

(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
2014 年 10 月 23 日(23.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/171415 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/24* (2006.01)
H01B 1/24 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01G 11/66 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060580
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 14 日(14.04.2014)
- (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 2013-088833 2013 年 4 月 19 日(19.04.2013) JP
特願 2013-129668 2013 年 6 月 20 日(20.06.2013) JP
特願 2014-030791 2014 年 2 月 20 日(20.02.2014) JP
- (71) 出願人: 東洋インキ S C ホールディングス株式会社 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋三丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP). トーヨーカラー株式会社 (TOYOCOLOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 諸石 順幸 (MOROISHI Yasuyuki); 〒1048377 東京都中央区京橋三丁目 7 番 1 号 東洋インキ S C ホールディングス株式会社 Tokyo (JP). 松本 剛士 (MATSUMOTO Takeshi); 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 トーヨーカラー株式会社 Tokyo (JP). 枅岡 友明 (MASUOKA Tomoaki); 〒1048377 東京都中央区京橋三丁目 7 番 1 号 東洋インキ S C ホールディングス株式会社 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目 8 番 7 号 福岡ビル 9 階 阿部・井窪・片山法律事務所 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.
- (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CONDUCTIVE COMPOSITION, CONDUCTIVE COMPOSITION FOR FORMING BASE LAYER, COLLECTOR WITH BASE LAYER FOR USE IN POWER STORAGE DEVICE, ELECTRODE FOR USE IN POWER STORAGE DEVICE, AND POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 導電性組成物、下地層形成用導電性組成物、蓄電デバイス用下地層付き集電体、蓄電デバイス用電極、および蓄電デバイス

(57) Abstract: This conductive composition contains a conductive carbon material (A), a water-soluble resin binder (B), a water-dispersible resin particle binder (C) and an aqueous liquid medium (D), and is characterized in that, of the total 100wt% of solid content of the conductive carbon material (A), the water-soluble resin binder (B) and the water-dispersible resin particle binder (C), the content of the conductive carbon material (A) is 20-70wt%, and of the total 100 wt% of solid content of the water-soluble resin binder (B) and the water-dispersible resin particle binder (C), the content of the water-soluble resin binder (B) is greater than or equal to 3 wt% and less than 40 wt%. Hereby, it is possible to provide a conductive composition for forming a power storage device with excellent conductivity and adhesion, excellent dispersibility of the conductive carbon material and electrode adhesion, and excellent charge-discharge cycle characteristics.

(57) 要約: 導電性の炭素材料 (A) と、水溶性樹脂バインダー (B) と、水分散性樹脂微粒子バインダー (C) と、水性液状媒体 (D) とを含有する、導電性組成物であって、導電性の炭素材料 (A)、水溶性樹脂バインダー (B) および水分散性樹脂微粒子バインダー (C) の固形分の合計 100 重量%中、導電性の炭素材料 (A) の含有量が 20~70 重量%であり、水溶性樹脂バインダー (B) および水分散性樹脂微粒子バインダー (C) の固形分の合計 100 重量%中、水溶性樹脂バインダー (B) の含有量が、3 重量%以上、40 重量%未満であることを特徴とする導電性組成物とすることで、導電性及び密着性に優れ、導電性の炭素材料の分散性及び電極の密着性に優れ、充放電サイクル特性に優れた蓄電デバイスを形成するための導電性組成物を提供する。

WO 2014/171415 A1

明 細 書

発明の名称：

導電性組成物、下地層形成用導電性組成物、蓄電デバイス用下地層付き集電体、蓄電デバイス用電極、および蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、導電性組成物、その組成物を用いて得られる下地層を有する蓄電デバイス用下地層付き集電体、蓄電デバイス用電極、およびその電極を用いて得られる蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、デジタルカメラや携帯電話のような小型携帯型電子機器が広く用いられるようになってきた。これらの電子機器には、容積を最小限にし、かつ重量を軽くすることが常に求められてきており、搭載される電池においても、小型、軽量かつ大容量の電池の実現が求められている。また、自動車搭載用等の大型二次電池においても、従来の鉛蓄電池に代えて、大型二次電池の実現が望まれており、電池が使用される様々な環境下でさらなる高寿命化が求められている。さらに、高出力かつ高エネルギー密度の蓄電デバイスとしては、電気二重層キャパシター、リチウムイオンキャパシターなどのキャパシターも注目されている。

[0003] そのような要求に応えるため、リチウムイオン二次電池、アルカリ二次電池などの二次電池やキャパシターなどの蓄電デバイスの開発、例えば、これら蓄電デバイス用電極の形成に使用される合材インキや、合材層の下地層の形成に使用される下地層形成用組成物の開発にも関心が集まりつつある。

[0004] 電極の形成に使用される合材インキや下地層形成用組成物に求められる重要特性としては、活物質や導電性の炭素材料が適度に分散された均一性と、合材インキや下地層形成用組成物の乾燥後に形成される電極の密着性が挙げられる。

[0005] 合材インキ中の活物質や導電性の炭素材料の分散状態や下地層形成用組成

物中の導電性の炭素材料の分散状態は、合材層中の活物質や導電性の炭素材料の分布状態や下地層中の導電性の炭素材料の分布状態に関連しており、電極物性に影響し、ひいては電池性能に影響する。

[0006] そのため、活物質や導電性の炭素材料の分散は重要な課題である。とりわけ導電性に優れた炭素材料は、ストラクチャーや比表面積が大きいため凝集力が強く、合材インキ中であれ、下地層形成用組成物中であれ、均一混合・分散することが困難である。

[0007] そして、導電性の炭素材料の分散性や粒度の制御が不十分な場合、均一な導電ネットワークが形成されないために電極の内部抵抗の低減が図れず、その結果、電極材料の性能を十分に引き出せないという問題が生じている。

[0008] また、合材インキや下地層形成用組成物には、集電体として機能する金属箔表面に塗工可能とするための適度な流動性が求められる。さらに、表面ができるだけ平坦で厚みが均一な合材層や下地層を形成するために、合材インキや下地層形成用組成物には、適度な粘性も求められる。下地層を形成した後に合材インキを塗工する場合においては、合材層を形成するために下地層の耐溶剤性も求められる。

[0009] 一方、合材インキから形成された合材層や下地層形成用組成物から形成された下地層は、形成された後、基材たる金属箔ごと所望の大きさ・形状の切片に切り分けられたり、打ち抜かれたりする。そこで、切り分け加工や打ち抜き加工によって、傷つかない堅さと割れたり剥がれたりしない密着性が、合材層や下地層には要求される。

[0010] また、電極の密着性は蓄電デバイス性能に大きく影響を与えるため重要である。

[0011] リチウムイオン電池を例に挙げると、電極の密着性が悪いと、充放電時のリチウムイオンのインターカレーション・デインターカレーションに伴う活物質の膨張・収縮による電極構造の崩壊や集電体からの電極剥離を引き起こしてしまい、電池寿命劣化に繋がってしまう。

[0012] 電池は使用される環境が様々であり、特に寿命においては高温環境下で劣

化しやすいため、高温環境下においても電極の密着性や導電性を維持しながら充放電サイクルにも耐えうる耐久性が重要となる。

[0013] 特許文献1には、導電性の炭素粉とアクリル酸重合体などの水溶性結着材とを含む導電性組成物を電極の集電体上へコーティングした下地層が開示されている。また、特許文献2には、カーボンブラック粉末とブチルゴムとをトルエン中で混合して作製した下地形成用組成物が開示されている。しかしながら、これらの組成物は、下地層として用いた場合に集電体との密着性にさらなる改良が必要であり、さらに、炭素材料の分散不足が招く導電性や塗工性の不良の改良、また、上層に合材インキを塗工するために必要な耐水性、耐溶剤性の改良が必要であり、電池の高寿命化にはさらなる改良が望まれていた。

[0014] そこで、これらの改良に向けて、特許文献3～7では、架橋成分の導入等による結着材の改良や、導電性の高い炭素繊維の利用や、分散剤を利用した下地層形成用組成物を用いることで、導電性の高い電極を得ることが開示されている。しかしながら、電池が使用される環境も様々であり、高温などの環境下にも耐えうる電池においては、さらなる電極の密着性や充放電サイクル特性の改善が必要である。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特開昭62－160656号公報
特許文献2：特開昭63－121265号公報
特許文献3：特開平7－201362号公報
特許文献4：特開2006－140142号公報
特許文献5：特開2007－226969号公報
特許文献6：特開2008－60060号公報
特許文献7：国際公開第2012／173072号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明の目的は、導電性や密着性に優れる導電性組成物であり、充放電サイクル特性に優れる蓄電デバイスを形成するための導電性組成物であって、導電性の炭素材料の分散性や電極への密着性、集電体の耐水性に優れる導電性組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明は、導電性の炭素材料（Ａ）と、水溶性樹脂バインダー（Ｂ）と、水分散性樹脂微粒子バインダー（Ｃ）を特定の範囲で含む導電性組成物であり、導電性の炭素材料（Ａ）の分散性を損なうことなく、電極の密着性や耐水性、耐溶剤性、さらには蓄電デバイスの充放電サイクル特性を向上できたものである。

すなわち、導電性の炭素材料（Ａ）と、水溶性樹脂バインダー（Ｂ）と、水分散性樹脂微粒子バインダー（Ｃ）と、水性液状媒体（Ｄ）とを含有する、導電性組成物であって、導電性の炭素材料（Ａ）、水溶性樹脂バインダー（Ｂ）および水分散性樹脂微粒子バインダー（Ｃ）の固形分の合計１００重量％中、導電性の炭素材料（Ａ）の含有量が、２０～７０重量％であり、

水溶性樹脂バインダー（Ｂ）および水分散性樹脂微粒子バインダー（Ｃ）の固形分の合計１００重量％中、水溶性樹脂バインダー（Ｂ）の含有量が、３重量％以上、４０重量％未満であることを特徴とする導電性組成物に関する。

[0018] また、本発明は、蓄電デバイス用電極の下地層形成用であることを特徴とする、上記導電性組成物に関する。

[0019] また、本発明は、集電体と、上記導電性組成物から形成された下地層とを有する蓄電デバイス用下地層付き集電体に関する。

[0020] また、本発明は、集電体と、上記導電性組成物から形成された下地層と、電極活物質およびバインダーを含有する電極形成用組成物から形成された合材層とを有する蓄電デバイス用電極に関する。

[0021] また、本発明は、正極と負極と電解液とを具備する蓄電デバイスであって

、前記正極および／または前記負極が上記蓄電デバイス用電極である、蓄電デバイスに関する。

発明の効果

[0022] 導電性の炭素材料（A）と、水溶性樹脂バインダー（B）と、水分散性樹脂微粒子バインダー（C）とを特定の比率で含むことにより、導電性組成物中の導電性の炭素材料の分散性を損ねることなく、集電体への密着性に優れる下地層を形成でき、蓄電デバイスが使用される高温などの過酷な環境下においても良好な充放電サイクル特性を有する蓄電デバイスを提供できる。

発明を実施するための形態

[0023] 蓄電デバイス用の電極は、種々の方法で得ることができる。例えば、金属箔等の集電体の表面に、

（１）活物質と溶媒とを含有するインキ状組成物（以下、合材インキという）や、

（２）活物質と導電助剤と溶媒とを含有する合材インキや、

（３）活物質とバインダーと溶媒とを含有する合材インキや、

（４）活物質と導電助剤とバインダーと溶媒とを含有する合材インキを、用いて合材層を形成し、電極を得ることができる。

[0024] あるいは、金属箔の集電体の表面に、導電性の炭素材料と液状媒体とを含有する下地層形成用組成物を用い、下地層を形成し、該下地層上に、上記の合材インキ（１）～（４）やその他の合材インキ用いて合材層を形成し、電極を得ることもできる。

[0025] いずれの場合であっても、導電性の炭素材料の分散状態や、電極の密着性が蓄電デバイス性能を左右することは背景技術の項で詳述した。したがって、本発明の導電性組成物は、下地層を良好に形成するために使用することができる。

[0026] ＜導電性組成物＞

前記したように、本発明の導電性組成物は、蓄電デバイスの下地層形成用として使用できる。導電性組成物は、導電性の炭素材料（A）と水溶性樹脂

バインダー（Ｂ）と、水分散性樹脂微粒子バインダー（Ｃ）と、水性液状媒体（Ｄ）とを含有する。

[0027] 導電性組成物の総固形分に占める導電性の炭素材料（Ａ）の割合は、２０重量％以上、７０重量％以下であり、好ましくは２５重量％以上、６０重量％以下である。導電性の炭素材料（Ａ）が少なすぎると、下地層の導電性が保てない場合があり、一方、導電性の炭素材料（Ａ）が多すぎると、塗膜の密着性などの耐久性が低下する場合がある。

[0028] また、水溶性樹脂バインダー（Ｂ）および水分散性樹脂微粒子バインダー（Ｃ）の固形分の合計に占める水溶性樹脂バインダー（Ｂ）の割合は、３重量％以上、４０重量％未満であり、好ましくは３重量％以上、２０重量％以下である。水溶性樹脂バインダー（Ｂ）の割合が少なすぎると、電極の密着性が不十分となる場合があり、一方、水溶性樹脂バインダー（Ｂ）の割合が多すぎると、耐水性が不足してしまい良好な下地層を形成することができない場合がある。上記特定の比率で、水溶性樹脂バインダー（Ｂ）と水分散性樹脂微粒子バインダー（Ｃ）とを併用することが良好な下地層を形成する上では大変重要である。

[0029] また、導電性組成物の適正粘度は、導電性組成物の塗工方法によるが、一般には、１０ｍＰａ・ｓ以上、３０，０００ｍＰａ・ｓ以下とするのが好ましい。

[0030] ＜導電性の炭素材料（Ａ）＞

導電性の炭素材料（Ａ）としては、導電性を有する炭素材料であれば特に限定されるものではないが、グラファイト、カーボンブラック、導電性炭素繊維（カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンファイバー）、フラーレン等を単独で、もしくは２種類以上併せて使用することができる。導電性、入手の容易さ、およびコスト面から、カーボンブラックの使用が好ましい。

[0031] カーボンブラックとしては、気体もしくは液体の原料を反応炉中で連続的に熱分解し製造するファーネスブラック、特にエチレン重油を原料としたケ

ツチェンブラック、原料ガスを燃焼させて、その炎をチャンネル鋼底面にあって急冷し析出させたチャンネルブラック、ガスを原料とし燃焼と熱分解を周期的に繰り返すことにより得られるサーマルブラック、特にアセチレンガスを原料とするアセチレンブラックなどの各種のものを単独で、もしくは2種類以上併せて使用することができる。また、通常行われている酸化処理されたカーボンブラックや、中空カーボン等も使用できる。

