(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0141170
(43) 공개일자 2024년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/414 (2021.01) *H01G 11/52* (2013.01)
H01G 11/84 (2013.01) *H01G 11/86* (2013.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01M 50/403 (2021.01) *H01M 50/42* (2021.01)
H01M 50/443 (2021.01) *H01M 50/451* (2021.01)
H01M 50/489 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/414 (2023.08)
H01G 11/52 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2024-7024861
(22) 출원일자(국제) 2023년01월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/002148
(87) 국제공개번호 WO 2023/145742
국제공개일자 2023년08월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-013755 2022년01월31일 일본(JP)

(71) 출원인
니폰 제온 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고
(72) 발명자
하라다 아유미
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **전기 화학 소자 기능층용 중합체 및 그 제조 방법, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재, 및 전기 화학 소자**

(57) 요 약

에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위 중의 적어도 일방을, 5 질량% 이상 30 질량% 이하 포함하는 입자상 중합체로, 당해 입자상 중합체의 표면 근방에 있어서의 원자 X(산소 원자 또는 질소 원자)의 분포 농도가, 최표면 부근에 있어서 가장 높은 것을 만족하는, 입자상 중합체이다.

(52) CPC특허분류
H01G 11/84 (2023.08)
H01G 11/86 (2023.08)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 50/403 (2023.08)
H01M 50/42 (2021.01)
H01M 50/443 (2023.08)
H01M 50/451 (2023.08)
H01M 50/489 (2023.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

전기 화학 소자 기능층용의 입자상 중합체로서,

에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위 중의 적어도 일방을, 5 질량% 이상 30 질량% 이하 포함하고,

상기 입자상 중합체에 함유되는 산소 원자 및 질소 원자 중의 적어도 일방의 원자 X에 대하여, 상기 입자상 중합체의 표면 근방에 있어서의 분포를 취득한 경우에, 상기 입자상 중합체의 최표면에 있어서의 상기 원자 X의 농도를 100%로 하여, 상기 입자상 중합체의 상기 최표면으로부터 상기 입자상 중합체의 중심을 향하는 방향에서 깊이 1.0% 이상 1.5% 이하의 영역에 있어서의 상기 원자 X의 농도가 20% 이상 50% 이하, 깊이 0.5% 이상 1.0% 미만의 영역에 있어서의 상기 원자 X의 농도가 50% 이상 80% 이하, 깊이 0.5% 미만의 영역에 있어서의 상기 원자 X의 농도가 80% 이상 100% 이하인,

전기 화학 소자 기능층용 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

유리 전이 온도가 40℃ 이상 150℃ 이하인, 전기 화학 소자 기능층용 중합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

평균 원형도가 0.90 이상 0.99 이하인 전기 화학 소자 기능층용 중합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

방향족 비닐 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 중의 적어도 일방을 더 포함하는, 전기 화학 소자 기능층용 중합체.

청구항 5

방향족 비닐 단량체, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위, 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위 중의 적어도 하나를 포함하는 제1 단량체 조성물을 중합하는 제1 중합 공정과,

상기 제1 중합 공정에 있어서의 중합 전화율이 70% 이상 95% 이하가 된 타이밍에서, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위 중의 적어도 일방을 포함하는 제2 단량체 조성물을, 5분 이상 1시간 이내의 첨가 시간에 걸쳐 중합계 내에 첨가하여 중합하는 제2 중합 공정을 포함하고,

상기 제1 단량체 조성물 및 상기 제2 단량체 조성물에 함유되는 전체 단량체의 질량을 100 질량%로 하여, 상기 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 상기 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위의 총량이 5 질량% 이상 30 질량% 이하인, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 전기 화학 소자 기능층용 중합체의 제조 방법.

청구항 6

결착재와, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 전기 화학 소자 기능층용 중합체를 포함하는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

청구항 7

기재와, 상기 기재 상에 형성되는 기능층을 구비하고,

상기 기능층은, 제6항에 기재된 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 이루어지는, 전기 화학 소자용 기

능층 형성 기재.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 기재가, 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재인, 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재.

청구항 9

제7항에 기재된 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재를 구비하는, 전기 화학 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 전기 화학 소자 기능층용 중합체 및 그 제조 방법, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재, 및 전기 화학 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

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

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

선행기술문헌

특허문헌

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

발명의 내용

해결하려는 과제

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

[0007] 이에, 본 발명은, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성하기 위하여 호적하게 사용할 수 있는 전기 화학 소자 기능층용 중합체 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성 가능한 기능층용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은, 본 발명의 기능층용 조성물을 사용하여 형성된 전기 화학 소자용 기능층을 구비하는, 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재, 및 이것을 구비하는 전기 화학 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자는, 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 검토를 행하였다. 그리고, 본 발명자는, 산소 원자 및 질소 원자 중의 적어도 일방을 포함하는 단량체 단위를 소정의 비율로 함유하는 입자상 중합체가, 당해 입자상 중합체에 함유되는 산소 원자 및 질소 원자 중의 적어도 일방의 원자 X에 대하여, 입자상 중합체의 표면 근방에 있어서의 분포를 취득한 경우에, 최표면측을 향하여 원자 X의 농도가 높아지는 구조를 갖는 경우에, 얻어지는 기능층의 웨트 접착성을 양호한 것으로 할 수 있는 것을 새롭게 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0011] 즉, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, [1] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 중합체는, 전기 화학 소자 기능층용의 입자상 중합체로서, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위 중의 적어도 일방을, 5 질량% 이상 30 질량% 이하 포함하고, 상기 입자상 중합체에 함유되는 산소 원자 및 질소 원자 중의 적어도 일방의 원자 X에 대하여, 상기 입자상 중합체의 표면 근방에 있어서의 분포를 취득한 경우에, 상기 입자상 중합체의 최표면에 있어서의 상기 원자 X의 농도를 100%로 하여, 상기 입자상 중합체의 상기 최표면으로부터 상기 입자상 중합체의 중심을 향하는 방향에서 깊이 1.0% 이상 1.5% 이하의 영역에 있어서의 상기 원자 X의 농도가 20% 이상 50% 이하, 깊이 0.5% 이상 1.0% 미만의 영역에 있어서의 상기 원자 X의 농도가 50% 이상 80% 이하, 깊이 0.5% 미만의 영역에 있어서의 상기 원자 X의 농도가 80% 이상 100% 이하인 것을 특징으로 한다.

[0012] 여기서, 중합체가 「단량체 단위를 포함한다」는 것은, 「그 단량체를 사용하여 얻은 중합체 중에 단량체 유래의 구조 단위가 포함되어 있는」 것을 의미한다. 또한, 중합체에 있어서의, 단량체 단위의 함유 비율은, ^{1}H-NMR 등의 핵자기 공명(NMR)법을 이용하여 측정할 수 있다. 또한, 중합체에 있어서의 원자 X의 농도 분포는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 따라, 에너지 분산형 X선 분석에 의해 구할 수 있다.

[0013] [2] 여기서, 상기 [1]에 기재된 전기 화학 소자 기능층용 중합체는, 유리 전이 온도가 40℃ 이상 150℃ 이하인 것이 바람직하다. 입자상 중합체의 유리 전이 온도가 이러한 범위 내이면, 얻어지는 기능층의 내블로킹성을 높이는 동시에, 웨트 접착성을 한층 더 높일 수 있다. 한편, 중합체의 유리 전이 온도는, 본 명세서의 실시예에 기재한 방법에 따라 측정할 수 있다.

[0014] [3] 또한, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 전기 화학 소자 기능층용 중합체는, 평균 원형도가 0.90 이상 0.99 이하인 것이 바람직하다. 중합체의 평균 원형도가 이러한 범위 내이면, 얻어지는 기능층의 웨트 접착성을 한층 더 높일 수 있다. 한편, 중합체의 평균 원형도는, 본 명세서의 실시예에 기재한 방법에 따라 측정할 수 있다.

[0015] [4] 또한, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 전기 화학 소자 기능층용 중합체는, 방향족 비닐 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 중의 적어도 일방을 더 포함하는 것이 바람직하다. 중합체가 이러한 조성을 갖고 있으면, 얻어지는 기능층의 웨트 접착성을 한층 더 향상시킬 수 있다. 한편, 본 명세서에 있어서 (메트)아크릴이란, 아크릴 또는 메타크릴을 의미한다.

[0016] [5] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 전기 화학 소자 기능층용 중합체의 제조 방법은, 방향족 비닐 단량체, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위, 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위 중의 적어도 하나를 포함하는 제1 단량체 조성물을 중합하는 제1 중합 공정과, 상기 제1 중합 공정에 있어서의 중합 전화율이 70% 이상 95% 이하가 된 타이밍에서, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위 중의 적어도 일방을 포함하는 제2 단량체 조성물을, 5분 이상 1시간 이내의 첨가 시간에 걸쳐 중합계 내에 첨가하여 중합하는 제2 중합 공정을 포함하고, 상기 제1 단량체 조성물 및 상기 제2 단량체 조성물에 함유되는 전체 단량체의 질량을 100 질량%로 하여, 상기 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 상기 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위의 총량이 5 질량% 이상 30 질량% 이하인 것을 특징으로 한다. 이러한 본 발명의 기능층용 중합체의 제조 방법에 의하면, 소정의 구조를 만족하는 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 중합체를 효율적으로 제조할 수 있다.

[0017] [6] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 결착재와, 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 전기 화학 소자 기능층용 중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이러한 본 발명의 기능층용 조성물을 사용하면, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성할 수 있다.

[0018] [7] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재는, 기재와, 상기 기재 상에 형성되는 기능층을 구비하고, 상기 기능층은, 상기 [6]에 기재된

전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 이루어지는 것을 특징으로 한다. 이러한 본 발명의 기능층 형성 기재는, 웨트 접착성이 우수하여, 이러한 기재를 구비하는 전기 화학 소자의 전기 화학적 특성을 향상시킬 수 있다. [8] 한편, 상기 [7]에 기재된 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재에 있어서, 상기 기재는, 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재일 수 있다.

[0019] [9] 그리고, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 전기 화학 소자는, 상기 [7]에 기재된 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재를 구비하는 것을 특징으로 한다. 이러한 본 발명의 전기 화학 소자는, 전기 화학적 특성이 우수하다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성하기 위하여 호적하게 사용할 수 있는 기능층용 중합체 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명에 의하면, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성 가능한 기능층용 조성물을 제공할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 의하면, 본 발명의 기능층용 조성물을 사용하여 형성된 전기 화학 소자용 기능층을 구비하는, 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재, 및 이것을 구비하는 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여, 상세하게 설명한다.

[0024] 여기서, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 중합체 및 이것을 포함하는 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물(이하, 간단히 「기능층용 조성물」이라고도 칭한다.)은, 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재를 형성할 때에 호적하게 사용할 수 있다. 한편, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 중합체는, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 중합체의 제조 방법에 따라 효율적으로 제조할 수 있다. 그리고, 본 발명의 전기 화학 소자는, 적어도 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재를 구비하는 전기 화학 소자이다.

[0025] (전기 화학 소자 기능층용 중합체)

[0026] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 중합체는, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위 중의 적어도 일방을, 5 질량% 이상 30 질량% 이하 포함하는 입자상 중합체이다. 또한, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 중합체(이하, 간단히 「입자상 중합체」라고 칭하는 경우가 있다.)는, 당해 입자상 중합체에 함유되는 산소 원자 및 질소 원자 중의 적어도 일방의 원자 X에 대하여, 입자상 중합체의 표면 근방에 있어서의 분포를 취득한 경우에, 입자상 중합체의 최표면에 있어서의 원자 X의 농도를 100%로 하여, 입자상 중합체의 최표면으로부터 입자상 중합체의 중심을 향하여 깊이 1.0% 이상 1.5% 이하의 영역에 있어서의 원자 X의 농도가 20% 이상 50% 이하, 깊이 0.5% 이상 1.0% 미만의 영역에 있어서의 원자 X의 농도가 50% 이상 80% 이하, 깊이 0.5% 미만의 영역에 있어서의 원자 X의 농도가 80% 이상 100% 이하인 것을 특징으로 한다. 입자상 중합체가, 이러한 조성 및 구조 조건을 만족하고 있으면, 얻어지는 기능층의 웨트 접착성을 높일 수 있다.

