に用いる場合に放電レート特性を改善することができる。導電性付与材の使用量は、電極活物質100質量部に対して通常0～20質量部、好ましくは1～10質量部である。

[0125] 電極合剤層は、バインダー、電極活物質及び溶媒を含む電極形成用スラリー（以下、「合剤スラリー」と記載することがある。）を集電体に付着させて形成することができる。

[0126] 溶媒としては、バインダーを溶解または粒子状に分散するものであればよい。バインダーを溶解する溶媒を用いると、バインダーが表面に吸着することにより電極活物質などの分散が安定化する。

[0127] 合剤スラリーは、溶媒を含有し、電極活物質、及びバインダーの必須成分、並びに導電性付与材などの任意成分を分散させて得ることができる。

[0128] 合剤スラリーに用いる溶媒としては、水および有機溶媒のいずれも使用できる。有機溶媒としては、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；エチルメチル

ケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのアシロニトリル類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール類；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類があげられる。これらの溶媒は、単独または2種以上を混合して、乾燥速度や環境上の観点から適宜選択して用いることができる。

[0129] 合剤スラリーには、さらに増粘剤などの各種の機能を発現する添加剤を含有させることができる。増粘剤としては、たとえば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマー、ならびに、これらのアンモニウム塩及びアルカリ金属塩；変性又は未変性のポリ（メタ）アクリル酸、ならびに、これらのアンモニウム塩及びアルカリ金属塩；変性又は未変性のポリビニルアルコール、アクリル酸又はアクリル酸塩とビニルアルコールとの共重合体、無水マレイン酸、マレイン酸又はフマル酸とビニルアルコールの共重合体などのポリビニルアルコール類；ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、変性ポリアクリル酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体水素化物などが用いられる。

[0130] さらに、合剤スラリーには、上記成分の他に、電池の安定性や寿命を高めるため、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、1,6-ジオキサスピロ[4,4]ノナン-2,7-ジオン、1,2-クラウン-4-エーテル等が使用できる。また、これらは後述する電解液に含有せしめて用いてもよい。

[0131] 合剤スラリーにおける溶媒の量は、電極活物質やバインダーなどの種類に応じ、塗工に好適な粘度になるように調整して用いる。具体的には、合剤ス

ラリー中の、電極活物質、バインダーおよび他の添加剤を合わせた固形分の濃度が、好ましくは30～90質量%、より好ましくは40～80質量%となる量に調整して用いられる。

[0132] 合剤スラリーは、電極活物質、バインダー、必要に応じ添加される導電性付与材、その他の添加剤、および溶媒を、混合機を用いて混合して得られる。混合は、上記の各成分を一括して混合機（好ましくは本発明の反応容器）に供給し、混合してもよい。合剤スラリーの構成成分として、電極活物質、バインダー、導電性付与材及び増粘剤を用いる場合には、導電性付与材および増粘剤を溶媒中で混合して導電材を微粒子状に分散させ、次いでバインダー、電極活物質を添加してさらに混合することがスラリーの分散性が向上するので好ましい。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いることができるが、ボールミルを用いると導電性付与材、電極活物質の凝集を抑制できるので好ましい。

[0133] 合剤スラリーの粒度は、好ましくは $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。スラリーの粒度が上記範囲にあると、導電材の分散性が高く、均質な電極が得られる。

[0134] 集電体は、電気導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するとの観点から、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などの金属材料が好ましい。中でも、リチウムイオン二次電池の正極用としてはアルミニウムが特に好ましく、負極用としては銅が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、厚さ $0.001\sim0.5\text{ mm}$ 程度のシート状のものが好ましい。集電体は、電極合剤層の接着強度を高めるため、予め粗面化処理して使用するのが好ましい。粗面化方法としては、機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシ等が使用される。また、電極合剤層の接着強度や導電性を高めるために、集

電体表面に中間層を形成してもよい。

[0135] 電極合剤層の製造方法は、前記集電体の少なくとも片面、好ましくは両面に電極合剤層を層状に結着させる方法であればよい。例えば、前記合剤スラリーを集電体に塗布、乾燥し、次いで、120℃以上で1時間以上加熱処理して電極合剤層を形成する。合剤スラリーを集電体へ塗布する方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。