[0032] カーボンの酸化処理は、カーボンを空气中で高温処理したり、硝酸や二酸化窒素、オゾン等で二次的に処理したりすることより、例えばフェノール基、キノン基、カルボキシル基、カルボニル基の様な酸素含有極性官能基をカーボン表面に直接導入（共有結合）する処理であり、カーボンの分散性を向上させるために一般的に行われている。しかしながら、官能基の導入量が多くなる程カーボンの導電性が低下することが一般的であるため、酸化処理をしていないカーボンの使用が好ましい。

[0033] 用いるカーボンブラックの比表面積は、値が大きいほど、カーボンブラック粒子どうしの接触点が増えるため、電極の内部抵抗を下げるのに有利となる。具体的には、窒素の吸着量から求められる比表面積（BET）で、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものを使用することが望ましい。比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ を下回るカーボンブラックを用いると、十分な導電性を得ることが難しくなる場合があり、 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えるカーボンブラックは、市販材料での入手が困難となる場合がある。

[0034] また、用いるカーボンブラックの粒径は、一次粒子径で $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、特に、 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ が好ましい。ただし、ここでいう一次粒子径とは、電子顕微鏡などで測定された粒子径を平均したものである。

[0035] 導電性の炭素材料（A）の導電性組成物中の分散粒径は、 $0.03 \mu\text{m}$ 以上、 $5 \mu\text{m}$ 以下に微細化することが望ましい。導電助剤としての炭素材料の

分散粒径が $0.03\mu\text{m}$ 未満の組成物は、その作製が難しい場合がある。また、導電助剤としての炭素材料の分散粒径が $5\mu\text{m}$ を超える組成物を用いた場合には、合材塗膜の材料分布のバラつき、電極の抵抗分布のバラつき等の不具合が生じる場合がある。

[0036] ここでいう分散粒径とは、体積粒度分布において、粒子径の細かいものからその粒子の体積割合を積算していったときに、50%となるところの粒子径(D50)であり、一般的な粒度分布計、例えば、動的光散乱方式の粒度分布計(日機装社製「マイクロトラックUPA」)等で測定される。

[0037] 市販のカーボンブラックとしては、例えば、トーカブラック#4300、#4400、#4500、#5500等(東海カーボン社製、ファーネスブラック)、プリンテックスL等(デグサ社製、ファーネスブラック)、Raven7000、5750、5250、5000ULTRAIII、5000ULTRA等、ConductexSCULTRA、Conductex975ULTRA等、PUERBLACK100、115、205等(コロンビアン社製、ファーネスブラック)、#2350、#2400B、#2600B、#30050B、#3030B、#3230B、#3350B、#3400B、#5400B等(三菱化学社製、ファーネスブラック)、MONARCH1400、1300、900、VulcanXC-72R、BlackPearls2000等(キャボット社製、ファーネスブラック)、Ensaco250G、Ensaco260G、Ensaco350G、SuperP-Li(TIMCAL社製)、ケッチェンブラックEC-300J、EC-600JD(アクゾ社製)、デンカブラック、デンカブラックHS-100、FX-35(電気化学工業社製、アセチレンブラック)等、グラファイトとしては、例えば人造黒鉛や鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛などの天然黒鉛が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0038] 導電性炭素繊維としては石油由来の原料から焼成して得られるものが良いが、植物由来の原料からも焼成して得られるものも用いることができる。例

例えば石油由来の原料で製造される昭和電工社製のV G C Fなどを挙げることができる。

[0039] <水溶性樹脂バインダー (B) >

水溶性樹脂バインダー (B) とは、25℃の水99g中に水溶性樹脂バインダー (B) 1g入れて攪拌し、25℃で24時間放置した後、分離・析出せずに水中でバインダーが完全に溶解可能なものである。

[0040] 水溶性樹脂バインダー (B) としては、上述の通り水溶性を示す樹脂であれば特に限定されるものではないが、例えば、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアリルアミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース等の多糖類の樹脂を含む高分子化合物が挙げられる。また、水溶性であれば、これらの樹脂の変性物、混合物、または共重合体でも良い。これらバインダーは、1種または複数を組み合わせて使用することもできる。

[0041] 水溶性樹脂バインダー (B) の分子量は特に限定されないが、好ましくは重量平均分子量が5,000~2,000,000である。重量平均分子量 (Mw) とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) におけるポリスチレン換算分子量を示す。

[0042] <水分散性樹脂微粒子バインダー (C) >

水分散性樹脂微粒子バインダー (C) とは、一般的に水性エマルションとも呼ばれるものであり、バインダー樹脂が水中で溶解せずに、微粒子の形態で分散されているものである。

[0043] 使用するエマルションは特に限定されないが、(メタ)アクリル系エマルション、ニトリル系エマルション、ウレタン系エマルション、ジエン系エマルション (SBRなど)、フッ素系エマルション (PVDFやPTFEなど) 等が挙げられる。水溶性高分子と異なり、エマルションは粒子間の結着性と柔軟性 (膜の可とう性) に優れるものが好ましい。

[0044] (エマルションの粒子構造)

また、水分散性樹脂微粒子バインダー (C) の粒子構造は、多層構造、いわゆるコアシェル粒子にすることもできる。例えば、コア部、またはシェル部に官能基を有する単量体を主に重合させた樹脂を局在化させたり、コアとシェルによって T_g や組成に差を設けたりすることにより、硬化性、乾燥性、成膜性、バインダーの機械強度を向上させることができる。

[0045] (エマルションの粒子径)

水分散性樹脂微粒子バインダー (C) の平均粒子径は、結着性や粒子の安定性の点から、 $10 \sim 500 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $10 \sim 300 \text{ nm}$ であることがより好ましい。また、 $1 \mu\text{m}$ を超えるような粗大粒子が多く含有されるようになると粒子の安定性が損なわれるので、 $1 \mu\text{m}$ を超える粗大粒子は多くとも 5% 以下であることが好ましい。なお、平均粒子径とは、体積平均粒子径のことを表し、動的光散乱法により測定できる。

[0046] 動的光散乱法による平均粒子径の測定は、以下のようにして行うことができる。架橋型樹脂微粒子分散液は固形分に応じて $200 \sim 1000$ 倍に水希釈しておく。該希釈液約 5 ml を測定装置 [(株) 日機装製 マイクロトラック] のセルに注入し、サンプルに応じた溶剤 (本発明では水) および樹脂の屈折率条件を入力後、測定を行う。この時得られた体積粒子径分布データ (ヒストグラム) のピークを平均粒子径とする。

[0047] <架橋型樹脂微粒子>

(メタ) アクリル系エマルションを使用する場合、以下で説明する架橋型樹脂微粒子を含むことが好ましい。架橋型樹脂微粒子とは、内部架橋構造 (三次元架橋構造) を有する樹脂微粒子を示し、粒子内部で架橋していることが重要である。架橋型樹脂微粒子が架橋構造をとることにより耐電解液溶出性を確保することができ、粒子内部の架橋を調整することでその効果を高めることができる。また、架橋型樹脂微粒子が特定の官能基を含有することにより、集電体、または電極との密着性に寄与することができる。さらには架橋構造や官能基の量を調整することで、蓄電デバイスの耐久性に優れた導電

性組成物を得ることができる。

[0048] また、架橋には粒子同士の架橋（粒子間架橋）を併用することもできるが、この場合、多くは架橋剤をあとで添加するため、架橋剤成分の電解液への漏出や電極作製時のバラツキが生じる場合もある。このため、架橋剤は耐電解液性を損なわない程度に用いる必要がある。

[0049] 好適に使用される（メタ）アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子は、エチレン性不飽和単量体を水中にて界面活性剤の存在下、ラジカル重合開始剤によって乳化重合して得られる樹脂微粒子である。好適に使用される（メタ）アクリル系エマルションは、下記単量体群（C 1）および（C 2）を下記割合で含むエチレン性不飽和単量体を乳化重合することにより得ることが好ましい。

（C 1）単官能または多官能アルコキシシリル基を有するエチレン性不飽和単量体（c 1）、および1分子中に2つ以上のエチレン性不飽和基を有する単量体（c 2）からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体：0.1～5重量%

（C 2）前記単量体（c 1）～（c 2）以外のエチレン性不飽和単量体（c 3）：95～99.9重量%

（但し、前記（c 1）～（c 3）の合計を100重量%とする）

[0050] 好適に使用される（メタ）アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子を構成するエチレン性不飽和単量体のうち（c 1）、（c 3）は、特に断らない限り、1分子中に1つのエチレン性不飽和基を有する単量体のことを示す。

[0051] <単量体群（C 1）>

単量体群（C 1）に含まれる単量体の有する官能基（アルコキシシリル基、エチレン性不飽和基）は、自己架橋型反応性官能基であり、主に粒子合成中における粒子内部架橋を形成する効果がある。粒子の内部架橋を十分に行うことで、耐電解液性を向上させることができる。したがって、単量体群（C 1）に含まれる単量体を使用することで架橋型樹脂微粒子とすることがで

きる。また、粒子架橋を十分に行うことで、耐電解液性を向上させることができる。

[0052] 1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、アルコキシシリル基とを有する単量体(c 1)としては、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシメチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

[0053] 1分子中に2つ以上のエチレン性不飽和基を有する単量体(c 2)としては、例えば、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸1-メチルアリル、(メタ)アクリル酸2-メチルアリル、(メタ)アクリル酸1-ブテニル、(メタ)アクリル酸2-ブテニル、(メタ)アクリル酸3-ブテニル、(メタ)アクリル酸1, 3-メチルー3-ブテニル、(メタ)アクリル酸2-クロルアリル、(メタ)アクリル酸3-クロルアリル、(メタ)アクリル酸o-アリルフェニル、(メタ)アクリル酸2-(アリルオキシ)エチル、(メタ)アクリル酸アリルラクチル、(メタ)アクリル酸シトロネリル、(メタ)アクリル酸ゲラニル、(メタ)アクリル酸ロジニル、(メタ)アクリル酸シンナミル、ジアリルマレエート、ジアリルイタコン酸、(メタ)アクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、オレイン酸ビニル、リノレン酸ビニル、(メタ)アクリル酸2-(2'-ビニロキシエトキシ)エチルなどのエチレン性不飽和基含有(メタ)アクリル酸エステル類；ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール、トリ(メタ)アクリル酸トリ

メチロールプロパン、トリ（メタ）アクリル酸ペンタエリスリトール、ジアクリル酸1，1，1-トリスヒドロキシメチルエタン、トリアクリル酸1，1，1-トリスヒドロキシメチルエタン、1，1，1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリル酸などの多官能（メタ）アクリル酸エステル類；ジビニルベンゼン、アジピン酸ジビニルなどのジビニル類；イソフタル酸ジアリル、フタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリルなどのジアリル類などが挙げられる。

[0054] 単量体（c 1）または単量体（c 2）中のアルコキシシリル基またはエチレン性不飽和基は、主に重合中にそれぞれが自己縮合、または重合して粒子に架橋構造を導入することを目的としているが、その一部が重合後にも粒子内部や表面に残存していてもよい。残存したアルコキシシリル基、またはエチレン性不飽和基は、バインダー組成物の粒子間架橋に寄与する。特にアルコキシシリル基は集電体への密着性向上に寄与する効果があるため好ましい。

[0055] 単量体群（C 1）に含まれる単量体は、乳化重合に使用するエチレン性不飽和単量体全体（合計100重量%）中に0.1～5重量%使用されることを特徴とする。好ましくは0.5～3重量%である。単量体群（C 1）に含まれる単量体が、0.1重量%未満であると粒子の架橋が十分でなくなり、耐電解液性が悪くなる。また、5重量%を超えると、乳化重合する際の重合安定性に問題を生じるか、重合できたとしても保存安定性に問題を生じる。

[0056] <単量体群（C 2）>

好適に使用される（メタ）アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子は、上述した1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、アルコキシシリル基とを有する単量体（c 1）、および1分子中に2つ以上のエチレン性不飽和基を有する単量体（c 2）に加えて、単量体群（C 2）として、単量体（c 1）、（c 2）以外の、エチレン性不飽和基を有する単量体（c 3）を同時に乳化重合することで得ることができる。

[0057] この単量体（c 3）としては、単量体（c 1）、（c 2）以外であって、

エチレン性不飽和基を有する単量体であれば特に限定されないが、例えば、1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、単官能または多官能エポキシ基とを有する単量体（c 4）、1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、単官能または多官能アミド基とを有する単量体（c 5）、および1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、単官能または多官能水酸基とを有する単量体（c 6）からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体、および、単量体（c 1）、（c 2）、（c 4）～（c 6）以外の、エチレン性不飽和基を有する単量体（c 7）を使用することができる。

[0058] 単量体（c 4）～（c 6）を使用することにより、エポキシ基、アミド基、または水酸基を架橋型樹脂微粒子の粒子内や表面に残存させることができ、これにより集電体の密着性などの物性を向上させることができる。単量体（c 4）～（c 6）は、粒子合成後でもその官能基が粒子内部や表面に残存しやすく、少量でも集電体への密着性効果が大きい。また、その一部が架橋反応に使用されてもよく、これらの官能基の架橋度合いを調整することで、耐電解液性と密着性のバランスをとることができる。

[0059] 1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、単官能または多官能エポキシ基とを有する単量体（c 4）としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、3，4－エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0060] 1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、単官能または多官能アミド基とを有する単量体（c 5）としては、例えば、（メタ）アクリルアミドなどの第一アミド基含有エチレン性不飽和単量体；N－メチロールアクリルアミド、N，N－ジ（メチロール）アクリルアミド、N－メチロール－N－メトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどのアルキロール（メタ）アクリルアミド類；N－メトキシメチルー（メタ）アクリルアミド、N－エトキシメチルー（メタ）アクリルアミド、N－プロポキシメチルー（メタ）アクリルアミド、N－ブトキシメチルー（メタ）アクリルアミド、N－ペントキシメチルー（メタ）アクリルアミドなどのモノアルコキシ（メタ）アクリルアミド類

; N, N-ジ(メトキシメチル) アクリルアミド、N-エトキシメチル-N-メトキシメチルメタアクリルアミド、N, N-ジ(エトキシメチル) アクリルアミド、N-エトキシメチル-N-プロポキシメチルメタアクリルアミド、N, N-ジ(プロポキシメチル) アクリルアミド、N-ブトキシメチル-N-(プロポキシメチル) メタアクリルアミド、N, N-ジ(ブトキシメチル) アクリルアミド、N-ブトキシメチル-N-(メトキシメチル) メタアクリルアミド、N, N-ジ(ペントキシメチル) アクリルアミド、N-メトキシメチル-N-(ペントキシメチル) メタアクリルアミドなどのジアルコキシ(メタ) アクリルアミド類; N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミドなどのジアルキルアミノ(メタ) アクリルアミド類; N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミドなどのジアルキル(メタ) アクリルアミド類; ダイアセトン(メタ) アクリルアミドなどのケト基含有(メタ) アクリルアミド類などが挙げられる。

[0061] 1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、単官能または多官能水酸基とを有する単量体(c 6)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、2-(メタ) アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、グリセロールモノ(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシビニルベンゼン、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、アリルアルコールなどが挙げられる。