[0027] <입자상 중합체의 표면 근방에 있어서의 산소 원자 또는 질소 원자의 분포>

[0028] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 중합체로서의 입자상 중합체의 표면 근방에 있어서는, 산소 원자 및 질소 원자 중의 적어도 일방의 원자 X의 분포 양태는, 하기와 같다. 입자상 중합체의 최표면에 있어서의 원자 X의 농도를 100%로 하여, 입자상 중합체의 최표면으로부터 입자상 중합체의 중심을 향하는 방향에서 깊이 1.0% 이상 1.5% 이하의 영역(이하, 「영역 I」이라고 한다)에 있어서, 원자 X의 농도가 20% 이상일 필요가 있고, 30% 이상인 것이 바람직하며, 50% 이하일 필요가 있고, 45% 이하인 것이 바람직하고, 40% 이하인 것이 보다 바람직하고; 깊이 0.5% 이상 1.0% 미만의 영역(이하, 「영역 II」라고 한다)에 있어서, 50% 이상일 필요가 있고, 60% 이상인 것이 바람직하고, 65% 이상인 것이 보다 바람직하며, 80% 이하일 필요가 있고, 75% 이하인 것이 바람직하고; 최표면으로부터 깊이 0.5% 미만까지의 영역(이하, 「영역 III」이라고 한다)에 있어서, 80% 이상일 필요가 있고, 90% 이상인 것이 바람직하고, 95% 이상인 것이 보다 바람직하며, 100%여도 된다. 영역 I ~ III에 있어서의, 원자 X의 분포 양태가, 각각, 상기의 범위 내임으로써, 얻어지는 기능층에 양호한 웨트 접착성을 발휘시킬 수 있다. 보다 구체적으로는, 영역 I, II에 있어서의 원자 X의 농도가 상기 상한값 이하라는 것은, 최표면 부근에 있어서의 원자 X의 존재량이 그 내측 부분보다 많다는 것을 의미한다. 그리고 입자상 중합체의 최표면 부근에 비교적 많이 존재하는 원자 X가, 전해액 침지 후의 상태에 있어서 피착체인 다른 구성 부재와 효율적으로 상호작용할 수 있고, 그 결과, 기능층의 웨트 접착성이 높아질 수 있다고 추찰된다. 마찬가지로, 영역 II, III에

있어서의 원자 X의 농도가 상기 하한값 이상이라는 것도, 최표면 부근에 있어서의 원자 X의 존재량이 그 내측 부분보다 많다는 것을 의미하고, 상기와 동일한 이유에 의해 얻어지는 기능층의 웨트 접착성을 높일 수 있다고 생각된다. 또한, 영역 I에 있어서의 원자 X의 농도가 상기 하한값 이상인 경우에는, 최표면 영역보다 조금 내측의 영역에도 어느 정도의 양의 원자 X가 존재하는 것을 의미하며, 이것에 의해, 얻어지는 기능층의 웨트 접착성이 높아질 수 있다.

[0029] <산소 원자 또는 질소 원자의 분포 파라미터>

[0030] 여기서, 상기한 원자 X의 분포 양태에 대해, 영역 III과 영역 II의 농도의 차분 D1을 산출하고, 또한 영역 II와 영역 I의 농도의 차분 D2를 산출하고, D1 - D2의 값의 절대값의 값을, 입자상 중합체의 표면 근방에 있어서의 산소 원자 또는 질소 원자의 분포 파라미터로서 설정할 수 있다. 이러한 분포 파라미터의 값이 작을수록, 영역 I ~ 영역 III에 있어서, 원자 X의 그라데이션이 균등하게 형성되어 있는 것을 나타낼 수 있다. 그 한편으로, 분포 파라미터의 값이 크면, 영역 I ~ 영역 III에 있어서의 원자 X의 그라데이션이 균등하지 않고, 특정한 영역에 원자 X가 집중되어 있을 가능성을 나타낼 수 있다. 따라서, 분포 파라미터의 값은, 15% 이하인 것이 바람직하고, 10% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 당연히 0%여도 된다. 분포 파라미터의 값이 상기 상한값 이하이면, 얻어지는 기능층의 웨트 접착성 및 내블로킹성을 높일 수 있다.

[0031] <입자상 중합체의 유리 전이 온도>

[0032] 입자상 중합체는, 유리 전이 온도가 40℃ 이상인 것이 바람직하고, 50℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 60℃ 이상인 것이 더욱 바람직하며, 150℃ 이하인 것이 바람직하고, 120℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 100℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 유리 전이 온도가 상기 하한값 이상이면, 얻어지는 기능층의 내블로킹성을 높일 수 있다. 또한, 유리 전이 온도가 상기 상한값 이하이면, 얻어지는 기능층의 웨트 접착성을 한층 더 높일 수 있고, 이에 의해, 얻어지는 전기 화학 소자의 사이클 특성 및 출력 특성과 같은 전기 화학적 특성을 높일 수 있다. 한편, 입자상 중합체의 유리 전이 온도는, 입자상 중합체의 조성을 조절함으로써, 원하는 값으로 제어할 수 있다.

[0033] <입자상 중합체의 평균 원형도>

[0034] 입자상 중합체는, 평균 원형도가 0.90 이상인 것이 바람직하고, 0.93 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.95 이상인 것이 더욱 바람직하며, 1.0에 한없이 가까운 값이어도 되고, 예를 들어, 0.99 이하여도 된다. 입자상 중합체의 평균 원형도가 상기 하한값 이상이면, 기능층을 형성하였을 때에 기능층 표면 부근에 위치하거나, 혹은, 기능층 표면으로부터 노출되는 입자상 중합체의 형상이 진구 형상에 가까운 형상을 갖게 되고, 이에 의해, 양호하게 피착체에 대하여 접착할 수 있어, 기능층의 웨트 접착성을 효과적으로 높일 수 있다. 한편, 입자상 중합체의 평균 원형도는, 중합 방법에 따라 제어할 수 있다.

[0035] <입자상 중합체의 체적 평균 입자경>

[0036] 입자상 중합체는, 체적 평균 입자경이 0.5㎛ 이상인 것이 바람직하고, 1.0㎛ 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.0㎛ 이상인 것이 더욱 바람직하며, 15㎛ 이하인 것이 바람직하고, 10㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 5㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 입자상 중합체의 체적 평균 입자경이 상기 하한값 이상이면, 얻어지는 기능층의 웨트 접착성을 한층 더 높일 수 있다. 또한, 입자상 중합체의 체적 평균 입자경이 상기 상한값 이하이면, 기능층을 형성하였을 때에 이러한 기능층으로부터 입자상 중합체가 탈락하는 것을 효과적으로 억제할 수 있다. 여기서, 입자상 중합체의 체적 평균 입자경은, 입자상 중합체를 조제할 때에 사용하는 금속 수산화물의 종류나 양에 의해 조정할 수 있다. 금속 수산화물에 대해서는 상세하게는 후술한다.

[0037] 한편, 입자상 중합체의 체적 평균 입자경으로서, 본 명세서의 실시예에 기재한 방법에 따라 입자경 분포(체적 기준)를 얻고, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경 D50을 채용하였다.

[0038] <입자상 중합체의 조성>

[0039] 입자상 중합체는, 입자상 중합체에 함유되는 전체 반복 단위를 100 질량%로 하여, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위 중의 적어도 일방을, 5 질량% 이상 30 질량% 이하 포함하는 것을 필요로 한다. 또한, 입자상 중합체는, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 또는 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위에 더하여, 방향족 비닐 단량체 단위, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 가교성 단량체 단위, 및 N-메틸올아미드기 함유 단량체 단위 등을 함유해도 된다.

[0040] [에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위]

[0041] 입자상 중합체는, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위 중의 적어도 일방을 갖고 있으면 되며, 쌍방 갖고 있어도 된다. 입자상 중합체가 이들 쌍방을 갖는 경우에는, 입자상 중합체에 함유되는 전체 반복 단위를 100 질량%로 하여, 이들 쌍방의 합계량이 5 질량% 이상 30 질량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 입자상 중합체에 있어서의 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위 중의 적어도 일방, 혹은 양방의 함유 비율은, 입자상 중합체에 함유되는 전체 반복 단위를 100 질량%로 하여, 7 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 25 질량% 이하인 것이 바람직하고, 20 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 이들 쌍방 혹은 적어도 일방의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 얻어지는 기능층의 웨트 접착성을 한층 더 향상시킬 수 있다. 또한, 이들 쌍방 혹은 적어도 일방의 함유 비율이 상기 상한값 이하이면, 안정적으로 입자상 중합체를 제작할 수 있는 동시에, 얻어지는 기능층의 내블로킹성을 높일 수 있다.

[0042] [에폭시기 함유 불포화 단량체 단위]

[0043] 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위를 형성할 수 있는 에폭시기 함유 불포화 단량체로는, 비닐글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르, 부테닐글리시딜에테르, o-알릴페닐글리시딜에테르, 글리시딜(2-부테닐)에테르 등의 불포화 글리시딜에테르; 부타디엔모노에폭시드, 클로로프렌모노에폭시드, 4,5-에폭시-2-펜텐, 3,4-에폭시-1-비닐시클로헥센, 1,2-에폭시-5,9-시클로도데카디엔 등의, 디엔 또는 폴리엔의 모노에폭시드; 3,4-에폭시-1-부텐, 1,2-에폭시-5-헥센, 1,2-에폭시-9-데센 등의 알케닐에폭시드; 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜크로토네이트, 글리시딜-4-헵테노에이트, 글리시딜소르베이트, 글리시딜리놀레이트, 글리시딜-4-메틸-3-펜테노에이트, 3-시클로헥센카르복실산의 글리시딜에스테르, 4-메틸-3-시클로헥센카르복실산의 글리시딜에스테르 등의 불포화 카르복실산의 글리시딜에스테르류; 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 기능층의 웨트 접착성을 한층 더 높이는 관점에서, 불포화 글리시딜에테르, 및 불포화 카르복실산의 글리시딜에스테르류를 사용하는 것이 바람직하고, 글리시딜메타크릴레이트를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 이들 에폭시기 함유 불포화 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0044] [니트릴기 함유 불포화 단량체 단위]

[0045] 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위를 형성할 수 있는 니트릴기 함유 불포화 단량체의 예로는, α,β-에틸렌성 불포화 니트릴 단량체를 들 수 있다. 구체적으로는, α,β-에틸렌성 불포화 니트릴 단량체로는, 니트릴기를 갖는 α,β-에틸렌성 불포화 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 아크릴로니트릴; α-클로로아크릴로니트릴, α-브로모아크릴로니트릴 등의 α-할로게노아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴, α-에틸아크릴로니트릴 등의 α-알킬아크릴로니트릴; 등을 들 수 있다. 한편, 이들 니트릴기 함유 불포화 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0046] [방향족 비닐 단량체 단위]

[0047] 여기서, 방향족 비닐 단량체 단위를 형성할 수 있는 방향족 비닐 단량체의 예로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 스티렌, α-메틸스티렌, 스티렌술폰산, 부톡시스티렌, 비닐나프탈렌 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 스티렌이 바람직하다.

[0048] 한편, 이들 방향족 비닐 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0049] 그리고, 입자상 중합체 중의 방향족 비닐 단량체 단위의 함유 비율은, 입자상 중합체 중의 전체 단량체 단위를 100 질량%로 한 경우에, 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상이고, 바람직하게는 95 질량% 이하, 보다 바람직하게는 90 질량% 이하이다. 방향족 비닐 단량체 단위의 함유 비율이 상기 하한 이상이면, 입자상 중합체의 탄성이 향상되어, 기능층에 의한 접착 강도를 높일 수 있다. 한편, 방향족 비닐 단량체 단위의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 입자상 중합체의 유연성이 높아져, 기능층용 조성물의 건조시에 있어서의 성막성이 향상된다. 그 때문에, 기능층에 의한 접착 강도를 높일 수 있다.

