

(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
2024年6月6日(06.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/116518 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 50/403 (2021.01) *H01M 50/443* (2021.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 50/449* (2021.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 50/463* (2021.01)
H01M 50/411 (2021.01) *H01M 50/489* (2021.01)
H01M 50/414 (2021.01)

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/032014

(22) 国際出願日: 2023年8月31日(31.08.2023)

(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 2022-192182 2022年11月30日(30.11.2022) JP

(71) 出願人: 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: 土川 智也 (TSUCHIKAWA Tomoya); 〒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). 高木 一貴 (TAKAGI Kazuki); 〒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). 梅里 俊之 (UMESATO Toshiyuki); 〒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: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY FUNCTIONAL LAYER, MEMBER FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING MEMBER FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY, AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系二次電池機能層用組成物、非水系二次電池用部材及びその製造方法、並びに非水系二次電池

(57) Abstract: The present invention is a composition for a nonaqueous secondary battery functional layer, in which surface tension S^{30} at 30°C and surface tension S^{50} at 50°C are such that condition (1) $(S^{30} - S^{50}) < 5 \text{ mN/m}$, and condition (2) $30 \text{ mN/m} \leq S^{30} \leq 50 \text{ mN/m}$, and the viscosity at 30°C is 1 to 50 mPa·s.

(57) 要約: 30°Cでの表面張力 S^{30} と、50°Cでの表面張力 S^{50} とが、条件(1) $(S^{30} - S^{50}) < 5 \text{ mN/m}$ 、及び条件(2) $30 \text{ mN/m} \leq S^{30} \leq 50 \text{ mN/m}$ を満たし、さらに、30°Cでの粘度が $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である、非水系二次電池機能層用組成物である。

WO 2024/116518 A1

明 細 書

発明の名称：

非水系二次電池機能層用組成物、非水系二次電池用部材及びその製造方法、並びに非水系二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池機能層用組成物、非水系二次電池用部材及びその製造方法、並びに非水系二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの非水系二次電池（以下、「二次電池」ともいう）は、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。そして、二次電池は、一般に、正極、負極、及び、正極と負極とを隔離して正極と負極との間の短絡を防ぐセパレータなどの電池部材を備えている。

[0003] ここで、リチウムイオン二次電池等の非水系二次電池においては、耐熱性及び強度を向上させるための多孔膜層や、電池部材同士を接着するための接着層など（以下、これらを総称して「機能層」と称する）を備える構成部材が使用されている。具体的には、集電体上に電極合材層を設けてなる電極基材上にさらに機能層を形成してなる電極や、セパレータ基材上に機能層を形成してなるセパレータが電池部材として使用されている。そして近年では、リチウムイオン二次電池等の非水系二次電池の更なる高性能化を目的として、機能層の組成及び製造方法等に関して、更なる改良が検討されている。

[0004] 近年、機能層用組成物をインクジェット法により微細な液滴としてノズルから吐出して、機能層を形成することが検討されている。例えば特許文献1では、ポリエチレン製セパレータと非水系二次電池接着層用組成物から得られる非水系二次電池用接着層とを所定の条件下で圧力を異ならせて加圧接着したときの接着力の変化の度合い（圧力感度）が所定の関係を満たす非水系二次電池接着層用組成物を用いることが提案されている。また、特許文献2

には、所定のコアシェル構造を有する粒子状重合体、多価アルコール化合物、及び水を含み、且つ粒子状重合体に対する多価アルコール化合物の含有量が所定の範囲内であるスラリーをインクジェット法により塗工する技術が開示されている。さらに、特許文献3では、燃料電池用セパレータへの接着剤塗布方法であって、超微細インクジェット装置を用いて、接着剤溶液をセパレータの表面にインクジェット方式で塗布する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2022/209997号

特許文献2：国際公開第2019/221056号

特許文献3：特開2005-5012号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、上記従来技術には、インクジェット吐出特性を確保しつつ、温加圧で電池部材同士を強固に接着させ、かつ、二次電池に優れた電池特性を付与するという点において、未だ改善の余地があった。

[0007] そこで、本発明は、インクジェット吐出特性を確保しつつ、接着性に優れた非水系二次電池用機能層を提供することができ、かつ、非水系二次電池に優れた電池特性を発揮させ得る非水系二次電池機能層用組成物を提供することを目的とする。

また本発明は、接着性に優れ、かつ、非水系二次電池に優れた電気的特性を発揮させ得る非水系二次電池用部材及びその製造方法を提供することを目的とする。

また本発明は、電気的特性に優れた非水系二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。

そして、本発明者らは、インクジェット法にて用いる非水系二次電池機能層用組成物に関し、インクジェット塗工における塗工温度相当の温度でありうる30℃での表面張力と、塗工により得られた塗工物の乾燥温度相当の温度でありうる50℃での表面張力との差分が所定の値以下であるとともに、30℃での粘度が所定の範囲内である場合に、インクジェット吐出特性を確保しつつ、接着性に優れる非水系二次電池用機能層を提供することができ、かつ、非水系二次電池に優れた電池特性を発揮させることができることを新たに見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明は、[1] 30℃での表面張力 S^{30} と、50℃での表面張力 S^{50} とが、下記条件(1)及び(2)を満たし、

$$(S^{30} - S^{50}) < 5 \text{ mN/m} \quad \dots (1)$$

$$30 \text{ mN/m} \leq S^{30} \leq 50 \text{ mN/m} \quad \dots (2)$$

さらに、30℃での粘度が1 mPa・s以上50 mPa・s以下であることを特徴とする。

このような非水系二次電池機能層用組成物を用いれば、インクジェット吐出特性を確保しつつ、接着性に優れる非水系二次電池用機能層を提供することができ、かつ、非水系二次電池に優れた電池特性を発揮させることができる。

なお、機能層用組成物の表面張力及び粘度は、本明細書の実施例に記載した方法により測定することができる。

[0010] [2] 上記[1]の非水系二次電池機能層用組成物は、30℃での粘度が5 mPa・s以上30 mPa・s以下であることが好ましい。粘度が上記範囲内であれば、得られる機能層の接着性を高めるとともに、得られる非水系二次電池の使用時における電極表面へのリチウム析出、及び繰り返し使用に際した抵抗上昇を抑制することができる。

[0011] [3] 上記[1]又は[2]の非水系二次電池機能層用組成物において、ノニオン性界面活性剤を含むことが好ましい。

非水系二次電池機能層用組成物がノニオン性界面活性剤を含有していれば、電池部材同士を一層強固に接着させることができるとともに、得られる二次電池の電池特性を一層高めることができる。

[0012] [4] 上記[1]～[3]の何れかの非水系二次電池機能層用組成物が、粘度調整剤を更に含むことが好ましい。非水系二次電池機能層用組成物が、粘度調整剤を更に含んでいれば、得られる機能層の接着性を高めることができる。

[0013] [5] 上記[1]～[4]の何れかの非水系二次電池機能層用組成物において、接着粒子としてのコアシェル構造を有する粒子状重合体を含むことが好ましい。

非水系二次電池機能層用組成物が接着粒子としてコアシェル構造を有する粒子状重合体を含有していれば、電池部材同士を一層強固に接着させることができる。

[0014] [6] 上記[5]の非水系二次電池機能層用組成物において、前記接着粒子としての前記コアシェル構造を有する粒子状重合体が、少なくとも1つの80℃未満のガラス転移温度を有することが好ましい。

接着粒子としてのコアシェル構造を有する粒子状重合体が、少なくとも1つの80℃未満のガラス転移温度を有していれば、電池部材同士を一層強固に接着させることができる。

なお、接着粒子のガラス転移温度は、本明細書の実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0015] [7] 上記[5]又は[6]の非水系二次電池機能層用組成物において、前記接着粒子としての前記コアシェル構造を有する粒子状重合体の体積平均粒子径が100nm以上1000nm以下であることが好ましい。

接着粒子としての前記コアシェル構造を有する粒子状重合体の体積平均粒子径が100nm以上1000nm以下であれば、電池部材同士を一層強固に接着させることができる。

なお、「体積平均粒子径」とは、レーザー回折法で測定された体積基準の

粒子径分布において、小径側から計算した累積体積が50%となる粒子径を表し、本明細書の実施例に記載の測定方法を用いて測定することができる。

[0016] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池用部材の製造方法は、[8] 上記[1]～[7]の何れかの機能層用組成物を、基材上にインクジェット工法で吐出して塗工層を形成するステップを含み、前記基材が、電極又はセパレータであることを特徴とする。

上記本発明の機能層用組成物のインクジェット塗工物である塗工層を基材上に配置することにより、接着性に優れ、かつ、非水系二次電池に優れた電気的特性を発揮させ得る非水系二次電池用部材を製造することができる。

[0017] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池用部材は、[9] 上記[1]～[7]の何れかの機能層用組成物よりなる機能層が基材上に配置されてなる部材であり、前記機能層が、ドットサイズ10 μ m以上1000 μ m以下のドットパターンを有し、前記基材が、電極又はセパレータである、ことを特徴とする。

かかる非水系二次電池用部材は、接着性に優れ、かつ、非水系二次電池に優れた電気的特性を発揮させることができる。

[0018] また、本発明の非水系二次電池用部材は、[10] 上記[1]～[7]の何れかの機能層用組成物よりなる機能層が基材上に配置されてなる部材であり、前記基材が電極又はセパレータであり、前記基材に対して前記機能層用組成物をインクジェット塗工した場合の、前記機能層用組成物の浸透速度が、0.4 nL/s以下であることを特徴とする。かかる非水系二次電池用部材は、接着性に優れ、かつ、非水系二次電池に優れた電気的特性を発揮させることができる。

[0019] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池は、上記[9] 又は[10]の非水系二次電池用部材を備える。かかる非水系二次電池は、優れた電気的特性を発揮しうる。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、インクジェット吐出特性を確保しつつ、接着性に優れた非水系二次電池用機能層を提供することができ、かつ、非水系二次電池に優れた電池特性を発揮させ得る非水系二次電池機能層用組成物を提供することができる。

また本発明によれば、接着性に優れ、かつ、非水系二次電池に優れた電気的特性を発揮させ得る非水系二次電池用部材及びその製造方法を提供することができる。

また本発明によれば、電気的特性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施例及び比較例における非水系二次電池用積層体の製造過程を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の非水系二次電池機能層用組成物は、本発明の非水系二次電池用部材に備えられる非水系二次電池用機能層を形成する際に用いられる。本発明の非水系二次電池用部材は、本発明の非水系二次電池機能層用組成物を用いて形成された機能層を備える。また、本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池用部材を備える。本発明の機能層用組成物は、配合する機能性成分に対応する機能を奏しうる層である機能層を形成しうる。例えば、機能性成分が接着粒子などの接着性成分である場合には、機能層は接着層でありうる。また、例えば、機能性成分が、耐熱性粒子などの耐熱性成分である場合には、機能層は耐熱層でありうる。さらには、機能性成分が、電極活物質である場合には、機能層は電極合材層でありうる。中でも、本発明の機能層用組成物が接着層用組成物であることが好ましい。

[0023] (非水系二次電池機能層用組成物)

本発明の非水系二次電池機能層用組成物は、 30°C での表面張力 S^{30} と、

50℃での表面張力 S^{50} とが、下記条件（１）及び（２）を満たし、さらに、30℃での粘度が1 mPa・s以上50 mPa・s以下であることを特徴とする。

$$(S^{30} - S^{50}) < 5 \text{ mN/m} \quad \dots (1)$$

$$30 \text{ mN/m} \leq S^{30} \leq 50 \text{ mN/m} \quad \dots (2)$$

かかる本発明の非水系二次電池機能層用組成物は、インクジェット吐出特性を確保しつつ、電池部材同士を良好に接着させることができる。特に、本発明の機能層用組成物は、少ない目付量で塗工した場合であっても電池部材同士を強固に接着させ得るため、得られる二次電池の内部抵抗が高まることを抑制し、出力特性を効果的に高めることができる。また、本発明の非水系二次電池機能層用組成物を用いて形成した機能層を有する非水系二次電池用部材を備える非水系二次電池は、繰り返し使用に伴う機能層の接着力の劣化が少ないため、繰り返し使用に伴う抵抗上昇が少ないという利点もある。

[0024] <非水系二次電池機能層用組成物の表面張力>

非水系二次電池機能層用組成物の表面張力は、上記の通り、30℃での表面張力 S^{30} と、50℃での表面張力 S^{50} とが、下記条件（１）及び（２）を満たすことを必要とする。

$$(S^{30} - S^{50}) < 5 \text{ mN/m} \quad \dots (1)$$

$$30 \text{ mN/m} \leq S^{30} \leq 50 \text{ mN/m} \quad \dots (2)$$

さらに、非水系二次電池機能層用組成物の30℃での粘度が1 mPa・s以上50 mPa・s以下であることを必要とする。

[0025] << ($S^{30} - S^{50}$) の値 >>

表面張力の差：($S^{30} - S^{50}$) の値は、インクジェット塗工における塗工温度相当の温度でありうる30℃での表面張力と、塗工により得られた塗工物の乾燥温度相当の温度でありうる50℃での表面張力との差分である。（ $S^{30} - S^{50}$ ）の値は、5 mN/m以下であることが必要であり、4 mN/m以下であることが好ましい。また、($S^{30} - S^{50}$) の値の下限値は、特に限定されないが、通常、0 mN/m超である。（ $S^{30} - S^{50}$ ）の値が上記上限

