

(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  
2022年8月4日(04.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/163591 A1

(51) 国際特許分類:

*H01M 4/13* (2010.01)     *H01M 50/434* (2021.01)  
*H01G 11/52* (2013.01)     *H01M 50/443* (2021.01)  
*H01M 50/409* (2021.01)     *H01M 50/446* (2021.01)  
*H01M 50/414* (2021.01)     *H01M 50/449* (2021.01)  
*H01M 50/42* (2021.01)

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/002473

(22) 国際出願日: 2022年1月24日(24.01.2022)

(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 2021-013949 2021年1月29日(29.01.2021) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田口 裕之 (TAGUCHI Hiroyuki); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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: COMPOSITION FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT FUNCTIONAL LAYER, LAMINATE FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT, AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 電気化学素子機能層用組成物、電気化学素子用積層体及び電気化学素子

(57) Abstract: A composition for an electrochemical element functional layer, the composition including a particulate polymer, a binding material, and heat-resistant fine particles. The particulate polymer is characterized by having a core-shell structure that comprises core parts that comprise a polymer A and shell parts that comprise a polymer B, the degree  $S_A$  to which polymer A swells in an electrolyte being 1–8 times, the degree  $S_B$  to which polymer B swells in an electrolyte being at least 4 times, and  $S_B/S_A$  being equal to or greater than 1.2. The particulate polymer is also characterized by having a volume average particle diameter of 1.0–10.0  $\mu\text{m}$ .

(57) 要約: 粒子状重合体、結着材、及び、耐熱性微粒子を含む電気化学素子機能層用組成物である。かかる粒子状重合体は、重合体Aよりなるコア部と、重合体Bよりなるシェル部とを備えるコアシェル構造を有し、重合体Aの電解液膨潤度  $S_A$  が1倍以上8倍以下であるとともに、重合体Bの電解液膨潤度  $S_B$  が4倍以上であり、 $S_B/S_A \geq 1.2$  の関係を満たし、さらに、体積平均粒子径が、1.0  $\mu\text{m}$  以上10.0  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする。

WO 2022/163591 A1

## 明 細 書

発明の名称：

### 電気化学素子機能層用組成物、電気化学素子用積層体及び電気化学素子 技術分野

[0001] 本発明は、電気化学素子機能層用組成物、電気化学素子用積層体及び電気化学素子に関するものである。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタなどの電気化学素子は、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。

[0003] ここで、例えばリチウムイオン二次電池は、一般に、正極、負極、及び、正極と負極とを隔離して正極と負極との間の短絡を防ぐセパレータなどの電池部材を備えている。

[0004] そして近年では、リチウム二次電池の更なる高性能化を目的として、正極、負極、及びセパレータなどの電気化学素子部材の更なる改良が検討されている。かかる改良に際して、耐熱性、接着性といった所期の機能を発揮するための層（機能層）を、セパレータ基材上に積層することが試みられてきた。

具体的には、例えば特許文献1には、コアシェル型粒子と、水性媒体とを含有するリチウムイオン二次電池バインダー用水性樹脂組成物であって、コアシェル型粒子のコア部が所定割合のスチレン単位を含有し、シェル部が所定割合のメチルメタアクリレート単位及び炭素原子数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリレート単位を含有することを特徴とする組成物が開示されている。特許文献1には、上記の組成物を用いてセパレータ表面に接着層を形成することが開示されている。また、例えば特許文献2では、微多孔性ポリオレフィンフィルムにコアシェル構造を有する重合体の粒子を担持させてなるセパレータが提案されている。さらにまた、例えば特許文献3で

は、ポリエチレン及びポリプロピレンを含むセパレータ基材上にコアシェル構造を有するアクリル樹脂を含む組成物を用いて形成した活性層を配置してなる構造が提案されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2018/043200号

特許文献2：特開2018-200786号

特許文献3：特開2018-101614号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、電気化学素子の用途の拡大に伴い、電解液に浸漬した状態における機能層の接着性（以下、「ウェット接着性」とも称することがある。）を一層高めることが求められている。より具体的には、高いプレス圧を印加することが出来ない条件下においても、良好なウェット接着性を呈し得る機能層が必要とされている。また、機能層を備える電気化学素子には、電解液注液性及びレート特性に優れることが必要とされている。

[0007] しかし、上記従来技術に従って形成されたセパレータは、ウェット接着性の点、並びに、得られる電気化学素子の電解液注液性及びレート特性を一層向上させるという点で改善の余地があった。

[0008] そこで、本発明は、得られる電気化学素子の電解液注液性及びレート特性を高め得る、ウェット接着性に優れる機能層を形成することができる、機能層用組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、得られる電気化学素子の電解液注液性及びレート特性を高め得る、ウェット接着性に優れる機能層を備える電気化学素子用積層体、及び、かかる電気化学素子用積層体を備える、電解液注液性及びレート特性に優れる電気化学素子を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。そして、本発明者は、所定のコアシェル構造を有する、体積平均粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下である粒子状重合体を配合した電気化学素子機能層用組成物を用いて形成した機能層は、ウェット接着性に優れ、さらに、得られる電気化学素子の電解液注液性及びレート特性を高め得ることを新たに見出し、本発明を完成させた。