[0062] 単量体(c 4) ~ (c 6)に含まれる単量体の官能基は、その一部が粒子重合中に反応し、粒子内架橋に使われても構わない。単量体(c 4) ~ (c 6)に含まれる単量体は、乳化重合に使用するエチレン性不飽和単量体全体(合計100重量%)中に0.1~20重量%使用されることを特徴とする。好ましくは1~15重量%であり、特に好ましくは2~10重量%である。乳化重合に使用するエチレン性不飽和単量体全体(合計100重量%)中の単量体(c 4) ~ (c 6)が0.1重量%未満であると、重合後の粒子内

部や表面に残存している官能基の量が少なくなり、集電体の密着性向上に十分寄与できない。また、20重量%を超えると、乳化重合する際の重合安定性に問題を生じるか、重合できたとしても保存安定性に問題を生じる。

[0063] 単量体(c7)としては、単量体(c1)、(c2)、(c4)～(c6)以外であって、エチレン性不飽和基を有する単量体であれば特に限定されないが、例えば、1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、炭素数8～18のアルキル基とを有する単量体(c8)、1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、環状構造とを有する単量体(c9)などが挙げられる。単量体(c7)として、該単量体(c8)および／または単量体(c9)を乳化重合に使用する場合には(単量体(c7)としてそれら以外の単量体を含んでもよい)、該単量体(c8)および(c9)が、エチレン性不飽和基を有する単量体全体((c1)、(c2)、(c4)～(c6)および(c7))中に合計で30～95重量%含まれることが好ましい。単量体(c8)や単量体(c9)を使用することで粒子合成時の粒子安定性や耐電解液性に優れるため好ましい。30重量%未満であると耐電解液性に悪影響をおよぼす場合があり、95重量%を超えると粒子合成時の安定性に悪影響をおよぼすか、合成できたとしても粒子の経時安定性が損なわれる場合がある。

[0064] 1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、炭素数8～18のアルキル基とを有する単量体(c8)としては、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0065] 1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、環状構造とを有する単量体(c9)としては、脂環式エチレン性不飽和単量体や芳香族エチレン性不飽和単量体などが挙げられる。脂環式エチレン性不飽和単量体としては、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、芳香族エチレン性不飽和単量体としては、例えば、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、スチレン

、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロロスチレン、アリルベンゼン、エチニルベンゼンなどが挙げられる。

[0066] 上記単量体(c 8)、単量体(c 9)以外の単量体(c 7)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレートなどのアルキル基含有エチレン性不飽和単量体；(メタ)アクリロニトリルなどのニトリル基含有エチレン性不飽和単量体；パーフルオロメチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロエチルメチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロイソノニルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロノニルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロデシルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロプロピルプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルアミル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルウンデシル(メタ)アクリレートなどの炭素数1~20のパーフルオロアルキル基を有するパーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体；パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、パーフルオロデシルエチレンなどのパーフルオロアルキル、アルキレン類などのパーフルオロアルキル基含有エチレン性不飽和化合物；ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロポキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、n-ペンタキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリ

コール（メタ）アクリレート、プロポキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、*n*-ブトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、*n*-ペンタキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリテトラメチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、ヘキサエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシヘキサエチレングリコール（メタ）アクリレートなどのポリエーテル鎖を有するエチレン性不飽和化合物；ラクトン変性（メタ）アクリレートなどのポリエステル鎖を有するエチレン性不飽和化合物；（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、トリメチルー3-（1-（メタ）アクリルアミド-1, 1-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、トリメチルー3-（1-（メタ）アクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、およびトリメチルー3-（1-（メタ）アクリルアミド-1, 1-ジメチルエチル）アンモニウムクロライドなどの四級アンモニウム塩基含有エチレン性不飽和化合物；酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヘキサ酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどの脂肪酸ビニル系化合物；ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル系エチレン性不飽和単量体；1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセンなどの α -オレフィン系エチレン性不飽和単量体；酢酸アリル、シアン化アリルなどのアリル単量体；シアン化ビニル、ビニルシクロヘキサン、ビニルメチルケトンなどのビニル単量体；アセチレン、エチニルトルエンなどのエチニル単量体などが挙げられる。

[0067] また、上記単量体（c 8）、単量体（c 9）以外の単量体（c 7）としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、または、これらのアルキルもしくはアルケニルモノエステル、フタル酸 β -（メタ）アクリロキシエチルモノエステル、イソフタル酸 β -（メタ）アクリロキシ

エチルモノエステル、テレフタル酸 β －（メタ）アクリロキシエチルモノエステル、コハク酸 β －（メタ）アクリロキシエチルモノエステル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸などのカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体；ターシャリーブチル（メタ）アクリレートなどのターシャリーブチル基含有エチレン性不飽和単量体；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸などのスルホン酸基含有エチレン性不飽和単量体；（2－ヒドロキシエチル）メタクリレートアッシドホスフェートなどのリン酸基含有エチレン性不飽和単量体；ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、アクロレイン、N－ビニルホルムアミド、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、アセトアセトキシプロピル（メタ）アクリレート、アセトアセトキシブチル（メタ）アクリレートなどのケト基含有エチレン性不飽和単量体（1分子中に1つのエチレン性不飽和基と、ケト基とを有する単量体）などが挙げられる。

[0068] 単量体（c 7）として、ケト基含有エチレン性不飽和単量体を使用する場合、架橋剤としてケト基と反応しうるヒドラジド基を2個以上有する多官能ヒドラジド化合物をバインダー組成物に混合すると、ケト基とヒドラジド基との架橋により強靱な塗膜を得ることができる。このことにより優れた耐電解液性、結着性を有する。さらに、充放電の繰り返しや、発熱による高温環境下における耐性と可とう性とを両立することができるため、充放電サイクルにおける放電容量低下の低減された長寿命の蓄電デバイスを得ることができる。

[0069] また、単量体（c 7）の中でもカルボキシル基、ターシャリーブチル基（熱によりターシャリーブタノールが脱離してカルボキシル基になる。）、スルホン酸基、およびリン酸基を有するエチレン性不飽和単量体を共重合して得られた樹脂微粒子は、重合後にも粒子内や表面に前記官能基が残存し、集電体の密着性などの物性を向上させる効果があると同時に、合成時の凝集を防いだり、合成後の粒子安定性を保持したりする場合あるため好ましく使用することができる。

[0070] カルボキシル基、ターシャリーブチル基、スルホン酸基、およびリン酸基は、その一部が重合中に反応し、粒子内架橋に使われても構わない。カルボキシル基、ターシャリーブチル基、スルホン酸基、およびリン酸基を含む単量体を用いる場合には、乳化重合に使用するエチレン性不飽和単量体全体（合計100重量%）中に0.1～10重量%含まれることが好ましく、さらには1～5重量%含まれることがより好ましい。カルボキシル基、ターシャリーブチル基、スルホン酸基、およびリン酸基を含む単量体が0.1重量%未満であると、粒子の安定性が悪くなる場合がある。また10重量%を超えると、バインダー組成物の親水性が強くなりすぎて耐電解液性が悪くなる場合がある。さらにこれらの官能基は、乾燥時に反応して粒子内や粒子間の架橋に使われても構わない。

[0071] 例えばカルボキシル基は、重合中および乾燥時にエポキシ基と反応して樹脂微粒子に架橋構造を導入できる。同様に、ターシャリーブチル基も一定温度以上の熱が加わるとターシャリーブチルアルコールが生成するとともにカルボキシル基が形成されるため、前記同様エポキシ基と反応することができる。

[0072] これらの単量体（c7）は、粒子の重合安定性やガラス転移温度、さらには成膜性や塗膜物性を調整するために、上記に挙げたような単量体を2種以上併用して用いることができる。また、例えば（メタ）アクリロニトリルなどを併用することでゴム弾性が発現する効果がある。

[0073] <（メタ）アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子の製造方法>

好適に使用される（メタ）アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子は、従来既知の乳化重合方法により合成される。

[0074] <乳化重合で用いられる乳化剤>

乳化剤としては、エチレン性不飽和基を有する反応性乳化剤やエチレン性不飽和基を有しない非反応性乳化剤など、従来公知のものを任意に使用することができる。

[0075] エチレン性不飽和基を有する反応性乳化剤はさらに大別して、アニオン系

、非イオン系のノニオン系のものが例示できる。特にエチレン性不飽和基を有するアニオン系反応性乳化剤若しくはノニオン性反応性乳化剤を用いると、共重合体の分散粒子径が微細となるとともに粒度分布が狭くなるため、蓄電デバイス（例えば二次電池）電極用バインダーとして使用した際に耐電解液性を向上することができ好ましい。このエチレン性不飽和基を有するアニオン系反応性乳化剤若しくはノニオン性反応性乳化剤は、１種を単独で使用しても、複数種を混合して用いてもよい。

[0076] エチレン性不飽和基を有するアニオン系反応性乳化剤の一例として、以下にその具体例を例示するが、乳化剤は、以下に記載するもののみに限定されるものではない。

[0077] 乳化剤としては、アルキルエーテル系（市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロンKH-05、KH-10、KH-20、株式会社ADEKA製アデカリアソープSR-10N、SR-20N、花王株式会社製ラテムルPD-104など）；スルフォコハク酸エステル系（市販品としては、例えば、花王株式会社製ラテムルS-120、S-120A、S-180P、S-180A、三洋化成株式会社製エレミノールJS-2など）；アルキルフェニルエーテル系もしくはアルキルフェニルエステル系（市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロンH-2855A、H-3855B、H-3855C、H-3856、HS-05、HS-10、HS-20、HS-30、株式会社ADEKA製アデカリアソープSDX-222、SDX-223、SDX-232、SDX-233、SDX-259、SE-10N、SE-20N、など）；（メタ）アクリレート硫酸エステル系（市販品としては、例えば、日本乳化剤株式会社製アントックスMS-60、MS-2N、三洋化成工業株式会社製エレミノールRS-30など）；リン酸エステル系（市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製H-3330PL、株式会社ADEKA製アデカリアソープPP-70など）などが挙げられる。

[0078] ノニオン系反応性乳化剤としては、例えばアルキルエーテル系（市販品と

しては、例えば、株式会社A D E K A製アデカリアソープE R - 1 0、E R - 2 0、E R - 3 0、E R - 4 0、花王株式会社製ラテムルP D - 4 2 0、P D - 4 3 0、P D - 4 5 0など）；アルキルフェニルエーテル系もしくはアルキルフェニルエステル系（市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロンR N - 1 0、R N - 2 0、R N - 3 0、R N - 5 0、株式会社A D E K A製アデカリアソープN E - 1 0、N E - 2 0、N E - 3 0、N E - 4 0など）；（メタ）アクリレート硫酸エステル系（市販品としては、例えば、日本乳化剤株式会社製R M A - 5 6 4、R M A - 5 6 8、R M A - 1 1 1 4など）などが挙げられる。

[0079] （メタ）アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子を乳化重合により得るに際しては、前記したエチレン性不飽和基を有する反応性乳化剤とともに、必要に応じエチレン性不飽和基を有しない非反応性乳化剤を併用することができる。非反応性乳化剤は、非反応性アニオン系乳化剤と非反応性ノニオン系乳化剤とに大別することができる。

[0080] 非反応性ノニオン系乳化剤の例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエートなどのソルビタン高級脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートなどのポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレートなどのポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル類；オレイン酸モノグリセライド、ステアリン酸モノグリセライドなどのグリセリン高級脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックコポリマー、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテルなどを例示することができる。

[0081] また、非反応性アニオン系乳化剤の例としては、オレイン酸ナトリウムな

どの高級脂肪酸塩類；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアリールスルホン酸塩類；ラウリル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸エステル塩類；ポリエキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩類；モノオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸ナトリウムなどのアルキルスルホコハク酸エステル塩およびその誘導体類；ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル硫酸エステル塩類などを例示することができる。

[0082] 乳化剤の使用量は、必ずしも限定されるものではなく、架橋型樹脂微粒子が最終的なバインダーとして使用される際に求められる物性にしたがって適宜選択できる。例えば、エチレン性不飽和単量体の合計 100 重量部に対して、乳化剤は通常 0.1～30 重量部であることが好ましく、0.3～20 重量部であることがより好ましく、0.5～10 重量部の範囲内であることがさらに好ましい。

[0083] 乳化重合に際しては、水溶性保護コロイドを併用することもできる。水溶性保護コロイドとしては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩などのセルロース誘導体；グアガムなどの天然多糖類などが挙げられ、これらは、単独でも複数種併用の態様でも利用できる。水溶性保護コロイドの使用量としては、エチレン性不飽和単量体の合計 100 重量部当り 0.1～5 重量部であり、さらに好ましくは 0.5～2 重量部である。

[0084] <乳化重合で用いられる水性媒体>

水性媒体としては、水が挙げられ、親水性の有機溶剤も本発明の目的を損なわない範囲で使用する事ができる。

[0085] <乳化重合で用いられる重合開始剤>

重合開始剤としては、ラジカル重合を開始する能力を有するものであれば特に制限はなく、公知の油溶性重合開始剤や水溶性重合開始剤を使用することができる。

[0086] 油溶性重合開始剤としては特に限定されず、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、*tert*-ブチルハイドロパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキシ（2-エチルヘキサノエート）、*tert*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイドなどの有機過酸化物；2, 2'-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、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、1, 1'-アゾビス-シクロヘキサノ-1-カルボニトリルなどのアゾビス化合物などを挙げることができる。これらは1種類または2種類以上を混合して使用することができる。これら重合開始剤は、エチレン性不飽和単量体100重量部に対して、0.1～10.0重量部の量を用いるのが好ましい。

[0087] 本発明においては水溶性重合開始剤を使用することが好ましく、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）ジハイドロクロライドなど、従来既知のものを好適に使用することができる。また、乳化重合を行うに際して、所望により重合開始剤とともに還元剤を併用することができる。これにより、乳化重合速度を促進したり、低温において乳化重合を行ったりすることが容易になる。このような還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、エルソルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖、ホルムアルデヒドスルホキシラートなどの金属塩などの還元性有機化合物、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウムなどの還元性無機化合物、塩化第一鉄、ロンガリット、二酸化チオ尿素などを例示できる。これら還元剤は、全エチレン性不飽和単量体100重量部に対して、0.05～5.0

重量部の量を用いるのが好ましい。

[0088] <乳化重合の条件>

なお、前記した重合開始剤によらずとも、光化学反応や、放射線照射などによっても重合を行うことができる。重合温度は各重合開始剤の重合開始温度以上とする。例えば、過酸化物系重合開始剤では、通常 70℃程度とすればよい。重合時間は特に制限されないが、通常 2～24 時間である。

[0089] <反応に用いられるその他の材料>

さらに必要に応じて、緩衝剤として、酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムなどが、また、連鎖移動剤としてのオクチルメルカプタン、チオグリコール酸 2-エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、ステアリルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類が適量使用できる。