値以下であれば、得られる機能層において、機能層用組成物の含有成分が偏析することを効果的に抑制することができ、これにより、機能層により発揮されうる接着性を高めることができる。その理由は明らかではないが、 $(S^{30} - S^{50})$ の値が上記上限値以下である、ということは、表面張力の値の温度依存性が低いことを意味し、基材上に機能層用組成物が塗工されてから乾燥するまでの間に組成物に生じうる対流が抑制され、機能層用組成物の含有成分が偏析しにくくなるためであると推察される。

[0026] <<30℃での表面張力(S^{30})>>

非水系二次電池機能層用組成物の30℃での表面張力(S^{30})は、30 mN/m以上50 mN/m以下である必要がある。さらに、表面張力(S^{30})は、35 mN/m以上が好ましく、37 mN/m以上がより好ましく、47 mN/m以下であることが好ましく、45 mN/m以下であることがより好ましく、41 mN/m以下であることが更に好ましい。表面張力が上記範囲内であれば、インクジェット塗工を良好に実施することができる。特に、30℃での表面張力(S^{30})の値が上記上限値以下であれば、得られる機能層の接着性を高めて、ひいては、得られる二次電池の充放電の繰り返しに伴う接着性の低下も抑制することができ、サイクル試験での抵抗上昇を抑制することができる。

[0027] <非水系二次電池機能層用組成物の30℃での粘度>

非水系二次電池機能層用組成物の30℃での粘度は、1 mPa·s以上50 mPa·s以下である必要がある。さらに、非水系二次電池機能層用組成物の30℃での粘度は、40 mPa·s以下であることが好ましく、30 mPa·s以下であることがより好ましく、20 mPa·s以下であることが更に好ましく、15 mPa·s以下であることが特に好ましく、5 mPa·s以上であることが好ましく、9 mPa·s以上であることがより好ましい。非水系二次電池機能層用組成物の30℃での粘度が上記範囲内であれば、インクジェット塗工を効率的に実施することができる。より具体的には、非水系二次電池機能層用組成物の30℃での粘度が上記下限値以上であれば、

得られる機能層の接着性を高めることができる。また、非水系二次電池機能層用組成物の30℃での粘度が上記上限値以下であれば、得られる非水系二次電池の使用時における電極表面へのリチウム析出、及び繰り返し使用に際した抵抗上昇を抑制することができる。

[0028] <非水系二次電池機能層用組成物の固形分濃度>

非水系二次電池機能層用組成物の固形分濃度は、3.0質量%以上であることが好ましく、4.5質量%以上であることがより好ましく、9.5質量%以上であることが更に好ましく、20.0質量%以下であることが好ましく、15.0質量%以下であることが更に好ましい。固形分濃度が上記下限値以上であれば、乾燥時に機能層用組成物に対流が起こりやすくすることを抑制し、塗工部面積が過小とならないようにすることができ、得られる機能層の接着性を高めることができる。また、固形分濃度が上記上限値以下であれば、インクジェット塗工を良好に実施することができる。

[0029] さらに、非水系二次電池機能層用組成物は、上記属性を満たすほかに、構成成分として、接着粒子としてのコアシェル構造を有する粒子状重合体、ノニオン性界面活性剤、及び溶媒を含有することが好ましい。そして、非水系二次電池機能層用組成物は、水などの溶媒中に粒子状重合体が分散されてなるスラリー組成物であり、これらのほかに任意でその他の成分を含みうる。

[0030] <コアシェル構造を有する粒子状重合体>

コアシェル構造を有する粒子状重合体は、コア部と、コア部の外表面を覆うシェル部とを備えるコアシェル構造を有している。コアシェル構造を有する粒子状重合体を用いることで、得られる機能層の接着性を一層高めることができる。

[0031] ここで、シェル部は、コア部の外表面の全体を覆っていてもよいし、コア部の外表面を部分的に覆っていてもよい。なお、外観上、コア部の外表面がシェル部によって完全に覆われているように見える場合であっても、シェル部の内外を連通する孔が形成されていれば、そのシェル部はコア部の外表面を部分的に覆うシェル部である。

[0032] なお、粒子状重合体は、所期の効果を著しく損なわない限り、上述したコア部及びシェル部以外に任意の構成要素を備えていてもよい。具体的には、例えば、粒子状重合体は、コア部の内部に、コア部とは別の重合体で形成された部分を有していてもよい。具体例を挙げると、粒子状重合体をシード重合法で製造する場合に用いたシード粒子が、コア部の内部に残留していてもよい。ただし、所期の効果を顕著に発揮する観点からは、粒子状重合体はコア部及びシェル部のみを備えることが好ましい。

[0033] [コア部]

- ガラス転移温度 -

粒子状重合体のコア部の重合体のガラス転移温度は、 -50°C 以上であることが好ましく、 -45°C 以上であることがより好ましく、 -40°C 以上であることが更に好ましく、 80°C 未満であることが好ましく、 10°C 以下であることがより好ましく、 0°C 以下であることが更に好ましい。コア部の重合体のガラス転移温度が上記下限以上であれば、インクジェット吐出特性を向上させることができる。一方、コア部の重合体のガラス転移温度が上記上限以下であれば、得られる機能層の接着性を一層高めることができる。

なお、コア部の重合体のガラス転移温度は、例えば、コア部の重合体の調製に用いる単量体の種類や割合を変更することにより、調整することができる。

[0034] - 組成 -

コア部の重合体を調製するために用いる単量体としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩化ビニル系単量体；酢酸ビニル等の酢酸ビニル系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、スチレンスルホン酸、ブトキシスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体；ビニルアミン等のビニルアミン系単量体；N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のビニルアミド系単量体；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、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリ

レート等のフッ素非含有（メタ）アクリル酸エステル単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の（メタ）アクリロニトリル単量体；2-（パーフルオロヘキシル）エチルメタクリレート、2-（パーフルオロブチル）エチルアクリレート等のフッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体；マレイミド；フェニルマレイミド等のマレイミド誘導体などが挙げられる。また、これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

なお、本発明において、（メタ）アクリルとは、アクリル及び／又はメタクリルを意味し、（メタ）アクリロニトリルとは、アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルを意味する。

[0035] これらの単量体の中でも、コア部の重合体の調製に用いられる単量体としては、機能層により奏される接着強度を一層高める観点から、少なくとも（メタ）アクリル酸エステル単量体を用いることが好ましく、（メタ）アクリル酸エステル単量体と芳香族ビニル単量体との併用、又は、（メタ）アクリル酸エステル単量体と（メタ）アクリロニトリル単量体との併用がより好ましく、（メタ）アクリル酸エステル単量体と芳香族ビニル単量体との併用が特に好ましい。即ち、コア部の重合体は、少なくとも（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含むことが好ましく、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位又は（メタ）アクリロニトリル単量体単位とを含むことがより好ましく、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と芳香族ビニル単量体単位とを含むことが更に好ましい。

なお、本発明において、「単量体単位を含む」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に単量体由来の繰り返し単位が含まれている」ことを意味する。

また、本発明において、「（メタ）アクリル酸エステル単量体」とは、重合反応性基を1個のみ有する単官能（メタ）アクリル酸エステル単量体を指すものとする。

[0036] そして、コア部の重合体における（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の割合は、機能層により奏される接着強度を一層高める観点から、コア部の重合体に含まれる全繰り返し単位（全単量体単位）を100質量%として、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが特に好ましく、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。

また、コア部の重合体が（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と芳香族ビニル単量体単位とを含む場合、コア部の重合体における芳香族ビニル単量体単位の割合は、機能層により奏される接着強度を一層高める観点から、コア部の重合体に含まれる全繰り返し単位（全単量体単位）を100質量%として、15質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、25質量%以上であることが特に好ましく、95質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが特に好ましい。

[0037] また、コア部の重合体は、酸基含有単量体単位を含み得る。ここで、酸基含有単量体としては、酸基を有する単量体、例えば、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、リン酸基を有する単量体が挙げられる。

[0038] そして、カルボン酸基を有する単量体としては、例えば、モノカルボン酸、ジカルボン酸などが挙げられる。モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

また、スルホン酸基を有する単量体としては、例えば、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、（メタ）アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。

さらに、リン酸基を有する単量体としては、例えば、リン酸-2-（メタ

）アクリロイルオキシエチル、リン酸メチルー２－（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸エチルー（メタ）アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。

なお、本発明において、（メタ）アリルとは、アリル及び／又はメタリルを意味し、（メタ）アクリロイルとは、アクリロイル及び／又はメタクリロイルを意味する。

これらの中でも、酸基含有単量体としては、カルボン酸基を有する単量体が好ましく、中でもモノカルボン酸が好ましく、（メタ）アクリル酸がより好ましい。

また、酸基含有単量体は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0039] また、コア部の重合体における酸基含有量体単位の割合は、コア部の重合体に含まれる全繰返し単位（全単量体単位）を１００質量％として、０．１質量％以上であることが好ましく、１質量％以上であることがより好ましく、１５質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましい。酸基含有量体単位の割合を上記範囲に収めることにより、粒子状重合体の調製時に、コア部の重合体の分散性を高め、コア部の重合体の外表面に対し、コア部の外表面を部分的に覆うシェル部を形成し易くすることができる。

[0040] また、コア部の重合体は、上記単量体単位に加え、架橋性単量体単位を含んでいることが好ましい。架橋性単量体とは、加熱又はエネルギー線の照射により、重合中又は重合後に架橋構造を形成しうる単量体である。

[0041] 架橋性単量体としては、例えば、当該単量体に２個以上の重合反応性基を有する多官能単量体が挙げられる。このような多官能単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、１，３－ブタジエン、イソプレン、アリルメタクリレート等のジビニル単量体；エチレンジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、１，３－ブチレングリコールジアクリレート等

のジ（メタ）アクリル酸エステル単量体；トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のトリ（メタ）アクリル酸エステル単量体；アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を含有するエチレン性不飽和単量体； γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。これらの中でも、ジ（メタ）アクリル酸エステル単量体がより好ましい。また、これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0042] また、コア部の重合体における架橋性単量体単位の割合は、コア部の重合体に含まれる全繰返し単位（全単量体単位）を100質量%として、0.1質量%以上であることが好ましく、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、3質量%以下であることが特に好ましい。架橋性単量体単位の割合を上記範囲に収めることにより、機能層により奏される接着強度を一層高めることができる。

[0043] [シェル部]

- ガラス転移温度 -

粒子状重合体のシェル部の重合体のガラス転移温度は、50℃以上であることが好ましく、53℃以上であることがより好ましく、200℃以下であることが好ましく、120℃以下であることがより好ましく、105℃以下であることが更に好ましい。シェル部の重合体のガラス転移温度が上記下限以上であれば、インクジェット吐出特性を一層向上させることができる。一方、シェル部の重合体のガラス転移温度が上記上限以下であれば、粒子状重合体が適度に柔らかくなるため、機能層により奏される接着強度を一層高めることができる。

シェル部の重合体のガラス転移温度は、例えば、シェル部の重合体の調製に用いる単量体の種類や割合を変更することにより、調整することができる。

[0044] そして、シェル部の重合体のガラス転移温度は、非水系二次電池内におけ

る粒子状重合体の形状を保持し、抵抗の増大を抑制する観点から、上述したコア部の重合体のガラス転移温度よりも、25℃以上高いことが好ましく、50℃以上高いことがより好ましい。

[0045] - 組成 -

シェル部の重合体を調製するために用いる単量体としては、例えば、コア部の重合体を製造するために用いる単量体として例示した単量体と同様の単量体が挙げられる。また、このような単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0046] これらの単量体の中でも、シェル部の重合体の調製に用いられる単量体としては、機能層により奏される接着強度を一層高める観点から、(メタ)アクリル酸エステル単量体と芳香族ビニル単量体の少なくとも一方を用いることが好ましく、(メタ)アクリル酸エステル単量体と芳香族ビニル単量体の双方を用いることがより好ましい。すなわち、シェル部の重合体は、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位と芳香族ビニル単量体単位の少なくとも一方を含むことが好ましく、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位と芳香族ビニル単量体単位の双方を含むことがより好ましい。

[0047] そして、シェル部の重合体における(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の割合は、機能層により奏される接着強度を一層高める観点から、シェル部の重合体に含まれる全繰返し単位(全単量体単位)を100質量%として、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、32.5質量%以上であることが更に好ましく、90質量%以下であることが好ましく、85質量%以下であることがより好ましい。

[0048] また、シェル部の重合体における芳香族ビニル単量体単位の割合は、機能層により奏される接着強度を一層高める観点から、シェル部の重合体に含まれる全繰返し単位(全単量体単位)を100質量%として、50質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることがより好ましく、99質量%以下であることが好ましく、95質量%以下であることがより好ましい。