[0050] [(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위]

[0051] 그리고, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 형성할 수 있는 (메트)아크릴산에스테르 단량체의 예로는, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트 및 t-부틸아크릴레이트 등의 부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아

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

[0052] 한편, 이들 (메트)아크릴산에스테르 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0053] 그리고, 입자상 중합체 중의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 함유 비율은, 입자상 중합체의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우에, 바람직하게는 1 질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상이며, 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 40 질량% 이하이다. (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 함유 비율이 상기 하한 이상이면, 입자상 중합체의 유리 전이 온도가 과도하게 저하되는 것을 회피하여, 얻어지는 기능층의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다. 한편, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 기능층에 의한 접착 강도를 높일 수 있다.

[0054] [N-메틸올아미드기 함유 단량체 단위]

[0055] N-메틸올아미드기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 단량체로는, N-메틸올(메트)아크릴아미드 등의 메틸올기를 갖는 (메트)아크릴아미드류를 들 수 있다. 이들은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0056] 그리고, 입자상 중합체가 N-메틸올아미드기 함유 단량체 단위를 포함하는 경우에는, 그 함유 비율은, 입자상 중합체의 전체 단량체 단위의 양을 100 질량%로 한 경우에, 바람직하게는 0.02 질량% 이상이고, 10 질량% 이하이다. 입자상 중합체 중의 N-메틸올아미드기 함유 단량체 단위의 함유 비율이 상기 범위 내이면, 입자상 중합체의 전해액 중으로의 용출을 충분히 억제할 수 있다.

[0057] [가교성 단량체 단위]

[0058] 가교성 단량체 단위를 형성할 수 있는 단량체로는, 예를 들어, 당해 단량체에 2개 이상의 중합 반응성기를 갖는 다관능 단량체를 들 수 있다. 이러한 다관능 단량체로는, 예를 들어, 알릴(메트)아크릴레이트; 디비닐벤젠 등의 디비닐 화합물; 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트 등의 디(메트)아크릴산에스테르 화합물; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의 트리(메트)아크릴산에스테르 화합물; 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트가 바람직하다. 한편, 이들 가교성 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 또한, 상술한 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위, 및 N-메틸올아미드기 함유 단량체 단위도 가교성의 단량체 단위이기는 하지만, 가교성 단량체 단위에는, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 또는 N-메틸올아미드기 함유 단량체 단위에 해당하는 단위는 포함되지 않는다.

[0059] 그리고, 입자상 중합체 중의 가교성 단량체 단위의 함유 비율은, 입자상 중합체의 전체 단량체 단위의 양을 100 질량%로 한 경우에, 바람직하게는 0.02 질량% 이상이고, 바람직하게는 2 질량% 이하, 보다 바람직하게는 1.5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하이다. 입자상 중합체 중의 가교성 단량체 단위의 함유 비율이 상기 범위 내이면, 입자상 중합체의 전해액 중으로의 용출을 충분히 억제할 수 있다.

[0060] (전기 화학 소자 기능층용 중합체의 제조 방법)

[0061] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 중합체로서의 입자상 중합체는, 상술한 단량체를 포함하는 단량체 조성물을, 예를 들어 물 등의 수계 용매 중에서 중합함으로써 조제할 수 있다. 여기서, 단량체 조성물 중의 각 단량체의 비율은, 통상, 입자상 중합체 중의 각 단량체 단위의 비율과 동일하게 한다.

[0062] 그리고, 중합 양식은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 현탁 중합법, 유화 중합 응집법, 분쇄법 등의 어느 방법도 이용할 수 있다. 그 중에서도, 현탁 중합법 및 유화 중합 응집법이 바람직하고, 현탁 중합법이 보다 바람직하다. 또한, 중합 반응으로는, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합 등 어느 반응도 이용할 수 있다.

[0063] [그 밖의 배합제]

[0064] 또한, 입자상 중합체를 조제할 때에 사용하는 단량체 조성물에는, 연쇄 이동제, 중합 조정제, 중합 반응 지연제, 반응성 유동화제, 충전제, 난연제, 노화 방지제, 착색료 등의 그 밖의 배합제를 임의의 배합량으로 배합할 수 있다.

[0065] 여기서, 일례로서, 현탁 중합법에 의한 입자상 중합체의 조제 방법에 대하여 설명한다.

[0066] [현탁 중합법에 의한 입자상 중합체의 조제]

[0067] (1) 단량체 조성물의 조제

[0068] 먼저, 원하는 입자상 중합체를 구성하는 단량체, 및 필요에 따라 첨가되는 그 밖의 배합제를 혼합하여, 단량체 조성물의 조제를 행한다.

[0069] (2) 액적의 형성

[0070] 다음으로, 단량체 조성물을, 수중에 분산시키고, 중합 개시제를 첨가한 후, 단량체 조성물의 액적을 형성한다. 여기서, 액적을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 단량체 조성물을 포함하는 물을, 유화 분산기 등의 분산기를 사용하여 전단 교반함으로써 형성할 수 있다.

[0071] 그 때, 사용하는 중합 개시제로는, 예를 들어, 디(3,5,5-트리메틸헥사노일)퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 아조비스이소부티로니트릴 등의 중합 개시제를 들 수 있다. 한편, 중합 개시제는, 단량체 조성물이 수중에 분산된 후, 액적을 형성하기 전에 첨가해도 되고, 수중에 분산되기 전의 단량체 조성물에 첨가해도 된다.

[0072] 그리고, 형성된 단량체 조성물의 액적을 수중에서 안정화시키는 관점에서는, 분산 안정제를 수중에 첨가하여 단량체 조성물의 액적을 형성하는 것이 바람직하다. 그 때, 분산 안정제로는, 예를 들어, 수산화마그네슘 등의 금속 수산화물이나, 도데실벤젠술폰산나트륨 등을 사용할 수 있다.

[0073] (3) 중합

[0074] 그리고, 단량체 조성물의 액적을 형성 후, 당해 형성된 액적을 포함하는 물을 승온하여 중합을 개시함으로써, 수중에 입자상 중합체가 형성된다. 그 때, 중합의 반응 온도는, 바람직하게는 50℃ 이상 95℃ 이하이다. 또한, 중합의 반응 시간은, 바람직하게는 1시간 이상 10시간 이하이고, 바람직하게는 8시간 이하, 보다 바람직하게는 6시간 이하이다.

[0075] 여기서, 중합시, 방향족 비닐 단량체, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위, 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위 중의 적어도 하나를 포함하는 제1 단량체 조성물을 중합하는 제1 중합 공정과, 제1 중합 공정에 있어서의 중합 전화율이 70% 이상 95% 이하가 된 타이밍에서, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위 중의 적어도 일방을 포함하는 제2 단량체 조성물을, 5분 이상 1시간 이내의 첨가 시간에 걸쳐 중합계 내에 첨가하여 중합하는 제2 중합 공정을 거쳐, 입자상 중합체를 얻는 것이 바람직하다. 여기서, 제1 단량체 조성물 및 제2 단량체 조성물에 함유되는 전체 단량체의 질량을 100 질량%로 하여, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위의 총량이 5 질량% 이상 30 질량% 이하인 것이 바람직하다. 이러한 단계적인 중합 반응을 실시함으로써, 산소 원자 및 질소 원자 중의 적어도 일방 혹은 쌍방이, 입자상 중합체의 표면 부근의 영역에 있어서 최표면측으로부터 내측을 향하여 농도가 낮아지는 분포 구조를 갖는 입자상 중합체를 효율적으로 제조할 수 있다.

[0076] 또한, 제1 단량체 조성물 및 제2 단량체 조성물에 함유되는 전체 단량체의 질량을 100 질량%로 하여, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위의 총량이, 7 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 25 질량% 이하인 것이 바람직하고, 20 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위의 총량이 상기 하한값 이상이면, 얻어지는 기능층의 웨트 접착성을 한층 더 향상시킬 수 있다. 또한, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위 및 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위의 총량이 상기 상한값 이하이면, 안정적으로 입자상 중합체를 제작할 수 있는 동시에, 얻어지는 기능층의 내블로킹성을 높일 수 있다.

[0077] 또한, 제2 단량체 조성물의 첨가 시간은, 5분 이상인 것이 바람직하고, 10분 이상인 것이 보다 바람직하며, 1시간 이하인 것이 바람직하고, 30분 이하인 것이 보다 바람직하다. 첨가 시간을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 입자상 중합체의 표면 근방에 있어서의 원자 X의 그라데이션 분포 구조를 한층 더 양호하게 형성할 수 있다.

또한, 첨가 시간을 상기 상한값 이하로 함으로써, 입자상 중합체의 제조 효율을 높일 수 있다.

[0078] (4) 세정, 여과, 탈수, 및 건조 공정

[0079] 중합 종료 후, 입자상 중합체를 포함하는 물을, 통상적인 방법에 따라, 세정, 여과, 및 건조를 행함으로써, 입자상 중합체를 얻을 수 있다.

[0080] (전기 화학 소자 기능층용 조성물)

[0081] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 상술한 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 중합체로서의 입자상 중합체와, 결착재를 함유하고, 임의로, 내열성 미립자 등의 그 밖의 성분을 더 포함할 수 있다. 그리고, 본 발명의 기능층용 조성물을 사용함으로써, 웨트 접착성이 우수한 전기 화학 소자용 기능층을 형성할 수 있다.

[0082] <입자상 중합체>

[0083] 입자상 중합체는, 상술한 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 중합체로, 상술한 각종 필수 또는 호적 속성을 만족하는 것이다. 입자상 중합체는, 기능층용 조성물 중에서 입자상의 형상을 갖는 중합체이다. 한편, 입자상 중합체는, 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층을 개재하여 부재끼리를 접착한 후에는, 입자 형상이어도 되고, 그 밖의 임의의 형상이어도 된다.

[0084] <결착재>

[0085] 기능층용 조성물 중에 포함되는 결착재는, 본 발명의 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층에 포함되는 입자상 중합체 등의 성분이 기능층으로부터 탈락하는 것을 억제하기 위하여 사용된다. 결착재의 형상은, 입자상이어도 되고, 비입자상이어도 되는데, 기능층에 포함되는 성분이 탈락하는 것을 양호하게 억제하는 관점에서는, 결착재의 형상은 입자상인 것이 바람직하다. 한편, 결착재는, 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층을 개재하여 부재끼리를 접착한 후에는, 입자 형상이어도 되고, 그 밖의 임의의 형상이어도 된다.

[0086] 그리고, 결착재로는, 특별히 한정되지 않고, 비수용성으로, 물 등의 분산매 중에 분산 가능한 기지의 중합체, 예를 들어, 열가소성 엘라스토머 등의 결착 수지를 들 수 있다. 그리고, 열가소성 엘라스토머로는, 공액 디엔계 중합체, 및 아크릴계 중합체가 바람직하고, 아크릴계 중합체가 보다 바람직하다. 한편, 이들 결착재는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0087] 여기서, 아크릴계 중합체란, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 포함하는 중합체를 가리킨다. 결착재로서 바람직하게 사용할 수 있는 아크릴계 중합체로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상술한 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위에 더하여, 상술한 방향족 비닐 단량체 단위, 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위, 가교성 단량체 단위, 에폭시기 함유 불포화 단량체 단위, 및 이하에 설명하는 산기 함유 단량체 단위에서 선택되는 적어도 1종의 단량체 단위를 함유하는 단량체 등을 들 수 있다.

[0088] -산기 함유 단량체 단위-

[0089] 여기서, 산기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 산기 함유 단량체로는, 예를 들어, 카르복실산기를 갖는 단량체, 술폰산기를 갖는 단량체, 인산기를 갖는 단량체, 및 수산기를 갖는 단량체를 들 수 있다.

[0090] 그리고, 카르복실산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 모노카르복실산, 디카르복실산 등을 들 수 있다. 모노카르복실산으로는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다. 디카르복실산으로는, 예를 들어, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있다.

[0091] 또한, 술폰산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 비닐술폰산, 메틸비닐술폰산, (메트)알릴술폰산, (메트)아크릴산-2-술폰산에틸, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, 3-알릴옥시-2-하이드록시프로판술폰산 등을 들 수 있다.