[0090] 架橋型樹脂微粒子の重合にカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体などの酸性官能基を有する単量体を使用した場合、重合前や重合後に塩基性化合物で中和することができる。中和する際、アンモニアもしくはトリメチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミンなどのアルキルアミン類；2-ジメチルアミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノールなどのアルコールアミン類；モルホリンなどの塩基で中和することができる。ただし、乾燥性に効果が高いのは揮発性の高い塩基であり、好ましい塩基はアミノメチルプロパノール、アンモニアである。

[0091] <架橋型樹脂微粒子の特性>

(ガラス転移温度)

架橋型樹脂微粒子のガラス転移温度（以下、 T_g ともいう）は、-50～70℃が好ましく、-30～30℃がさらに好ましい。 T_g が-50℃未満の場合、バインダーが過度に電極活物質を覆い、インピーダンスが高くなりやすい。また、 T_g が70℃を超えると、バインダーの柔軟性、粘着性が乏しくなり、導電性の炭素材料の集電材への接着性、下地層の成形性が劣る場合がある。なお、ガラス転移温度は、DSC（示差走査熱量計）を用いて求

めた値である。

[0092] DSC（示差走査熱量計）によるガラス転移温度の測定は以下のようにして行うことができる。架橋型樹脂微粒子を乾固した樹脂約2mgをアルミニウムパン上で秤量し、該試験容器をDSC測定ホルダーにセットし、10℃/分の昇温条件にて得られるチャートの吸熱ピークを読み取る。このときのピーク温度をガラス転移温度とする。

[0093]（粒子構造）

また、架橋型樹脂微粒子の粒子構造を多層構造、いわゆるコアシェル粒子にすることもできる。例えば、コア部、またはシェル部に官能基を有する単量体を主に重合させた樹脂を局在化させたり、コアとシェルによってT_gや組成に差を設けたりすることにより、硬化性、乾燥性、成膜性、バインダーの機械強度を向上させることができる。

[0094]（粒子径）

架橋型樹脂微粒子の平均粒子径は、電極活物質の結着性や粒子の安定性の点から、10～500nmであることが好ましく、30～300nmであることがより好ましい。また、1μmを超えるような粗大粒子が多く含有されるようになると粒子の安定性が損なわれるので、1μmを超える粗大粒子は多くとも5重量%以下であることが好ましい。なお、平均粒子径とは、体積平均粒子径のことを表し、動的光散乱法により測定できる。

[0095] 動的光散乱法による平均粒子径の測定は、以下のようにして行うことができる。架橋型樹脂微粒子分散液は固形分に応じて200～1000倍に水希釈しておく。該希釈液約5mlを測定装置〔（株）日機装製 マイクロトラック〕のセルに注入し、サンプルに応じた溶剤（本発明では水）および樹脂の屈折率条件を入力後、測定を行う。この時得られた体積粒子径分布データ（ヒストグラム）のピークを平均粒子径とする。

[0096] <重合した樹脂微粒子に添加する未架橋の化合物（E）>

上記（メタ）アクリル系エマルションは、架橋型樹脂微粒子に加えて、さらに、未架橋のエポキシ基含有化合物、未架橋のアミド基含有化合物、未架

橋の水酸基含有化合物、および未架橋のオキサゾリン基含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの未架橋の化合物（E）〔以下、化合物（E）と表記する場合がある〕とを含むことが好ましい。化合物（E）は、水性液状媒体に溶解することがなく、分散する化合物である。

[0097] 化合物（E）である「未架橋の官能基含有化合物」とは、単量体群（C1）に含まれる単量体のように（メタ）アクリル系エマルションの内部架橋構造（三次元架橋構造）を形成する化合物とは異なり、樹脂微粒子が乳化重合（ポリマー形成）された後に添加される（樹脂微粒子の内部架橋形成に関与しない）化合物のこのことをいう。すなわち、「未架橋」とは、（メタ）アクリル系エマルションの内部架橋構造（三次元架橋構造）の形成に関与していないことを意味する。

[0098] （メタ）アクリル系エマルションが架橋構造をとることにより耐電解液性が確保され、また、化合物（E）を使用することで、化合物（E）中のエポキシ基、アミド基、水酸基、およびオキサゾリン基から選ばれる少なくとも1つの官能基が、集電体、または電極との密着性に寄与することができる。さらには架橋構造や官能基の量を調整することで、蓄電デバイスの耐久性に優れた導電性組成物を得ることができる。

[0099] なお、（メタ）アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子は、粒子内部で架橋していることが必要である。粒子内部の架橋を適度に調整することによって、耐電解液性を確保することができる。さらに、官能基含有架橋型樹脂微粒子に未架橋のエポキシ基含有化合物、未架橋のアミド基含有化合物、未架橋の水酸基含有化合物、および未架橋のオキサゾリン基含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの未架橋の化合物（E）を添加することで、エポキシ基、アミド基、水酸基またはオキサゾリン基が集電体に作用し、集電体や電極への密着性を効果的に向上させることができる。化合物（E）に含まれる上記官能基は、長期保存時や電極作製時の熱によっても安定であるため、少量の使用でも集電体への密着性効果が大きい。さらには保存安定性にも優れている。化合物（E）は、バインダーの可とう性や耐電解液

性を調整する目的で架橋型樹脂微粒子中の官能基と反応してもよいが、官能基含有架橋型樹脂微粒子中の官能基との反応のために化合物（E）中の官能基が使われすぎると、集電体または電極と相互作用し得る官能基が少なくなってしまう。このため、（メタ）アクリル系エマルション中の架橋型樹脂微粒子と化合物（E）との反応は、集電体または電極への密着性を損なわない程度である必要がある。また、化合物（E）に含まれる上記官能基の一部が架橋反応に用いられる場合〔化合物（E）が多官能化合物の場合〕には、これらの官能基の架橋度合いを調整することで、耐電解液性と密着性のバランスをとることができる。

[0100] <未架橋のエポキシ基含有化合物>

未架橋のエポキシ基含有化合物としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体；前記エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジルー m -キシリレンジアミン、1,3-ビス（N, N'-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサンなどの多官能エポキシ化合物；ビスフェノールA-エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、ビスフェノールF-エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂などのエポキシ系樹脂などが挙げられる。

[0101] エポキシ基含有化合物の中でも特にビスフェノールA-エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、ビスフェノールF-エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂などのエポキシ系樹脂や、エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂が好ましい。エポキシ系樹脂は、ビスフェノール骨格を有することで耐電解液性を向上さ

せ、また、骨格に含まれる水酸基により集電体密着性を向上させるという相乗効果が期待できる。また、エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂は、樹脂骨格内により多くのエポキシ基を有することにより集電体密着性を向上させ、また、樹脂であることにより、単量体に比べて耐電解液性を向上させる効果が期待できる。

[0102] <未架橋のアミド基含有化合物>

未架橋のアミド基含有化合物としては、例えば、(メタ)アクリルアミドなどの第一アミド基含有化合物；N-メチロールアクリルアミド、N，N-ジ(メチロール)アクリルアミド、N-メチロール-N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのアルキロール(メタ)アクリルアミド系化合物；N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ペントキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのモノアルコキシ(メタ)アクリルアミド系化合物；N，N-ジ(メトキシメチル)アクリルアミド、N-エトキシメチル-N-メトキシメチルメタアクリルアミド、N，N-ジ(エトキシメチル)アクリルアミド、N-エトキシメチル-N-プロポキシメチルメタアクリルアミド、N，N-ジ(プロポキシメチル)アクリルアミド、N-ブトキシメチル-N-(プロポキシメチル)メタアクリルアミド、N，N-ジ(ブトキシメチル)アクリルアミド、N-ブトキシメチル-N-(メトキシメチル)メタアクリルアミド、N，N-ジ(ペントキシメチル)アクリルアミド、N-メトキシメチル-N-(ペントキシメチル)メタアクリルアミドなどのジアルコキシ(メタ)アクリルアミド系化合物；N，N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N，N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミドなどのジアルキルアミノ(メタ)アクリルアミド系化合物；N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジエチルアクリルアミドなどのジアルキル(メタ)アクリルアミド系化合物；ダイアセトン(メタ)アクリルアミドなどのケト基

含有（メタ）アクリルアミド系化合物など、以上のアミド基含有エチレン性不飽和単量体；前記アミド基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂などが挙げられる。

[0103] アミド基含有化合物の中でも、特にアクリルアミドなどのアミド基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂が好ましい。樹脂骨格内に、より多くのアミド基を有することにより集電体密着性を向上させ、また、樹脂であることにより、単量体に比べて耐電解液性を向上させる効果が期待できる。

[0104] <未架橋の水酸基含有化合物>

未架橋の水酸基含有化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート4-ヒドロキシビニルベンゼン、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、アリルアルコールなどの水酸基含有エチレン性不飽和単量体；前記水酸基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂；エチレングリコール、ジエレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどの直鎖脂肪族ジオール類；プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールなどの分岐鎖脂肪族ジオール類；1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサンなどの環状ジオール類などが挙げられる。

[0105] 水酸基含有化合物の中でも、特に水酸基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂、または環状ジオール類が好ましい。水酸基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂は、樹脂骨格内に、より多くの水酸基を有することにより集電体密着性を向上させ、また、樹脂であることにより、単量体に比べて耐電解液性を向上させる効果が期待

できる。また、環状ジオール類は、骨格に環状構造を有することにより、耐電解液性を向上させる効果が期待できる。

[0106] <未架橋のオキサゾリン基含有化合物>

未架橋のオキサゾリン基含有化合物としては、例えば、2'-メチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-プロピレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-オクタメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4-フェニレンビス-2-オキサゾリン)、2, 2'-o-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-o-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-エチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、さらにはオキサゾリン基含有ラジカル重合系樹脂などが挙げられる。

[0107] オキサゾリン基含有化合物の中でも、特に、2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)などのフェニレンビス型オキサゾリン化合物、または、オキサゾリン基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂が好ましい。フェニレンビス型オキサゾリン化合物は、骨格内にフェニル基を有することにより耐電解液性を向上させる効果がある。また、オキサゾリン基含有エチレン性不飽和単量体を

含むエチレン性不飽和単量体を重合して得られるラジカル重合系樹脂は、樹脂骨格内により多くのオキサゾリン基を有することにより集電体密着性を向上させ、また、樹脂であることにより、単量体に比べて耐電解液性を向上させることができる。

[0108] <化合物（E）の添加量、分子量>

化合物（E）は、架橋型樹脂微粒子の固形分 100 重量部に対して 0.1 ～ 50 重量部添加するのが好ましく、5 ～ 40 重量部添加するのがさらに好ましい。化合物（E）の添加量が 0.1 重量部未満であると、集電体の密着性に寄与する官能基の量が少なくなり、集電体の密着性向上に十分寄与できない場合がある。また、50 重量部を超えると、化合物（E）の電解液への漏出など、バインダー性能への悪影響を起こす場合がある。さらに、化合物（E）は 2 種類以上併用することも可能である。

[0109] 化合物（E）の分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が 1,000 ～ 1,000,000 であるのが好ましく、さらには 5,000 ～ 500,000 がより好ましい。重量平均分子量が 1,000 未満であると集電体への密着性効果が十分でない場合があり、また、重量平均分子量が 1,000,000 を超えると化合物の粘度が高くなる場合があり、電極作製時のハンドリング性が悪くなる場合がある。なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定したポリスチレン換算の値である。

[0110] <水性液状媒体（D）>

水性液状媒体（D）としては、水を使用することが好ましいが、必要に応じて、例えば、集電体への塗工性向上のために、水と相溶する液状媒体を使用しても良い。水と相溶する液状媒体としては、アルコール類、グリコール類、セロソルブ類、アミノアルコール類、アミン類、ケトン類、カルボン酸アミド類、リン酸アミド類、スルホキシド類、カルボン酸エステル類、リン酸エステル類、エーテル類、ニトリル類等が挙げられ、水と相溶する範囲で使用しても良い。

[0111] <その他の添加剤>

さらに、導電性組成物には、成膜助剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、pH調整剤、粘性調整剤などを必要に応じて配合できる。

[0112] また、導電性組成物は、蓄電デバイス用電極の下地層形成用として用いることもできるため、蓄電デバイスの充放電サイクル劣化を抑制する目的で、電極中の不純物と電解液の反応によって生成する酸を吸着または消費する材料を加えても良い。

[0113] 電解液の反応によって生成する酸を吸着する材料としては、特に限定はされないが、例えば、酸化マグネシウム (MgO)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、および酸化インジウム (In_2O_3) などが挙げられる。

[0114] 電解液の反応によって生成する酸を消費する材料としては、集電体を腐食しなければ特に限定はされないが、例えば、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムなどの金属炭酸塩類、カルボン酸ナトリウム、カルボン酸カリウム、スルホン酸ナトリウム、スルホン酸カリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウムなどの金属有機酸塩類、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、二酸化ケイ素などのケイ酸塩類、水酸化マグネシウムなどのアルカリ性水酸化物類を挙げることができる。

[0115] さらに、導電性組成物を蓄電デバイス用電極の下地層形成用として用いる場合、蓄電デバイスの過充電または短絡発生時における熱暴走を抑制する目的で、所定温度以上になるとガスを発生する材料、抵抗の温度係数が正である材料を加えてもよい。

[0116] 所定温度以上になるとガスを発生する材料としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸亜鉛、炭酸鉛、炭酸ストロンチウムなどの炭酸塩類、膨張黒鉛などを挙げることができる。

[0117] また、抵抗の温度係数が正である材料としては、PTC材料および高分子PTC材料が挙げられる。PTC材料とはそのキュリー温度を超えると抵抗が急激に増大する材料であり、例えば、 $BaTiMO_2$ (MはCr、Pb、C

a、S r、C e、M n、L a、M n、Y、N bおよびN dのいずれか一種以上の元素）が挙げられる。

[0118] 高分子P T C材料とは、熱による高分子の体積変化を利用して抵抗を増大させる材料であり、低温では、導電性の炭素材料（A）によって導電パスが形成されているため電流が流れるが、高温になると高分子が膨張または収縮して導電パスが遮断され、抵抗を増大させることができる。このような高分子P T C材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリロニトリル、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、エポキシ樹脂などが挙げられ、これらの共重合体または混合物などが挙げられる。

[0119] <分散機・混合機>

導電性組成物や後述する合材インキを得る際に用いられる装置としては、顔料分散等に通常用いられている分散機、混合機が使用できる。

[0120] 例えば、ディスパー、ホモミキサー、若しくはプラネタリーミキサー等のミキサー類；エム・テクニク社製「クレアミックス」、若しくはP R I M I X社「フィルミックス」等のホモジナイザー類；ペイントコンディショナー（レッドデビル社製）、ボールミル、サンドミル（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミル」等）、アトライター、パールミル（アイリッヒ社製「D C P ミル」等）、若しくはコボールミル等のメディア型分散機；湿式ジェットミル（ジーナス社製「ジーナスP Y」、スギノマシン社製「スターバースト」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」等）、エム・テクニク社製「クレアS S - 5」、若しくは奈良機械社製「M I C R O S」等のメディアレス分散機；または、その他ロールミル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、分散機としては、分散機からの金属混入防止処理を施したものをを用いることが好ましい。