[0136] 次いで、金型プレスやロールプレスなどを用い、加圧処理により電極合剤層の空隙率を低くすることが好ましい。電極合剤層の空隙率の好ましい範囲は5%～15%、より好ましくは7%～13%である。前記空隙率が高すぎると充電効率や放電効率が悪化する。逆に空隙率が低すぎる場合は、高い体積容量が得難かったり、電極合剤層が剥がれ易く、不良を発生し易いといった問題を生じる。さらに、バインダーとして硬化性の重合体を用いる場合は、硬化させることが好ましい。

[0137] 電極合剤層の厚さは、正極、負極とも、通常5～300μmであり、好ましくは10～250μmである。

[0138] （実施例）

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、本実施例における部および%は、特記しない限り質量基準である。

[0139] 実施例および比較例において、重合スケール量、微細凝固物量および充放電サイクル特性は以下のように評価した。

[0140] [反応中の温度上昇]

反応容器に装着した温度計を用いて、重合開始から重合終了（冷却前）までの反応容器の内部温度を連続的に測定し、設定温度からの温度の乖離を確

認した。

[0141] [重合スケール量]

重合反応終了後、反応容器壁及び攪拌羽根に付着した重合スケールを収集し、その乾燥後の質量（重合スケール量）を測定する。重合に使用した単量体の合計質量に対する重合スケール量の割合を百分率で表す。

[0142] [微細凝固物量]

精秤した固形分濃度45%の共重合体ラテックス（重量：W2）を325メッシュの金網で濾過し、金網に残る凝固物を赤外線オーブン中で20分間乾燥後、その重量（W3）を精秤する。前記W2に対するW3の割合を百分率で表した。

[0143] [充放電サイクル特性]

実施例、比較例で得られた二次電池を用いて、それぞれ25℃で0.1Cの定電流定電圧充電法方式で、4.2Vになるまで定電流で充電、その後定電圧で充電し、また0.1Cの定電流で3.0Vまで放電する充放電サイクルを行った。充放電サイクルは100サイクルまで行い、初期放電容量に対する50サイクル目の放電容量の比を容量維持率とし、この容量維持率が80%以下となる電池の発生個数で判定した。なお、50サイクル目の放電容量を電池容量とし、試験は各50個の電池を作製して行った。この個数が少ないほど、充放電サイクル特性に優れることを示す。

[0144] (実施例1)

(反応容器の作成)

[0145] <容器本体の作成>

アルミニウム合金A5083の板材（3mm厚）を曲げ加工・アーク溶接により円筒形の容器本体を作成した。

[0146] <陽極酸化被膜の形成>

水39.5部に酒石酸1.8部を溶解させた後、エチレングリコール（EG）158部を加えて攪拌混合した。

この溶液を攪拌しながら溶液のpHが7.1になるまで29%アンモニア

水を添加して化成液 a を調製した。

この化成液中で前記容器本体を化成電圧 50 V まで 1 mA / cm² の定電流にて化成し、50 V に達した後、定電圧で 30 分間保持して陽極酸化を行った。

反応後、純水で十分洗浄した後、室温で乾燥させた。得られた酸化膜付きアルミ試料片を IR 炉中 300℃ で 1 時間アニール処理した後、大気開放して室温で 48 時間放置した。無孔質の金属酸化膜の膜厚を測定したところ、0.08 μm であった。

[0147] <非汚染性被膜の形成>

陽極酸化皮膜表面を有機溶剤で脱脂処理し、デュポン社製 PES 系プライマー 462-Z-68501 を焼成後の厚さで 8 μm となるようにスプレー塗装し、100℃ で 10 分間乾燥する。この上に、ダイキン工業社製 PFA 塗料 AD-2CR を焼成後の厚さで 25 μm になるようにスプレー塗装し、380℃ で 20 分間焼成することにより、非汚染性皮膜を形成した。

[0148] かくして、本発明のアルミ合金製反応容器を得た。

また、上記とは別に、反応容器の蓋として、ガラス製の 5 つ口（くち）セパラブルカバーを準備し、これに冷却機と温度計、攪拌翼を装着し、反応装置を構成した。

[0149] （重合体の製造）

攪拌器付きの乳化タンクに、水 50 部、ブタジエン 31 部、スチレン 32 部、メチルメタクリレート 10.5 部、アクリロニトリル 6 部、アクリル酸 0.5 部、n-ドデシルメルカプタン 0.6 部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.3 部を仕込み、攪拌して単量体乳化液を得た。