[0092] 한편, 본 명세서에 있어서, 「(메트)알릴」이란, 알릴 및/또는 메탈릴을 의미하고, (메트)아크릴이란, 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미한다.

[0093] 또한, 인산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 인산-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산메틸-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산에틸-(메트)아크릴로일옥시에틸 등을 들 수 있다.

[0094] 한편, 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴로일」이란, 아크릴로일 및/또는 메타크릴로일을 의미한다.

[0095] 또한, 수산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 아크릴산-2-하이드록시에틸, 아크릴산-2-하이드록시프로필, 메타크릴산-2-하이드록시에틸, 메타크릴산-2-하이드록시프로필 등을 들 수 있다.

[0096] 한편, 이들 산기 함유 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0097] 한편, 아크릴계 중합체에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 55 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 58 질량% 이상이고, 바람직하게는 98 질량% 이하, 보다 바람직하게는 97 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 96 질량% 이하이다. (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율을 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 기능층의 접착성을 높일 수 있다. 또한, 상한값 이하로 함으로써, 기능층을 구비하는 전기 화학 소자의 전기 화학 특성을 보다 높일 수 있다.

[0098] 또한, 아크릴계 중합체에 있어서의 가교성 단량체 단위의 비율은, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1.0 질량% 이상이고, 바람직하게는 3.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 2.5 질량% 이하이다. 가교성 단량체 단위의 비율을 상기 하한 이상으로 함으로써, 기능층을 구비하는 전기 화학 소자의 전기 화학 특성을 더욱 높일 수 있다. 또한, 가교성 단량체 단위의 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써, 기능층의 접착성을 높일 수 있다.

[0099] 그리고, 아크릴계 중합체에 있어서의 산기 함유 단량체 단위의 비율은, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상이고, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다. 산기 함유 단량체 단위의 비율을 상기 범위 내로 함으로써, 얻어지는 전기 화학 소자의 전기 화학 특성을 충분히 높일 수 있다.

[0100] <<결착재의 유리 전이 온도>>

[0101] 그리고, 결착재의 유리 전이 온도(Tg)는, 바람직하게는 -100℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 -90℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 -80℃ 이상이며, 바람직하게는 30℃ 미만이고, 보다 바람직하게는 20℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 15℃ 이하이다. 결착재의 유리 전이 온도가 상기 하한값 이상이면, 결착재의 접착성 및 강도를 높일 수 있다. 한편, 결착재의 유리 전이 온도가 상기 상한값 이하이면, 기능층의 유연성을 높일 수 있다.

[0102] <<결착재의 체적 평균 입자경>>

[0103] 또한, 결착재의 체적 평균 입자경은, 입자상 중합체의 체적 평균 입자경보다 작은 한에 있어서 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 보다 구체적으로, 결착재의 체적 평균 입자경은, 0.05μm 이상인 것이 바람직하고, 0.10μm 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.8μm 이하인 것이 바람직하고, 0.5μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 결착재의 체적 평균 입자경이 상기 하한 이상이면, 기능층의 이온 전도성이 저하되는 것을 억제하여, 얻어지는 전기 화학 소자의 출력 특성이 저하되는 것을 억제할 수 있다. 한편, 결착재의 체적 평균 입자경이 상기 상한 이하이면, 기능층을 구성하는 구성 성분끼리, 및 기능층과 피착 부재 사이의 접착 강도를 높이는 것이 가능하다.

[0104] <<결착재의 함유량>>

[0105] 그리고, 조성물 중에 있어서의 결착재의 함유 비율은, 입자상 중합체 100 질량%당, 바람직하게는 40 질량% 이상이고, 50 질량% 이상이며, 70 질량% 이하이고, 60 질량% 이하이다. 입자상 중합체 100 질량%를 기준으로 한 결착재의 함유 비율이 상기 하한 이상이면, 입자상 중합체 등의 성분이 기능층으로부터 탈락하는 것을 억제하여 내가루떨어짐성을 높일 수 있다. 한편, 입자상 중합체 100 질량%를 기준으로 한 결착재의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 기능층의 이온 전도성이 저하되는 것을 억제하여, 얻어지는 전기 화학 소자의 출력 특성이 저하되는 것을 억제할 수 있다.

[0106] <<기능층용 조성물이 내열성 미립자를 함유하는 경우의 결착재의 함유량>>

[0107] 기능층용 조성물이 내열성 미립자를 함유하는 경우에는, 결착재의 함유량은, 후술하는 내열성 미립자 100 질량부당, 바람직하게는 0.1 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.2 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량부 이상이고, 바람직하게는 20 질량부 이하, 보다 바람직하게는 15 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 10 질량부 이하이다. 결착재의 함유량이 상기 하한 이상이면, 입자상 중합체 등의 성분이 기능층으로부터 탈락하는 것을 억제하여 내가루떨어짐성을 높일 수 있다. 한편, 결착재의 함유량이 상기 상한 이하이면, 기능층의 이온 전도성이 저하되는 것을 억제하여, 얻어지는 전기 화학 소자의 출력 특성이 저하되는 것을 억제할 수 있다.

[0108] 한편, 결착재는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상술한 단량체를 포함하는 단량체 조성물을, 예를 들어 물 등의 수계 용매 중에서 중합함으로써 조제할 수 있다. 여기서, 단량체 조성물 중의 각 단량체의 비율은, 통상, 결착재 중의 각 단량체 단위의 비율과 동일하게 한다.

[0109] 그리고, 중합 방법 및 중합 반응으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상술한 입자상 중합체의 중합 방법에서 거론한 중합 방법 및 중합 반응을 이용할 수 있다.

[0110] <그 밖의 성분>

[0111] <<내열성 미립자>>

[0112] 기능층용 조성물에 임의로 함유될 수 있는 그 밖의 성분으로서의 내열성 미립자는, 기능층의 내열성을 높게 하도록 작용한다. 내열성 미립자로는, 무기 입자를 들 수 있다. 여기서, 무기 입자의 재료로는, 전기 화학 소자의 사용 환경하에서 안정적으로 존재하고, 전기 화학적으로 안정적인 것이 바람직하다. 이러한 관점에서 무기 입자의 바람직한 재료로서, 산화알루미늄(알루미나), 산화알루미늄의 수화물(베마이트(AlOOH)), 기브사이트($Al(OH)_3$), 산화규소, 산화마그네슘(마그네시아), 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화티탄(티타니아), 티탄산바륨($BaTiO_3$), ZrO, 알루미나-실리카 복합 산화물 등의 산화물 입자; 질화알루미늄, 질화붕소 등의 질화물 입자; 실리콘, 다이아몬드 등의 공유 결합성 결정 입자; 황산바륨, 불화칼슘, 불화바륨 등의 난용성 이온 결정 입자; 탤크, 몬모릴로나이트 등의 점토 미립자; 소성 카올린 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 산화알루미늄, 베마이트, 수산화마그네슘, 황산바륨, 소성 카올린, 티탄산바륨이 보다 바람직하고, 산화알루미늄이 더욱 바람직하다. 입자상 중합체에 대하여 내열성 미립자의 비중이 무거워져, 기능층용 조성물을 도공하여 얻어지는 기능층으로부터, 입자상 중합체의 머리가 나오기 쉬워져, 얻어지는 기능층의 웨트 접착성을 한층 더 높일 수 있기 때문이다. 또한, 이들 입자는, 필요에 따라 원소 치환, 표면 처리, 고용체화 등이 처리되어 있어도 된다. 한편, 이들 내열성 미립자는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0113] <내열성 미립자의 체적 평균 입자경>

[0114] 그리고, 내열성 미립자의 체적 평균 입자경(D50)은, 바람직하게는 0.1㎛ 이상, 보다 바람직하게는 0.2㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 0.25㎛ 이상이고, 바람직하게는 1.5㎛ 이하, 보다 바람직하게는 1.0㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 0.8㎛ 이하이다. 내열성 미립자의 체적 평균 입자경이 상기 하한 이상이면, 기능층 중의 이온 전도성이 저하되는 것을 보다 억제하여, 전기 화학 소자의 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 내열성 미립자의 체적 평균 입자경이 상기 상한 이하이면, 기능층을 얇게 한 경우에도, 우수한 내열성을 기능층에 발휘시킬 수 있기 때문에, 전기 화학 소자의 용량을 높일 수 있다.

[0115] <<내열성 미립자 이외의 그 밖의 성분>>

[0116] 기능층용 조성물은, 상술한 성분 이외에, 임의의 그 밖의 성분을 포함하고 있어도 된다. 그 밖의 성분은, 전기 화학 소자에 있어서의 전기 화학 반응에 영향을 미치지 않는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 분산제, 점도 조정제, 젖음제 등의 기지의 첨가제를 들 수 있다. 이들 그 밖의 성분은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0117] <전기 화학 소자 기능층용 조성물의 조제 방법>

[0118] 기능층용 조성물의 조제 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상술한 입자상 중합체와, 결착재와, 분산매로서의 물과, 필요에 따라 사용되는 그 밖의 성분을 혼합함으로써 조제할 수 있다. 한편, 수계 용매 중에서 단량체 조성물을 중합하여 입자상 중합체나 결착재를 조제한 경우에는, 입자상 중합체나 결착재는, 수분산체의 상태에서 그대로 다른 성분과 혼합해도 된다. 또한, 입자상 중합체나 결착재를 수분산체의 상태에서 혼합하는 경우에는, 수분산체 중의 물을 분산매로서 사용해도 된다.

[0119] 여기서, 상술한 성분의 혼합 방법은 특별히 제한되지 않지만, 각 성분을 효율 좋게 분산시키기 위하여, 혼합 장치로서 분산기를 사용하여 혼합을 행하는 것이 바람직하다. 그리고, 분산기는, 상기 성분을 균일하게 분산 및 혼합할 수 있는 장치가 바람직하다. 분산기로는, 볼 밀, 샌드 밀, 안료 분산기, 뇌궤기, 초음파 분산기, 호모게나이저, 플래네터리 믹서 등을 들 수 있다.

[0120] (전기 화학 소자용 기능층 형성 기재)

[0121] 전기 화학 소자용 기능층은, 상술한 기능층용 조성물을 사용하여, 예를 들어, 적절한 기재 상에 형성할 수 있다. 그리고, 기능층을 기재 상에 형성함으로써, 비수계 이차 전지용 기능층 형성 기재가 얻어진다. 여기서, 기능층에는, 적어도, 상술한 입자상 중합체, 결착재, 및 필요에 따라 사용되는 그 밖의 성분이 포함되어 있다. 한편, 기능층 중에 포함되어 있는 각 성분은, 상기 기능층용 조성물 중에 포함되어 있던 것으로, 그들 각 성분

의 호적한 존재비는, 기능층용 조성물 중의 각 성분의 호적한 존재비와 동일하다. 그리고, 기재 상에 형성된 기능층은, 웨트 접착성이 우수하기 때문에, 기능층 형성 기재를 구비하는 전기 화학 소자에 우수한 전기 화학적 특성(사이클 특성 및 출력 특성)을 발휘시킬 수 있다.

[0122] <기재>

[0123] 기능층을 형성하는 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 세퍼레이터의 일부를 구성하는 부재로서 기능층을 사용하는 경우에는, 기재로는 세퍼레이터 기재를 사용할 수 있고, 또한, 전극의 일부를 구성하는 부재로서 기능층을 사용하는 경우에는, 기재로는 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극 기재를 사용할 수 있다. 또한, 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 기재 상에 기능층을 형성하여 얻어지는 기능층 형성 기재의 용법에 특별히 제한은 없고, 예를 들어 세퍼레이터 기재 등의 위에 기능층을 형성하여 그대로 세퍼레이터 등의 전기 화학 소자 부재로서 사용해도 되고, 전극 기재 상에 기능층을 형성하여 그대로 전극으로서 사용해도 되며, 이형 기재 상에 형성한 기능층을 기재로부터 한번 박리하고, 다른 기재에 첩부하여 전지 부재로서 사용해도 된다.