[0121] 例えば、メディア型分散機を使用する場合は、アジテーターおよびベッセ

ルがセラミック製または樹脂製の分散機を使用する方法や、金属製アジテーターおよびベッセル表面をタングステンカーバイド溶射や樹脂コーティング等の処理をした分散機を用いることが好ましい。そして、メディアとしては、ガラスビーズ、または、ジルコニアビーズ、若しくはアルミナビーズ等のセラミックビーズを用いることが好ましい。また、ロールミルを使用する場合についても、セラミック製ロールを用いることが好ましい。分散装置は、1種のみを使用しても良いし、複数種の装置を組み合わせ使用しても良い。また、強い衝撃で粒子が割れたり、潰れたりしやすい正または負極活物質の場合は、メディア型分散機よりは、ロールミルやホモジナイザー等のメディアレス分散機が好ましい。

[0122] <蓄電デバイス用下地層付き集電体、蓄電デバイス用電極>

蓄電デバイス用下地層付き集電体とは、集電体上に、導電性組成物から形成された下地層を有するものである。また、蓄電デバイス用電極とは、集電体上に、導電性組成物から形成された下地層と、電極活物質とバインダーとを含有する電極形成用組成物（合材インキ）から形成された合材層とを有する。

[0123] <集電体>

電極に使用する集電体の材質や形状は特に限定されず、各種蓄電デバイス用にあったものを適宜選択することができる。例えば、集電体の材質としては、アルミニウム、銅、ニッケル、チタンまたはステンレス等の金属や合金が挙げられる。リチウムイオン電池の場合、特に正極材料としてはアルミニウムが、負極材料としては銅が、それぞれ好ましい。また、形状としては、一般的には平板上の箔が用いられるが、表面を粗面化したものや、穴あき箔状のもの、およびメッシュ状の集電体も使用できる。

[0124] 集電体上に導電性組成物や後述する合材インキを塗工する方法としては、特に制限はなく公知の方法を用いることができる。具体的には、ダイコーティング法、ディップコーティング法、ロールコーティング法、ドクターコーティング法、ナイフコーティング法、スプレーコーティング法、グラビアコー

ティング法、スクリーン印刷法または静電塗装法等が挙げることができ、乾燥方法としては放置乾燥、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機などが使用できるが、特にこれらに限定されるものではない。

[0125] また、塗布後に平版プレスやカレンダーロール等による圧延処理を行っても良い。下地層の厚みは、一般的には $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $2\mu\text{m}$ 以下である。電極合材層の厚みは、一般的には $1\mu\text{m}$ 以上、 $500\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、 $300\mu\text{m}$ 以下である。

[0126] <合材インキ>

前記したように、一般的な蓄電デバイス用の合材インキは、活物質と、溶媒を必須とし、必要に応じて導電助剤と、バインダーとを含有する。

[0127] 活物質はできるだけ多く含まれることが好ましく、例えば、合材インキ固形分に占める活物質の割合は、 80 重量%以上、 99 重量%以下が好ましい。導電助剤を含む場合、合材インキ固形分に占める導電助剤の割合は、 $0.1\sim 15$ 重量%であることが好ましい。バインダーを含む場合、合材インキ固形分に占めるバインダーの割合は、 $0.1\sim 15$ 重量%であることが好ましい。

[0128] 塗工方法によるが、固形分 $30\sim 90$ 重量%の範囲で、合材インキの粘度は、 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $30,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下とするのが好ましい。

[0129] <活物質>

合材インキ中で使用される活物質について以下で説明する。

[0130] リチウムイオン二次電池用の正極活物質としては、特に限定はされないが、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な金属酸化物、金属硫化物等の金属化合物、および導電性高分子等を使用することができる。

[0131] 例えば、Fe、Co、Ni、Mn等の遷移金属の酸化物、リチウムとの複合酸化物、遷移金属硫化物等の無機化合物等が挙げられる。具体的には、M

$n\text{O}$ 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等の遷移金属酸化物粉末、層状構造のニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、スピネル構造のマンガン酸リチウムなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末、オリビン構造のリン酸化合物であるリン酸鉄リチウム系材料、 TiS_2 、 FeS などの遷移金属硫化物粉末等が挙げられる。

[0132] また、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子を使用することもできる。また、上記の無機化合物や有機化合物を混合して用いてもよい。

[0133] リチウムイオン二次電池用の負極活物質としては、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能なものであれば特に限定されない。例えば、金属 Li 、その合金であるスズ合金、シリコン合金、鉛合金等の合金系、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 Li_xWO_2 、チタン酸リチウム、バナジウム酸リチウム、ケイ素酸リチウム等の金属酸化物系、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子系、ソフトカーボンやハードカーボンといった、アモルファス系炭素質材料や、高黒鉛化炭素材料等の人造黒鉛、あるいは天然黒鉛等の炭素質粉末、カーボンブラック、メソフェーズカーボンブラック、樹脂焼成炭素材料、気相成長炭素繊維、炭素繊維などの炭素系材料が挙げられる。これら負極活物質は、1種または複数を組み合わせて使用することもできる。

[0134] これら電極活物質の大きさは、 $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内である。そして、合材インキ中の電極活物質の分散粒径は、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。ここでいう分散粒径とは、体積粒度分布において、粒子径の細かいものからその粒子の体積割合を積算していったときに、50%となるところの粒子径(D_{50})であり、一般的な粒度分布計、例えば、動的光散乱方式の粒度分布計(日機装社製「マイクロトラックUPA」)等で測定される。

[0135] 電気二重層キャパシター用の電極活物質としては、特に限定されないが、

活性炭、ポリアセン、カーボンウィスカおよびグラファイト等が挙げられ、これらの粉末または繊維などが挙げられる。電気二重層キャパシター用の好ましい電極活物質は活性炭であり、具体的にはフェノール系、ヤシガラ系、レーヨン系、アクリル系、石炭／石油系ピッチコークス、メソカーボンマイクロビーズ（MCMCB）等を賦活した活性炭を挙げることができる。同じ重量でもより広い面積の界面を形成することが可能な、比表面積の大きいものが好ましい。具体的には、比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $500\sim 5000\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1000\sim 3000\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。これらの電極活物質は、単独、または二種類以上を組み合わせ使用することができるし、平均粒径または粒度分布の異なる二種類以上の炭素を組み合わせ使用してもよい。

[0136] リチウムイオンキャパシター用の正極活物質としては、リチウムイオンおよびアニオンを可逆的にドーブ・脱ドーブすることが可能な材料であれば、特に限定されるものではないが、例えば活性炭粉末が挙げられる。活性炭の分散粒径は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう分散粒径は、上述の通りである。

[0137] リチウムイオンキャパシター用の負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能である材料であれば、特に限定されるものではないが、例えば人造黒鉛、天然黒鉛などの黒鉛系材料が挙げられる。黒鉛材料の分散粒径は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう分散粒径は、上述の通りである。

[0138] 空気電池用の正極活物質としては、例えば、Pt、Co、 MnO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、NiO、CuO等の無機セラミックス材料やコバルトフタロシアニン、鉄ポルフィリン等の有機錯体、およびこれらの複合材料を挙げることができる。また、上記触媒材料と同様のものを使用することもできる。

[0139] 空気電池用の負極活物質としては、通常、伝導するイオンとなる金属元素を有している物質を挙げることができる。上記金属元素としては、例えば、

Li、Na、Zn、Fe、Al、Mg、Mn、Si、Ti、CrおよびVなどを挙げることができる。中でも、エネルギー密度が高い電池を得ることができるため、Liであることが好ましい。また、金属単体だけでなく、合金や金属酸化物、金属窒化物なども挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、負極活物質として従来公知のものを適用することができる。

[0140] <導電助剤など>

合材インキ中の導電助剤とは、導電性を有する炭素材料であれば特に限定されるものではなく、上述の導電性の炭素材料（A）と同様のものも使用できる。

[0141] 合材インキ中のバインダーとは、活物質や導電性の炭素材料などの粒子同士、あるいは導電性の炭素材料と集電体を結着させるために使用されるものである。

[0142] 合材インキ中で使用されるバインダーとしては、例えば、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース等のセルロース樹脂、スチレンーブタジエンゴムやフッ素ゴム等の合成ゴム、ポリアニリンやポリアセチレン等の導電性樹脂等、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、およびテトラフルオロエチレン等のフッ素原子を含む高分子化合物が挙げられる。また、これらの樹脂の変性物、混合物、または共重合体でも良い。これらバインダーは、1種または複数を組み合わせて使用することもできる。

[0143] また、水性の合材インキ中で好適に使用されるバインダーとしては水媒体のものが好ましく、水媒体のバインダーの形態としては、水溶性型、エマルション型、ハイドロゾル型等が挙げられ、適宜選択することができる。

[0144] さらに、合材インキには、成膜助剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、pH調整剤、粘性調整剤などを必要に応じて配合できる。

[0145] <集電体および電極の製造方法>

導電性組成物を集電体上に塗工・乾燥して、下地層を形成することにより、蓄電デバイス用下地層付き集電体を得ることができる。あるいは、導電性組成物を、集電体上に塗工・乾燥して、下地層を形成し、該下地層上に合材層を設けることにより、蓄電デバイス用電極を得ることもできる。下地層上に設ける合材層は、上記した合材インキを用いて形成することができる。

[0146] <蓄電デバイス>

正極もしくは負極の少なくとも一方に上記の電極を用い、二次電池、キャパシターなどの蓄電デバイスを得ることができる。

[0147] 二次電池としては、リチウムイオン二次電池の他、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池、アルカリ二次電池、鉛蓄電池、ナトリウム硫黄二次電池、リチウム空気二次電池等が挙げられ、それぞれの二次電池で従来から知られている、電解液やセパレーター等を適宜用いることができる。

キャパシターとしては、電気二重層キャパシター、リチウムイオンキャパシターなどが挙げられ、それぞれのキャパシターで従来から知られている、電解液やセパレーター等を適宜用いることができる。

[0148] <電解液>

リチウムイオン二次電池の場合を例にとって電解液を説明する。電解液としては、リチウムを含んだ電解質を非水系の溶剤に溶解したものをを用いる。

[0149] 電解質としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAlCl_4 、 LiHF_2 、 LiSCN 、または LiBPh_4 等が挙げられるがこれらに限定されない。

[0150] 非水系の溶剤としては特に限定はされないが、例えば、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、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネート等のカーボ

ネート類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、および γ -オクタノイックラクトン等のラクトン類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,2-メトキシエタン、1,2-エトキシエタン、および1,2-ジブトキシエタン等のグライム類；メチルフォルメート、メチルアセテート、およびメチルプロピオネート等のエステル類；ジメチルスルホキシド、およびスルホラン等のスルホキシド類；並びに、アセトニトリル等のニトリル類等が挙げられる。また、これらの溶剤は、それぞれ単独で使用しても良いが、2種以上を混合して使用しても良い。

[0151] さらに上記電解液を、ポリマーマトリクスに保持しゲル状とした高分子電解質とすることもできる。ポリマーマトリクスとしては、ポリアルキレンオキシドセグメントを有するアクリレート系樹脂、ポリアルキレンオキシドセグメントを有するポリホスファゼン系樹脂、およびポリアルキレンオキシドセグメントを有するポリシロキサン等が挙げられるがこれらに限定されない。

[0152] <セパレーター>

セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリアミド不織布、およびそれらに親水性処理を施したものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

[0153] <電池構造・構成>

リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシター、リチウムイオンキャパシター、および空気二次電池の構造については特に限定されないが、通常、正極および負極と、必要に応じて設けられるセパレーターとから構成され、ペーパー型、円筒型、ボタン型、積層型等、使用する目的に応じた種々の形状とすることができる。

実施例

[0154] 以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例は本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例および比較

例における「部」は「重量部」を表す。

[0155] <樹脂微粒子水分散体の調製>

[合成例 1]

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水 40 部と界面活性剤としてアデカリアソープ SR-10（株式会社 ADEKA 製）0.2 部とを仕込み、別途、メチルメタクリレート 48.5 部、ブチルアクリレート 50 部、アクリル酸 1 部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 部、イオン交換水 53 部および界面活性剤としてアデカリアソープ SR-10（株式会社 ADEKA 製）1.8 部をあらかじめ混合してプレエマルジョンを調製しておき、このプレエマルジョンのうちの 1 重量%をさらに加えた。内温を 70℃に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの 5%水溶液 10 部の 10%を添加し重合を開始した。反応系内を 70℃で 5 分間保持した後、70℃に保ちながらプレエマルジョンの残り と過硫酸カリウムの 5%水溶液の残りを 3 時間かけて滴下し、さらに 2 時間攪拌を継続した。固形分測定にて転化率が 98%を超えたことを確認後、温度を 30℃まで冷却した。25%アンモニア水を添加して、pH を 8.5 とし、さらにイオン交換水で固形分を 40%に調整して樹脂微粒子水分散体を得た。なお、固形分は、150℃20 分焼き付け残分により求めた。

[0156] <化合物（E）の製造 [エポキシ基含有化合物の製造]>

[製造例 1]

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器にイソプロピルアルコール 20 部、水 20 部を仕込み、別途、メチルメタクリレート 40 部、メチルアクリレート 40 部、グリシジルメタクリレート 20 部を滴下槽 1 に、また、過硫酸カリウム 2 部をイソプロピルアルコール 30 部および水 30 部に溶解させて滴下槽 2 に仕込んだ。内温を 80℃に昇温し十分に窒素置換した後、滴下槽 1、2 を 2 時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、内温を 80℃に保ったまま 1 時間攪拌を続け、固形分測定にて転化率が 98%を超えたことを確認後、温度を 30℃まで冷却し、固形分 40%のエポキシ

基含有化合物（メチルメタクリレート／メチルアクリレート／グリシジルメタクリレート共重合体）溶液を得た。なお、固形分は、150℃20分焼き付け残分により求めた。

[0157] <化合物（E）の製造〔アミド基含有化合物の製造〕>

[製造例2]

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、水90部を仕込み、別途、アクリルアミド20部を滴下槽1に、また、過硫酸カリウム2部を水90部に溶解させて滴下槽2に仕込んだ。内温を80℃に昇温し十分に窒素置換した後、滴下槽1、2を2時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、内温を80℃に保ったまま1時間攪拌を続け、固形分測定にて転化率が98%を超えたことを確認後、温度を30℃まで冷却し、固形分40%のアミド基含有化合物（ポリアクリルアミド）溶液を得た。なお、固形分は、150℃20分焼き付け残分により求めた。

[0158] [製造例3]