[0150] 上記単量体乳化液の調製とは別個に、作成したアルミ合金製反応容器（内容積 3 リットル）中に、水 70 部、ブタジエン 4 部、スチレン 7 部、メチルメタクリレート 4 部、アクリロニトリル 2 部、イタコン酸 2 部、アクリル酸 1 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.3 部、過硫酸カリウム 1 部及び n-ドデシルメルカプタン 0.6 部を投入し、70℃ で 2 時間反応

を行なった。

[0151] 次いで、上記で調製した単量体乳化液を5時間かけて上記反応装置に連続的に供給して重合を行なった。重合を完結させるため、単量体乳化物の供給終了後も更に4時間反応を継続し、重合転化率98%の共重合体ラテックスを得た。冷却後、5%水酸化ナトリウムを用いてpHを8.5に調整した。固形分濃度45.2%、粘度80 mPa・sの共重合体ラテックスを得た。重合スケール量は0.0003%、微細凝固物量は0.0015%であった。

[0152] (実施例2)

攪拌器付きの乳化タンクに、水30部、ブタジエン35部、スチレン39部、メチルメタクリレート14.5部、アクリロニトリル8部、アクリル酸0.5部、t-ドデシルメルカプタン0.6部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部を仕込み、攪拌して単量体乳化液を得た。

[0153] 上記単量体乳化液の調製とは別個に、実施例1で作成したアルミ合金製反応容器(内容積3リットル)中に、水70部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部、イタコン酸2部、アクリル酸1部及びスチレン-アクリル酸共重合体ラテックス(平均粒子径0.05ミクロン)5.5部を仕込み70℃に昇温した。次に、過硫酸カリウム1部を添加して、重合を開始した。次いで上記で調製した単量体乳化液を5時間かけて上記反応装置に連続的に供給して重合を行なった。重合を完結させるため、単量体乳化物供給終了後も更に4時間反応を継続し、重合転化率98%の共重合体ラテックスを得た。冷却後、5%水酸化ナトリウムを用いてpHを8.5に調整した。固形分濃度50.5%、粘度120 mPa・sの共重合体ラテックスを得た。重合スケール量は0.0004%、微細凝固物量は0.0018%であった。

[0154] (比較例1)

実施例1の反応容器の作成において、陽極酸化被膜を形成せずに、容器本体に直接非汚染性被膜を形成したこと以外は、実施例1と同様にして、アル

ミ合金製反応容器を作成した。

[0155] 得られた反応容器を使用した以外は、実施例 1 と同様にして重合反応を行なった。重合転化率 98% で固形分濃度 45.1%、粘度 80 mPa・s の共重合体ラテックスを得た。共重合体ラテックスの pH を 5% 水酸化ナトリウムを用いて 8.5 に調整した。重合スケール量は 0.0005%、微細凝固物量は 1.5% であった。なお、重合反応後の内表面は変色してしまった。

[0156] (比較例 2)

実施例 1 の反応容器の作成において、陽極酸化被膜を形成した後、非汚染性被膜を形成させなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、アルミ合金製反応容器を作成した。

[0157] 得られた反応容器を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして重合反応を行なった。重合転化率 95% で固形分濃度 44.3%、粘度 80 mPa・s の共重合体ラテックスを得た。共重合体ラテックスの pH を 5% 水酸化ナトリウムを用いて 8.5 に調整した。重合スケール量は 0.5%、微細凝固物量は 0.20% であった。

[0158] (比較例 3)

実施例 1 の反応容器の作成において、アルミニウム合金 A5083 の板材に代えて、SUS 電解研磨板 (3 mm 厚) を用いて、曲げ加工・アーク溶接により円筒形の容器本体を作成した。この容器本体を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、SUS 製反応容器を作成した。

[0159] 得られた反応容器を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして重合反応を行なった。重合転化率 98% で固形分濃度 44.8%、粘度 80 mPa・s の共重合体ラテックスを得た。共重合体ラテックスの pH を 5% 水酸化ナトリウムを用いて 8.5 に調整した。重合スケール量は 0.0005%、微細凝固物量は 0.0025% であり、実施例と同程度に良好であったが、SUS 製反応容器では熱伝導が低いため、重合反応熱の除去効率が悪く、結果として反応中の温度が上昇した。

上記の結果を下表にまとめる。

[表1]