[0049] シェル部の重合体は、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位及び芳香族ビニル単量体単位以外に、酸基含有単量体単位を含みうる。ここで、酸基含有単量体としては、酸基を有する単量体、例えば、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、及び、リン酸基を有する単量体が挙げられる。具体的には、酸基含有単量体としては、コア部の形成に使用し得る酸基含有単量体と同様の単量体が挙げられる。

これらの中でも、酸基含有単量体としては、カルボン酸基を有する単量体が好ましく、中でもモノカルボン酸がより好ましく、（メタ）アクリル酸がさらに好ましい。

また、酸基含有単量体は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

そして、シェル部の重合体における酸基含有単量体単位の割合は、シェル部の重合体に含まれる全繰返し単位（全単量体単位）を１００質量％として、０．１質量％以上であることが好ましく、０．４質量％以上であることがより好ましく、０．７質量％以上であることが更に好ましく、１５質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが更に好ましい。酸基含有単量体単位の割合を上記範囲に収めることにより、粒子状重合体の分散性を向上させ、機能層により奏される接着強度を一層高めることができる。

[0050] ここで、シェル部の重合体は、水酸基含有単量体単位を含んでいてもよい。

そして、シェル部の重合体における水酸基含有単量体単位の割合は、シェル部の重合体に含まれる全繰返し単位（全単量体単位）を１００質量％として、０．１質量％以上であることが好ましく、０．４質量％以上であることがより好ましく、０．７質量％以上であることが更に好ましく、１５質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが更に好ましい。水酸基含有単量体単位の割合を上記範囲に収めることにより、粒子状重合体の分散性を向上させ、機能層によ

り奏される接着強度を一層高めることができる。

[0051] また、シェル部の重合体は、架橋性単量体単位を含んでいてもよい。架橋性単量体としては、例えば、コア部の重合体に用いる架橋性単量体として例示したものと同様の単量体が挙げられる。これらの中でもジ（メタ）アクリル酸エステル単量体、アリルメタクリレートが好ましい。また、架橋性単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0052] [コア部とシェル部の合計に占めるシェル部の質量割合]

コアシェル構造を有する粒子状重合体は、コア部とシェル部の合計に占めるシェル部の質量割合が2質量%以上であることが好ましく、15質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。シェル部の質量割合が上記下限以上であれば、インクジェット吐出特性を一層向上させることができる。また、シェル部の質量割合が上記上限以下であれば、機能層により奏される接着強度を一層高めることができるとともに、二次電池に一層優れた電池特性を発揮させ得る。

ここで、コア部とシェル部の合計に占めるシェル部の質量割合は、後述するコア部とシェル部の厚みの比率と、粒子状重合体の比重から求められる。

[0053] [コアシェル構造を有する粒子状重合体の体積平均粒子径]

コアシェル構造を有する粒子状重合体の体積平均粒子径は、100nm以上であることが好ましく、200nm以上であることがより好ましく、1500nm以下であることが好ましく、900nm以下であることがより好ましく、800nm以下であることが更に好ましく、700nm以下であることが一層好ましい。コアシェル構造を有する粒子状重合体の体積平均粒子径が100nm以上であれば、基材（電極もしくはセパレータ）のリチウムイオンのパス経路を阻害することによる二次電池の抵抗上昇による電池特性の悪化を抑制することができる。また、体積平均粒子径が1500nm以下であれば、非水系二次電池機能層用組成物をインクジェット法で塗工した場合のノズルの詰まりを更に抑制することができ、インクジェット吐出特性を向

上させることができる。

[0054] [体積平均粒子径に対するシェル部の平均厚みの比率]

コアシェル構造を有する粒子状重合体の体積平均粒子径に対するシェル部の平均厚みの比率は、好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.5%以上、好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下である。シェル部の平均厚みが上記下限以上であれば、インクジェット吐出特性を一層向上させることができる。また、シェル部の平均厚みが上記上限以下であれば、機能層により奏される接着強度を一層高めることができる。

[0055] ここで、コアシェル構造を有する粒子状重合体のシェル部の平均厚みは、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、コアシェル構造を有する粒子状重合体の断面構造を観察することにより求められる。具体的には、TEMを用いて粒子状重合体の断面構造におけるシェル部の最大厚みを測定し、任意に選択した20個以上の粒子状重合体の粒子のシェル部の最大厚みの平均値を、シェル部の平均厚みとする。ただし、シェル部が重合体の粒子によって構成されており、かつ、粒子状重合体の粒子の径方向で、シェル部を構成する粒子同士が重なり合わず、それらの重合体の粒子が単層でシェル部を構成している場合は、シェル部を構成する粒子の個数平均粒子径をシェル部の平均厚みとする

[0056] [コアシェル構造を有する粒子状重合体の調製方法]

そして、上述したコアシェル構造を有する粒子状重合体は、例えば、コア部の重合体の単量体と、シェル部の重合体の単量体とを用い、経時的にそれらの単量体の比率を変えて段階的に重合することにより、調製することができる。具体的には、粒子状重合体は、先の段階の重合体を後の段階の重合体が順次に被覆するような連続した多段階乳化重合法及び多段階懸濁重合法によって調製することができる。

[0057] そこで、以下に、多段階乳化重合法により上記コアシェル構造を有する粒子状重合体を得る場合の一例を示す。

[0058] 重合に際しては、常法に従って、乳化剤として、例えば、ドデシルベンゼ

ンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ソルビタンモノラウレート等のノニオン性界面活性剤、又はオクタデシルアミン酢酸塩等のカチオン性界面活性剤を用いることができる。また、重合開始剤として、例えば、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、過硫酸カリウム、キュメンパーオキサイド等の過酸化物、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩等のアゾ化合物を用いることができる。

[0059] そして、重合手順としては、まず、コア部を形成する単量体及び乳化剤を混合し、一括で乳化重合することによってコア部を構成する粒子状の重合体を得る。さらに、このコア部を構成する粒子状の重合体の存在下にシェル部を形成する単量体の重合を行うことによって、上述したコアシェル構造を有する粒子状重合体を得ることができる。

[0060] この際、コア部の外表面をシェル部によって部分的に覆う粒子状重合体を調製する場合は、シェル部の重合体を形成する単量体は、複数回に分割して、もしくは、連続して重合系に供給することが好ましい。シェル部の重合体を形成する単量体を重合系に分割して、もしくは、連続で供給することにより、シェル部を構成する重合体が粒子状に形成され、この粒子がコア部と結合することで、コア部を部分的に覆うシェル部を形成することができる。

[0061] <<コアシェル構造を有する粒子状重合体の配合量>>

コアシェル構造を有する粒子状重合体の配合量は、機能層用組成物の全質量を100質量%として、3.0質量%以上であることが好ましく、5.0質量%以上であることがより好ましく、20.0質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましい。コアシェル構造を有する粒子状重合体の配合量が上記下限値以上であれば、得られる機能層の接着性を一層高めることができ、さらに、得られる二次電池の充放電の繰り返しに伴う接着性の低下も抑制することができ、サイクル試験での抵抗上昇を抑制することができる。また、コアシェル構造を有する粒子状重合体の配合量

が上記上限値以下であれば、得られる二次電池の内部抵抗が上昇することを抑制し、出力特性を高めることができる。

[0062] <<コアシエル構造を有する粒子状重合体の電解液膨潤度>>

コアシエル構造を有する粒子状重合体の電解液（体積比：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート＝3／7の混合溶媒に対して1 mol／Lの濃度でLiPF₆を溶解した液）に対する膨潤度（以下、単に「膨潤度」と略記する場合がある。）は、特に範囲を指定しないが、電池特性を良好に維持する観点からは、電解液に対して溶解しないことが好ましい。なお、同様の理由において、任意成分であるコアシエル構造を有しない粒子状重合体についても、電解液に対して溶解しないことが好ましい。

なお、粒子状重合体の上記電解液に対する膨潤度は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0063] <<ノニオン性界面活性剤>>

非水系二次電池機能層用組成物は、ノニオン性界面活性剤を含有することが好ましい。機能層用組成物がノニオン性界面活性剤を含有していれば、電池部材同士を一層強固に接着させることができるとともに、得られる二次電池の電池特性を一層高めることができる。ノニオン性界面活性剤としては、特に限定されることなく、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物；ソルビタン脂肪酸エステル；グリセリン脂肪酸エステル；などが挙げられる。中でも、ノニオン性界面活性剤としては、得られる機能層の接着性を高め且つ得られる非水系二次電池の内部抵抗を低減する観点から、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を用いることが好ましく、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体及びポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましい。なお、本明細書中において、「ポリアルキレンオキサイド構造」とは、エチレンオキサイド単位、プロピレンオキサ

イド単位等のアルキレンオキサイド単位が2回以上繰り返されてなる構造を指すものとする。

[0064] ノニオン性界面活性剤の含有量は、機能層用組成物の全質量を100質量%として、0.01質量%以上であることが好ましく、0.03質量%以上であることがより好ましく、1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.2質量%以下であることが更に好ましい。ノニオン性界面活性剤の含有量が上記下限値以上であれば得られる機能層の接着性を高め且つ得られる非水系二次電池の内部抵抗を低減することができる。また、ノニオン性界面活性剤の含有量が上記上限値以下であれば、インクジェット塗工を良好に実施することができる。

[0065] <<その他の成分>>

機能層用組成物は、上記以外にその他の成分を含有していてもよい。かかるその他の成分としては、コアシェル構造を有しない粒子状重合体、耐熱性粒子、電極活物質、任意の添加剤等をあげることができる。例えば、機能層用組成物が、その他の成分として耐熱性粒子を含有する場合には、機能層用組成物により形成される機能層は、「耐熱層」として機能しうる。また、機能層用組成物が、電極活物質を含有する場合には機能層用組成物により形成される機能層は、「電極合材層」として機能しうる。

[0066] コアシェル構造を有しない粒子状重合体

ここで、コアシェル構造を有しない粒子状重合体のガラス転移温度は、 -40°C 以上であることが好ましく、 -35°C 以上であることがより好ましく、 -30°C 以上であることが更に好ましく、 0°C 以下であることが好ましく、 -10°C 以下であることがより好ましく、 -20°C 以下であることが更に好ましい。コアシェル構造を有しない粒子状重合体のガラス転移温度が -40°C 以上であれば、得られる機能層の接着性を高めることができる。一方、コアシェル構造を有しない粒子状重合体のガラス転移温度が 0°C 以下であれば、基材からの成分の脱落を抑制することができる。

[0067] コアシェル構造を有しない粒子状重合体を調製するために用いる単量体と

しては、上述したコアシェル構造を有する粒子状重合体のコア部の重合体を製造するために用い得る単量体として例示した単量体と同じ単量体が挙げられる。例えば、コアシェル構造を有しない粒子状重合体を調製するために用いる単量体としては、（メタ）アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体、酸基含有単量体、及び、架橋性単量体などを用いることが好ましい。なお、このような単量体は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0068] コアシェル構造を有しない粒子状重合体における（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の割合は、得られる機能層の接着性を高める観点から、当該重合体に含まれる全繰返し単位（全体単量体単位）を１００質量％として、４０質量％以上であることが好ましく、５０質量％以上であることがより好ましく、６０質量％以上であることが更に好ましく、８５質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることがより好ましく、７５質量％以下であることが更に好ましい。

[0069] コアシェル構造を有しない粒子状重合体における芳香族ビニル単量体単位の割合は、得られる機能層の接着性を高める観点から、当該重合体に含まれる全繰返し単位（全体単量体単位）を１００質量％として、１０質量％以上であることが好ましく、１５質量％以上であることがより好ましく、２０質量％以上であることが更に好ましく、４０質量％以下であることが好ましく、３５質量％以下であることがより好ましく、３０質量％以下であることが更に好ましい。

[0070] コアシェル構造を有しない粒子状重合体における酸基含有単量体単位の割合は、当該重合体に含まれる全繰返し単位（全体単量体単位）を１００質量％として、０．５質量％以上であることが好ましく、１質量％以上であることがより好ましく、２質量％以上であることが更に好ましく、１０質量％以下であることが好ましく、７質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが更に好ましい。コアシェル構造を有しない粒子状重合体における酸基含有量体単位の割合を上記範囲に収めることにより、当該粒

子状重合体の分散性を高めることができる。

[0071] コアシェル構造を有しない粒子状重合体における架橋性単量体単位の割合は、機能層の接着性を一層高める観点から、当該重合体に含まれる全繰り返し単位（全体単量体単位）を100質量%として、0.2質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることが更に好ましく、5質量%以下であることが好ましく、4質量%以下であることがより好ましく、3質量%以下であることが更に好ましい。

[0072] [コアシェル構造を有しない粒子状重合体の体積平均粒子径]

コアシェル構造を有しない粒子状重合体の体積平均粒子径は、50nm以上であることが好ましく、100nm以上であることがより好ましく、200nm以上であることが更に好ましく、600nm以下であることが好ましく、500nm以下であることがより好ましく、400nm以下であることが更に好ましい。コアシェル構造を有しない粒子状重合体の体積平均粒子径が上記所定範囲内であれば、得られる機能層の接着性を高めることができる。

[0073] [コアシェル構造を有しない粒子状重合体の含有量]