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、水40部を仕込み、別途、2-エチルヘキシルアクリレート40部、スチレン40部、ジメチルアクリルアミド20部を滴下槽1に、また、過硫酸カリウム2部を水60部に溶解させて滴下槽2に仕込んだ。内温を80℃に昇温し十分に窒素置換した後、滴下槽1、2を2時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、内温を80℃に保ったまま1時間攪拌を続け、固形分測定にて転化率が98%を超えたことを確認後、温度を30℃まで冷却し、固形分40%のアミド基含有化合物（2-エチルヘキシルアクリレート／スチレン／ジメチルアクリルアミド共重合体）溶液を得た。なお、固形分は、150℃20分焼き付け残分により求めた。

[0159] <化合物（E）の製造〔水酸基含有化合物の製造〕>

[製造例4]

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イソプロピルアルコール20部、水20部を仕込み、別途、メチルメタクリレート40部

、ブチルアクリレート40部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート20部を滴下槽1に、また、過硫酸カリウム2部をイソプロピルアルコール30部および水30部に溶解させて滴下槽2に仕込んだ。内温を80℃に昇温し十分に窒素置換した後、滴下槽1、2を2時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、内温を80℃に保ったまま1時間攪拌を続け、固形分測定にて転化率が98%を超えたことを確認後、温度を30℃まで冷却し、固形分40%の水酸基含有化合物（メチルメタクリレート／ブチルアクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体）溶液を得た。なお、固形分は、150℃20分焼き付け残分により求めた。

[0160] [合成例2～21]

表1、3に示す配合組成で、合成例1と同様の方法で、それぞれ合成例2～10、18～21の樹脂微粒子水分散体を得た。また、表2の樹脂微粒子水分散体は、表2に示すベースとなる樹脂微粒子分散体と化合物（E）を混合して得た。なお、表1～3中の数値は重量部を表す。ただし、合成例20、21は乳化重合時に樹脂が凝集し、目的の樹脂微粒子を得ることができなかった。

[0161]

[0162] [表2]

表2

合成例	ベースとなる 樹脂微粒子 水分散体		化合物 (E)							
	合成例 番号	重量部	未架橋のエポキシ基 含有化合物		未架橋のアミド基 含有化合物		未架橋の水酸基 含有化合物		未架橋のオキサゾリン基 含有化合物	
			エポキシ 樹脂	製造例1で 得られた 化合物	製造例2で 得られた 化合物	製造例3で 得られた 化合物	製造例4で 得られた 化合物	1,4-ビス (ヒドロキシメチル) シクロヘキササン	オキサゾリン基 含有アクリル スチレン樹脂	2'-p-フェニレン ビス(2-オキサゾリン)
合成例11	8	100	15							
合成例12	2	100		30			5			
合成例13	4	100			15					
合成例14	7	100				26				
合成例15	5	100	15				25			
合成例16	8	100						15	30	
合成例17	9	100			5					5

[0163] [表3]

表3

単量体群 (C1)		単量体群 (C2)										界面活性剤		重合開始剤			
		単量体 (c3)															
単量体 (c1)	単量体 (c2)	単量体 (c4)	単量体 (c5)	単量体 (c6)	単量体 (c7)				その他								
					単量体 (c8)	単量体 (c9)											
合成例	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	アリルメタクリレート	グリジジルメタクリレート	アクリルアミド	N-メチロールアクリルアミド	ヒドロキシエチルメタクリレート	2-エチルヘキシルアクリレート	ラウリルメタクリレート	スチレン	シクロヘキシルメタクリレート	アクリル酸	スチレンスルホン酸	メチルメタクリレート	ブチルアクリレート	アデカリアソープSR-10	アデカリアソープER-20	5%過硫酸カリウム水溶液
							45		50				5		2		10
				5			42		50		1		2		2		10
		10					2	40		45		1		2		2	10
合成例	0.5			30			30		35		1		3.5		2		10

[0164] なお、表 1 ～表 3 中の製品名の説明は以下のとおりである。

アデカリアソープSR-10；アルキルエーテル系アニオン界面活性剤（株式会社ADEKA製）

アデカリアソープER-20；アルキルエーテル系ノニオン界面活性剤（株式会社ADEKA製）

エポキシ樹脂；製品名アデカレジンEM-1-60L、株式会社ADEKA製、エポキシ当量320、ビスフェノールA-エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂

オキサゾリン含有アクリル・スチレン樹脂；製品名エポクロスK-2020E、株式会社日本触媒製、オキサゾリン当量550

[0165] ＜導電性組成物＞

（実施例 1）

導電性の炭素材料としてアセチレンブラック（A-1：デンカブラックHS-100）10部、水溶性樹脂バインダーであるポリアリルアミン20%水溶液（B-1）を7部（固形分として1.4部）、水分散性樹脂微粒子バインダーであるポリテトラフルオロエチレン30-J（三井・デュポンフロロケミカル社製）60%水系分散液（C-1）を31部（固形分として18.6部）、水102部をミキサーに入れて混合し、更にサンドミルに入れて分散を行い、導電性組成物（1）を得た。得られた分散体の分散度をグラインドゲージによる判定（JISK5600-2-5に準ず）より求めた。評価結果を表4に示す。表中の数字は粗大粒子の大きさを示し、数値が小さいほど分散性に優れ、均一で良好な状態であることを示している。

[0166] （実施例 2 ～実施例 9、比較例 1 ～比較例 6）

表 4 に示す組成比で、導電性組成物（1）と同様の方法により、それぞれ実施例および比較例の導電性組成物（2）～（15）を得た。

[0167]

[表4]

表 4

	導電性 組成物	導電性の 炭素材料 (A)		水溶性樹脂 バインダー (B)		水分散性樹脂 微粒子バインダー (C)		水		導電性炭素 材料 (A) の 含有量 (*1)	水溶性樹脂 バインダー (B) の含有量 (*2)	グラインド サイズ (μm)
		種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)	固形分 の重量	種類	添加量 (重量部)	固形分 の重量			
実施例1	(1)	A-1	10	B-1	7	1.4	C-1	31	18.6	33%	7%	35
実施例2	(2)	A-1	10	B-2	1.4	1.4	C-1	31	18.6	33%	7%	35
実施例3	(3)	A-1	10	B-2	1.4	1.4	合成例1	46.5	18.6	33%	7%	30
実施例4	(4)	A-1	10	B-2	1.4	1.4	C-2	62	18.6	33%	7%	30
実施例5	(5)	A-1	10	B-2	1.4	1.4	C-3	37.2	18.6	33%	7%	40
実施例6	(6)	A-1	10	B-2	0.6	0.6	C-1	32.4	19.4	33%	3%	35
実施例7	(7)	A-2	10	B-3	7.8	7.8	合成例11	30.5	12.2	33%	39%	40
実施例8	(8)	A-3	10	B-2	0.9	0.9	C-2	13.65	4.1	67%	18%	40
実施例9	(9)	A-3	10	B-4	6	1.2	C-2	129.4	38.8	20%	3%	35
比較例1	(10)	A-1	10	—	0	0	C-1	33.4	20.1	33%	0%	>100
比較例2	(11)	A-2	10	B-2	20	20	—	0	0	33%	100%	80
比較例3	(12)	A-3	10	B-2	10	10	C-2	33.4	10	33%	50%	75
比較例4	(13)	A-3	10	B-2	0.08	0.08	C-2	8.09	2.43	80%	3%	90
比較例5	(14)	A-3	10	B-4	13.3	2.67	C-2	291.2	87.4	10%	3%	80
比較例6	(15)	A-3	10	B-4	5	1	C-1	4	2.4	75%	29%	65

(*1) (A)、(B)、(C)の固形分の合計100重量%中の含有量を示す

(*2) (B)、(C)の固形分の合計100重量%中の含有量を示す

[0168] 実施例で使用了材料を下記に示す。

<導電性の炭素材料 (A)>

A-1: デンカブラックHS-100 (電気化学工業社製)

A-2: ミツビシカーボン#3050B (三菱化学社製)

A-3: デンカブラック粒状品 (電気化学工業)

<水溶性樹脂バインダー (B)>

B-1: ポリアリルアミンPAA-05 (20%水溶液) (日東紡績社製)

B-2: カルボキシルメチルセルロース (和光純薬工業社製)

B-3: ポリアクリル酸 (和光純薬工業社製、平均分子量5000)

B-4: スチレンアクリル共重合体 (スチレン75%アクリル酸25%の共重合体20%水溶液)

<水分散性樹脂微粒子バインダー (C)>

C-1: ポリテトラフルオロエチレン30-J (固形分60%水分散液) (三井・デュポンフロロケミカル社製)

C-2: ウレタンエマルジョンディスコパールU-53 (固形分30%水分散液) (住化バイエルウレタン社製)

C-3: スチレンブタジエンエマルジョンTED-2001 (固形分50%水分散液) (JSR社製)

[0169] [実施例A-1]

そして、この導電性組成物(1)を、集電体となる厚さ20 μ mのアルミ箔上にバーコーターを用いて塗布した後、加熱乾燥し、厚みが1.2 μ mとなるように蓄電デバイス用下地層付き集電体(1)を得た。得られた下地層付き集電体の耐水性を以下の方法にて評価した。

[0170] [実施例A-2~A-9、B-1~B-9、C-1~C-6、E-1~E-9、比較例C-1~C-6、D-1~D-6、E-10~E-15]

また、表5に記載の構成で蓄電デバイス用下地層付き集電体(1)と同様の方法により蓄電デバイス用下地層付き集電体(2)~(45)を得、それ

ぞれ同様の評価を行った。

[0171] (下地層付き集電体の耐水性)

上記で作製した下地層付き集電体の表面を、水が含まれた綿布で擦り耐水性を評価した。下地層の上へ水性合材インキを塗工する際に、下地層が崩壊しないためには耐水性が重要となる。評価基準を下記に示し、表5に示す。

[0172] ○ : 「削れは見られない (実用上問題のないレベル) 」

○△ : 「下地層がわずかに削れて綿布への付着が見られるが、集電体表面は剥き出しにはなっていない (問題はあるが使用可能レベル) 」

△ : 「下地層が削れて、集電体表面が部分的に剥き出しになっている」

× : 「下地層が完全に削れ落ちている」

[0173]

[表5]

表5

	下地層付き 集電体	導電性組成物	集電体	耐水性
実施例A-1	(1)	(1)	アルミ箔	○
実施例A-2	(2)	(2)	アルミ箔	○
実施例A-3	(3)	(3)	アルミ箔	○
実施例A-4	(4)	(4)	アルミ箔	○
実施例A-5	(5)	(5)	アルミ箔	○△
実施例A-6	(6)	(6)	アルミ箔	○
実施例A-7	(7)	(7)	アルミ箔	○△
実施例A-8	(8)	(8)	アルミ箔	○△
実施例A-9	(9)	(9)	アルミ箔	○
実施例B-1	(10)	(1)	銅箔	○
実施例B-2	(11)	(2)	銅箔	○
実施例B-3	(12)	(3)	銅箔	○
実施例B-4	(13)	(4)	銅箔	○
実施例B-5	(14)	(5)	銅箔	○△
実施例B-6	(15)	(6)	銅箔	○
実施例B-7	(16)	(7)	銅箔	○△
実施例B-8	(17)	(8)	銅箔	○△
実施例B-9	(18)	(9)	銅箔	○
比較例C-1	(19)	(10)	アルミ箔	△
比較例C-2	(20)	(11)	アルミ箔	×
比較例C-3	(21)	(12)	アルミ箔	×
比較例C-4	(22)	(13)	アルミ箔	△
比較例C-5	(23)	(14)	アルミ箔	×
比較例C-6	(24)	(15)	アルミ箔	△
比較例D-1	(25)	(10)	銅箔	△
比較例D-2	(26)	(11)	銅箔	×
比較例D-3	(27)	(12)	銅箔	×
比較例D-4	(28)	(13)	銅箔	△
比較例D-5	(29)	(14)	銅箔	×
比較例D-6	(30)	(15)	銅箔	△
実施例E-1	(31)	(1)	アルミパンチングメタル	○
実施例E-2	(32)	(2)	アルミパンチングメタル	○
実施例E-3	(33)	(3)	アルミパンチングメタル	○
実施例E-4	(34)	(4)	アルミパンチングメタル	○
実施例E-5	(35)	(5)	アルミパンチングメタル	○△
実施例E-6	(36)	(6)	アルミパンチングメタル	○
実施例E-7	(37)	(7)	アルミパンチングメタル	○△
実施例E-8	(38)	(8)	アルミパンチングメタル	○△
実施例E-9	(39)	(9)	アルミパンチングメタル	○
比較例E-10	(40)	(10)	アルミパンチングメタル	△
比較例E-11	(41)	(11)	アルミパンチングメタル	×
比較例E-12	(42)	(12)	アルミパンチングメタル	×
比較例E-13	(43)	(13)	アルミパンチングメタル	△
比較例E-14	(44)	(14)	アルミパンチングメタル	×
比較例E-15	(45)	(15)	アルミパンチングメタル	△

[0174] <リチウムイオン二次電池正極用合材インキ>

正極活物質として LiFePO_4 45部、導電助剤（アセチレンブラック：デンカブラックHS-100、電気化学工業社）2.5部、カルボキシメチルセルローズ（和光純薬工業社）3部を入れて混合し、さらに水47部、バインダー（ポリテトラフルオロエチレン30-J：三井・デュポンフロロケミカル社製、60%水系分散体）2.5部（固形分として1.5部）を混

合して、正極用合材インキを作製した。

[0175] <リチウムイオン二次電池用負極用合材インキ>

負極活物質として人造黒鉛48部、ヒドロキシエチルセルロース（和光純薬工業社）2重量%水溶液25部（固形分として0.5部）をミキサーに入れて混合し、水23.3部、バインダー（SBR：スチレンブタジエン系ラテックス40%水系分散体3.75部（固形分として1.5部）を混合して、負極二次電池電極用合材インキを得た。

[0176] <下地層なしリチウムイオン二次電池用正極（比較例7、および評価用対極）>

上述のリチウムイオン二次電池正極用合材インキを、集電体となる厚さ20 μ mのアルミ箔上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥して電極の厚みが100 μ mとなるよう調整した。さらに、ロールプレスによる圧延処理を行い、厚みが85 μ mとなる正極を作製した。比較例7の密着性を下記の方法にて評価した結果を表6に示す。

[0177] <下地層付きリチウムイオン二次電池用正極>

[実施例10]

上述のリチウムイオン二次電池正極用合材インキを、二次電池用下地層付き集電体（1）上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥して電極の厚みが100 μ mとなるよう調整した。さらに、ロールプレスによる圧延処理を行い、厚みが85 μ mとなる正極を作製した。得られた電極の密着性を下記の方法にて評価した。評価結果を表6に示す。

[0178] [実施例11～18、比較例8～13]

表6に示す蓄電デバイス用下地層電極を用いた以外は実施例10と同様にして、正極を得、実施例10と同様の評価を行い、評価結果を表6に示す。

[0179] <下地層なしリチウムイオン二次電池用負極（比較例14、および評価用対極）>

上述のリチウムイオン二次電池負極用合材インキを、集電体となる厚さ20 μ mの銅箔上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥して