表 1	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
反応容器本体	アルミ合金	アルミ合金	アルミ合金	アルミ合金	SUS
陽極酸化被膜	あり	あり	なし	あり	なし*
非汚染性被膜	あり	あり	あり	なし	なし*
重合反応	例 1	例 2	例 1	例 1	例 1
反応中の温度 上昇	+1.0°C	+1.0°C	+1.0°C	+1.0°C	+5.0°C
重合スケール	0.0003%	0.0004%	0.0005%	0.5%	0.0005%
微細凝固物	0.0015%	0.0018%	1.5%	0.2%	0.0025%

*：電解研磨処理のみを行った。

[0160] (実施例 3)

(二次電池負極用スラリー組成物の製造)

増粘剤として、カルボキシメチルセルロース (CMC、第一工業製薬株式会社製「B S H-12」) を準備した。増粘剤の重合度は、1700、エーテル化度は0.65であった。

[0161] 実施例1で作成した反応容器に、負極活物質として人造黒鉛 (平均粒子径：24.5 μm) を100部、上記増粘剤の1%水溶液1部をそれぞれ加え、イオン交換水で固形分濃度55%に調整した後、25°Cで60分間混合した。次に、イオン交換水で固形分濃度52%に調整した後、さらに25°Cで15分間混合し、混合液を得た。

[0162] 上記混合液に、実施例1で調整した共重合体ラテックスを1部 (固形分基準)、及びイオン交換水を入れ、最終固形分濃度42%となるように調整し、さらに10分間混合した。これを減圧下で脱泡処理して流動性の良い二次電池負極用スラリー組成物を得た。

[0163] (電池の製造)

上記二次電池負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、厚さ20 μm の銅箔の上に、乾燥後の膜厚が200 μm 程度になるように塗布し、2分間

乾燥（0.5 m/分の速度、60℃）し、さらに2分間加熱処理（120℃）して電極原反を得た。この電極原反をロールプレスで圧延して負極活物質層の厚みが80 μmの二次電池負極を得た。

[0164] 上記負極を直径15 mmの円盤状に切り抜き、この負極の負極活物質層面に直径18 mm、厚さ25 μmの円盤状のポリプロピレン製多孔膜からなるセパレータ、正極として用いる金属リチウム、エキスパンドメタルを順に積層し、これをポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径20 mm、高さ1.8 mm、ステンレス鋼厚さ0.25 mm）中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ0.2 mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径20 mm、厚さ約2 mmのハーフセル（二次電池）を作製した。

[0165] なお、電解液としてはエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とをEC：DEC＝1：2（20℃での容積比）で混合してなる混合溶媒にLiPF₆を1モル／リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。このハーフセルの充放電サイクル特性の評価結果を表2に示す。

[0166] （比較例4）

スラリー組成物の調製に用いる反応容器および重合体ラテックスとして、比較例1で作成した反応容器および共重合体ラテックスを使用した以外は、実施例3と同様にして、ハーフセルを作成した。結果を表2に示す。

[0167] （比較例5）

スラリー組成物の調製に用いる反応容器および重合体ラテックスとして、比較例2で作成した反応容器および共重合体ラテックスを使用した以外は、実施例3と同様にして、ハーフセルを作成した。結果を表2に示す。

[0168] （比較例6）

スラリー組成物の調製に用いる反応容器および重合体ラテックスとして、比較例3で作成した反応容器および共重合体ラテックスを使用した以外は、実施例3と同様にして、ハーフセルを作成した。結果を表2に示す。

[表2]

表 2	実施例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
反応容器本体	アルミ合金	アルミ合金	アルミ合金	SUS
陽極酸化被膜	あり	なし	あり	なし*
非汚染性被膜	あり	あり	なし	なし*
充放電サイクル特性（個数）	0	3	5	3