[0010] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電気化学素子機能層用組成物は、粒子状重合体、結着材、及び、耐熱性微粒子を含む電気化学素子機能層用組成物であって、前記粒子状重合体が、重合体Aよりなるコア部と、前記コア部の外表面の少なくとも一部を覆う、重合体Bよりなるシェル部とを備えるコアシェル構造を有し、前記重合体Aの電解液膨潤度 $S_A$ が1倍以上8倍以下であるとともに、前記重合体Bの電解液膨潤度 $S_B$ が4倍以上であり、前記電解液膨潤度 $S_A$ 及び前記電解液膨潤度 $S_B$ が、 $S_B/S_A \geq 1.2$ の関係を満たし、前記粒子状重合体の体積平均粒子径が、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。このように、電解液膨潤度が所定の関係性を満たす重合体A及びBにより形成されたコアシェル構造を有するとともに、体積平均粒子径が所定の範囲内である、粒子状重合体を含む電気化学素子機能層用組成物によれば、得られる電気化学素子の電解液注液性及びレート特性を高め得る、ウェット接着性に優れる機能層を形成することができる。

なお、各重合体の電解液膨潤度は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

また、粒子状重合体の「体積平均粒子径」は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

さらに、粒子状重合体の「コアシェル構造」は、粒子状重合体を、走査型電子顕微鏡を用いて観察することにより、確認することができる。

[0011] ここで、本発明の電気化学素子機能層用組成物において、前記粒子状重合体は、コア部とシェル部との比率が、質量基準で、 $99.9 : 0.1 \sim 50$

: 50の範囲内であることが好ましい。粒子状重合体のコア部とシェル部との比率が上記所定の範囲内であれば、得られる電気化学素子の電解液注液性及びレート特性を一層高め得る、ウェット接着性に一層優れる機能層を形成することができる。

[0012] また、本発明の電気化学素子機能層用組成物は、前記重合体Bが、芳香族ビニル単量体単位及びニトリル基含有単量体単位のうちの少なくとも一方を含むことが好ましい。粒子状重合体のシェル部を構成する粒子状重合体Bが芳香族ビニル単量体単位及びニトリル基含有単量体単位のうちの少なくとも一方を含んでいれば、ウェット接着性に一層優れる機能層を形成することができる。

ここで、本発明において、重合体が「単量体単位を含む」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に単量体由来の構造単位が含まれている」ことを意味する。

[0013] また、本発明の電気化学素子機能層用組成物は、前記粒子状重合体の粒子径分布が、1.5以下であることが好ましい。粒子状重合体の粒子径分布が、1.5以下であれば、得られる電気化学素子のサイクル特性を一層高めることができる。

なお、粒子状重合体の粒子径分布は、本明細書の実施例に記載した方法に従って測定することができる。

[0014] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電気化学素子用積層体は、基材と、前記基材上に上述したいずれかの電気化学素子機能層用組成物を用いて形成された機能層とを備えることを特徴とする。このように、本発明の電気化学素子機能層用組成物を用いて形成した機能層を備える電気化学素子用積層体は、ウェット接着性に優れるとともに、得られる電気化学素子の電解液注液性及びレート特性を高めることができる。

[0015] そして、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電気化学素子は、上述した電気化学素子用積層体を備えるこ

とを特徴とする。本発明の電気化学素子用積層体を備える電気化学素子は、電解液注液性及びレート特性に優れる。

### 発明の効果

[0016] 本発明によれば、得られる電気化学素子の電解液注液性及びレート特性を高め得る、ウェット接着性に優れる機能層を形成することができる、機能層用組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、得られる電気化学素子の電解液注液性及びレート特性を高め得る、ウェット接着性に優れる機能層を備える電気化学素子用積層体、及び、かかる電気化学素子用積層体を備える、電解液注液性及びレート特性に優れる電気化学素子を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。ここで、本発明の電気化学素子機能層用組成物（以下、単に「機能層用組成物」とも称する。）は、本発明の電気化学素子用積層体に備えられる電気化学素子用機能層（以下、単に「機能層」とも称する。）を形成する際に用いられる。そして、本発明の電気化学素子用積層体は、本発明の電気化学素子機能層用組成物を用いて形成された機能層を備える。また、本発明の電気化学素子は、少なくとも本発明の電気化学素子用積層体を備える電気化学素子である。

[0018] （電気化学素子機能層用組成物）

本発明の電気化学素子機能層用組成物は、所定の粒子状重合体と、結着材と、耐熱性微粒子とを含有し、任意に、その他の成分を更に含む得る。そして、本発明の機能層用組成物を用いることで、得られる電気化学素子の電解液注液性及びレート特性を高め得る、ウェット接着性に優れる機能層を形成することができる。

[0019] <粒子状重合体>

機能層用組成物中に含まれる粒子状重合体は、以下に詳述するように、所定の構造及び性状を満たすとともに、体積平均粒子径が所定の範囲内である、粒子状重合体である。なお、粒子状重合体は、機能層用組成物を用いて形