[0124] 그러나, 기능층으로부터 이형 기재를 떼어내는 공정을 생략하여 전기 화학 소자 부재의 제조 효율을 높이는 관점에서는, 기재로서 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재를 사용하고, 기능층 형성 기재를 전기 화학 소자 부재로서 그대로 사용하는 것이 바람직하다. 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재에 형성된 기능층은, 상술한 입자상 중합체를 포함하므로, 양호한 웨트 접착성을 발휘할 수 있다. 또한, 이에 의해, 기능층은, 전기 화학 소자의 전기 화학적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0125] [세퍼레이터 기재]

[0126] 기능층을 형성하는 세퍼레이터 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2012-204303호에 기재된 것을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 세퍼레이터 전체의 막두께를 얇게 할 수 있고, 이에 의해, 전기 화학 소자 내의 전극 활물질의 비율을 높여 체적당의 용량을 높일 수 있다는 점에서, 폴리올레핀계(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리염화비닐)의 수지로 이루어지는 미다공막이 바람직하다. 한편, 세퍼레이터 기재는, 기능층 이외의, 소기의 기능을 발휘할 수 있는 임의의 층을 그 일부에 포함하고 있어도 된다.

[0127] [전극 기재]

[0128] 기능층을 형성하는 전극 기재(정극 기재 및 부극 기재)로는, 특별히 한정되지 않지만, 집전체 상에 전극 합재층이 형성된 전극 기재를 들 수 있다. 여기서, 집전체, 전극 합재층 중의 성분(예를 들어, 전극 활물질(정극 활물질, 부극 활물질) 및 전극 합재층용 결착재(정극 합재층용 결착재, 부극 합재층용 결착재) 등), 그리고, 집전체 상으로의 전극 합재층의 형성 방법은, 기지의 것을 이용할 수 있고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2013-145763호에 기재된 것을 이용할 수 있다. 한편, 전극 기재는, 기능층 이외의, 소기의 기능을 갖는 임의의 층을 그 일부에 포함하고 있어도 된다.

[0129] [이형 기재]

[0130] 기능층을 형성하는 이형 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 기지의 이형 기재를 사용할 수 있다.

[0131] <비수계 이차 전지용 기능층의 형성 방법>

[0132] 상술한 세퍼레이터 기재, 전극 기재 등의 기재 상에 기능층을 형성하는 방법으로는, 이하의 방법을 들 수 있다.

[0133] 1) 기능층용 조성물을 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재의 표면(전극 기재의 경우에는 전극 합재층측의 표면, 이하 동일)에 도포하고, 이어서 건조시키는 방법;

[0134] 2) 기능층용 조성물에 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재를 침지 후, 이것을 건조시키는 방법;

[0135] 3) 기능층용 조성물을, 이형 기재 상에 도포, 건조시켜 기능층을 제조하고, 얻어진 기능층을 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재의 표면에 전사하는 방법;

[0136] 이들 중에서도, 상기 1)의 방법이, 기능층의 막두께 제어를 하기 쉬운 점에서 특히 바람직하다. 그 1)의 방법은, 상세하게는, 기능층용 조성물을 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재 상에 도포하는 공정(도포 공정)과, 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재 상에 도포된 기능층용 조성물을 건조시켜 기능층을 형성하는 공정(건조 공정)을 구비한다.

[0137] 도포 공정에 있어서, 기능층용 조성물을 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재 상에 도포하는 방법은, 특별히 제한은

없고, 예를 들어, 스프레이 코트법, 닥터 블레이드법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 브러시 도포법 등의 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 보다 얇은 기능층을 형성하는 점에서, 스프레이 코트법이나 그라비아법이 바람직하다. 또한 건조 공정에 있어서, 기재 상의 기능층용 조성물을 건조시키는 방법으로는, 특별히 한정되지 않고 공지의 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들어 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, 적외선이나 전자선 등의 조사에 의한 건조법을 들 수 있다. 건조 조건은 특별히 한정되지 않지만, 건조 온도는 바람직하게는 30 ~ 80℃이고, 건조 시간은 바람직하게는 30초 ~ 10분이다.

[0138] 한편, 기재 상에 형성된 기능층의 두께는, 바람직하게는 0.5㎛ 이상, 보다 바람직하게는 0.8㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 1.0㎛ 이상이고, 바람직하게는 15㎛ 이하, 보다 바람직하게는 10㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 5㎛ 이하이다. 기능층의 두께가, 상기 범위의 하한값 이상임으로써, 얻어지는 기능층의 강도를 충분히 확보할 수 있고, 상기 범위의 상한값 이하임으로써, 기능층의 이온 확산성을 확보하여 전기 화학 소자의 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0139] 여기서, 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층에 있어서는, 통상, 결착재, 입자상 중합체, 및 임의 성분인 내열성 미립자가 기능층의 두께 방향으로 쌓이도록 하여 배치되어 있다. 그리고, 이들의 배합 성분 비중 및 사이즈 등의 조합에 따라서는, 비교적 대경의 입자상 중합체가 결착재를 포함하여, 임의 성분인 내열성 미립자를 포함할 수 있는 충전층으로부터 튀어나온 상태가 되는 경우가 있다. 이러한 경우에, 기능층의 두께로는, 기능층을 형성한 기재 표면부터, 기능층의 표면을 형성하는 결착재 또는 내열성 미립자까지의 연직 방향의 거리로서, 정의할 수 있다.

[0140] (전기 화학 소자)

[0141] 본 발명의 기능층을 구비하는 전기 화학 소자는, 적어도 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재를 구비하고 있으면 되며, 따라서, 본 발명의 효과를 현저하게 손상시키지 않는 한, 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재 이외의 구성 요소를 구비하고 있어도 된다.

[0142] 그리고, 본 발명의 전기 화학 소자는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지나 전기 이중층 커패시터이고, 바람직하게는 리튬 이온 이차 전지이다.

[0143] 본 발명에 따른 전기 화학 소자는, 상술한 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재를 구비하는 것이다. 보다 구체적으로는, 전기 화학 소자는, 정극, 부극, 및 세퍼레이터 중의 적어도 어느 하나가, 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재로 이루어지는 것일 수 있다. 한편, 기능층이 세퍼레이터 상에 존재하는 경우에 있어서는, 기능층은, 세퍼레이터 기재의 편면 상에만 형성되어 있어도 되고, 세퍼레이터 기재의 양면 상에 형성되어 있어도 된다. 상술한 본 발명의 기능층은 웨트 접착성이 우수하기 때문에, 이러한 기능층을 구비하는 전기 화학 소자는, 사이클 특성 및 출력 특성 등의 전기 화학 특성이 우수하다.

[0144] 여기서, 이하에서는, 본 발명의 전기 화학 소자의 일례로서의 리튬 이온 이차 전지에 대하여 설명한다. 한편, 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재로 이루어지는 것 이외의 정극 및 부극, 그리고 전해액으로는, 리튬 이온 이차 전지에 있어서 사용되고 있는 기지의 정극, 부극, 및 전해액을 사용할 수 있다.

[0145] <전해액>

[0146] 전해액으로는, 통상, 유기 용매에 지지 전해질을 용해시킨 유기 전해액이 사용된다. 지지 전해질로는, 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지에 있어서는 리튬염이 사용된다. 리튬염으로는, 예를 들어, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, $LiClO_4$, CF_3SO_3Li, $C_4F_9SO_3Li$, CF_3COOLi, $(CF_3CO)_2NLi$, $(CF_3SO_2)_2NLi$, $(C_2F_5SO_2)NLi$ 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 용매에 녹기 쉬워 높은 해리도를 나타내는 점에서, $LiPF_6$, $LiClO_4$, CF_3SO_3Li가 바람직하다. 한편, 전해질은 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 통상은, 해리도가 높은 지지 전해질을 사용할수록 리튬 이온 전도도가 높아지는 경향이 있으므로, 지지 전해질의 종류에 의해 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.

[0147] 전해액에 사용하는 유기 용매로는, 지지 전해질을 용해할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지에 있어서는, 디메틸카보네이트(DMC), 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 메틸에틸카보네이트(에틸메틸카보네이트(EMC)), 비닐렌카보네이트 등의 카보네이트류; γ-부티로락톤, 포름산메틸 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류; 술포란, 디메틸술폭시드 등의 함황 화합물류; 등이 호적하게 사용된다.

[0148] 또한 이들 용매의 혼합액을 사용해도 된다. 그 중에서도, 유전율이 높아, 안정적인 전위 영역이 넓은 점에서, 카보네이트류가 바람직하다. 통상, 사용하는 용매의 점도가 낮을수록 리튬 이온 전도도가 높아지는 경향이 있으므로, 용매의 종류에 의해 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.

[0149] 한편, 전해액 중의 전해질의 농도는 적당히 조정할 수 있다. 또한, 전해액에는, 기지의 첨가제를 첨가해도 된다.

[0150] <리튬 이온 이차 전지의 제조 방법>

[0151] 본 발명의 전기 화학 소자로서의 리튬 이온 이차 전지는, 예를 들어, 상술한 정극과 부극을 기능층 형성 세퍼레이터를 개재하여 중첩하고, 이것을 필요에 따라 감기, 접기 등을 하여 전지 용기에 넣고, 전지 용기에 전해액을 주입하여 봉구함으로써 제조할 수 있다. 여기서, 전지 용기에는, 필요에 따라 익스팬디드 메탈이나, 퓨즈, PTC 소자 등의 과전류 방지 소자, 리드판 등을 넣어, 전지 내부의 압력 상승, 과충방전의 방지를 해도 된다. 전지의 형상은, 예를 들어, 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등 어느 것이어도 된다.

[0152] **실시예**

[0153] 이하, 본 발명에 대하여 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하의 설명에 있어서, 양을 나타내는 「%」 및 「부」는, 특별히 언급하지 않는 한, 질량 기준이다. 또한, 복수 종류의 단량체를 공중합하여 제조되는 중합체에 있어서, 어느 단량체를 중합하여 형성되는 구조 단위의 상기 중합체에 있어서의 비율은, 별도로 언급하지 않는 한, 통상은, 그 중합체의 중합에 사용하는 전체 단량체에서 차지하는 당해 어느 단량체의 비율(투입비)과 일치한다. 실시예 및 비교예에 있어서, 각종 속성의 측정 및 평가는, 하기에 따라 실시하였다.

[0154] <유리 전이 온도>

[0155] 실시예 및 비교예에서 조제한 입자상 중합체 및 결착재를 측정 시료로 하였다. 측정 시료 10mg을 알루미늄 팬에 계량하고, 시차열 분석 측정 장치(에스아이아이·나노테크놀로지사 제조 「EXSTAR DSC6220」)로, 레퍼런스로서 빈 알루미늄 팬을 사용하고, 측정 온도 범위 -100℃ ~ 500℃ 사이에서, 승온 속도 10℃/분으로, JIS Z 8703에 규정된 조건하에서 측정을 실시하여, 시차 주사 열량 분석(DSC) 곡선을 얻었다. 이 승온 과정에서, 미분 신호(DDSC)가 0.05 mW/분/mg 이상이 되는 DSC 곡선의 흡열 피크가 나오기 직전의 베이스라인과, 흡열 피크 후에 최초로 나타나는 변곡점에서의 DSC 곡선의 접선과의 교점을, 유리 전이 온도(℃)로서 구하였다.

[0156] <입자상 중합체의 체적 평균 입자경>

[0157] 실시예 및 비교예에서 조제한 입자상 중합체를 측정 시료로 하였다. 측정 시료 0.1g 상당량을 칭량하여, 비커에 취하고, 분산제로서 알킬벤젠술폰산 수용액(후지 필름사 제조, 「드라이웰」) 0.1mL를 첨가하였다. 상기 비커에, 희석액(베크만·쿨터사 제조, 「아이소톤 II」)을 10 ~ 30mL 더 첨가하고, 20W(Watt)의 초음파 분산기로 3분간 분산시켰다. 그 후, 입경 측정기(베크만·쿨터사 제조, 「멀티사이저」)를 사용하여, 애퍼처 직경: 20μm, 매체: 아이소톤 II, 측정 입자 개수: 100,000개의 조건하에서, 측정 시료의 체적 평균 입자경을 측정하였다. 한편, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경(D50)을, 측정 시료의 체적 평균 입자경으로 하였다.