機能層用組成物中のコアシェル構造を有しない粒子状重合体の含有量は、本発明の所望の効果が得られる範囲内で適宜調整することができるが、コアシェル構造を有する粒子状重合体100質量部当たり、5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましい。コアシェル構造を有しない粒子状重合体の含有量が上記下限以上であれば、基材からの粒子状重合体の脱落を抑制することができる。

[0074] [コアシェル構造を有しない粒子状重合体の製造方法]

コアシェル構造を有しない粒子状重合体は、特に限定されることなく、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を、例えば水などの水系溶媒中で重合することにより調製することができる。ここで、単量体組成物中の各単量体の割合は、通常、コアシェル構造を有しない粒子状重合体中の各単量体

単位の割合と同様とする。そして、重合方法及び重合反応としては、特に限定されず、公知の重合方法及び重合反応を用いることができる。

[0075] ー耐熱性粒子ー

機能層用組成物は任意成分として耐熱性粒子を含んでいてもよい。機能層用組成物が耐熱性粒子を更に含めば、得られる機能層の耐熱性を向上できる。

[0076] 耐熱性粒子としては、特に限定されることなく、非水系二次電池の使用環境下で安定に存在し電気化学的に安定である、無機材料からなる粒子（即ち、無機粒子）及び有機材料からなる粒子（即ち、有機粒子）が挙げられる。なお、耐熱性粒子としては、無機粒子及び有機粒子をそれぞれ単独で使用してもよいし、無機粒子と有機粒子を組み合わせ使用してもよい。

[0077] <<無機粒子>>

無機粒子としては、酸化アルミニウム（アルミナ、 Al_2O_3 ）、酸化アルミニウムの水和物（ベーマイト、 $Al(OH)_3$ ）、ギブサイト（ $Al(OH)_3$ ）、酸化ケイ素、酸化マグネシウム（マグネシア）、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン（チタニア）、チタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）、 ZrO 、アルミナーシリカ複合酸化物等の無機酸化物粒子；窒化アルミニウム、窒化ホウ素等の窒化物粒子；シリコン、ダイヤモンド等の共有結合性結晶粒子；硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等の難溶性イオン結晶粒子；タルク、モンモリロナイト等の粘土粒子；などが挙げられる。これらの粒子は、必要に応じて元素置換、表面処理、固溶体化等が施されていてもよい。なお、無機粒子は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0078] <<有機粒子>>

有機粒子は、上述した所定の粒子状重合体（コアシェル構造を有する粒子状重合体、及び、コアシェル構造を有さない粒子状重合体）とは異なり、接着性を有さない重合体からなる粒子である。ここで、有機粒子としては、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレン、架橋ポリジビニルベンゼン

、スチレンージビニルベンゼン共重合体架橋物、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミンーホルムアルデヒド縮合物、などの各種架橋高分子粒子や、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド、ポリアセタール、熱可塑性ポリイミドなどの耐熱性高分子粒子、並びにこれらの変性体及び誘導体、並びに、国際公開第2019/065416号に開示された耐熱性の有機粒子などが挙げられる。なお、有機粒子は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上述したとおり、有機粒子は接着性を有さない重合体で構成される。具体的には、有機粒子を構成する重合体のガラス転移温度は、150℃以上であることが好ましい。

[0079] 上述した耐熱性粒子の中でも、耐熱性を更に向上させる観点から、無機粒子及びガラス転移温度が150℃以上である重合体で構成される有機粒子が好ましく、無機粒子がより好ましく、アルミナからなる粒子（アルミナ粒子）、ベーマイトからなる粒子（ベーマイト粒子）、硫酸バリウムからなる粒子（硫酸バリウム粒子）及び水酸化マグネシウムからなる粒子（水酸化マグネシウム粒子）が更に好ましい。

[0080] ー電極活物質ー

電極活物質としては特に限定されず、既知の正極活物質及び負極活物質を用いることができる（例えば特開2013-145763号公報参照）。

[0081] ー任意の添加剤ー

任意の添加剤としては、表面張力調整剤、上記重合に使用される分散剤とは異なる分散剤、乾燥防止剤、粘度調整剤、補強材、電解液添加剤等の成分が挙げられる。これらは、電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限られず、公知のものを使用することができる。なお、これらの成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

[0082] 中でも、機能層用組成物が粘度調整剤を含有することが好ましい。機能層用組成物が粘度調整剤を含有していれば、得られる機能層の接着性を一層高

めることができる。

[0083] ここで、粘度調整剤としては、天然高分子、半合成高分子および合成高分子を挙げることができる。

[0084] [天然高分子]

天然高分子としては、例えば、植物または動物由来の多糖類および蛋白質、並びにこれらの微生物等による発酵処理物、これらの熱処理物が挙げられる。

そしてこれらの天然高分子は、植物系天然高分子、動物系天然高分子および微生物産出天然高分子等に分類することができる。

植物系天然高分子としては、例えば、アラビアガム、トラガカントガム、ガラクトン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、クインスシード（マルメロ）、アルケコロイド（ガッソウエキス）、澱粉（コメ、トウモロコシ、馬鈴薯、小麦等に由来するもの）、グリチルリチンが挙げられる。動物系天然高分子としては、例えば、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチンが挙げられる。微生物産生天然高分子としては、例えば、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルランが挙げられる。

[0085] [半合成高分子]

半合成高分子としては、セルロース系半合成高分子が挙げられる。そしてセルロース系半合成高分子は、ノニオン性セルロース系半合成高分子、アニオン性セルロース系半合成高分子およびカチオン性セルロース系半合成高分子に分類することができる。

[0086] ノニオン性セルロース系半合成高分子としては、例えば、メチルセルロース、メチルエチルセルロース、エチルセルロース、マイクロクリスタリンセルロース等のアルキルセルロース類；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースステアロキシエーテル、カルボキシメチルヒド

ロキシエチルセルロース、アルキルヒドロキシエチルセルロース、ノノキシルヒドロキシエチルセルロース等のヒドロキシアルキルセルロース類が挙げられる。

[0087] アニオン性セルロース系半合成高分子としては、上記のノニオン性セルロース系半合成高分子を各種誘導基により置換した置換体およびその塩（ナトリウム塩、アンモニウム塩など）が挙げられる。具体的には、例えば、セルロース硫酸ナトリウム、メチルセルロース、メチルエチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）、セルロースナノファイバー（CNF）およびそれらの塩が挙げられる。

[0088] カチオン性セルロース系半合成高分子としては、例えば、低窒素ヒドロキシエチルセルロースジメチルジアリルアンモニウムクロリド（ポリクオタニウム-4）、塩化O-[2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]ヒドロキシエチルセルロース（ポリクオタニウム-10）、塩化O-[2-ヒドロキシ-3-(라우リルジメチルアンモニオ)プロピル]ヒドロキシエチルセルロース（ポリクオタニウム-24）が挙げられる。

[0089] [合成高分子]

合成系高分子としては、ポリアクリル酸ナトリウム及びポリアクリル酸アンモニウムなどのポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、（メタ）アクリル酸またはアクリル酸塩とビニルアルコールとの共重合体、（メタ）アクリル酸またはアクリル酸塩とアクリル酸エステルとの共重合体、無水マレイン酸またはマレイン酸もしくはフマル酸と酢酸ビニルとの共重合体の完全または部分ケン化物、変性ポリビニルアルコール、変性ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸、エチレンービニルアルコール共重合体、酢酸ビニル重合体、カルボン酸基が導入されたアクリルアミド重合体などが挙げられる。

[0090] 中でも、粘度調整剤としては、合成系高分子を用いることが好ましい。さらに、合成系高分子は水溶性であることが好ましい。粘度調整剤として水溶

性の合成系高分子（以下、水溶性高分子とも称する。）を用いることで、例えば、機能層用組成物をインクジェット塗工に用いた場合に、機能層用組成物がインクジェットノズル近傍にて乾燥により固着し、吐出不良を引き起こすことを効果的に抑制することができる。さらに、水溶性高分子としては、直鎖又は分岐状の水溶性高分子を用いることができるが、中でも、直鎖状の水溶性高分子が好ましい。直鎖状の水溶性高分子は、曳糸性が低いため、例えばインクジェット塗工に用いた場合に、吐出時に液滴が糸曳することに起因して、サテライト及びミストなどが発生することを抑制することができる。そして、上記した中でも、粘度調整剤として配合する水溶性高分子としては、ポリアクリル酸塩、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセタール、及びポリビニルアルコールが好ましい。粘度調整剤が $(-CH_2-CHR-)_n$ 構造（ n は500以上3500以下、 R は水素又は置換基）、及び、エチレンオキサイド鎖などの骨格構造を有していれば、粒子状重合体との疎水性相互作用と溶媒（水）との親水性相互作用により粒子状重合体の分散安定性に寄与することができる。

[0091] また、粘度調整剤の重量平均分子量は、50000以上であることが好ましく、500000以下であることが好ましく、150000以下であることがより好ましい。粘度調整剤の重量平均分子量が上記下限値以上であれば、十分な増粘効果を発揮することができ、接着性及び吐出性などを一層高めることができる。また、粘度調整剤の重量平均分子量が上記上限値以下であれば、吐出性を一層高めるとともに、吐出時に液滴が糸曳することに起因して、サテライト及びミストなどが発生することを抑制して、吐出量を良好に担保し、得られる機能層の接着性を一層高めることができる。なお、粘度調整剤の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いてポリスチレン換算値として測定することができる。

[0092] なお、機能層用組成物中における粘度調整剤の配合量は、機能層用組成物に含有される全固形分量を100質量%として、0.2質量%以上が好ましく、0.3質量%以上がより好ましく、1.0質量%以下が好ましく、0.

5質量%以下がより好ましい。粘度調整剤の配合量が上記下限値以上であれば、得られる機能層の接着性を高めることができる。粘度調整剤の配合量が上記上限値以下であれば、得られる非水系二次電池の使用時における電極表面へのリチウム析出、及び繰り返し使用に際した抵抗上昇を抑制することができる。

[0093] <<溶媒>>

機能層用組成物に配合しうる溶媒としては、特に限定されることなく、例えば、水、有機溶媒及びそれらの混合物を用いることができる。なお、有機溶媒としては、特に限定されることなく、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；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等のエーテル類；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、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類などが挙げられる。

上述した中でも、設備が簡素化される観点から、水を用いることが好ましい。

上述した溶媒の少なくとも一部は、非水系二次電池用部材の製造工程において、乾燥等によって除去されてもよいものとする。

[0094] <非水系二次電池機能層用組成物の調製方法>

本発明の非水系二次電池機能層用組成物の調製方法は、特に限定されず、例えば、粒子状重合体、ノニオン性界面活性剤、及び任意のその他の成分とを溶媒の存在下で攪拌及び混合して調製することができる。ここで、攪拌混合方法は特に限定されることなく、既知の方法で行うことができる。具体的には、一般的な攪拌容器、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、超音波分散機、らい潰機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルムミックスなどを用いることができる。混合条件は特に限定されないが、

通常、室温以上80℃以下の範囲で、10分間以上数時間以下行うことができる。

[0095] (非水系二次電池用部材)

非水系二次電池用部材は、機能層用組成物よりなる機能層が基材上に配置されてなる部材である。ここで、基材は、電極、セパレータ、又は集電体でありうる。中でも、基材が電極又はセパレータであることが好ましい。例えば、基材がセパレータである場合には、リチウムイオン二次電池を形成した場合に、電極表面にリチウムが析出することを効果的に抑制することができる。

[0096] <基材>

基材としての電極としては、特に限定されることはなく既知の電極を用いることができる。例えば、電極としては、集電体の片面又は両面に電極合材層を形成してなる電極からなる電極、あるいは、電極の構成要素である電極合材層上に多孔膜層を更に形成してなる電極を用いることができる。

なお、集電体、電極合材層及び多孔膜層としては、特に限定されることなく、例えば特開2013-145763号公報に記載のもの等、二次電池の分野において使用され得る任意の集電体、電極合材層及び多孔膜層を使用し得る。

[0097] また、基材としてのセパレータとしては、特に限定されることはなく、有機セパレータなどの既知のセパレータを用いることができる。有機セパレータは、有機材料からなる多孔性部材である。有機セパレータの例には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂などを含む微多孔膜又は不織布などが含まれ、強度に優れることからポリエチレン製の微多孔膜や不織布が好ましい。また、上記セパレータ上にアルミナなどの耐熱性セラミックを塗布したセラミックコーティングセパレータを用いることもできる。

また、セパレータは、片面又は両面に多孔膜層が形成されていてもよい。多孔膜層とは、例えば特開2013-145763号公報に記載されている

ような非導電性粒子を含む層を指す。

[0098] また、基材は、機能層用組成物をインクジェット塗工した場合の、機能層用組成物の浸透速度が、 0.4 nL/s 以下であるという属性を満たすことが好ましい。さらに、基材は、接着性を高め、且つ、二次電池に優れた電池性能を発揮させる観点から、機能層用組成物をインクジェット塗工した場合の、機能層用組成物の浸透速度が、 0.3 nL/s 以下であることが好ましい。かかる浸透速度の下限値は特に限定されず、 0 nL/s 、すなわち機能層用組成物の浸透性に乏しい基材であってもよい。