成した機能層を介して部材同士を接着した後は、粒子状であってもよいし、その他の任意の形状であってもよい。

[0020] <<粒子状重合体の構造>>

粒子状重合体は、重合体Aよりなるコア部と、かかるコア部の外表面の少なくとも一部を覆う、重合体Bよりなるシェル部とを備えるコアシェル構造を有する。ここで、シェル部は、コア部の外表面を全体的に覆っていてもよいし、部分的に覆っていてもよい。粒子状重合体がこのようなコアシェル構造を有することで、機能層のウェット接着性を高めるとともに、得られる電気化学素子の電解液注液性及びレート特性をバランスよく高めることが可能となる。

[0021] <<コア部を構成する重合体Aの電解液膨潤度 $S_A$ >>

コア部を構成する重合体Aの電解液膨潤度 $S_A$ は、1倍以上8倍以下である必要がある。さらに、電解液膨潤度 $S_A$ は、1.2倍以上が好ましく、1.3倍以上がより好ましく、6倍以下が好ましく、4倍以下がより好ましい。電解液膨潤度 $S_A$ が上記下限値以上であれば、電解液中における機能層の接着性を高めることができる。電解液膨潤度 $S_A$ が上記上限値以下であれば、過度な膨潤により電解液の流路を狭窄させにくくなるため電気化学素子の電解液注液性が高まり、これにより電気化学素子の内部抵抗を低減して、電気化学素子のレート特性を高めることができる。また、電解液膨潤度 $S_A$ が上記上限値以下であれば、粒子状重合体の弾性率が過度に低くなることを抑制して、電気化学素子のサイクル特性を高めることができる。

[0022] <<コア部を構成する重合体Aのガラス転移温度>>

粒子状重合体のコア部を構成する重合体Aは、ガラス転移温度が10℃以上であることが好ましく、20℃以上であることがより好ましく、30℃以上であることが更に好ましく、40℃以上であることが特に好ましく、110℃以下であることが好ましく、90℃以下であることがより好ましく、80℃以下であることがさらに好ましい。重合体Aのガラス転移温度が上記下限値以上であれば、得られる機能層の耐ブロッキング性を高めることができ

る。なお、機能層の「耐ブロッキング性」とは、機能層が電気化学素子の製造工程において、接着目的ではなく他の部材と積層状態になったタイミングに、意図せず接着（ブロッキング）してしまうことを抑制する性質を意味する。また、重合体Aのガラス転移温度が上記上限値以下であれば、得られる機能層のドライ接着性を一層高めることができる。

なお、重合体Aの「ガラス転移温度」は実施例に記載した方法に従って測定することができる。また、重合体Aのガラス転移温度は、重合体Aの組成を変更することにより調節することができる。

[0023] <<粒子状重合体のコア部の組成>>

コア部は、重合体Aよりなる。重合体Aの組成は特に限定されないが、例えば重合体Aは、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位、芳香族ビニル単量体単位、架橋性単量体単位、及びその他の単量体単位を含有し得る。

[0024] [(メタ)アクリル酸エステル単量体単位]

(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を形成し得る(メタ)アクリル酸エステル単量体の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート及び*t*-ブチルアクリレートなどのブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどのオクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、*n*-テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；並びにメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート及び*t*-ブチルメタクリレートなどのブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのオクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、*n*-テトラデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステルなどが挙げら

れる。中でも、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート及びメチルメタクリレートが好ましい。なお、本明細書において「(メタ)アクリル」とは、アクリル又はメタクリルを意味する。

なお、これらの(メタ)アクリル酸エステル単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0025] 重合体Aにおける(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、重合体Aに含有される全繰り返し単位を100質量%として、10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましく、80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましい。重合体Aにおける(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が上記下限値以上であれば、重合体Aのガラス転移温度が過度に低下することを抑制して、得られる機能層の耐ブロッキング性を向上させることができる。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が上記上限値以下であれば、機能層と基材との密着性を良好なものとすることができる。

[0026] [芳香族ビニル単量体単位]

芳香族ビニル単量体単位を形成するために用いることができる芳香族ビニル単量体としては、特に限定されることなく、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、スチレンスルホン酸、ブトキシスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、中でも、スチレンが好ましい。なお、これらの芳香族ビニル単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0027] 重合体Aにおける芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、重合体Aに含有される全繰り返し単位を100質量%として、20質量%以上が好ましく、90質量%以下が好ましく、85質量%以下がさらに好ましい。重合体Aにおける芳香族ビニル単量体単位の含有割合が上記範囲内であれば、得られる機能層のドライ接着性を一層高めることができる。

[0028] [架橋性単量体単位]

架橋性単量体単位を形成し得る単量体としては、例えば、2個以上の重合

反応性基を有する多官能単量体が挙げられる。このような多官能単量体としては、例えば、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン等のジビニル化合物；ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート等のジ（メタ）アクリル酸エステル化合物；トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のトリ（メタ）アクリル酸エステル化合物；アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を含有するエチレン性不飽和単量体；などが挙げられる。これらは、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。そしてこれらの中でも、エチレングリコールジメタクリレートが好ましい。

[0029] 重合体Aにおける架橋性単量体単位の含有割合は、重合体Aに含有される全繰り返し単位を100質量%として、0.05質量%以上2質量%以下が好ましい。重合体Aにおける架橋性単量体単位の含有割合が上記範囲内であれば、得られる機能層のドライ接着性及び電解液膨潤度のバランスを一層高めることができる。