[0158] <결착재의 체적 평균 입자경>

[0159] 실시예, 비교예에서 조제한 결착재의 체적 평균 입자경은, 레이저 회절법으로 측정하였다. 구체적으로는, 조제한 결착재를 포함하는 수분산 용액(고형분 농도 0.1 질량%로 조정)을 시료로 하였다. 그리고, 레이저 회절식 입자경 분포 측정 장치(베크만·쿨터사 제조, 「LS-230」)를 사용하여 측정된 입자경 분포(체적 기준)에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경 D50을, 체적 평균 입자경으로 하였다.

[0160] <입자상 중합체의 평균 원형도>

[0161] 실시예 및 비교예에서 조제한 입자상 중합체를 측정 시료로 하였다. 용기 중에, 미리 이온 교환수 10mL를 넣고, 그 안에 분산제로서 계면 활성제(알킬벤젠술폰산) 0.02g을 첨가하고, 또한 측정 시료 0.02g을 첨가해, 초음파 분산기를 사용하여 60W(Watt)로 3분간, 분산 처리를 행하였다. 측정시의 측정 시료의 농도가 3,000 ~ 10,000개/μL가 되도록 조정하고, 0.4μm 이상의 원 상당 직경의 측정 시료 1,000 ~ 10,000개에 대해 플로우식 입자 상(像) 분석 장치(시멕스사 제조, 「FPIA-3000」)를 사용하여 측정하였다. 한편, 원형도는 하기 식(I)로 나타내어지며, 평균 원형도는, 그 평균을 취한 것이다.

[0162] 원형도 = 입자상 중합체의 투영 면적과 동등한 원의 둘레/입자상 중합체의 투영 상의 둘레 ···(I)

[0163] <입자상 중합체의 표면 근방에 있어서의 원자 X(산소 원자 또는 질소 원자)의 분포>

[0164] 실시예 및 비교예에서 조제한 입자상 중합체를, 상온 경화성의 에폭시 수지 중에 충분히 확산시킨 후, 포매하여, 입자상 중합체를 함유하는 블록편을 제작하였다. 다음으로, 블록편을, 다이아몬드날을 구비한 마이크로톰으로 두께 80nm ~ 200nm의 박편상으로 잘라내어, 측정용 시료를 제조하였다. 그 후, 필요에 따라, 예를 들어 4산화루테늄 또는 4산화오스뮴을 사용하여 측정용 시료에 염색 처리를 실시하였다. 다음으로, 이 측정용 시료를, 원자 분해능 분석 전자 현미경(닛폰 전자 주식회사 제조, JEM-ARM200F NEOARM)에 세트하여, 입자상 중합체의 단면 구조를 사진 촬영하였다. 화상 범위는 125nm 사방에서 취득하였다. 화상 범위로부터 랜덤으로 10 검체를 측정 대상 입자로서 선택하였다.

[0165] 그 후, 에너지 분산형 X선 분석 장치(EDS)(닛폰 전자 주식회사 제조, JED-2300)로, 원소 분석을 행하였다. 분석 대상인 원자 X는, 실시예 1 ~ 5, 7 ~ 9, 및 비교예 1 ~ 5에서는 산소 원자, 실시예 6에서는 질소 원자로 하였다. 이러한 원소 분석에 의해, 입자상 중합체의 최표면에 있어서의 원자 X의 농도를 100%로 하여, 하기의 영역 I ~ III에 있어서의 원자 X의 상대 농도를 측정하였다.

[0166] ·영역 I: 입자상 중합체의 최표면으로부터 입자상 중합체의 중심을 향하는 방향에서, 깊이 1.0% 이상 1.5% 이하의 영역

[0167] ·영역 II: 입자상 중합체의 최표면으로부터 입자상 중합체의 중심을 향하는 방향에서, 깊이 0.5% 이상 1.0% 미만의 영역

[0168] ·영역 III: 입자상 중합체의 최표면으로부터 깊이 0.5% 미만까지의 영역

[0169] <기능층의 두께>

[0170] 실시예 9 이외의 실시예 및 비교예에 있어서는, 기능층 형성 세퍼레이터의 단면을, 전계 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 사용하여 관찰하고, 얻어진 화상으로부터, 무기 입자층의 두께를 산출하였다. 한편, 무기 입자층의 두께는, 기능층이 형성된 측의 세퍼레이터의 표면부터, 기능층의 표면을 형성하는 무기 입자까지의 연직 방향의 거리로 하였다.

[0171] 실시예 9에 대해서는, 기능층 형성 전극을 관찰 대상으로 하여, 상기와 동일한 조작을 실시하고, 기능층이 형성된 측 전극 기재 표면부터 기능층의 표면을 형성하는 결착재까지의 연직 방향의 거리로 하였다.

[0172] <전해액 침지 후의 접착성(웨트 접착성)>

[0173] 실시예, 비교예에서 제작한 정극 및 세퍼레이터(기능층을 양면에 구비한다)를, 각각 길이 50㎜, 폭 10㎜로 재단하였다. 그리고, 재단한 정극 및 세퍼레이터를, 중첩하여 적층시켰다. 얻어진 적층편을, 온도 25℃, 하중 10 kN/m의 롤 프레스를 사용해, 30 m/분의 프레스 속도로 프레스하여, 시험편을 얻었다. 이 시험편을, 온도 60℃의 전해액 중에 72시간 침지하였다. 여기서, 전해액으로는, 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용매(체적 혼합비: EC/DEC = 1/2)에, 지지 전해질로서 농도 1M의 $LiPF_6$을 포함하는 용액을 사용하였다.

침지 후의 시험편을 전해액으로부터 꺼내서, 시험편의 표면의 전해액을 닦아냈다. 이 시험편을, 1 MPa, 80℃, 3분의 조건으로 다시 프레스하였다. 다시 프레스한 후의 시험편을, 정극의 집전체측의 면을 아래로 하여, 정극의 표면에 셀로판 테이프(JIS Z1522에 규정되는 것)를 첩부하였다. 한편, 셀로판 테이프는 수평한 시험대에 고정해 두었다. 그리고, 인장 속도 50 ㎜/분으로, 세퍼레이터의 일단을 연직 상방으로 잡아당겨 떼어냈을 때의 응력을 측정하였다. 당해 측정을 합계 3회 행하였다. 또한 별도로, 상기와 동일하게 하여, 부극 및 세퍼레이터의 적층편을 얻고, 당해 적층편을 프레스하여 시험편을 얻었다. 그리고, 상기 정극을 사용한 경우와 동일하게 하여, 다시 프레스한 후의 시험편을 얻고, 전해액 침지 후의 응력의 측정을 합계 3회 행하였다.

[0174] 상기 정극 및 부극을 사용한 측정에 의해, 얻어진 합계 6회의 응력의 평균값을 제2 필 강도(N/m)로서 구하고, 전해액 침지 후의, 기능층을 개재한 전극과 세퍼레이터의 프로세스 접착성으로서 하기의 기준으로 평가하였다. 제2 필 강도가 클수록, 웨트 접착성이 양호한 것을 나타낸다.

[0175] A: 제2 필 강도가 5.0 N/m 이상

[0176] B: 제2 필 강도가 3.0 N/m 이상 5.0 N/m 미만

[0177] C: 제2 필 강도가 1.0 N/m 이상 3.0 N/m 미만

[0178] D: 제2 필 강도가 1.0 N/m 미만

[0179] <기능층의 내블로킹성>

[0180] 실시예 및 비교예에서 제작한 기능층 형성 세퍼레이터를 폭 4cm × 길이 4cm의 사이즈로 2매 잘라내어 시험편으로 하였다. 얻어진 2매의 시험편을, 기능층측이 대향하도록 하여 중첩한 후에, 온도 40℃, 하중 8kN으로 평판 프레스를 사용해, 2분간 프레스하여 프레스체를 얻었다. 얻어진 프레스체의 일방단을 고정하고, 프레스체의 타방단을 인장 속도 50 ㎜/분으로 연직 상방으로 잡아당겨 떼어냈을 때의 응력을 측정하고, 얻어진 응력을 블로킹 강도로 하였다. 그리고, 블로킹 강도를, 이하의 기준으로 평가하였다. 블로킹 강도가 작을수록, 기능층은 블로킹의 발생을 양호하게 억제하는, 즉, 기능층의 내블로킹성이 높은 것을 나타낸다.

[0181] A: 2.0 N/m 미만

[0182] B: 2.0 N/m 이상 3.0 N/m 미만

[0183] C: 3.0 N/m 이상 4.0 N/m 미만

[0184] D: 4.0 N/m 이상

[0185] <이차 전지의 사이클 특성>

[0186] 실시예 및 비교예에서 제작한 리튬 이온 이차 전지를, 온도 25℃에서 5시간 정치하였다. 다음으로, 온도 25℃, 0.2C의 정전류법으로, 셀 전압 3.65V까지 충전하고, 그 후, 온도 60℃에서 12시간 에이징 처리를 행하였다. 그리고, 온도 25℃, 0.2C의 정전류법으로, 셀 전압 3.00V까지 방전하였다. 그 후, 0.2C의 정전류법으로, CC-CV 충전(상한 셀 전압 4.20V)을 행하고, 0.2C의 정전류법으로 3.00V까지 CC 방전하였다. 이 0.2C에 있어서의 충방전을 3회 반복 실시하였다.

[0187] 그 후, 온도 25℃의 환경하, 셀 전압 4.20-3.00V, 1.0C의 충방전 레이트로 충방전의 조작을 100 사이클 행하였다. 그 때, 제1회째의 사이클의 방전 용량을 X1, 제100회째의 사이클의 방전 용량을 X2라고 정의하였다.

[0188] 그리고, 방전 용량 X1 및 방전 용량 X2를 이용하여, 용량 유지율 ΔC´ = (X2/X1) × 100(%)을 구하고, 이하의 기준에 의해 평가하였다. 용량 유지율 ΔC´의 값이 클수록, 이차 전지는 사이클 특성이 우수한 것을 나타낸다.

[0189] A: 용량 유지율 ΔC´이 90% 이상

[0190] B: 용량 유지율 ΔC´이 85% 이상 90% 미만

[0191] C: 용량 유지율 ΔC´이 80% 이상 85% 미만

[0192] D: 용량 유지율 ΔC´이 80% 미만

[0193] <이차 전지의 출력 특성>

[0194] 실시예 및 비교예에서 제작한 리튬 이온 이차 전지를, 온도 25℃의 분위기하에서, 4.3V까지 정전류 정전압(CCCV) 충전하여, 셀을 준비하였다. 준비한 셀을, 0.2C 및 1.5C의 정전류법에 의해, 3.0V까지 방전하고, 전기 용량을 구하였다. 그리고, 전기 용량의 비[= (1.5C에서의 전기 용량/0.2C에서의 전기 용량) × 100(%)]로 나타내어지는 방전 용량 유지율을 구하였다. 이 측정을, 리튬 이온 이차 전지 5셀에 대하여 행하였다. 그리고, 각 셀의 방전 용량 유지율의 평균값을 구하고, 이하의 기준으로 평가하였다. 방전 용량 유지율의 평균값이 클수록, 이차 전지는 출력 특성이 우수한 것을 나타낸다.

[0195] A: 방전 용량 유지율의 평균값이 90% 이상

[0196] B: 방전 용량 유지율의 평균값이 85% 이상 90% 미만

[0197] C: 방전 용량 유지율의 평균값이 85% 미만

[0198] (실시예 1)

[0199] <입자상 중합체의 조제>

[0200] [단량체 조성물(A)의 조제]

[0201] 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌 65 부, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 2-에틸헥실아크릴레이트 9.5

부, 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.5 부, 및 에폭시기 함유 불포화 단량체로서의 글리시딜메타크릴레이트 5 부를 혼합하여, 단량체 조성물(A)을 조제하였다.

[0202] [금속 수산화물의 조제]

[0203] 이온 교환수 200 부에 염화마그네슘 8 부를 용해시켜 이루어지는 수용액(A1)에, 이온 교환수 50 부에 수산화나트륨 5.6 부를 용해시켜 이루어지는 수용액(A2)를 교반하에서 서서히 첨가하여, 금속 수산화물로서의 수산화마그네슘을 포함하는 콜로이드 분산액(A)을 조제하였다.