電極の厚みが $82\mu\text{m}$ となるよう調整した。さらに、ロールプレスによる圧延処理を行い、厚みが $70\mu\text{m}$ となる負極を作製した。比較例14の密着性を下記の方法にて評価した結果を表7に示す。

[0180] <下地層付きリチウムイオン二次電池用負極>

[実施例19]

上述のリチウムイオン二次電池負極用合材インキを、蓄電デバイス用下地層付き集電体(10)上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥して電極の厚みが $82\mu\text{m}$ となるよう調整した。ロールプレスによる圧延処理を行い、厚みが $70\mu\text{m}$ となる負極を作製した。得られた電極の密着性を下記の方法にて評価した。評価結果を表7に示す。

[0181] [実施例20～27、比較例15～20]

表7に示す蓄電デバイス用下地層付き集電体を用いた以外は実施例19と同様にして、負極を得た。実施例19と同様の評価を行い、評価結果を表7に示す。

[0182] (電極の密着性)

上記で作製した電極に、ナイフを用いて電極表面から集電体に達する深さまでの切込みを2mm間隔で縦横それぞれ6本の碁盤目の切込みを入れた。この切り込みに粘着テープを貼り付けて直ちに引き剥がし、電極の脱落の程度を目視判定で判定した。

評価基準を下記に示す。

[0183] ○ : 「剥離なし(実用上問題のないレベル)」

○△ : 「わずかに剥離(問題はあるが使用可能レベル)」

△ : 「半分程度剥離」

× : 「ほとんどの部分で剥離」

[0184] <コイン型リチウムイオン二次電池>

表6、表7に示す正極と負極をそれぞれ直径16mmに打ち抜き、その間に挿入されるセパレーター(多孔質ポリプロピレンフィルム)と、電解液(エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1(体積比)の割合で

混合した混合溶媒に LiPF_6 を1 Mの濃度で溶解させた非水系電解液) とからなるコイン型電池を作製した。コイン型電池はアルゴンガス置換したグローブボックス内で行い、コイン型電池作製後、所定の電池特性評価を行った。評価結果を表6、表7に示す。

[0185] (充放電サイクル特性)

得られたコイン型電池について、充放電装置(北斗電工社製SM-8)を用い、充放電測定を行った。

[0186] 充電電流1.0 mA (0.2 C) にて充電終止電圧4.0 Vで定電流定電圧充電(カットオフ電流0.1 mA)を行った後、放電電流1.0 mAで放電終止電圧2.0 Vに達するまで定電流放電を行った。これらの充電・放電サイクルを1サイクルとして5サイクルの充電・放電を繰り返し、5サイクル目の放電容量を初回放電容量とした(初回放電容量を維持率100%とする)。

[0187] 次に、50℃恒温槽にて充電電流5.0 mAにて充電終止電圧4.0 Vで定電流定電圧充電(カットオフ電流0.5 mA)を行った後、放電電流5.0 mAで放電終止電圧2.0 Vに達するまで定電流放電を行った。この充放電サイクルを200回行い放電容量維持率の変化率(初回放電容量に対する200回目の放電容量の百分率)を算出した(100%に近いほど良好)。

[0188] ○ : 「変化率が90%以上。特に優れている。」

○△ : 「変化率が85%以上、90%未満。全く問題なし。」

△ : 「変化率が80%以上、85%未満。問題はあるが使用可能なレベル。」

× : 「変化率が80%未満。実用上問題あり、使用不可。」

[0189]

[表6]

表6 リチウムイオン二次電池

			密着性	対極	充放電 サイクル特性
実施例10	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(1)			
実施例11	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(2)			
実施例12	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(3)			
実施例13	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(4)			
実施例14	合材インキ	正極用	○△	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(5)			
実施例15	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(6)			
実施例16	合材インキ	正極用	○△	下地層なし負極	○△
	下地層付き集電体	(7)			
実施例17	合材インキ	正極用	○△	下地層なし負極	○△
	下地層付き集電体	(8)			
実施例18	合材インキ	正極用	○△	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(9)			
比較例7	合材インキ	正極用	×	下地層なし負極	×
	下地層付き集電体	なし			
比較例8	合材インキ	正極用	×	下地層なし負極	×
	下地層付き集電体	(19)			
比較例9	合材インキ	正極用	×	下地層なし負極	×
	下地層付き集電体	(20)			
比較例10	合材インキ	正極用	×	下地層なし負極	×
	下地層付き集電体	(21)			
比較例11	合材インキ	正極用	×	下地層なし負極	×
	下地層付き集電体	(22)			
比較例12	合材インキ	正極用	△	下地層なし負極	△
	下地層付き集電体	(23)			
比較例13	合材インキ	正極用	△	下地層なし負極	△
	下地層付き集電体	(24)			

[0190]

[表7]

表7 リチウムイオン二次電池

			密着性	対極	充放電 サイクル特性
実施例19	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(10)			
実施例20	合材インキ	負極用	○	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(11)			
実施例21	合材インキ	負極用	○	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(12)			
実施例22	合材インキ	負極用	○	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(13)			
実施例23	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○△
	下地層付き集電体	(14)			
実施例24	合材インキ	負極用	○	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(15)			
実施例25	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○△
	下地層付き集電体	(16)			
実施例26	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○△
	下地層付き集電体	(17)			
実施例27	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○△
	下地層付き集電体	(18)			
比較例14	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	△
	下地層付き集電体	なし			
比較例15	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	×
	下地層付き集電体	(25)			
比較例16	合材インキ	負極用	×	下地層なし正極	×
	下地層付き集電体	(26)			
比較例17	合材インキ	負極用	×	下地層なし正極	×
	下地層付き集電体	(27)			
比較例18	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	△
	下地層付き集電体	(28)			
比較例19	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	×
	下地層付き集電体	(29)			
比較例20	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	△
	下地層付き集電体	(30)			

[0191] <電気二重層キャパシター用正極、負極用合材インキ>

活物質として活性炭（比表面積 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ ）85部、導電助剤（アセチレンブラック：デンカブラックHS-100、電気化学工業社）5部、カルボキシメチルセルロース（和光純薬工業社）8部、バインダー（ポリテトラフルオロエチレン30-J：三井・デュポンフロロケミカル社製、60%水系分散体）3.3部（固形分として2部）、水220部を混合して正極、負極用合材インキを作製した。

[0192] <下地層なし電気二重層キャパシター用正極、負極（比較例21、28、および評価用対極）>

上述の電気二重層キャパシター用合材インキを、集電体となる厚さ $20 \mu\text{m}$

mのアルミ箔上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥した後にロールプレスによる圧延処理を行い、電極の厚みが $50\mu\text{m}$ となる正極および負極を作製した。比較例21、28の密着性を上述の方法にて評価した結果をそれぞれ表8、9に示す。

[0193] <下地層付き電気二重層キャパシター用正極、負極>

[実施例28]

上述の電気二重層キャパシター用合材インキを、蓄電デバイス用下地層付き集電体(1)上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥した後に、ロールプレスによる圧延処理を行い、厚みが $50\mu\text{m}$ となる正極および負極を作製した。得られた電極の密着性を上述の方法にて評価した。評価結果を表8に示す。

[0194] [実施例29～45、比較例22～27、29～34]

表8、9に示す蓄電デバイス用下地層電極を用いた以外は実施例28と同様にして、正極および負極を得た。密着性の評価結果を表8、9に示す。

[0195] <電気二重層キャパシター>

表8、9に示す正極と負極をそれぞれ直径16mmに打ち抜き、その間に挿入されるセパレーター(多孔質ポリプロピレンフィルム)と、電解液(プロピレンカーボネート溶媒にTEMABF₄(四フッ化ホウ素トリエチルメチルアンモニウム)を1Mの濃度で溶解させた非水系電解液)とからなる電気二重層キャパシターを作製した。電気二重層キャパシターはアルゴンガス置換したグローブボックス内で行い、電気二重層キャパシター作製後、所定の電気特性評価を行った。評価結果を表8、9に示す。

[0196] (充放電サイクル特性)

得られた電気二重層キャパシターについて、充放電装置を用い、充放電測定を行った。

充電電流10Cレートにて充電終止電圧2.0Vまで充電を行った後、放電電流10Cレートで放電終止電圧0Vに達するまで定電流放電を行った。これらの充電・放電サイクルを1サイクルとして5サイクルの充電・放電を

繰り返し、5 サイクル目の放電容量を初回放電容量とした（初回放電容量を維持率100%とする）。また、充放電電流レートは、セル容量を1時間で放電できる電流の大きさを1Cとした。

次に、50℃恒温槽にて充電電流10Cレートにて充電終止電圧2.0Vで充電を行った後、放電電流10Cレートで放電終止電圧0Vに達するまで定電流放電を行った。この充放電サイクルを500回行い放電容量維持率の変化率（初回放電容量に対する500回目の放電容量の百分率）を算出した（100%に近いほど良好）。

[0197] ○ : 「変化率が95%以上。特に優れている。」

○△ : 「変化率が90%以上、85%未満。全く問題なし。」

△ : 「変化率が85%以上、80%未満。問題はあるが使用可能なレベル。」

× : 「変化率が85%未満。実用上問題あり、使用不可。」

[0198]

[表8]

表8 電気二重層キャパシター

			密着性	対極	充放電 サイクル特性
実施例28	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(1)			
実施例29	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(2)			
実施例30	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(3)			
実施例31	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(4)			
実施例32	合材インキ	正極用	○△	下地層なし負極	○△
	下地層付き集電体	(5)			
実施例33	合材インキ	正極用	○△	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(6)			
実施例34	合材インキ	正極用	○△	下地層なし負極	○△
	下地層付き集電体	(7)			
実施例35	合材インキ	正極用	○△	下地層なし負極	○△
	下地層付き集電体	(8)			
実施例36	合材インキ	正極用	○△	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(9)			
比較例21	合材インキ	正極用	△	下地層なし負極	△
	下地層付き集電体	なし			
比較例22	合材インキ	正極用	△	下地層なし負極	×
	下地層付き集電体	(19)			
比較例23	合材インキ	正極用	×	下地層なし負極	×
	下地層付き集電体	(20)			
比較例24	合材インキ	正極用	×	下地層なし負極	×
	下地層付き集電体	(21)			
比較例25	合材インキ	正極用	△	下地層なし負極	△
	下地層付き集電体	(22)			
比較例26	合材インキ	正極用	△	下地層なし負極	×
	下地層付き集電体	(23)			
比較例27	合材インキ	正極用	△	下地層なし負極	△
	下地層付き集電体	(24)			

[0199]

[表9]

表9 電気二重層キャパシター

			密着性	対極	充放電 サイクル特性
実施例37	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(10)			
実施例38	合材インキ	負極用	○	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(11)			
実施例39	合材インキ	負極用	○	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(12)			
実施例40	合材インキ	負極用	○	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(13)			
実施例41	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(14)			
実施例42	合材インキ	負極用	○	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(15)			
実施例43	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○△
	下地層付き集電体	(16)			
実施例44	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○△
	下地層付き集電体	(17)			
実施例45	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(18)			
比較例28	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	△
	下地層付き集電体	なし			
比較例29	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	×
	下地層付き集電体	(25)			
比較例30	合材インキ	負極用	×	下地層なし正極	×
	下地層付き集電体	(26)			
比較例31	合材インキ	負極用	×	下地層なし正極	×
	下地層付き集電体	(27)			
比較例32	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	△
	下地層付き集電体	(28)			
比較例33	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	△
	下地層付き集電体	(29)			
比較例34	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	△
	下地層付き集電体	(30)			

[0200] <リチウムイオンキャパシター用正極用合材インキ>

活物質として活性炭（比表面積 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ ）85部、導電助剤（アセチレンブラック：デンカブラックHS-100、電気化学工業社）5部、カルボキシメチルセルロース（和光純薬工業社）8部、バインダー（ポリテトラフルオロエチレン30-J：三井・デュポンフロロケミカル社製、60%水系分散体）3.3部（固形分として2部）を混合して正極用合材インキを作製した。

[0201] <リチウムイオンキャパシター用負極用合材インキ>

負極活物質として黒鉛90部、導電助剤（アセチレンブラック：デンカブ

ラックHS-100、電気化学工業社）5部、ヒドロキシエチルセルロース（和光純薬工業社）2重量%水溶液175部（固形分として3.5部）をミキサーに入れて混合し、水26.3部、バインダー（SBR：スチレンブタジエン系ラテックス40%水系分散体）3.75部（固形分として1.5部）を混合して、負極用合材インキを作製した。

[0202] <下地層なしリチウムイオンキャパシター用正極（比較例35、および評価用対極）>

上述のリチウムイオンキャパシター用正極用合材インキを、集電体となる厚さ20 μ mのアルミ箔上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥してロールプレスによる圧延処理を行った後、厚みが60 μ mとなる正極を作製した。比較例35の密着性を上述の方法にて評価した結果を表10に示す。

[0203] <下地層付きリチウムイオンキャパシター用正極>

[実施例46]

上述のリチウムイオンキャパシター用正極用合材インキを、蓄電デバイス用下地層付き集電体（1）上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥してロールプレスによる圧延処理を行った後、厚みが60 μ mとなる正極を作製した。得られた電極の密着性を上述の方法にて評価した。評価結果を表10に示す。

[0204] [実施例47～54、比較例36～41]

表10に示す蓄電デバイス用下地層付き集電体を用いた以外は実施例46と同様にして、正極を得た。密着性の評価結果を表10に示す。

[0205] <下地層なしリチウムイオンキャパシター用負極（比較例42、および評価用対極）>

上述のリチウムイオンキャパシター用負極用合材インキを、集電体となる厚さ20 μ mの銅箔上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥してロールプレスによる圧延処理を行った後、厚みが45 μ mとなる負極を作製した。比較例42の密着性を上述の方法にて評価した結果を表11に

示す。

[0206] <下地層付きリチウムイオンキャパシター用負極>

[実施例 5 5]

上述のリチウムイオンキャパシター用負極用合材インキを、蓄電デバイス用下地層付き集電体（10）上にドクターブレードを用いて塗布した後、減圧加熱乾燥してロールプレスによる圧延処理を行った後、厚みが45 μm となる負極を作製した。得られた電極の密着性を上述の方法にて評価した。評価結果を表11に示す。

[0207] [実施例 5 6～6 3、比較例 4 3～4 8]