[0030] [その他の単量体単位]

その他の単量体単位を構成するために用いることができる単量体としては、例えば、酸性基含有単量体及び後述するニトリル基含有単量体単位を挙げることができる。

[0031] 酸性基含有単量体単位を形成するために用いることができる酸性基含有単量体としては、特に限定されることなく、例えば、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、リン酸基を有する単量体、及び、水酸基を有する単量体が挙げられる。

[0032] そして、カルボン酸基を有する単量体としては、例えば、モノカルボン酸、ジカルボン酸などが挙げられる。モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

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

なお、本明細書において、「(メタ)アリル」とは、アリル及び/又はメタリルを意味し、(メタ)アクリルとは、アクリル及び/又はメタクリルを意味する。

更に、リン酸基を有する単量体としては、例えば、リン酸-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-(メタ)アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。

なお、本明細書において、「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイル及び/又はメタクリロイルを意味する。

また、水酸基を有する単量体としては、例えば、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピルなどが挙げられる。

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

[0033] そして、重合体Aにおけるその他の単量体単位の含有割合は、特に限定されないが、重合体Aに含有される全繰返し単位を100質量%として10質量%以下であることが好ましく、0質量%、すなわち、重合体Aが、その他の単量体単位を非含有であってもよい。

[0034] <<シェル部を構成する重合体Bの電解液膨潤度 $S_B$ >>

シェル部を構成する重合体Aの電解液膨潤度 $S_B$ は、4倍以上である必要があり、6倍以上が好ましく、7倍以上がより好ましく、8倍以上が更に好ましく、20倍以下が好ましく、18倍以下がより好ましく、16倍以下が更

に好ましい。電解液膨潤度  $S_B$  が上記下限値以上であれば、電解液中における機能層の接着性を高めることができる。電解液膨潤度  $S_B$  が上記上限値以下であれば、過度な膨潤により電解液の流路を狭窄させにくくなるため電気化学素子の電解液注液性が高まり、これにより電気化学素子の内部抵抗を低減して、電気化学素子のレート特性を高めることができる。また、電解液膨潤度  $S_B$  が上記上限値以下であれば、粒子状重合体の弾性率が過度に低くなることを抑制して、電気化学素子のサイクル特性を高めることができる。

[0035] <<シェル部を構成する重合体Bのガラス転移温度>>

粒子状重合体のシェル部を構成する重合体Bは、ガラス転移温度が70℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましく、90℃以上であることが更に好ましく、150℃以下であることが好ましく、120℃以下であることがより好ましく、110℃以下であることがさらに好ましい。重合体Bのガラス転移温度が上記下限値以上であれば、得られる機能層の耐ブロッキング性を高めることができる。また、重合体Bのガラス転移温度が上記上限値以下であれば、得られる機能層のドライ接着性を一層高めることができる。

なお、重合体Bの「ガラス転移温度」は実施例に記載した方法に従って測定することができる。また、重合体Bのガラス転移温度は、重合体Bの組成を変更することにより調節することができる。より具体的には、例えば、重合体Bを調製する際に使用する架橋性単量体の配合量を多くすることにより、重合体Bのガラス転移温度を高めることができる。

[0036] <<粒子状重合体のシェル部の組成>>

シェル部は、重合体Bよりなる。重合体Bは、芳香族ビニル単量体単位及びニトリル基含有単量体単位のうちの少なくとも一方を含むことが好ましい。重合体Bが芳香族ビニル単量体単位及びニトリル基含有単量体単位のうちの少なくとも一方を含んでいれば、機能層のウェット接着性を一層高めることができる。さらに、かかる効果をより一層高める観点からは、重合体Bが芳香族ビニル単量体単位及びニトリル基含有単量体単位の双方を含むことが

好ましい。そして、重合体Bは、これらの単量体単位に加えて、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位、架橋性単量体単位、及びその他の単量体単位を含んでいてもよい。

[0037] [芳香族ビニル単量体単位]

芳香族ビニル単量体単位としては、上記のものを用いることができる。中でも、スチレンが好ましい。

[0038] 重合体Bが芳香族ビニル単量体単位を含有する場合には、重合体B中の芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、重合体Bに含有される全繰り返し単位を100質量%とした場合に、30質量%以上であることが好ましく、45質量%以上であることがより好ましく、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。芳香族ビニル単量体単位の含有割合が上記範囲内であれば、機能層のウェット接着性を一層高めることができる。さらに、芳香族ビニル単量体単位の含有割合が上記上限値以下であれば、電気化学素子のサイクル特性を一層高めることができる。

[0039] [ニトリル基含有単量体単位]

ニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体の例としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体が挙げられる。具体的には、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和化合物であれば特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル； $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -ブromoアクリロニトリルなどの $\alpha$ -ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、 $\alpha$ -エチルアクリロニトリルなどの $\alpha$ -アルキルアクリロニトリル；などが挙げられる。中でも、アクリロニトリルが好ましい。

なお、これらのニトリル基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0040] 重合体Bがニトリル基含有単量体単位を含有する場合には、重合体B中のニトリル基含有単量体単位の含有割合は、重合体Bに含有される全繰り返し単位を100質量%とした場合に、5質量%以上であることが好ましく、1