*：電解研磨処理のみを行った。

符号の説明

[0169] 1…アルミ合金製本体

2…陽極酸化被膜

3…非汚染性被膜

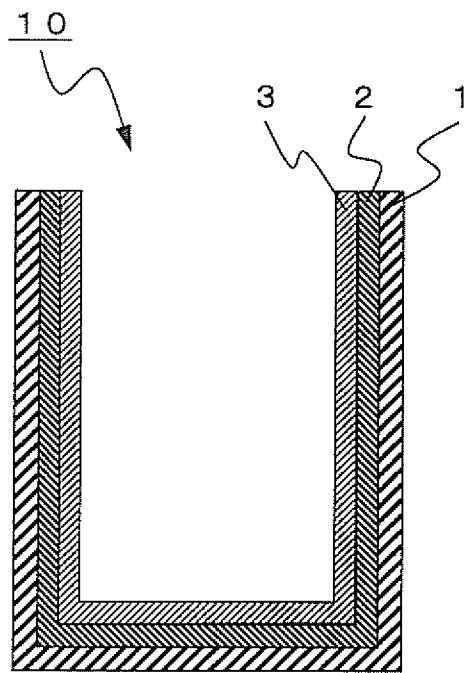
10…アルミ合金製反応容器

請求の範囲

- [請求項1] 内表面に陽極酸化被膜および非汚染性被膜がこの順で形成されてなるアルミ合金製反応容器。
- [請求項2] 前記陽極酸化被膜が無孔質陽極酸化被膜である請求項1に記載のアルミ合金製反応容器。
- [請求項3] 前記陽極酸化被膜が非水溶液を用いて陽極酸化した無孔質陽極酸化被膜である請求項1に記載のアルミ合金製反応容器。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の反応容器中で、重合性単量体を重合する、重合体の製造方法。
- [請求項5] 前記重合性単量体が、脂肪族共役ジエン系単量体、エチレン系不飽和カルボン酸単量体、エチレン系不飽和カルボン酸エステル単量体、アルケニル芳香族単量体、シアン化ビニル単量体、不飽和カルボン酸アミド単量体より成る群から選ばれる1種以上の単量体である請求項4に記載の重合体の製造方法。
- [請求項6] 前記重合性単量体が、請求項5に記載の単量体に加えて、さらにこれらと共重合可能な単量体を含む、請求項5に記載の重合体の製造方法。
- [請求項7] 前記重合性単量体の少なくとも一部を、乳化液の形態で反応容器中に加え、乳化重合を行う請求項4に記載の重合体の製造方法。
- [請求項8] 単量体乳化液の調製のための乳化剤として、界面活性剤、水溶性高分子保護コロイド又はアルカリ可溶性樹脂を用いる請求項7に記載の重合体の製造方法。
- [請求項9] 単量体乳化液が重合開始剤を含まない、請求項7に記載の重合体の製造方法。
- [請求項10] 前記重合性単量体の全部を、乳化液の形態で反応容器中に加える、請求項7に記載の重合体の製造方法。
- [請求項11] 前記重合性単量体の全量を反応容器に供給した後、重合を開始する請求項4に記載の重合体の製造方法。

- [請求項12] 前記重合性単量体の一部を反応容器に供給した後、重合を開始し、残余の重合性単量体を順次反応容器に供給する、請求項4に記載の重合体の製造方法。
- [請求項13] 予め反応容器にシード用ラテックスを投入してから前記重合性単量体を供給する請求項4に記載の重合体の製造方法。
- [請求項14] 前記重合性単量体の全単量体組成と、前記シード用ラテックスの単量体組成とが同じである請求項13に記載の重合体の製造方法。
- [請求項15] 前記重合性単量体の全単量体組成と、前記シード用ラテックスの単量体組成とが異なる請求項13に記載の重合体の製造方法。
- [請求項16] 得られる重合体が、電気化学素子用バインダーである請求項4～15の何れかに記載の重合体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F2/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-153424 A (Tohoku University), 08 July 2010 (08.07.2010), claims (Family: none)	1-3 4-16
A	WO 2006/134737 A1 (Tohoku University), 21 December 2006 (21.12.2006), the entire description & US 2009/0038946 A1 & EP 1918427 A1 & CN 101198726 A & KR 10-2008-0022554 A	1-16
A	JP 8-59708 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 05 March 1996 (05.03.1996), the entire specification & DE 19508465 A1	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 June, 2012 (11.06.12)Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063356

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 49-29305 B1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 02 August 1974 (02.08.1974), the entire specification & SU 471709 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F2/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F2/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-153424 A (国立大学法人東北大学) 2010.07.08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3 4-16
A	WO 2006/134737 A1 (国立大学法人東北大学) 2006.12.21, 明細書全体 & US 2009/0038946 A1 & EP 1918427 A1 & CN 101198726 A & KR 10-2008-0022554 A	1-16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

4 J

9 3 4 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 8-59708 A (信越化学工業株式会社) 1996. 03. 05, 明細書全体 & DE 19508465 A1	1-16
A	JP 49-29305 B1 (呉羽化学工業株式会社) 1974. 08. 02, 明細書全体 & SU 471709 A	1-16