[0099] さらに、基材は、接着性を高め且つ、二次電池に優れた電池性能を発揮させる観点から、表面粗さ（ S_a ）が $2.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。表面粗さ（ S_a ）の下限値は特に限定されないが、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上でありうる。

[0100] <機能層用組成物よりなる機能層>

機能層用組成物よりなる機能層は本発明の非水系二次電池用機能層用組成物を乾燥してなる乾燥物である。したがって、機能層用組成物よりなる機能層は、上述した機能層用組成物に含有されうる各種の含有成分を含みうる。機能層は、基材上に配置されるのみならず、その一部が基材中に浸透して存在しうる。また、機能層用組成物に含有されうる成分として上述した粒子状重合体は、機能層用組成物中では粒子形状で存在するが、機能層用組成物よりなる機能層中では、粒子形状であってもよいし、その他の任意の形状であってもよい。

[0101] 機能層は、特に限定されることなく、ストライプ状、ドット状、格子状などの任意の平面視形状のパターンを満たすように形成されうる。中でも、二次電池の抵抗を低減する観点からは、機能層はドットパターンを有することが好ましい。ドットパターンを有する機能層は、例えば、塗工機を用いてインクジェット法により機能層用組成物による塗工層を形成し、かかる塗工層を乾燥することにより形成することができる。

[0102] 機能層のドットパターンのドットサイズは、直径 $10 \mu\text{m}$ 以上であること

が好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $300\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $150\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。機能層のドットの直径が上記下限以上であれば、機能層により奏される接着力を高めることができる。一方、機能層のドットの直径が上記上限以下であれば、二次電池の出力特性が低下することを抑制することができる。

[0103] ここで、機能層のドットパターンを構成する各ドットには、平面視で中実な円状である場合と、平面視で中空な円、言い換えるとドーナツ形状である場合とがある。ドット形状が中実となるか中空となるかの決定因子は複合的であるが、例えば、機能層を形成する基材に対する機能層用組成物の浸透性、並びに、機能層用組成物それ自体の粘度及び表面張力等が関与する。ドットが平面視で中空な円、すなわちドーナツ形状である場合には、中空部分の占有割合が小さいことが好ましい。言い換えると、ドットの外径と、中空部分の直径（以下、「ドットの内径」と称することがある。）との差分（以下、機能層の「輪郭幅」とも称する。）が大きいことが好ましい。かかる差分は、機能層の接着性を一層高める観点から、 $30\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $53\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。ドットは中実形状であってもよいため、差分の上限は特に限定されない。

[0104] また、機能層の目付量は、 $0.02\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることが好ましく、 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $0.70\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることがより好ましい。機能層の目付量が上記下限以上であれば、電極とセパレータとの接着力を十分確保することができる。また、機能層の目付量が上記上限以下であれば、二次電池の出力特性を十分に高く確保することができる。

[0105] （非水系二次電池用部材の製造方法）

非水系二次電池用部材の製造方法は、上述した機能層用組成物を、基材上にインクジェット工法で吐出して塗工層を形成するステップ（塗工工程）を含むことを特徴とする。機能層用組成物のインクジェット塗工物である塗工層を基材上に配置することにより、接着性に優れ、かつ、非水系二次電池に

優れた電気的特性を発揮させ得る非水系二次電池用部材を製造することができる。

[0106] より具体的には、非水系二次電池用部材の製造方法は、上述した塗工工程に後続して、基材上に塗工された塗工層を乾燥するステップ（乾燥工程）とを含みうる。

[0107] ＜塗工工程＞

塗工工程では、本発明の非水系二次電池機能層用組成物の液滴を、インクジェット方式の塗工機のノズルを介して、基材上に塗工する。基材としては上記したものを用いることができる。インクジェット方式の塗工機は従来公知のものを用いることができる。

インクジェット法による塗工条件は、非水系二次電池機能層用組成物を基材上に塗工可能であれば特に限定されず、得られる機能層の所望の形態（平面視形状、ドットの直径、ドットの厚さ、及び目付量など）に応じて適宜調整することができる。

[0108] ＜乾燥工程＞

乾燥工程では、基材上に形成された塗工層を乾燥して、機能層用組成物の乾燥物からなる機能層を基材上に形成する。乾燥方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、乾燥方法の例としては、ヒーター、ドライヤー、ヒートローラなどの加熱装置を用いた乾燥法が挙げられる。乾燥条件は特に限定されないが、乾燥温度は好ましくは90℃以下で、乾燥時間は、好ましくは1秒間以上120秒間以下である。

[0109] （非水系二次電池）

本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池用部材を備える。本発明の非水系二次電池は、例えば、電極（正極及び負極）と、電解液と、セパレータとを備える。特に、本発明の非水系二次電池では、正極及び負極の少なくとも一方とセパレータとが接着層としての本発明の非水系二次電池用機能層を介して貼り合わされていることが好ましい。本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池用部材を備えているので、優れた電池特性を

発揮し得る。

[0110] 本発明の二次電池に用いる電極としては、限定されず、既知の電極を用いることができる。また、本発明の二次電池に用いるセパレータとしては、限定されず、既知のセパレータを用いることができる。ここで、本発明の非水系二次電池では、電極又はセパレータのうちの少なくとも一方が、本発明の機能層を備える本発明の非水系二次電池用電池部材であることが好ましい。

[0111] 本発明の二次電池に用いる電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。例えば、非水系二次電池がリチウムイオン二次電池である場合には、支持電解質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 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 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。なかでも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示すので、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましく、 LiPF_6 が特に好ましい。なお、電解質は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導性が高くなる傾向があるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導性を調節することができる。

[0112] また、電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが好適に用いられる。またこれらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いのでカーボネート類を用いることが好ましく、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物を用

いることが更に好ましい。

また、電解液には、既知の添加剤、例えば、ビニレンカーボネート（V C）、フルオロエチレンカーボネート（F E C）やエチルメチルスルホンなどを添加してもよい。

[0113] （二次電池の製造方法）

本発明の二次電池は、例えば、本発明の機能層を備える、セパレータ及び電極の積層体を重ね合わせて得られる重ね合わせ体を、必要に応じて、電池形状に応じて巻く、折るなどしてデバイス容器（電池容器）に入れ、デバイス容器に電解液を注入して封口することにより製造することができる。また、重ね合わせ体は、積層体と、追加の電池部材（電極及び／又はセパレータなど）とを重ね合わせて作製してもよい。また、本発明の二次電池には、内部の圧力上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、P T C素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。二次電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

実施例

[0114] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。また、複数種類の単量体を重合して製造される重合体において、ある単量体を重合して形成される単量体単位の前記重合体における割合は、別に断らない限り、通常は、その重合体の重合に用いる全単量体に占める当該ある単量体の比率（仕込み比）と一致する。

実施例及び比較例における各種の測定及び評価については、以下の方法に従って行った。

[0115] <ガラス転移温度>

各製造例で調製した粒子状重合体の水分散液を温度 1 3 0℃下で 1 時間乾燥することにより測定試料とした。測定試料 1 0 m g をアルミパンに計量し

、示差熱分析測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製「EXSTAR DSC6220」）にて、測定温度範囲 $-100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の間で、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、JIS Z8703に規定された条件下で測定を実施し、示差走査熱量分析（DSC）曲線を得た。なお、リファレンスとして空のアルミパンを用いた。この昇温過程で、微分信号（DDSC）が $0.05\text{ mW}/\text{分}/\text{mg}$ 以上となるDSC曲線の吸熱ピークが出る直前のベースラインと、吸熱ピーク後に最初に現れる変曲点でのDSC曲線の接線との交点を、ガラス転移温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）として求めた。なお、コアシェル構造を有する粒子状重合体については、2つのピークが検出されたが、強度が強いピークに基づき粒子状重合体のコア部のガラス転移温度を取得し、強度が弱いピークに基づき粒子状重合体のシェル部のガラス転移温度として取得した。

[0116] <体積平均粒子径>

各製造例で調製した粒子状重合体の体積平均粒子径は、レーザー回折法にて測定した。具体的には、調製した粒子状重合体を含む水分散溶液（固形分濃度 0.1 質量%）を試料とし、レーザー回折式粒子径分布測定装置（ベックマン・コールター社製、製品名「LS-13320」）により得られた粒度分布（体積基準）において、小径側から計算した累積体積が 50% となる粒子径として求め、体積平均粒子径 D_{50} （nm）とした。

[0117] <膨潤度>

各製造例で調製した粒子状重合体の水分散液を乾燥し、得られた乾燥物 0.2 g 程度を温度 200°C 、圧力 5 MPa のプレス条件で2分間プレスし、フィルムを得た。得られたフィルムを 1 cm 角に裁断して試験片とし、この試験片の質量 W_2 （g）を測定した。次いで、試験片を、電解液（体積比：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート $=3/7$ の混合溶媒に対して $1\text{ mol}/\text{L}$ の濃度で LiPF_6 を溶解した液）に温度 60°C で72時間浸漬した。その後、試験片を当該電解液から取り出し、表面の混合溶媒を拭き取り、試験片の質量 W_3 （g）を測定した。そして、下記式に従って、膨潤度（%）を算出した。

$$\text{膨潤度 (\%)} = W3 / W2 \times 100$$

[0118] <機能層用組成物の表面張力>

実施例、比較例で調製した機能層用組成物の表面張力は、高機能表面張力計（協和界面科学社製、「DY-500」）を使用し、白金プレート法にて測定した。繰り返し数は3回とし、測定値から表面張力の平均値を求めて、当該平均値を機能層用組成物の表面張力とした。測定温度は30℃及び50℃とした。そして、30℃での表面張力 S^{30} と、50℃での表面張力 S^{50} について、 $(S^{30} - S^{50})$ の値を算出した。

[0119] <機能層用組成物の粘度>

JIS Z 8803 : 1991 に準じて、単一円筒形回転粘度計（ブルックフィールドB型粘度計）を用い、回転数：60rpm、温度：30℃の条件下で測定した。

[0120] <表面粗さ（Sa）>

各実施例及び比較例で作製した電極（負極又及び正極）及びセパレータを、レーザー変位計顕微鏡（キーエンス製、型式：VK-X1000）を用いて観察した。電極及びセパレータのそれぞれについて、任意の500μm四方の領域にて測定し、算術平均高さを算出した。電極及びセパレータの合計10箇所上記同様の測定をして得られた算術平均高さの平均値を、それぞれ電極の表面粗さ（Sa）[μm]、セパレータの表面粗さ（Sa）[μm]とした。

[0121] <機能層の目付量>

基材上において、機能層用組成物を供給する前と、機能層用組成物を供給して乾燥した後との単位面積当たりの質量差から、機能層の目付量を求めた。

[0122] <機能層のドット径（外形及び内径）、輪郭幅、塗工部面積>

各実施例及び比較例で調製した接着用組成物を、各実施例及び比較例において用いた電極又はセパレータと同様の電極又はセパレータに供給し、各実施例及び比較例と同様の条件で接着用組成物を乾燥し、機能層を形成した。

そして、レーザー顕微鏡（キーエンス社製、「VK-X1000」）を用いて、機能層のドット径（外形及び内径）を測定した。なお、測定は20個のドットについて実施し、その算術平均値を各径とした。得られた外径及び内径の差分を、機能層の輪郭幅として算出した。

また、レーザー顕微鏡画像から、1個のドットあたりの塗工部面積を、二値化により塗工部を抽出して測定した。測定数は20個とし、その算術平均値を塗工部面積とした。

[0123] <浸透速度>

高速度カメラを用いてインクジェット方式の塗工機のインクジェットヘッドから基材及びPETフィルムへと機能層用組成物を供給する様子を撮影し、機能層用組成物の基材への浸透速度を測定した。具体的には、基材に供給された機能層用組成物の高さ h 、幅 $2a$ を画像解析から測定し、欠球の体積式 $V = \pi h/6 \times (3a^2 + h^2)$ から基材上の残留量を求めた。PETフィルム上に供給した際の残留量の経時変化を乾燥速度、基材上に供給した際の残留量の経時変化を浸透及び乾燥の合計速度とし、両者を差し引くことで機能層用組成物の基材への浸透速度（ nL/s ）として算出した。

[0124] <インクジェット吐出特性>

各実施例及び比較例で製造した非水系二次電池機能層用組成物について、高性能ヘッド搭載吐出実験キット（IJK-200S、マイクロジェット社製）を用いて吐出試験を実施した。そして、吐出特性を以下の基準で評価した。

A：吐出可能。

B：吐出不可能

[0125] <機能層の接着性>

各実施例、比較例で準備した、電極（負極又は正極）及びセパレータと同様の電極及びセパレータ（少なくとも一方が機能層を有する）を、温度25℃、線圧20kgf/cmのプレス条件でライン速度1m/minにて、プレスロールでプレスし、貼り合わせた後の積層体（すなわち、1枚の電極（

負極又は正極)と、1枚のセパレータとが、機能層を介して接着されてなる積層体)を切り出して採取し、試験片とした。

これらの試験片を、それぞれ、電極の集電体側の面を下にして、電極の集電体側の表面にセロハンテープを貼り付けた。この際、セロハンテープとしてはJIS Z 1522に規定されるものを用いた。また、セロハンテープは水平な試験台に固定しておいた。そして、セパレータの一端を鉛直上方に引張り速度50mm/minで引っ張って剥がしたときの応力を測定した。