0質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることがさらに好ましく、60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましい。ニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記範囲内であれば、機能層のウェット接着性を一層高めることができる。

[0041] そして、重合体Bにおける芳香族ビニル単量体単位及びニトリル基含有単量体単位の合計量の割合は、重合体Bに含有される全繰り返し単位を100質量%とした場合に、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましい。重合体Bにおける芳香族ビニル単量体単位及びニトリル基含有単量体単位の合計量の割合が上記範囲内であれば、機能層のウェット接着性を一層高めることができる。

[0042] [(メタ)アクリル酸エステル単量体単位]

(メタ)アクリル酸エステル単量体単位としては、上述のものを用いることができる。中でも、*n*-ブチルアクリレート及びメチルメタクリレートが好ましい。

[0043] 重合体Bにおける(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、重合体Bに含有される全繰り返し単位を100質量%として、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、95質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましい。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が上記下限値以上であれば、重合体Bのガラス転移温度が過度に低下することを抑制して、得られる機能層の耐ブロッキング性を向上させることができる。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が上記上限値以下であれば、機能層と基材との密着性を良好なものとすることができる。

[0044] [架橋性単量体単位]

架橋性単量体単位としては、上記したものを用いることができる。中でも、エチレングリコールジメタクリレートが好ましい。

[0045] 重合体Bにおける架橋性単量体単位の含有割合は、重合体Bに含有される

全繰り返し単位を100質量%として、0.1質量%以上が好ましく、5質量部以下が好ましく、2質量部以下がより好ましい。重合体Bにおける架橋性単量体単位の含有割合が上記範囲内であれば、得られる機能層のドライ接着性及び電解液膨潤度のバランスを一層高めることができる。

[0046] [その他の単量体単位]

その他の単量体単位を形成しうるその他の単量体としては、特に限定されることなく、上述した酸性基含有単量体単位を挙げることができる。

[0047] 重合体Bにおけるその他の単量体単位の含有割合は、特に限定されないが、重合体Bに含有される全繰り返し単位を100質量%として10質量%以下であることが好ましく、0質量%、すなわち、重合体Bが、その他の単量体単位を非含有であってもよい。

[0048] <<電解液膨潤度 $S_A$ と電解液膨潤度 $S_B$ との比率 $S_B/S_A$ >>

上述した電解液膨潤度 $S_A$ 及び電解液膨潤度 $S_B$ は、比率 $S_B/S_A$ が1.2以上である必要があり、1.3以上であることが好ましく、1.5以上であることがより好ましい。なお、比率 $S_B/S_A$ の値の上限は特に限定されないが、10.0以下でありうる。比率 $S_B/S_A$ の値が上記下限値以上であれば、電解液に浸漬された状態の粒子状重合体にて、コア部の弾性力がシェル部の弾性力よりも高くなる傾向があり、電気化学素子について繰り返しの充放電を行った場合に生じる部材の膨張収縮に対して、コア部は粒子形状を維持しつつ、シェル部が膨張収縮に追従して部材間の接着状態を維持するように機能し、座屈の発生を抑制することができる。言い換えれば、部材の膨張収縮に対してコア部は変形せず、シェル部は変形して対処することができる。

[0049] <<コア部とシェル部との比率>>

粒子状重合体は、コア部とシェル部との比率が、質量基準で（コア部：シェル部）が99.9：0.1～50：50の範囲内であることが好ましく、99：1～55：45の範囲内であることがより好ましく、95：5～60：40の範囲内であることがさらに好ましく、90：10～65：35の範囲内であることが特に好ましい。コア部の比率が上記下限値以上であれば、

電解液中にて接着能を発揮した状態において粒子状重合体の広がりを抑制することができるため、電気化学素子の内部抵抗の上昇を抑制することができる。その結果、電気化学素子のレート特性及び電解液注液性を高めることができる。コア部の比率が上記上限値以下であれば、電解液中において適度に粒子状重合体が膨潤するため、機能層のウェット接着性を一層高めることができる。

[0050] <<粒子状重合体の体積平均粒子径>>

粒子状重合体は、体積平均粒子径が1.0  $\mu\text{m}$ 以上10.0  $\mu\text{m}$ 以下である必要があり、2.5  $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、5.0  $\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、9.0  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、8.0  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。粒子状重合体の体積平均粒子径が上記範囲内であれば、得られる機能層のドライ接着性を一層高めることができる。その理由は明らかではないが、粒子状重合体の体積平均粒子径が上記下限値以上であれば、機能層表面から粒子状重合体の一部を突出させることができ、これにより、機能層表面におけるドライ接着性を高めることができると考えられる。また、粒子状重合体の体積平均粒子径が上記上限値以下であれば、機能層を形成する際に粒子状重合体が機能層から脱落することを抑制することができ、得られる機能層のドライ接着性を高めることができると考えられる。

なお、粒子状重合体の体積平均粒子径は、例えば、粒子状重合体を調製する際に用いる金属水酸化物の種類や量によって調整することができる。

[0051] <<粒子状重合体の粒子径分布>>

粒子状重合体は、粒子径分布が1.5以下であることが好ましく、1.3以下であることがより好ましい。粒子状重合体の粒子径分布が上記上限値以下であれば、接着後の機能層の厚みばらつきが少なくなり、電気化学素子のサイクル特性を一層高めることができる。なお、粒子径分布の下限値は特に限定されないが、例えば、1.0以上でありうる。