表11に示す蓄電デバイス用下地層付き集電体を用いた以外は実施例55と同様にして、負極を得た。評価結果を表11に示す。

[0208] <リチウムイオンキャパシター>

表10、11に示す正極と、あらかじめリチウムイオンでハーフドープ処理を施した負極を、それぞれ直径16mmの大きさで用意し、その間に挿入されるセパレーター（多孔質ポリプロピレンフィルム）と、電解液（エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートを1：1：1（体積比）の割合で混合した混合溶媒に LiPF_6 を1Mの濃度で溶解させた非水系電解液）とからなるリチウムイオンキャパシターを作製した。リチウムイオンのハーフドープは、ビーカーセル中で負極とリチウム金属の間にセパレーターを挟み、負極容量の約半分の量となるようリチウムイオンを負極にドープして行った。また、リチウムイオンキャパシターはアルゴンガス置換したグローブボックス内で行い、リチウムイオンキャパシター作製後、所定の電気特性評価を行った。評価結果を表10、11に示す。

[0209] （充放電サイクル特性）

得られたリチウムイオンキャパシターについて、充放電装置を用い、充放電測定を行った。

充電電流10Cレートにて充電終止電圧4.0Vまで充電を行った後、放電電流10Cレートで放電終止電圧2.0Vに達するまで定電流放電を行っ

た。これらの充電・放電サイクルを1サイクルとして5サイクルの充電・放電を繰り返し、5サイクル目の放電容量を初回放電容量とした（初回放電容量を維持率100%とする）。

次に、50℃恒温槽にて充電電流10Cレートにて充電終止電圧4.0Vで充電を行った後、放電電流10Cレートで放電終止電圧2.0Vに達するまで定電流放電を行った。この充放電サイクルを500回行い放電容量維持率の変化率（初回放電容量に対する500回目の放電容量の百分率）を算出した（100%に近いほど良好）。

[0210] ○ : 「変化率が95%以上。特に優れている。」

○△ : 「変化率が90%以上、95%未満。全く問題なし。」

△ : 「変化率が85%以上、90%未満。問題はあるが使用可能なレベル。」

× : 「変化率が85%未満。実用上問題あり、使用不可。」

[0211]

[表10]

表10 リチウムイオンキャパシター

			密着性	対極	充放電 サイクル特性
実施例46	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(1)			
実施例47	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(2)			
実施例48	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(3)			
実施例49	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(4)			
実施例50	合材インキ	正極用	○△	下地層なし負極	○△
	下地層付き集電体	(5)			
実施例51	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(6)			
実施例52	合材インキ	正極用	○△	下地層なし負極	○△
	下地層付き集電体	(7)			
実施例53	合材インキ	正極用	○△	下地層なし負極	○△
	下地層付き集電体	(8)			
実施例54	合材インキ	正極用	○	下地層なし負極	○
	下地層付き集電体	(9)			
比較例35	合材インキ	正極用	△	下地層なし負極	△
	下地層付き集電体	なし			
比較例36	合材インキ	正極用	△	下地層なし負極	×
	下地層付き集電体	(19)			
比較例37	合材インキ	正極用	×	下地層なし負極	×
	下地層付き集電体	(20)			
比較例38	合材インキ	正極用	×	下地層なし負極	×
	下地層付き集電体	(21)			
比較例39	合材インキ	正極用	×	下地層なし負極	△
	下地層付き集電体	(22)			
比較例40	合材インキ	正極用	△	下地層なし負極	×
	下地層付き集電体	(23)			
比較例41	合材インキ	正極用	△	下地層なし負極	△
	下地層付き集電体	(24)			

[0212]

[表11]

表11 リチウムイオンキャパシター

			密着性	対極	充放電 サイクル特性
実施例55	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(10)			
実施例56	合材インキ	負極用	○	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(11)			
実施例57	合材インキ	負極用	○	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(12)			
実施例58	合材インキ	負極用	○	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(13)			
実施例59	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○△
	下地層付き集電体	(14)			
実施例60	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○
	下地層付き集電体	(15)			
実施例61	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○△
	下地層付き集電体	(16)			
実施例62	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○△
	下地層付き集電体	(17)			
実施例63	合材インキ	負極用	○△	下地層なし正極	○△
	下地層付き集電体	(18)			
比較例42	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	△
	下地層付き集電体	なし			
比較例43	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	×
	下地層付き集電体	(25)			
比較例44	合材インキ	負極用	×	下地層なし正極	×
	下地層付き集電体	(26)			
比較例45	合材インキ	負極用	×	下地層なし正極	△
	下地層付き集電体	(27)			
比較例46	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	△
	下地層付き集電体	(28)			
比較例47	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	×
	下地層付き集電体	(29)			
比較例48	合材インキ	負極用	△	下地層なし正極	△
	下地層付き集電体	(30)			

[0213] ＜空気二次電池正極用導電撥水層組成物＞

導電性炭素材料としてファーネスブラック（Cabot社製、vulcan xc-72）75部、PTFE粉末25部、N-メチルピロリドン20部を乳鉢で混合し、導電性撥水層組成物を作製した。

[0214] ＜空気二次電池正極用合材インキ組成物＞

触媒材料として白金触媒担持カーボン4重量部（田中貴金属社製、白金量46%、TEC10E50E）、溶剤としてプロパノール56重量部、およびイオン交換水20重量部をディスパーにて攪拌混合することで触媒ペースト組成物（固形分濃度4重量%）を調製した後、バインダーとして20重量

% P T F E 分散溶液 (P T F E 30-J ; 三井・デュポンフロロケミカル社製、60%ポリテトラフルオロエチレン水系分散体をイオン交換水にて希釈して使用) 20重量部を添加し、ディスパーにて攪拌混合することで空気電池正極用の合材インキ組成物を作製した。

[0215] <下地層なし空気二次電池用正極 (比較例49)>

導電性撥水層組成物の目付量が 2.7 mg/cm^2 となるように、厚み $20 \mu\text{m}$ のアルミパンチングメタルへ熱圧着することにより、集電体上に導電性撥水層を形成した。

続いて、上記で作製した集電体の導電性撥水層上に、白金触媒担持カーボンの目付け量が 0.46 mg/cm^2 になるように上述の空気二次電池用合材インキ組成物を塗布し、加熱真空乾燥することにより、空気電池用正極を作製した。

[0216] <下地層付き空気二次電池用正極>

[実施例64～72、比較例50～55]

導電性撥水層組成物の目付量が 2.7 mg/cm^2 となるように、蓄電デバイス用下地層付き集電体(31)～(45)へ熱圧着することにより、集電体上に導電性撥水層を形成した。

続いて、上記で作製した集電体の導電性撥水層上に、白金触媒担持カーボンの目付け量が 0.46 mg/cm^2 になるように上述の空気二次電池用合材インキ組成物を塗布し、加熱真空乾燥することにより、表12の空気電池用正極を作製した。

[0217] (密着性評価)

上記で作製した表12に記載の空気電池用正極に、セロハンテープを貼り付けて引き剥がし、コート層の脱落の程度を目視判定で判定した。評価基準を下記に示し、結果を表12に示す。

[0218] ○ : 「剥離なし (実用上問題のないレベル) 」

○△ : 「わずかに剥離 (問題はあるが使用可能レベル) 」

△ : 「半分程度剥離」

× : 「ほとんどの部分で剥離」

[0219] <空気二次電池>

Li箔上へ、非水系電解液(1M LiPF₆、エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート=1/1:体積比)を含ませたセパレーター(多孔質ポリプロピレンフィルム)、固体電解質(オハラ社製、LiCGC Plate)を配置し、アルミラミネートフィルムにて固定した。この際、固体電解質側のアルミラミネートフィルムを16mm角の大きさに切り抜き、固体電解質の露出面を作製し、空気電池用アノード電極を作製した。構成を表12に示す。

[0220] 空気電池用アノード電極の固体電解質上に、水性電解液として、1MのLiCl水溶液を含浸した不織布を、次いで、触媒層の表面が不織布と隣り合うように実施例64~72、比較例49~55で作製した正極(カソード用触媒層)を配置し、アルミラミネートフィルムにより固定、熱圧着することで、空気電池用評価セルを得た。

[0221] <空気二次電池のサイクル特性評価>

特性評価は、2.0V~4.8Vのカット電圧、0.5mA/cm²の電流密度の条件で、3サイクルの慣らし運転を行った後、同条件にて、30サイクルの充放電テストを行うことで、容量保持率を求めた。評価結果を表12に示す。

[0222] ○ : 「容量保持率が95%以上。特に優れている。」

○△ : 「容量保持率が90%以上、95%未満。全く問題なし。」

△ : 「容量保持率が85%以上、90%未満。問題はあるが使用可能なレベル。」

× : 「容量保持率が85%未満。実用上問題あり、使用不可。」

[0223]

[表12]

表12 空気二次電池

	集電体	密着性	充放電サイクル特性
実施例64	下地層付き集電体 (31)	○	○
実施例65	下地層付き集電体 (32)	○	○
実施例66	下地層付き集電体 (33)	○	○
実施例67	下地層付き集電体 (34)	○	○
実施例68	下地層付き集電体 (35)	○△	○△
実施例69	下地層付き集電体 (36)	○	○
実施例70	下地層付き集電体 (37)	○△	○△
実施例71	下地層付き集電体 (38)	○△	○△
実施例72	下地層付き集電体 (39)	○	○
比較例49	下地層付き集電体 なし	△	△
比較例50	下地層付き集電体 (40)	△	×
比較例51	下地層付き集電体 (41)	×	×
比較例52	下地層付き集電体 (42)	×	×
比較例53	下地層付き集電体 (43)	△	△
比較例54	下地層付き集電体 (44)	△	△
比較例55	下地層付き集電体 (45)	△	△

[0224] 表6～12に示すように、本発明の導電性組成物から形成された下地層を用いた場合、下地層上へ合材インキを塗工して正極、あるいは負極を作製した場合に不具合を生じることなく、電極の密着性を大幅に改善することができた。さらに、本発明の導電性組成物は、導電性の炭素材料の分散性が良好なため、電極物性のバランスが良好となり、電池、キャパシター特性においても充放電サイクル特性が向上したものと考えられる。特に、水溶性樹脂バインダーおよび水分散性樹脂微粒子バインダーの固形分の合計に占める水分

散性樹脂微粒子バインダーの含有量が本発明の特定の範囲である場合に、密着性、耐水性、導電性などの良好な電極物性を示し、さらには良好な電池特性が得られることが分かった。また、下地層が水系合材インキの溶媒である水に対して耐性が悪い場合、合材インキ塗工時に下地層が溶出し、電池性能に悪影響を与えていることが分かった。したがって、適度な耐水性が重要と考えられる。また、電池は、厳しい高温環境で使用されることもあり、耐久性が重要なため、電極物性のバランスが大変重要だと考えられる。

[0225] 電極の密着性が不十分な場合、電池やキャパシターの長期耐久性を維持することが困難であるために劣化を引き起こしてしまう。比較例 1 のように導電性の炭素材料の分散制御が不十分な場合、電極の密着性が不十分な傾向が見られており、劣化が顕著に見られている。導電性の炭素材料の分散制御が不十分な場合、電極とした時の均一な導電ネットワークが形成されないために、電極中での部分的凝集に起因する抵抗分布が生じてしまい、電池やキャパシターとして使用した際の電流集中が起こるために劣化促進を引き起こしているのではないかと考察している。

[0226] また、表 6 ～ 12 に示すように、本発明の導電性組成物から形成された下地層を使用した場合、下地層を使用しない比較例 7、14、21、28、35、42、49 の評価結果と比較して、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシター、リチウムイオンキャパシター、空気電池の性能が良好となっていることが分かる。また、比較例 9、16、23、30、37、44、51 では、比較例の導電性組成物を下地層へ用いた場合は、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシター、リチウムイオンキャパシター、空気電池の物性が悪いことが分かる。このことは、集電体と合材層との密着状態がかえって不十分な状態となってしまったため、下地層を使用しない場合よりも電極として不均一な状態になってしまったためと考えられ、下地層の電極物性のバランスが重要であることを裏付ける結果だと考えられる。

[0227] 産業上の利用可能性として、本発明の導電性組成物、および導電性組成物から形成された下地層を、正極もしくは負極の少なくとも一方に用いること

で、特性の良好な二次電池、キャパシターなどの蓄電デバイスを得ることができるが、空気一次電池、燃料電池などの一次電池などへの適用も可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 導電性の炭素材料（A）と、水溶性樹脂バインダー（B）と、水分散性樹脂微粒子バインダー（C）と、水性液状媒体（D）とを含有する、導電性組成物であって、
- 導電性の炭素材料（A）、水溶性樹脂バインダー（B）および水分散性樹脂微粒子バインダー（C）の固形分の合計100重量%中、導電性の炭素材料（A）の含有量が、20～70重量%であり、水溶性樹脂バインダー（B）および水分散性樹脂微粒子バインダー（C）の固形分の合計100重量%中、水溶性樹脂バインダー（B）の含有量が、3重量%以上、40重量%未満であることを特徴とする、導電性組成物。
- [請求項2] 蓄電デバイス用電極の下地層形成用であることを特徴とする、請求項1記載の導電性組成物。
- [請求項3] 集電体と、請求項1記載の導電性組成物から形成された下地層とを有する、蓄電デバイス用下地層付き集電体。
- [請求項4] 集電体と、請求項1記載の導電性組成物から形成された下地層と、電極活物質およびバインダーを含有する電極形成用組成物から形成された合材層とを有する、蓄電デバイス用電極。
- [請求項5] 正極と負極と電解液とを具備する蓄電デバイスであって、前記正極および／または前記負極が請求項4記載の蓄電デバイス用電極である、蓄電デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060580

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01B1/24(2006.01)i, H01G11/66(2013.01)i, H01M4/24(2006.01)i, H01M4/66(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)

H01M4/13, H01B1/24, H01G11/66, H01M4/24, H01M4/66

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X	WO 2012/036288 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 22 March 2012 (22.03.2012), claims 1 to 16; paragraphs [0027] to [0084]; examples 1, 10 & JP 2012-84523 A & KR 10-2013-0056902 A & US 2013/0143117 A1	1-5
X A	JP 2006-024550 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 January 2006 (26.01.2006), claims 1 to 26; paragraphs [0018] to [0079]; examples & CN 1684289 A & US 2005/0271940 A1 & CN 101043075 A	1 2-5

☒ 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
03 July, 2014 (03.07.14)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2014 (22.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060580

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 2013-048043 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 07 March 2013 (07.03.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01B1/24(2006.01)i, H01G11/66(2013.01)i, H01M4/24(2006.01)i, H01M4/66(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. H01M4/13, H01B1/24, H01G11/66, H01M4/24, H01M4/66

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

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	WO 2012/036288 A1（ダイキン工業株式会社）2012.03.22, 請求項 1-16, 段落[0027]-[0084], 実施例 1, 10 & JP 2012-84523 A & KR 10-2013-0056902 A & US 2013/0143117 A1	1-5
X A	JP 2006-024550 A（松下電器産業株式会社）2006.01.26, 請求項 1-26, 段落【0018】-【0079】, 実施例 & CN 1684289 A & US 2005/0271940 A1 & CN 101043075 A	1 2-5

☒ 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

0 3 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 7 . 2 0 1 4

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）

宮田 透

4 X

4 8 6 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 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 2013-048043 A (大日精化工業株式会社) 2013. 03. 07, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5