この測定を合計6回行い、応力の平均値をピール強度として求めて、電極とセパレータとの接着性(ドライ接着性)を下記の基準で評価した。

ピール強度が大きいほど、電極とセパレータとの接着性が高いことを示す。

A++ : ピール強度が4.0N/m以上

A+ : ピール強度が3.0N/m以上4.0N/m未満

A : ピール強度が2.0N/m以上3.0N/m未満

B : ピール強度が1.0N/m以上2.0N/m未満

C : ピール強度が0.5N/m以上1.0N/m未満

D : ピール強度が0.5N/m未満

[0126] <負極表面へのリチウム析出率>

実施例、比較例で製造したリチウムイオン二次電池を、温度-10℃の環境下、1Cの定電流で充電深度(SOC)100%まで満充電した。また、満充電した二次電池を解体して負極を取り出し、負極が有する負極合材層の表面状態を観察した。そして、負極合材層の表面に析出したリチウムの面積を測定し、負極表面へのリチウム析出率=(析出したリチウムの面積/負極合材層の表面の面積)×100(%)を算出した。そして、以下の基準で評価した。負極表面へのリチウム析出率が低いほど、充電時における負極表面へのリチウム析出が抑制されていることを示す。

A : リチウム析出率が5%未満

B : リチウム析出率が5%以上

[0127] <出力特性>

実施例、比較例で製造したリチウムイオン二次電池を、温度 25℃の雰囲気下で、4.3Vまで定電流定電圧（CCCV）充電し、セルを準備した。準備したセルを、温度−10℃の雰囲気下で、0.2C及び1Cの定電流法によって3.0Vまで放電し、電気容量を求めた。そして、電気容量の比（ $= (1C \text{ での電気容量} / 0.2C \text{ での電気容量}) \times 100 (\%)$ ）で表される放電容量維持率を求めた。これらの測定を、リチウムイオン二次電池5セルについて行い、求められた放電容量維持率の平均値を、出力特性として、以下の基準で評価した。この値が大きいほど、出力特性に優れることを示す。

A：放電容量維持率の平均値が90%以上

B：放電容量維持率の平均値が90%未満

[0128] <サイクル試験での抵抗上昇>

作製したリチウムイオン二次電池を加圧治具で1MPaの面圧になるように締結した後、45℃でのサイクル試験を実施した。サイクル試験条件を1C CC+CV充電（4.3V、1/50CC Cut）、1C CC放電（3.0V Cut）として、充放電サイクルを500回繰り返した。その後、加圧治具締結したまま、25℃に降温し、上記<出力特性>と同様にして出力特性を測定した。サイクル前後での抵抗維持率（%）（ $= \text{サイクル試験後の放電容量維持率} / \text{サイクル試験前の放電容量維持率} \times 100$ ）を算出し、下記の基準で評価した。サイクル前後での抵抗維持率が大きい程、サイクル試験での抵抗上昇が小さいことを示している。

A：抵抗維持率が75%以上

B：抵抗維持率が60%以上75%未満

C：抵抗維持率が40%以上60%未満

D：抵抗維持率が40%未満

[0129] （製造例1）

<粒子状重合体1の製造>

攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水100部、過硫酸アンモニウム0

、 3 部を、それぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、温度 80℃に昇温した。一方、別の容器で、イオン交換水 40 部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 部、芳香族モノビニル単量体としてのスチレン 28.3 部、単官能（メタ）アクリル酸エステル単量体としての 2-エチルヘキシルアクリレート 66.6 部、酸性基含有単量体としてメタクリル酸 3 部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート 0.1 部を混合して、コア部形成用単量体組成物を得た。このコア部形成用単量体組成物を 3 時間かけて前記反応器に連続的に添加して温度 80℃で重合反応を行った。重合転化率が 95%になるまで重合を継続させることにより、コア部を構成する粒子状の重合体を含む水分散液を得た。次いで、この水分散液に、芳香族モノビニル単量体としてのスチレン 1.3 部、アクリル酸ブチル 0.65 部、及び酸性基含有単量体としてメタクリル酸 0.05 部を含むシェル部形成用単量体組成物を 60 分間かけて連続で供給し、重合を継続した。重合転化率が 98%になった時点で冷却して反応を停止することにより、粒子状重合体 1 を含む水分散液を調製した。

得られた粒子状重合体 1 の体積平均粒子径、膨潤度、及びガラス転移温度を測定した。結果を表 1 に示す。

また、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて粒子状重合体の断面構造を観測することにより、粒子状重合体が、シェル部がコア部の外表面を部分的に覆っているコアシェル構造を有することを確認した。

[0130]（製造例 2）

<粒子状重合体 2 の製造>

攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水 90 部、及び過流酸アンモニウム 0.5 部を、それぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、温度 80℃に昇温した。一方、別の容器でイオン交換水 15 部、乳化剤としてのネオペレックス G 15（花王ケミカル社製）1.0 部、そして単官能（メタ）アクリル酸エステル単量体としての 2-エチルヘキシルアクリレート 70.0 部、芳香族モノビニル単量体としてのスチレン 25.0 部、架橋性単量体としての

アリルグリシジルエーテル 1.7 部及びアリルメタクリレート 0.3 部、ならびに、酸性基含有単量体としてのアクリル酸 3.0 部を混合して単量体組成物を得た。

この単量体組成物を 4 時間かけて前記反応器に連続的に添加して重合を行った。連続添加中は、温度 80℃で反応を行った。連続添加終了後、さらに温度 80℃で 3 時間攪拌して反応を終了した。

得られた水分散体を温度 25℃に冷却後、これに水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 8.0 に調整し、その後スチームを導入して未反応の単量体を除去し、コアシェル構造を有しない粒子状重合体 2 の水分散液を得た。そして、製造例 1 と同様にして各種測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0131] (実施例 1)

<機能層用組成物の調製>

製造例 1 で得られた粒子状重合体 1 の水分散液と、製造例 2 で得られた粒子状重合体 2 の水分散液とを、固形分量の質量比が 100 : 10 になるように混合し、さらに、イオン交換水を加えて、固形分濃度が 10.5% になるように希釈した。得られた混合物に対して、ノニオン性界面活性剤 B としてのエチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体（ノプテックス（登録商標）ED052）、水溶性アクリル酸系分散剤（アロン（登録商標）A-6114）、及び乾燥防止剤としてのプロピレングリコールを表 2 に示す質量割合で更に加えて、固形分濃度が 10% になるように調整し、接着層用組成物としての機能層用組成物を得た。得られた機能層用組成物について、各種の属性を測定した。結果を表 1 に示す。

[0132] <負極原反の作製>

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、1,3-ブタジエン 33 部、イタコン酸 3.5 部、スチレン 63.5 部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.4 部、イオン交換水 150 部及び重合開始剤としての過硫酸カリウム 0.5 部を入れ、十分に攪拌した後、温度 50℃に加温して重合を開始した。重合転化率が 96% になった時点で冷却して反応を停止し、負極

合材層用結着材（SBR）を含む混合物を得た。上記負極合材層用結着材を含む混合物に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH8に調整後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。その後、温度30℃以下まで冷却し、所望の負極合材層用結着材を含む水分散液を得た。

次に、負極活物質としての人造黒鉛（体積平均粒子径：15.6 μm ）100部、粘度調整剤としてのカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（日本製紙社製、製品名「MAC350HC」）の2%水溶液を固形分相当で1部、及びイオン交換水を混合して固形分濃度68%に調整した後、温度25℃で60分間さらに混合した。更に、イオン交換水で固形分濃度を62%に調整した後、温度25℃で15分間更に混合した。得られた混合液に、上記の負極合材層用結着材を含む水分散液を固形分相当で1.5部、及びイオン交換水を入れ、最終固形分濃度が52%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非水系二次電池負極用スラリー組成物を得た。

得られた非水系二次電池負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ20 μm の銅箔の両面上に、乾燥後の膜厚が150 μm 程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、銅箔を0.5 m/分の速度で温度60℃のオープン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、温度120℃にて2分間加熱処理して、プレス前の負極原反を得た。このプレス前の負極原反をロールプレスで圧延して、負極合材層の厚みが80 μm のプレス後の負極原反を得た。

[0133] <正極原反の作製>

正極活物質としての体積平均粒子径12 μm の LiCoO_2 を100部と、導電材としてのアセチレンブラック（デンカ株式会社製、製品名「HS-100」）を2部と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン（クレハ社製、製品名「#7208」）を固形分相当で2部と、溶媒としてのN-メチルピロリドンとを混合して全固形分濃度を70%とした。これらをプラネタリーミキサーにより混合し、非水系二次電池正極用スラリー組成物を得た。

得られた非水系二次電池正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔の両面上に、乾燥後の膜厚が $150\mu\text{m}$ 程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、アルミ箔を $0.5\text{m}/\text{分}$ の速度で温度 60°C のオーブン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、温度 120°C にて2分間加熱処理して、正極原反を得た。

そして、得られた正極原反を、ロールプレス機を用いて圧延することにより、正極合材層を備えるプレス後の正極原反を得た。

[0134] <セパレータ原反の準備>

ポリエチレン（PE）製のセパレータ原反（製品名 旭化成製「ND412」；表面粗さSa： $0.1\mu\text{m}$ ）を準備した。

[0135] <積層体の製造>

作製した機能層用組成物、負極原反、正極原反及びセパレータ原反を用いて、図1に示すようにして積層体を作製した。なお、図1中、符号91は搬送ローラを示し、符号92はヒートローラを示す。

具体的には、セパレータ原反ロールから繰り出したセパレータ原反20Aを $10\text{m}/\text{分}$ の速度で搬送しつつ、セパレータ原反20Aの一方の表面上に、インクジェット方式の塗工機52（コニカ社製、KM1024（シアモードタイプ））のインクジェットヘッドから機能層用組成物を供給し、負極原反ロールから繰り出された負極原反30Aとセパレータ原反20Aとを圧着ローラ61，62で貼り合わせた。また、セパレータ原反20Aの他方の表面上に、インクジェット方式の塗工機51（コニカ社製、KM1024（シアモードタイプ））のインクジェットヘッドから機能層用組成物を供給し、正極原反ロールから繰り出された正極原反10Aと、セパレータ原反20A及び負極原反30Aの積層体とを圧着ローラ61，62で貼り合わせた。更に、正極原反10Aのセパレータ原反20A側とは反対側の表面に、インクジェット方式の塗工機53（コニカ社製、KM1024（シアモードタイプ））のインクジェットヘッドから機能層用組成物を供給し、予め切断しておいたセパレータ40を載置した後、正極原反10A、セパレータ原反20A

及び負極原反30Aの積層体と、セパレータ40とを圧着ローラ61, 62で貼り合わせた。そして、インクジェット方式の塗工機54（コニカ社製、KM1024（シアモードタイプ））のインクジェットヘッドからセパレータ40上へと機能層用組成物を供給した後、切断機70で切断して、負極、セパレータ、正極、セパレータがこの順で積層されてなる積層体を得た。なお、圧着ローラ61, 62を用いた貼り合わせは、温度25℃、圧力2MPaで行った。

さらに、供給した機能層用組成物は、搬送ローラ91の一部にヒートローラ92を用いることで乾燥した（乾燥温度：50℃、乾燥時間：1秒間）。

[0136] ここで、塗工機51～54からの機能層用組成物の供給は、機能層用組成物が均一なドット状のパターンになるように行った。ドットサイズは直径130μmであり（外形が130μm、内径が65μm）、その間隔は300μmピッチであった。機能層用組成物の目付量は0.1g/m²であった。また、1個のドットあたりの塗工部面積を測定したところ9955μm²であった。

[0137] <二次電池の製造>

また、上記で作製した積層体を5つ重ね合わせ、温度25℃、圧力2MPaで10秒間プレスして得られた重ね合わせ体を作製し、外装としてのアルミ包材外装で包み、電解液（溶媒：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート／ビニレンカーボネート＝68.5／30／1.5（体積比）、電解質：濃度1MのLiPF₆）を注液した。その後、アルミ包材外装の開口を温度150℃のヒートシールで閉口して、容量800mAhの積層型リチウムイオン二次電池を作製した。得られた二次電池の負極表面へのリチウム析出率、出力特性、及びサイクル試験での抵抗上昇を評価した。結果を表2に示す。

[0138] （実施例2）

二次電池の製造にあたり、用いるセパレータを下記に従って作製したセラミックコーティングセパレータ（表面粗さSa：0.2μm）に変更した以

外は実施例 1 と同様にして、各種操作、測定、及び評価を行った。結果を表 2 に示す。

<セラミックコーティングセパレータの作製>

国際公開第 2022/230711 号の実施例 1 に開示された方法に従って、セラミックコーティングセパレータを作成した。この製造にあたり、耐熱性セラミックとしてはアルミナ（住友化学社製、「AKP3000」、体積平均粒子径：0.7 μm ）を用いた。得られたセラミックコーティングセパレータは、セパレータ基材（ポリエチレン製の微多孔膜；厚み：12 μm ；ガーレー値：100 s/100 cc）の両面にそれぞれ厚みが 2.0 μm のセラミックコーティング層が配置されてなる構造を有していた。