[0052] [粒子状重合体の調製]

粒子状重合体は、上述した単量体を含む単量体組成物を、例えば水などの

水系溶媒中で重合することにより調製することができる。ここで、単量体組成物中の各単量体の割合は、通常、粒子状重合体中の各単量体単位の割合と同様とする。

[0053] そして、重合様式は、特に限定されず、例えば、懸濁重合法、乳化重合凝集法、粉碎法などのいずれの方法も用いることができる。中でも、簡便性及びコスト効果の観点から、懸濁重合法及び乳化重合凝集法が好ましく、懸濁重合法がより好ましい。また、重合反応としては、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの反応も用いることができる。

[0054] [その他の配合剤]

また、粒子状重合体を調製する際に用いる単量体組成物には、連鎖移動剤、重合調整剤、重合反応遅延剤、反応性流動化剤、充填剤、難燃剤、老化防止剤、着色料などのその他の配合剤を任意の配合量で配合することができる。

[0055] ここで、一例として、懸濁重合法による粒子状重合体の調製方法について説明する。

[0056] [懸濁重合法による粒子状重合体の調製]

(1) 単量体組成物の調製

はじめに、コア部の重合体Aの組成に対応する組成の単量体組成物(A)と、シェル部の重合体Bの組成に対応する組成の単量体組成物(B)とをそれぞれ準備する。この際、重合体A及び重合体Bの組成に合わせて、各種の単量体を配合し、さらに、必要に応じて添加されるその他の配合剤を混合する。

(2) 液滴の形成

次に、単量体組成物(A)を、水中に分散させ、重合開始剤を添加した後、単量体組成物(A)の液滴を形成する。ここで、液滴を形成する方法は特に限定されず、例えば、単量体組成物(A)を含む水を、乳化分散機などの分散機を用いて剪断攪拌することにより形成することができる。

[0057] その際、用いる重合開始剤としては、例えば、 $t$ -ブチルパーオキシ-2

ーエチルヘキサノエート、アゾビスイソブチロニトリルなどの油溶性重合開始剤が挙げられる。なお、重合開始剤は、単量体組成物（A）が水中に分散された後、液滴を形成する前に添加してもよく、水中に分散される前の単量体組成物（A）に添加してもよい。

[0058] そして、形成された単量体組成物（A）の液滴を水中で安定化させる観点からは、分散安定剤を水中に添加して単量体組成物（A）の液滴を形成することが好ましい。その際、分散安定剤としては、例えば、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物や、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどを用いることができる。

[0059] （3）重合

そして、単量体組成物（A）の液滴を形成後、当該形成された液滴を含む水を昇温して重合を開始する。そして、重合転化率が十分に高まった段階で、単量体組成物（B）を添加して重合を継続することで、水中にコアシェル構造を有する粒子状重合体が形成される。その際、重合の反応温度は、好ましくは50℃以上95℃以下である。また、重合の反応時間は、好ましくは1時間以上10時間以下であり、好ましくは8時間以下、より好ましくは6時間以下である。

[0060] （4）洗浄、濾過、脱水及び乾燥工程

重合終了後、粒子状重合体を含む水を、常法に従い、洗浄、濾過、及び乾燥を行うことで、コアシェル構造を有する粒子状重合体を得ることができる。

[0061] なお、本例では、上記（3）の工程において、単量体組成物（B）を単量体組成物（A）と同じ重合系内に連続添加することによりコアシェル構造を形成した（モノマー後添加によるコアシェル構造の形成）。しかし、コアシェル構造を有する粒子状重合体の製造方法は上記一例に限定されず、例えば、まず、単量体組成物（B）を重合して重合体Bを得たのちに、単量体組成物（A）を含む溶液に溶解させてから、上記の（2）と同様の工程を実施して、重合体Bと単量体組成物（A）とを含む液滴を形成後、当該形成された

液滴を含む水を昇温して重合を開始する。この際の重合条件は、上記（３）の工程にて説明した条件と同様とすることができる。そして、上記（４）の工程と同様の工程を行って、この際、重合体Ｂが相分離してシェル部を構成することにより、コアシェル構造を有する粒子状重合体を得ることができる（相分離によるコアシェル構造の形成）。なお、単量体組成物（Ｂ）を重合して重合体Ｂを得る際に、分散安定剤としてポリビニルアルコールなどを添加することができる。

[0062] これらの製法のうち、簡便性の観点から、先に述べた、「（３）の工程において、単量体組成物（Ｂ）を単量体組成物（Ａ）と同じ重合系内に連続添加することによりコアシェル構造を形成する」方法が好ましい。

[0063] なお、単量体組成物（Ａ）と単量体組成物（Ｂ）との間の量比は、上述した粒子状重合体における「コア部とシェル部との比率」を満たすように適宜決定することができる。