[0204] [현탁 중합법]

[0205] 현탁 중합법에 의해 입자상 중합체를 조제하였다. 구체적으로는, 상기 수산화마그네슘을 포함하는 콜로이드 분산액(A)에, 단량체 조성물(A)을 투입하고, 더 교반한 후, 중합 개시제로서의 디(3,5,5-트리메틸헥사노일)퍼옥사이드(니치유사 제조, 「퍼로일(등록상표) 355」) 2.9 부를 첨가하여 혼합액을 얻었다. 얻어진 혼합액을, 인라인형 유화 분산기(타이헤이요 기공사 제조, 「캐비트론」)를 사용해 15,000 rpm의 회전수로 1분간 고전단 교반하여, 수산화마그네슘을 포함하는 콜로이드 분산액(A) 중에, 단량체 조성물(A)의 혼합 액적을 형성하였다.

[0206] 상기 단량체 조성물의 액적이 형성된, 수산화마그네슘을 포함하는 콜로이드 분산액(A)을 반응기에 넣고, 70℃로 승온하여, 제1 중합 공정을 실시하였다. 중합 전화율이 90%가 된 타이밍에서, 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌 10 부, 에폭시기 함유 불포화 단량체로서의 글리시딜메타크릴레이트 10 부를 10분간에 걸쳐 첨가하고, 5시간에 걸쳐 제2 중합 공정에 있어서의 중합 반응을 행하여, 입자상 중합체를 포함하는 수분산액을 얻었다.

[0207] 또한, 상기 입자상 중합체를 포함하는 수분산액을 교반하면서, 실온(25℃)하에서 황산을 적하하고, pH가 6.5 이하가 될 때까지 산 세정을 행하였다. 이어서, 여과 분리를 행하고, 얻어진 고형분에 이온 교환수 500 부를 첨가하여 재슬러리화시켜, 물 세정 처리(세정, 여과, 및 탈수)를 수 회 반복하여 행하였다. 그리고 나서, 여과 분리를 행하고, 얻어진 고형분을 건조기의 용기 내에 넣고, 40℃에서 48시간 건조를 행하여, 건조된 입자상 중합체를 얻었다.

[0208] 얻어진 입자상 중합체의 체적 평균 입자경, 및 유리 전이 온도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0209] <결착재(α)를 포함하는 수분산액의 조제>

[0210] 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 70 부, 유화제로서의 라우릴황산나트륨(카오 케미컬사 제조, 「에말(등록상표) 2F」) 0.15 부, 및 중합 개시제로서의 과황산암모늄 0.5 부를 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 60℃로 승온하였다.

[0211] 한편, 다른 용기에서, 이온 교환수 50 부, 분산 안정제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨 0.5 부, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 n-부틸아크릴레이트 94 부, 산기 함유 단량체로서의 메타크릴산 2 부, 및 니트릴기 함유 불포화 단량체로서의 아크릴로니트릴 2 부, 그리고 가교성 단량체로서의 알릴메타크릴레이트 1 부 및 에폭시기 함유 불포화 단량체로서의 알릴글리시딜에테르 1 부를 혼합하여, 단량체 조성물(α)를 조제하였다.

[0212] 얻어진 단량체 조성물(α)를 4시간에 걸쳐 상술한 교반기를 구비한 반응기에 연속적으로 첨가하여 중합을 행하였다. 첨가 중에는, 60℃에서 반응을 행하였다. 첨가 종료 후, 70℃에서 3시간 더 교반하고 나서 반응을 종료하고, 아크릴계 중합체로서의 입자상의 결착재(α)를 포함하는 수분산액을 얻었다. 얻어진 입자상의 결착재(α)는, 체적 평균 입자경이 0.25㎛이고, 유리 전이 온도는 -40℃였다.

[0213] <기능층용 조성물의 조제>

[0214] 내열성 미립자인 무기 입자로서의 알루미나(스미토모 화학사 제조, 「AKP30」, 체적 평균 입자경: 0.3㎛) 100 부에 분산제로서의 폴리아크릴산 0.5 부를 첨가하고, 결착재(α)를 포함하는 수분산액을 고형분 상당으로 5 부와, 증점제로서의 카르복시메틸셀룰로오스 1.5 부를 첨가하고, 고형분 농도가 55%가 되도록 이온 교환수를 첨가하고, 볼 밀을 사용해 혼합하여, 혼합 전 슬러리를 얻었다.

[0215] 입자상 중합체 100 부에 대하여, 계면 활성제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨(카오 케미컬사 제조, 「네오펠렉스 G-15」) 0.2 부를 첨가하고, 고형분 농도가 40%가 되도록 혼합하고, 얻어진 혼합액을, 상기와 같이 하여 얻은 혼합 전 슬러리에 첨가하였다. 고형분 농도가 40%가 되도록 이온 교환수를 더 첨가하여, 무기 입자(알루미나)와 입자상 중합체의 혼합 비율이 표 1에 나타내는 혼합 비율이 되는 슬러리 조성물(기능층용 조성물)을 얻었다.

[0216] <기능층 형성 세퍼레이터의 제작>

[0217] 폴리에틸렌제의 미다공막(두께: 12㎛)을 세퍼레이터 기재로서 준비하였다. 이 세퍼레이터 기재의 일방의 면에, 상술한 바와 같이 하여 얻은 슬러리 조성물을 바 코터법에 의해 도포하였다. 다음으로, 슬러리 조성물이 도포된 세퍼레이터 기재를 50℃에서 1분간 건조시켜, 기능층을 형성하였다. 동일한 조작을 세퍼레이터 기재의 타방의 면에 대해서도 행하여, 세퍼레이터 기재의 양면에 각각 기능층을 구비하는 기능층 형성 세퍼레이터를 제작하였다. 한편, 각각의 기능층에 있어서의 무기 입자층의 두께는 2.0㎛로 하였다.

[0218] <정극의 제작>

[0219] 정극 활물질로서의 $LiCoO_2$(체적 평균 입자경: 12㎛)를 100 부, 도전재로서의 아세틸렌 블랙(덴카사 제조, 「HS-100」)을 2 부, 정극 합재층용 결착재로서의 폴리불화비닐리덴(쿠레하사 제조, 「#7208」)을 고형분 상당으로 2 부, 및 용매로서의 N-메틸피롤리돈을 혼합하여, 전체 고형분 농도를 70%로 하였다. 이들을 플래네터리 믹서에 의해 혼합하여, 정극용 슬러리 조성물을 조제하였다.

[0220] 상기 정극용 슬러리 조성물을, 콤마 코터로, 집전체로서의 두께 20㎛의 알루미늄박 상에, 건조 후의 막두께가 150㎛ 정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 알루미늄박을 0.5 m/분의 속도로 60℃의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 그 후, 120℃에서 2분간 가열 처리하여, 프레스 전의 정극 원단을 얻었다. 이 프레스 전의 정극 원단을 롤 프레스로 압연하여, 정극 합재층(두께: 60㎛)을 구비하는 프레스 후의 정극을 얻었다.

[0221] <부극의 제작>

[0222] 교반기 장착 5 MPa 내압 용기에, 1,3-부타디엔 33 부, 이타콘산 3.5 부, 스티렌 63.5 부, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨 0.4 부, 이온 교환수 150 부, 및 중합 개시제로서의 과황산칼륨 0.5 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 50℃로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전화율이 96%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 부극 합재층용 결착재(SBR)를 포함하는 혼합물을 얻었다. 이 부극 합재층용 결착재를 포함하는 혼합물에, 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, pH 8로 조정 후, 가열 감압 증류에 의해 미반응 단량체의 제거를 행하였다. 그 후, 30℃ 이하까지 냉각하여, 원하는 부극 합재층용 결착재를 포함하는 수분산액을 얻었다.

[0223] 부극 활물질(1)로서의 인조 흑연(체적 평균 입자경: 15.6㎛) 80 부, 부극 활물질(2)로서 실리콘계 활물질 SiOx(체적 평균 입경: 4.9㎛) 16 부를 배합하고, 점도 조정제로서의 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염(닛폰 제지사 제조, 「MAC350HC」)의 2% 수용액을 고형분 상당으로 2.5 부, 및 이온 교환수를 혼합하여 고형분 농도 68%로 조정한 후, 25℃에서 60분간 더 혼합하였다. 또한, 이온 교환수로 고형분 농도를 62%로 조정한 후, 25℃에서 15분간 더 혼합하여, 혼합액을 얻었다. 이 혼합액에, 상기 부극 합재층용 결착재를 포함하는 수분산액을 고형분 상당량으로 1.5 부, 및 이온 교환수를 넣어, 최종 고형분 농도가 52%가 되도록 조정하고, 10분간 더 혼합하여, 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 감압하에서 탈포 처리하여 유동성이 좋은 부극용 슬러리 조성물을 얻었다.

[0224] 상기 부극용 슬러리 조성물을, 콤마 코터로, 집전체로서의 두께 20㎛의 구리박 상에, 건조 후의 막두께가 150㎛ 정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 구리박을 0.5 m/분의 속도로 60℃의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 그 후, 120℃에서 2분간 가열 처리하여, 프레스 전의 부극 원단을 얻었다. 이 프레스 전의 부극 원단을 롤 프레스로 압연하여, 부극 합재층(두께: 80㎛)을 구비하는 프레스 후의 부극을 얻었다.

[0225] 상술한 바와 같이 하여 얻은 기능층 형성 세퍼레이터, 정극, 및 부극을 사용하여, 웨트 접착성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0226] <리튬 이온 이차 전지의 제작>

[0227] 상술한 바와 같이 하여 제작한 프레스 후의 정극을 49cm × 5cm의 장방형으로 잘라내어, 정극 합재층측의 표면이 상측이 되도록 두고, 그 정극 합재층 상에, 120cm × 5.5cm로 잘라낸 상기 기능층 형성 세퍼레이터를, 정극이 기능층 형성 세퍼레이터의 길이 방향의 일방측에 위치하도록 배치하였다. 또한, 상술한 바와 같이 하여 제작한 프레스 후의 부극을 50cm × 5.2cm의 장방형으로 잘라내어, 기능층 형성 세퍼레이터 상에, 부극 합재층측의 표면이 기능층 형성 세퍼레이터에 대향하고, 또한, 부극이 기능층 형성 세퍼레이터의 길이 방향의 타방측에 위치하도록 배치하였다. 그리고, 얻어진 적층체를 권회기에 의해 권회하여, 권회체를 얻었다. 이 권회체를 70℃, 1 MPa로 프레스하여, 편평체로 한 후, 전지의 외장으로서의 알루미늄 포장재 외장으로 감싸고, 전해액[용매: 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트/비닐렌카보네이트(체적비) = 68.5/30/1.5, 전해질: 농도 1M의

$LiPF_6$)]을 공기가 남지 않도록 주입하였다. 그리고, 알루미늄 포장재 외장의 개구를 온도 150℃에서 히트 시일해 폐구하여, 용량 800 mAh의 권회형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.