[0139]（実施例 3）

二次電池の製造にあたり、用いるセパレータを下記に従って作製したセラミックコーティングセパレータ（表面粗さ S_a ：0.4 μm ）に変更した以外は実施例 1 と同様にして、各種操作、測定、及び評価を行った。結果を表 2 に示す。

<セラミックコーティングセパレータの作製>

耐熱性セラミックとして用いるアルミナを、体積平均粒子径が 0.3 μm のアルミナ（住友化学社製、「AKP30」）に変更した以外は実施例 3 と同様にして、セラミックコーティングセパレータを作製した。

[0140]（実施例 4）

二次電池の製造にあたり、積層体として、以下のようにして製造した積層体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして接着用組成物を調製し、二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種測定及び評価を行った。結果を表 2 に示す。

<積層体の製造>

積層体を製造する際に、図 1 に示す原反 20A として、実施例 1 と同様にして作製した正極原反（表面粗さ S_a ：0.2 μm ）を使用し、原反 10A 及び原反 30A として、実施例 1 で使用したのと同じセパレータ原反を使

用し、基材40として、実施例1と同様にして作製した負極原反から切り出した負極を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行うことで、積層体を得た。

[0141] (実施例5)

二次電池の製造にあたり、積層体として、以下のようにして製造した積層体を用いた以外は、実施例1と同様にして接着用組成物を調製し、二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして各種測定及び評価を行った。結果を表2に示す。

<積層体の製造>

積層体を製造する際に、図1に示す原反20Aとして、実施例1と同様にして作製した負極原反（表面粗さ S_a : $1.9\mu\text{m}$ ）を使用し、原反10A及び原反30Aとして、実施例1で使用したものと同一セパレータ原反を使用し、基材40として、実施例1と同様にして作製した正極原反から切り出した正極を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行うことで、積層体を得た。

[0142] (実施例6)

機能層用組成物の調製にあたり、ノニオン性界面活性剤Bの配合量及び水の量を表2に示す通りに変更した以外は実施例1と同様にして、各種操作、測定、及び評価を実施した。結果を表2に示す。

[0143] (実施例7)

機能層用組成物の調製にあたり、各粒子状重合体の配合量、及び、水の量を表2に示す通りに変更した以外は実施例1と同様にして、各種操作、測定、及び評価を実施した。結果を表2に示す。

[0144] (実施例8)

機能層用組成物の調製にあたり、ノニオン性界面活性剤Bに代えて、ノニオン性界面活性剤Aとしてポリオキシアルキレンアルキルエーテル（ノイゲン（登録商標）LF-80X）を0.03質量%となるように用い、水の配合量を表2に示す通りに変更した。これらの点以外は実施例1と同様にして

、各種操作、測定、及び評価を実施した。結果を表 2 に示す。

[0145] (実施例 9)

二次電池の製造にあたり、用いるセパレータを実施例 2 と同様にして製造したセラミックコーティングセパレータ（表面粗さ $S_a : 0.2 \mu m$ ）に変更した以外は実施例 8 と同様にして、各種操作、測定、及び評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0146] (実施例 10)

二次電池の製造にあたり、用いるセパレータを実施例 3 と同様にして製造したセラミックコーティングセパレータ（表面粗さ $S_a : 0.4 \mu m$ ）に変更した以外は実施例 8 と同様にして、各種操作、測定、及び評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0147] (実施例 11)

二次電池の製造にあたり、積層体として、以下のようにして製造した積層体を用いた以外は、実施例 8 と同様にして接着用組成物を調製し、二次電池を作製した。そして、実施例 8 と同様にして各種測定及び評価を行った。結果を表 2 に示す。

<積層体の製造>

積層体を製造する際に、図 1 に示す原反 20A として、実施例 8 と同様にして作製した正極原反（表面粗さ $S_a : 0.2 \mu m$ ）を使用し、原反 10A 及び原反 30A として、実施例 1 で使用したのと同じセパレータ原反を使用し、基材 40 として、実施例 8 と同様にして作製した負極原反から切り出した負極を使用した以外は、実施例 8 と同様の操作を行うことで、積層体を得た。

[0148] (実施例 12)

二次電池の製造にあたり、積層体として、以下のようにして製造した積層体を用いた以外は、実施例 8 と同様にして接着用組成物を調製し、二次電池を作製した。そして、実施例 8 と同様にして各種測定及び評価を行った。結果を表 2 に示す。

＜積層体の製造＞

積層体を製造する際に、図1に示す原反20Aとして、実施例8と同様にして作製した負極原反（表面粗さ S_a ：1.9 μm ）を使用し、原反10A及び原反30Aとして、実施例8で使用了したものと同じセパレータ原反を使用し、基材40として、実施例8と同様にして作製した正極原反から切り出した正極を使用した以外は、実施例8と同様の操作を行うことで、積層体を得た。

[0149]（実施例13）

機能層用組成物の調製にあたり、ノニオン性界面活性剤Aの配合量及び水の量を表2に示す通りに変更した以外は実施例8と同様にして、各種操作、測定、及び評価を実施した。結果を表2に示す。

[0150]（実施例14）

機能層用組成物の調製にあたり、各粒子状重合体の配合量、及び、水の量を表2に示す通りに変更した以外は実施例8と同様にして、各種操作、測定、及び評価を実施した。結果を表2に示す。

[0151]（実施例15～19）

機能層用組成物の調製にあたり、製造例1で得られた粒子状重合体1の水分散液と、製造例2で得られた粒子状重合体2の水分散液とを、固形分量の質量比が100：10になるように混合し、さらに、イオン交換水を加えて、固形分濃度が10.5%になるように希釈した。得られた混合物に対して、ノニオン性界面活性剤Bとしてのエチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体（ノプテックス（登録商標）ED052）、水溶性アクリル酸系分散剤（アロン（登録商標）A-6114）、乾燥防止剤としてのプロピレングリコール、及び粘度調整剤としてのアンモニウム塩のポリアクリル酸（重量平均分子量10万）を、表3に示す質量割合でそれぞれ加えて、固形分濃度が10%になるように調整し、接着層用組成物としての機能層用組成物を得た。かかる点以外は、実施例1と同様にして、各種操作、測定、及び評価を行った。結果を表3に示す。

[0152] (実施例 20)

機能層用組成物の調製にあたり、粘度調整剤をポリビニルピロリドン（平均分子量 10 万）に変更した以外は、実施例 15 と同様にして、各種操作、測定、及び評価を実施した。結果を表 3 に示す。

[0153] (実施例 21)

機能層用組成物の調製にあたり、粘度調整剤をポリエチレングリコール（平均分子量 10 万）に変更した以外は、実施例 15 と同様にして、各種操作、測定、及び評価を実施した。結果を表 3 に示す。

[0154] (実施例 22)

機能層用組成物の調製にあたり、粘度調整剤をポリビニルアルコール（平均分子量 10 万）に変更した以外は、実施例 15 と同様にして、各種操作、測定、及び評価を実施した。結果を表 3 に示す。

[0155] (比較例 1)

機能層用組成物の調製にあたり、ノニオン性界面活性剤を配合せず、水の量を表 2 に示す通りに変更した以外は、実施例 1 と同様にして各種操作、測定、及び評価を実施した。結果を表 2 に示す。

[0156] (比較例 2)

機能層用組成物の調製にあたり、ノニオン性界面活性剤 A の配合量及び水の量を表 2 に示す通りに変更した以外は実施例 1 と同様にして、各種操作等を試みた。しかし、インクジェット吐出ができず、二次電池の製造工程を完了することができなかったため、インクジェット吐出性以外の評価を行うことができなかった。

[0157] 表 1 ～ 3 において、

「2EHA」は、2-エチルヘキシルアクリレートを示し、

「AN」は、アクリロニトリルを示し、

「St」は、スチレンを示し、

「MAA」は、メタクリル酸を示し、

「AA」は、アクリル酸を示し、

「AGE」は、アリルグリシジルエーテルを示し、

「AMA」は、アリルメタクリレートを示し、

「EDMA」は、エチレングリコールジメタクリレートを示し、

「BA」は、ブチルアクリレートを示し、

「SP」は、セパレータ（セラミックコーティングなし）を示し、

「CCS」は、セラミックコーティングセパレータを示す。

また、表3において、

「PVP」は、ポリビニルピロリドンを示し、

「PEG」は、ポリエチレングリコールを示し、

「PVAL」は、ポリビニルアルコールを示す。

[0158] [表1]

			製造例1	製造例2
			粒子状重合体1	粒子状重合体2
		2EHA	66.6	70
		St	28.3	25
		MAA	3	-
		AA	-	3
		AGE	-	1.7
		AMA	-	0.3
		EDMA	0.1	-
	シェル部	St	1.3	-
		BA	0.65	
		MAA	0.05	
コア部とシェル部の合計に占める シェル部の質量割合(%)			2	-
ガラス転移温度[℃]	コア部	-18	-25	
	シェル部	53		
体積平均粒子径D50[nm]			700	200
膨潤度[%]			170	170

[0159]

[表2]

非水系二次電池用積層体	機能層用組成物組成	実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例6 実施例7 実施例8 実施例9 実施例10 実施例11 実施例12 実施例13 実施例14														比較例1 粒子状重合体1	比較例2 粒子状重合体2		
		コアシェル構造を有する粒子状重合体																	
		コアシェル構造を有しない粒子状重合体																	
機能層用組成物組成	体積平均粒子径[D50] [nm]	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	
	粒子状重合体1[質量%]	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	
	粒子状重合体2[質量%]	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	
	ノニオン性界面活性剤A[質量%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	ノニオン性界面活性剤B[質量%]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	分散剤[質量%]	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.05	0.05	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	
	粘度調整剤種類[-]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	粘度調整剤量[質量%]	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	
	乾燥防止剤[質量%]	85.4	85.4	85.4	85.4	85.4	85.4	90.5	85.47	85.47	85.47	85.47	85.47	85.47	85.49	90.5	85.5	85.35	
	水[質量%]	10	10	10	10	10	10	5.0	10	10	10	10	10	10	10	5.0	10	10.00	
機能層用組成物物性	固形分濃度[%]	40	40	40	40	40	41	42	39	39	39	39	39	43	39	47	28	28	
	30℃表面張力[mN/m]	37	37	37	37	37	37	38	36	36	36	36	36	39	36	41	25	25	
	50℃表面張力[mN/m]	3	3	3	3	3	4	4	3	3	3	3	3	4	3	6	3	3	
	表面張力差[mN/m]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	粘度[mPa・s]	SP	CCS	CCS	正極	負極	SP	SP	SP	CCS	CCS	正極	負極	SP	SP	SP	SP	SP	
	相親	0.1	0.2	0.4	0.2	1.9	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.5	1.9	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
被塗工物	供給方式	インクジェット																インクジェット	
	供給パターン	ドット																ドット	
機能層(接着層)	目付量(DRY)[g/m ²]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	
	乾燥温度[℃]	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	-	
	ドット外径[μm]	130	120	105	120	95	130	130	135	125	105	125	100	130	135	120	-	-	
	ドット内径[μm]	65	70	0	75	0	75	85	75	75	0	75	0	85	95	100	-	-	
	輪郭幅[μm]	65	50	105	45	95	55	45	45	60	50	105	50	100	45	40	20	-	
	塗工部面積[μm ²]	9955	7461	8659	6892	7088	8855	7599	9896	7854	8659	7854	7854	7599	7226	3456	-	-	
透過速度[nL/s]	0	0.1	0.2	0.1	0.4	0	1	0	0.1	0.2	0.4	0.1	0.4	0	1	2	-		
	インクジェット吐出特性	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	
評価	機能層の接着性	A	B	A	B	B	A	B	A	B	A	B	B	B	B	D	-	-	
	電極表面へのリチウム析出	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	-	
	出力特性	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	-	
	サイクル試験での抵抗上昇	A	B	A	B	B	A	B	A	B	A	B	B	B	B	D	-	-	

[0160] [表3]

		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
機能層用組成物組成	コアシェル構造を有する粒子状重合体								
	コアシェル構造を有しない粒子状重合体								
	体積平均粒子径D50 [nm]								
	粒子状重合体1[質量%]	250	250	250	250	250	250	250	250
	粒子状重合体2[質量%]	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01	9.01
	ノニオン性界面活性剤A[質量%]	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	ノニオン性界面活性剤B[質量%]	-	-	-	-	-	-	-	-
	分散剤[質量%]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	粘度調整剤種類[ー]	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	粘度調整剤量[質量%]	0.6	0.5	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
機能層用組成物物性	乾燥防止剤[質量%]	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	水[質量%]	85.4	85.4	85.4	85.4	85.4	85.4	85.4	85.4
	固形分濃度[%]	10	10	10	10	10	10	10	10
	30℃表面張力[mN/m]	40	40	40	40	40	40	40	40
	50℃表面張力[mN/m]	37	37	37	37	37	37	37	37
	表面張力差[mN/m]	3	3	3	3	3	3	3	3
	粘度[mPas]	25	17	10	10	8	10	10	10
	種類	負極	負極	負極	CCS	負極	負極	負極	負極
	表面粗さ(Sa) [μm]	1.9	1.9	1.9	0.2	1.9	1.9	1.9	1.9
	供給方式	インクジェット							
機能層(接着層)	供給パターン	ドット							
	目付量(DRY)[g/m ²]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	乾燥温度[℃]	50	50	50	50	50	50	50	50
	ドット外径[μm]	125	123	120	130	115	120	120	120
	ドット内径[μm]	0	0	0	0	10	0	0	0
	輪郭幅[μm]	65	65	65	65	65	65	65	65
	塗工部面積[μm ²]	12272	11882	11310	13273	10308	11310	11310	11310
	塗液浸透速度[nL/s]	0.1	0.2	0.2	0	0.2	0.2	0.2	0.2
	インクジェット吐出特性	A	A	A	A	A	A	A	A
	機能層の接着性	A++	A++	A++	A++	A+	A++	A++	A++
評価	電極表面へのリチウム析出	B	A	A	A	A	A	A	A
	出力特性	A	A	A	A	A	A	A	A
	サイクル試験での抵抗上昇	B	B	A	A	A	A	A	A