[0064] <結着材>

結着材は、機能層中において耐熱性微粒子同士を結着させる。結着材としては、結着材として用いられる既知の重合体、例えば、共役ジエン系重合体、アクリル系重合体、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリビニルアルコール（P V O H）が挙げられる。結着材は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。そして結着材としては、共役ジエン系重合体、アクリル系重合体、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）などの、非水溶性で、水などの分散媒中に分散可能な重合体が好ましく、共役ジエン系重合体、アクリル系重合体がより好ましく、アクリル系重合体が更に好ましい。なお、機能層を電気化学素子の正極表面に適用する場合においては、結着剤が共役ジエン系重合体以外であることが好ましい。

なお、本発明において、重合体が「非水溶性」であるとは、温度 25℃において重合体 0.5 g を 100 g の水に溶解した際に、不溶分が 90 質量%以上となることをいう。

[0065] ここで、共役ジエン系重合体とは、共役ジエン単量体単位を含む重合体を

指す。そして、共役ジエン系重合体の具体例としては、特に限定されることなく、スチレン-ブタジエン共重合体（SBR）などの芳香族ビニル単量体単位及び脂肪族共役ジエン単量体単位を含む共重合体、ブタジエンゴム（BR）、アクリルゴム（NBR）（アクリロニトリル単位及びブタジエン単位を含む共重合体）、並びに、それらの水素化物などが挙げられる。

また、アクリル系重合体とは、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含む重合体を指す。

なお、これらの結着材は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0066] そして、結着材として好ましく使用し得るアクリル系重合体としては、特に限定されることなく、例えば、上述した架橋性単量体単位と、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と、酸性基含有単量体単位とを含有する重合体などが挙げられる。

[0067] なお、アクリル系重合体における（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の割合は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは55質量%以上、更に好ましくは58質量%以上であり、好ましくは98質量%以下、より好ましくは97質量%以下、更に好ましくは96質量%以下である。（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の割合を上記範囲の下限值以上にするにより、機能層の接着性を高くすることができる。また、上限値以下にするにより、機能層を備える電気化学素子の電気化学特性をより高めることができる。

[0068] また、アクリル系重合体における架橋性単量体単位の割合は、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上であり、好ましくは3.0質量%以下、より好ましくは2.5質量%以下である。架橋性単量体単位の割合を上記限以上にするにより、機能層を備える電気化学素子の電気化学特性を更に高めることができる。また、架橋性単量体単位の割合を上記上限値以下にするにより、機能層の接着性を高くすることができる。

[0069] そして、アクリル系重合体における酸基含有単量体単位の割合は、好まし

くは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。酸基含有単量体単位の割合を上記下限以上にするにより、機能層用組成物中及び機能層中における結着材の分散性を高め、機能層を備える電気化学素子の電気化学特性を十分に高めることができる。また、酸基含有単量体単位の割合を上記上限値以下にするにより、機能層の残存水分量を低減して電気化学素子の電気化学特性を十分に高めることができる。

[0070] なお、アクリル系重合体は、その他の単量体単位を含んでいてもよい。

[0071] <<結着材のガラス転移温度>>

そして、結着材のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、好ましくは-100℃以上であり、より好ましくは-90℃以上であり、更に好ましくは-80℃以上であり、好ましくは30℃未満であり、より好ましくは20℃以下であり、更に好ましくは15℃以下である。結着材のガラス転移温度が上記下限以上であれば、機能層の接着性及び強度を高めることができる。一方、結着材のガラス転移温度が上記上限以下であれば、機能層の柔軟性を高めることができる。

[0072] [結着材の含有量]

そして、結着材の含有量は、耐熱性微粒子100質量部あたり、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上、更に好ましくは0.5質量部以上であり、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。結着材の含有量が上記下限以上であれば、粒子状重合体が機能層から脱落するのを十分に防止するとともに、機能層の接着性を十分に高めることができる。一方、結着材の含有量が上記上限以下であれば、機能層のイオン伝導性が低下するのを抑制し、電気化学素子のレート特性が低下するのを抑制することができる。

[0073] なお、結着材は、特に限定されることなく、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を、例えば水などの水系溶媒中で重合することにより調製す

ることができる。ここで、単量体組成物中の各単量体の割合は、通常、結着材中の各単量体単位の割合と同様とする。

[0074] そして、重合方法及び重合反応としては、特に限定されず、例えば、上述した粒子状重合体の重合方法で挙げた重合方法及び重合反応を用いることができる。

[0075] また、結着材の形状は、粒子状であってもよく、非粒子状であってもよいが、機能層に含まれる成分が脱落することを良好に抑制する観点からは、結着材の形状は粒子状であることが好ましい。

[0076] <<耐熱性微粒子>>

ここで、機能層中に含まれる耐熱性微粒子としては、特に限定されることなく、電気化学素子の使用環境下で安定に存在し電気化学的に安定である、無機材料からなる微粒子（即ち、無機微粒子）及び有機材料からなる微粒子（即ち、有機微粒子）が挙げられる。

なお、耐熱性微粒子としては、無機微粒子及び有機微粒子をそれぞれ単独で使用してもよいし、無機微粒子と有機微粒子を組み合わせ使用してもよい。

[0077] [無機微粒子]