[0228] 얻어진 리튬 이온 이차 전지를 사용하여 이차 전지의 사이클 특성 및 출력 특성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0229] (실시예 2)

[0230] <입자상 중합체의 조제>시에, 중합 전화율 95%의 시점에서 제2 중합 공정을 개시하고, 입자상 중합체의 영역 I, II에 있어서의 산소 원자의 농도 분포를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 각종 조작, 측정, 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0231] (실시예 3)

[0232] <입자상 중합체의 조제>시에, 단량체 조성물(A)에 배합하는 스티렌의 양을 49.5 부로 감량하는 동시에 2-에틸헥실아크릴레이트의 양을 25 부로 증가시켜, 입자상 중합체의 유리 전이 온도가 표 1에 나타내는 바와 같이 되도록 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 각종 조작, 측정, 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0233] (실시예 4)

[0234] <입자상 중합체의 조제> 공정 전체를 통하여, 스티렌의 양을 89 부로 증가시키고, 2-에틸헥실아크릴레이트의 양을 0.5 부로 감량하고, 또한, 글리시딜메타크릴레이트의 양을 10 부로 감량하고, 첨가 타이밍을 적당히 조절하여 입자상 중합체의 영역 I ~ III에 있어서의 산소 원자의 농도 분포는 실시예 1과 동일해지도록 유지하면서, 입자상 중합체의 유리 전이 온도가 표 1에 나타내는 바와 같이 되도록 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 각종 조작, 측정, 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0235] (실시예 5)

[0236] <입자상 중합체의 조제>시에, 분쇄법을 이용하여 이하와 같이 조제한 입자상 중합체의 평균 원형도가 표 1에 나타내는 바와 같이 되도록 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 각종 조작, 측정, 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0237] <<분쇄법에 따른 입자상 중합체의 조제>>

[0238] 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌 65 부, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 2-에틸헥실아크릴레이트 9.5 부, 및 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.5 부, 및 에폭시기 함유 불포화 단량체로서의 글리시딜메타크릴레이트 5 부를 톨루엔 중에 혼합하였다. 중합 개시제로서의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.5 부를 첨가하여, 70℃에서 10시간 반응시켰다. 반응 후, 메탄올로 침전 정제를 행하고, 진공 건조를 거쳐, 중합체를 얻었다. 이어서, 얻어진 중합체를, 제트 밀을 사용하여 분쇄하였다. 얻어진 분쇄물을 기류 분류기(호소카와 미크론사 제조, 「100ATP」)로 분급하였다.

[0239] 그 후, 분급한 분쇄물에 대해 열 구형화 처리를 실시하여, 입자상 중합체를 얻었다. 한편, 열 구형화 처리는, 온도 270℃의 분위기하, 열 구형화 장치(닛폰 뉴매틱사 제조, 「SFS3형」)를 사용하여 행하였다.

[0240] (실시예 6)

[0241] <입자상 중합체의 조제>시에, 단량체 조성물(A)을 조제함에 있어서, 글리시딜메타크릴레이트 대신에, 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위로서의 아크릴로니트릴을 5 부 배합하고, 또한 현탁 중합에 있어서, 글리시딜메타크릴레이트 대신에 니트릴기 함유 불포화 단량체 단위로서의 아크릴로니트릴을 10 부 배합한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 각종 조작, 측정, 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0242] (실시예 7)

[0243] <입자상 중합체의 조제>시에, 단량체 조성물(A)을 조제함에 있어서, 2-에틸헥실아크릴레이트 대신에, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서 부틸아크릴레이트를 9.5 부 배합한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 각종 조작, 측정, 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0244] (실시예 8)

[0245] <결착재(α)를 포함하는 수분산액의 조제>에 있어서, 단량체 조성물(α)의 조성을 하기와 같이 변경하여 단량체 조성물(β)로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 각종 조작, 측정, 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 1에 나

타낸다.

[0246] (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 2-에틸헥실아크릴레이트 94 부, 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌 2 부, 산기 함유 단량체로서의 아크릴산 2 부, 그리고 가교성 단량체로서의 알릴메타크릴레이트 1 부 및 알릴글리시딜에테르 1 부를 혼합하여, 단량체 조성물(β)를 조제하였다.

[0247] (실시예 9)

[0248] 내열성 미립자를 배합하지 않은 것 이외에는 실시예 8과 동일하게 하여, 기능층용 조성물을 얻고, 얻어진 기능층용 조성물을 사용하여, 정극 기재 및 부극 기재 상에 도포하여, 전기 화학 소자용 기능층 형성 정극 및 부극을 얻었다. 또한, 세퍼레이터로는, <기능층용 조성물의 조제>시의 혼합 전 슬러리를 도공한 기능층 형성 세퍼레이터를 사용하였다. 이러한 점 이외에는 실시예 1과 동일한 각종 조작, 측정, 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0249] 한편, 정극 기재로는, 실시예 1과 동일하게 하여 얻은 정극을 사용하고, 부극 기재로는 실시예 1과 동일하게 하여 얻은 부극을 사용하였다.

[0250] (비교예 1)

[0251] <입자상 중합체의 조제>시에, 제2 중합 공정을 행하지 않음으로써, 입자상 중합체의 영역 I, II에 있어서의 산소 원자의 농도 분포를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 각종 조작, 측정, 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0252] (비교예 2)

[0253] <입자상 중합체의 조제>시에, 중합 전화율 99%의 시점에서 제2 중합 공정을 개시하고, 입자상 중합체의 영역 I, II에 있어서의 산소 원자의 농도 분포를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 각종 조작, 측정, 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0254] (비교예 3)

[0255] <입자상 중합체의 조제>시에, 제2 중합 공정의 첨가 시간을 1시간반으로 하여, 입자상 중합체의 영역 I, II에 있어서의 산소 원자의 농도 분포를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 각종 조작, 측정, 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0256] (비교예 4)

[0257] <입자상 중합체의 조제>시에, 제2 중합 공정의 첨가 시간을 2시간으로 하여, 입자상 중합체의 영역 I, II에 있어서의 산소 원자의 농도 분포를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 각종 조작, 측정, 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0258] (비교예 5)

[0259] <입자상 중합체의 조제>시에, 중합 전화율 60%의 시점에서 제2 중합 공정을 개시하고, 입자상 중합체의 영역 I, II에 있어서의 산소 원자의 농도 분포를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 각종 조작, 측정, 및 평가를 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0260] 한편, 표 1 중,

[0261] 「ST」는, 스티렌을 나타내고,

[0262] 「2EHA」는, 2-에틸헥실아크릴레이트를 나타내고,

[0263] 「EDMA」는, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트를 나타내고,

[0264] 「BA」는, n-부틸아크릴레이트를 나타내고,

[0265] 「AN」은, 아크릴로니트릴을 나타내고,

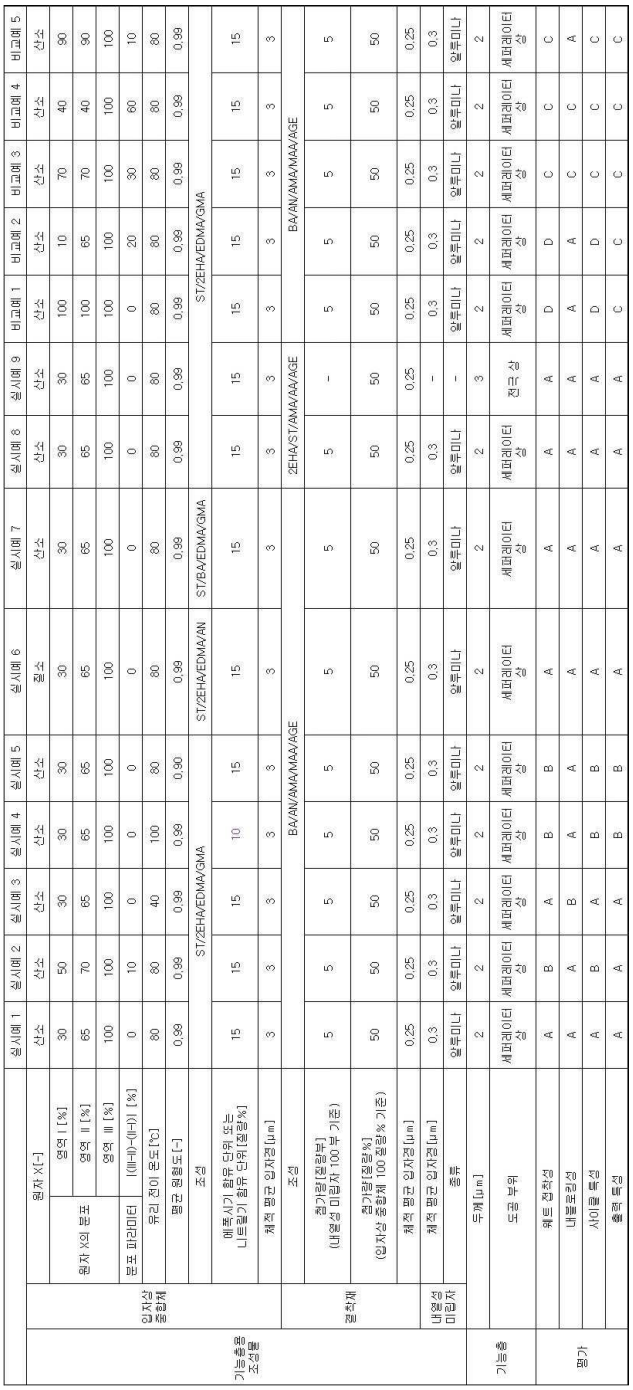
[0266] 「MAA」는, 메타크릴산을 나타내고,

[0267] 「AGE」는, 알릴글리시딜에테르를 나타내고,

[0268] 「AMA」는, 알릴메타크릴레이트를 나타내고,

[0269] 「GMA」는, 글리시딜메타크릴레이트를 나타낸다.

표 1



			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
기능층용 조성물	입자상 중합체	원자 X[-]	산소	산소	산소	산소	산소	질소	산소	산소	산소	산소	산소	산소	산소	산소
		원자 X의 분포 영역 I [%]	30	50	30	30	30	30	30	30	30	100	10	70	40	90
		원자 X의 분포 영역 II [%]	65	70	65	65	65	65	65	65	65	100	65	70	40	90
		원자 X의 분포 영역 III [%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		분포 파라미터 [(III-II)-(II-I)] [%]	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	20	30	60	10
		유리 전이 온도[℃]	80	80	40	100	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
		평균 원형도[-]	0.99	0.99	0.99	0.99	0.90	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
		조성	ST/2EHA/EDMA/GMA					ST/2EHA/EDMA/AN	ST/BA/EDMA/GMA			ST/2EHA/EDMA/GMA				
		에톡시기 함유 단위 또는 니트릴기 함유 단위[질량%]	15	15	15	10	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		체적 평균 입자경[㎛]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	결착재	조성	BA/AN/AMA/MAA/AGE							2EHA/ST/AMA/AA/AGE		BA/AN/AMA/MAA/AGE				
		첨가량(질량부) (내열성 미립자 100부 기준)	5	5	5	5	5	5	5	5	-	5	5	5	5	5
		첨가량(질량%) (입자상 중합체 100 질량% 기준)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		체적 평균 입자경[㎛]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	내열성 미립자	체적 평균 입자경[㎛]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		종류	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	-	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나
기능층	두께[㎛]		2	2	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2
	도공 부위		세퍼레이터 상	세퍼레이터 상	세퍼레이터 상	세퍼레이터 상	세퍼레이터 상	세퍼레이터 상	세퍼레이터 상	세퍼레이터 상	접근 상	세퍼레이터 상	세퍼레이터 상	세퍼레이터 상	세퍼레이터 상	세퍼레이터 상
평가	웨트 접착성		A	B	A	B	B	A	A	A	A	D	D	C	C	C
	내블로킹성		A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A
	사이클 특성		A	B	A	B	B	A	A	A	A	D	D	C	C	C
	출력 특성		A	A	A	B	B	A	A	A	A	C	C	C	C	C

[0270]

[0271] 표 1로부터, 소정의 원자 X의 분포 구조를 만족하는 입자상 중합체를 배합하여 이루어지는 실시예 1 ~ 9의 기능층용 조성물을 사용하면, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성할 수 있었던 것을 알 수 있다. 또한, 소정의 원자 X의 분포 구조를 만족하지 않는 입자상 중합체를 배합하여 이루어지는 비교예 1 ~ 5의 기능층용 조성물을 사용한 경우에는, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성할 수 없었던 것을 알 수 있다.

[0272] **산업상 이용가능성**

[0273] 본 발명에 의하면, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성하기 위하여 호적하게 사용할 수 있는 기능층용 중합체 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0274] 또한, 본 발명에 의하면, 웨트 접착성이 우수한 기능층을 형성 가능한 기능층용 조성물을 제공할 수 있다.

[0275] 또한, 본 발명에 의하면, 본 발명의 기능층용 조성물을 사용하여 형성된 전기 화학 소자용 기능층을 구비하는, 전기 화학 소자용 기능층 형성 기재, 및 이것을 구비하는 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.