非水系二次電池用積層体

[0161] 表2～3に示す結果から、30℃での表面張力 S^{30} と、50℃での表面張力 S^{50} とが、条件(1) $(S^{30} - S^{50}) < 5 \text{ mN/m}$ 、及び条件(2) $30 \text{ mN/m} \leq S^{30} \leq 50 \text{ mN/m}$ を満たし、さらに、30℃での粘度が $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である、非水系二次電池機能層用組成物によれば、インクジェット吐出特性を確保しつつ、接着性に優れる非水系二次電池用機能層を提供することができ、かつ、非水系二次電池に優れた電池特性を発揮させることができることが分かる。

また、表3に示す結果から、30℃での粘度が所定の範囲内である場合に、得られる機能層の接着性を高めるとともに、得られる非水系二次電池の使用時における電極表面へのリチウム析出、及び繰り返し使用に際した抵抗上昇を抑制することができたことが分かる。

産業上の利用可能性

[0162] 本発明によれば、インクジェット吐出特性を確保しつつ、接着性に優れる非水系二次電池用機能層を提供することができ、かつ、非水系二次電池に優れた電池特性を発揮させ得る非水系二次電池機能層用組成物を提供することができる。

また本発明によれば、接着性に優れ、かつ、非水系二次電池に優れた電気的特性を発揮させ得る非水系二次電池用部材及びその製造方法を提供することができる。

また本発明によれば、電気的特性に優れる非水系二次電池を提供することができる。

符号の説明

- [0163] 10A 正極原反
20A セパレータ原反
30A 負極原反
40 セパレータ
51～54 塗工機（ノズルヘッド）
61, 62 圧着ローラ

7 0 切断機

9 1 搬送ローラ

9 2 ヒートローラ

請求の範囲

- [請求項1] 30℃での表面張力 S^{30} と、50℃での表面張力 S^{50} とが、下記条件（1）及び（2）を満たし、
- $$(S^{30} - S^{50}) < 5 \text{ mN/m} \quad \dots (1)$$
- $$30 \text{ mN/m} \leq S^{30} \leq 50 \text{ mN/m} \quad \dots (2)$$
- さらに、30℃での粘度が1 mPa・s以上50 mPa・s以下である、
- 非水系二次電池機能層用組成物。
- [請求項2] 30℃での粘度が5 mPa・s以上30 mPa・s以下である、請求項1に記載の非水系二次電池機能層用組成物。
- [請求項3] ノニオン性界面活性剤を含む、請求項1に記載の非水系二次電池機能層用組成物。
- [請求項4] 粘度調整剤を更に含む、請求項1に記載の非水系二次電池機能層用組成物。
- [請求項5] 接着粒子としてのコアシェル構造を有する粒子状重合体を含む、請求項1に記載の非水系二次電池機能層用組成物。
- [請求項6] 前記接着粒子としての前記コアシェル構造を有する粒子状重合体が、少なくとも1つの80℃未満のガラス転移温度を有する、請求項5に記載の非水系二次電池機能層用組成物。
- [請求項7] 前記接着粒子としての前記コアシェル構造を有する粒子状重合体の体積平均粒子径が100 nm以上1000 nm以下である、請求項5に記載の非水系二次電池機能層用組成物。
- [請求項8] 請求項1～7の何れかに記載の機能層用組成物を、基材上にインクジェット工法で吐出して塗工層を形成するステップを含み、
- 前記基材が、電極又はセパレータである、
- 非水系二次電池用部材の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～7の何れかに記載の機能層用組成物よりなる機能層が基材上に配置されてなる部材であり、

前記機能層が、ドットサイズ $10\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下のドットパターンを有し、

前記基材が、電極又はセパレータである、
非水系二次電池用部材。

[請求項10] 請求項 1 ～ 7 の何れかに記載の機能層用組成物よりなる機能層が基材上に配置されてなる部材であり、

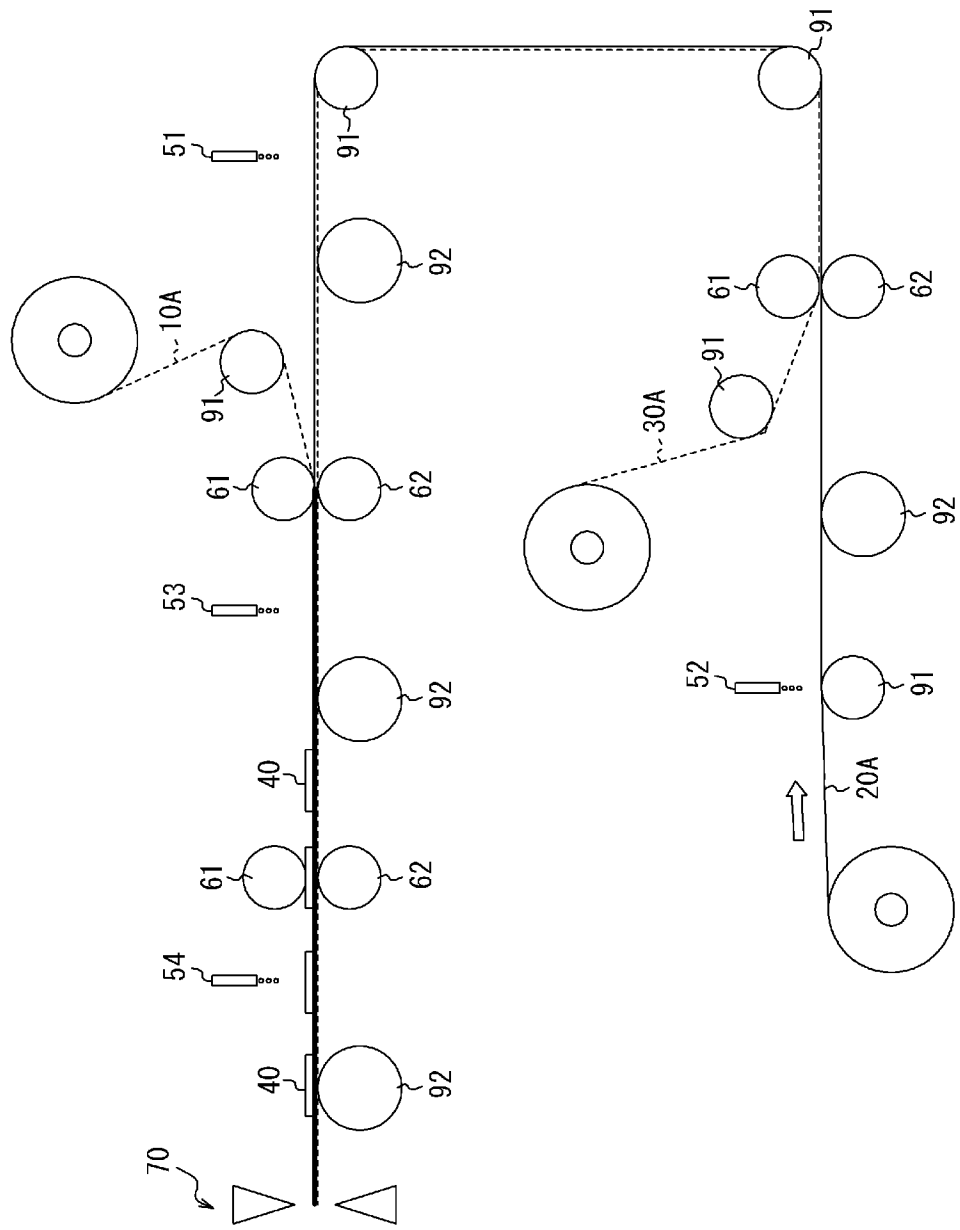
前記基材が電極又はセパレータであり、

前記基材に対して前記機能層用組成物をインクジェット塗工した場合の、前記機能層用組成物の浸透速度が、 $0.4\ \text{nL/s}$ 以下である

、
非水系二次電池用部材。

[請求項11] 請求項 9 に記載の非水系二次電池用部材を備える、非水系二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/032014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/403(2021.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 4/139**(2010.01)i; **H01M 50/411**(2021.01)i; **H01M 50/414**(2021.01)i; **H01M 50/443**(2021.01)i; **H01M 50/449**(2021.01)i; **H01M 50/463**(2021.01)i; **H01M 50/489**(2021.01)i
 FI: H01M50/403 D; H01M4/13; H01M4/139; H01M50/411; H01M50/414; H01M50/443 B; H01M50/443 E; H01M50/449; H01M50/463 A; H01M50/489

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)

H01M50/40-497; H01M4/00-62

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/230621 A1 (ZEON CORP) 03 November 2022 (2022-11-03) examples	1-11
A	WO 2022/209997 A1 (ZEON CORP) 06 October 2022 (2022-10-06) examples	1-11
A	JP 2020-119888 A (RICOH CO LTD) 06 August 2020 (2020-08-06) claims	1-11
A	JP 2013-194153 A (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 30 September 2013 (2013-09-30) claims	1-11
A	JP 2020-113532 A (RICOH CO LTD) 27 July 2020 (2020-07-27) claims	1-11



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

19 October 2023

Date of mailing of the international search report

07 November 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/032014

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/230621	A1	03 November 2022	(Family: none)	
WO	2022/209997	A1	06 October 2022	(Family: none)	
JP	2020-119888	A	06 August 2020	US 2022/0013865	A1
				claims	
				EP 3918650	A1
				CN 113348588	A
JP	2013-194153	A	30 September 2013	(Family: none)	
JP	2020-113532	A	27 July 2020	US 2020/0220160	A1
				claims	
				CN 111416104	A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 50/403(2021.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 50/411(2021.01)i; H01M 50/414(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/463(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i FI: H01M50/403 D; H01M4/13; H01M4/139; H01M50/411; H01M50/414; H01M50/443 B; H01M50/443 E; H01M50/449; H01M50/463 A; H01M50/489</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M50/40-497; H01M4/00-62</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2023年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022/230621 A1（日本ゼオン株式会社）03.11.2022（2022-11-03） 実施例</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022/209997 A1（日本ゼオン株式会社）06.10.2022（2022-10-06） 実施例</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-119888 A（株式会社リコー）06.08.2020（2020-08-06） 特許請求の範囲</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-194153 A（住友化学株式会社）30.09.2013（2013-09-30） 特許請求の範囲</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-113532 A（株式会社リコー）27.07.2020（2020-07-27） 特許請求の範囲</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table> <p>☐ 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。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			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	WO 2022/230621 A1（日本ゼオン株式会社）03.11.2022（2022-11-03） 実施例	1-11	A	WO 2022/209997 A1（日本ゼオン株式会社）06.10.2022（2022-10-06） 実施例	1-11	A	JP 2020-119888 A（株式会社リコー）06.08.2020（2020-08-06） 特許請求の範囲	1-11	A	JP 2013-194153 A（住友化学株式会社）30.09.2013（2013-09-30） 特許請求の範囲	1-11	A	JP 2020-113532 A（株式会社リコー）27.07.2020（2020-07-27） 特許請求の範囲	1-11
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	WO 2022/230621 A1（日本ゼオン株式会社）03.11.2022（2022-11-03） 実施例	1-11																		
A	WO 2022/209997 A1（日本ゼオン株式会社）06.10.2022（2022-10-06） 実施例	1-11																		
A	JP 2020-119888 A（株式会社リコー）06.08.2020（2020-08-06） 特許請求の範囲	1-11																		
A	JP 2013-194153 A（住友化学株式会社）30.09.2013（2013-09-30） 特許請求の範囲	1-11																		
A	JP 2020-113532 A（株式会社リコー）27.07.2020（2020-07-27） 特許請求の範囲	1-11																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>19.10.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>07.11.2023</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>小森 重樹 4X 2664</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																			

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/032014

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2022/230621	A1	03.11.2022	(ファミリーなし)	
WO	2022/209997	A1	06.10.2022	(ファミリーなし)	
JP	2020-119888	A	06.08.2020	US 2022/0013865	A1
				特許請求の範囲	
				EP 3918650	A1
				CN 113348588	A
JP	2013-194153	A	30.09.2013	(ファミリーなし)	
JP	2020-113532	A	27.07.2020	US 2020/0220160	A1
				特許請求の範囲	
				CN 111416104	A