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

## [0078] [有機微粒子]

有機微粒子は、上述した所定の粒子状重合体及び結着材とは異なり、接着性を有さない重合体からなる微粒子である。

ここで、有機微粒子としては、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレン、架橋ポリジビニルベンゼン、スチレンージビニルベンゼン共重合体架橋物、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミンーホルムアルデヒド縮合物などの各種架橋高分子粒子や、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド、ポリアセタール、熱可塑性ポリイミドなどの耐熱性高分子粒子、並びにこれらの変性体及び誘導体、並びに、国際公開第2019/065416号に開示された耐熱性の有機粒子などが挙げられる。なお、有機微粒子は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

なお、上述した通り、有機微粒子は接着性を有さない重合体で構成される。具体的に、有機微粒子を構成する重合体のガラス転移温度は、150℃以上であることが好ましい。

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

## [0080] [耐熱性微粒子の性状]

耐熱性微粒子は、体積平均粒子径が、0.1 μm以上であることが好ましく、0.2 μm以上であることがより好ましく、0.3 μm以上であることが更に好ましく、1.0 μm以下であることが好ましく、0.9 μm以下であることがより好ましく、0.8 μm以下であることが更に好ましい。耐熱性微粒子の体積平均粒子径が0.1 μm以上であれば、機能層中で耐熱性微

粒子が過度に密に充填されることに起因して機能層のイオン伝導性が低下するのを抑制し、電気化学素子に優れたレート特性を発揮させることができる。一方、耐熱性微粒子の体積平均粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であれば、機能層を薄くした場合でも、当該機能層を備える積層体からなる素子部材に優れた耐熱性を十分に発揮させることができる。したがって、素子部材の耐熱性を十分に確保しつつ、電気化学素子の容量を高めることができる。

[0081] <耐熱性微粒子と粒子状重合体との体積比>

耐熱性微粒子と粒子状重合体との体積比は、耐熱性微粒子：粒子状重合体の比率が $75:25\sim60:40$ の範囲内であることが好ましく、 $70:30\sim65:35$ の範囲内であることがより好ましい。耐熱性微粒子と粒子状重合体との体積比が上記の範囲内であれば、機能層の耐熱収縮性と接着性とのバランスが良好となる。

[0082] <その他の成分>

機能層用組成物は、上述した成分以外に、任意のその他の成分を含んでもよい。その他の成分は、電気化学素子における電気化学反応に影響を及ぼさないものであれば特に限定されず、例えば、分散剤、粘度調整剤、濡れ剤などの既知の添加剤が挙げられる。これらのその他の成分は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0083] <電気化学素子機能層用組成物の調製方法>

機能層用組成物の調製方法は、特に限定されることなく、例えば、上述した粒子状重合体と、結着材と、耐熱性微粒子と、分散媒としての水と、必要に応じて用いられるその他の成分とを混合することにより調製できる。なお、水系溶媒中で単量体組成物を重合して粒子状重合体や結着材を調製した場合には、粒子状重合体や結着材は、水分散体の状態でそのまま他の成分と混合してもよい。また、粒子状重合体や結着材を水分散体の状態で混合する場合には、水分散体中の水を分散媒として用いてもよい。

[0084] ここで、上述した成分の混合方法は特に制限されないが、各成分を効率よく分散させるべく、混合装置として分散機を用いて混合を行うことが好まし

い。そして、分散機は、上記成分を均一に分散及び混合できる装置が好ましい。分散機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、搗潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーなどが挙げられる。

[0085] さらに、上述した所定の粒子状重合体を耐熱性微粒子及び結着剤と混合することに先立って、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤などの分散剤と予混合することが好ましい。分散剤としては、これらの中でも、アニオン性界面活性剤を好適に用いることができる。アニオン性界面活性剤の具体例としては、ナトリウムラウリルサルフェート、アンモニウムラウリルサルフェート、ナトリウムドデシルサルフェート、アンモニウムドデシルサルフェート、ナトリウムオクチルサルフェート、ナトリウムデシルサルフェート、ナトリウムテトラデシルサルフェート、ナトリウムヘキサデシルサルフェート、ナトリウムオクタデシルサルフェートなどの高級アルコールの硫酸エステル塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩；ラウリルスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウム、テトラデシルスルホン酸ナトリウムなどの脂肪族スルホン酸塩；などが挙げられる。そして、分散剤の配合量は、粒子状重合体100質量部に対して、0.01質量部以上が好ましく、0.05質量部以上がより好ましく、0.1質量部以上がさらに好ましく、0.5質量部以下が好ましく、0.4質量部以下がより好ましく、0.3質量部以下がさらに好ましい。そして、分散剤の配合量が上記下限値以上であれば、機能層中における粒子状重合体の偏在を抑制し、得られる電気化学素子のサイクル特性を高めることができる。分散剤の配合量が上記上限値以下であれば、得られる電気化学素子の内部抵抗が上昇することを抑制することができ、レート特性の悪化を抑制することができる。

[0086] (電気化学素子用積層体)

電気化学素子用積層体は、基材と、上述した機能層用組成物を用いて基材

上に形成された電気化学素子用機能層とを備える。電気化学素子用機能層には、少なくとも、上述した粒子状重合体、結着材、耐熱性微粒子と、必要に応じて用いられるその他の成分とが含まれている。なお、機能層中に含まれている各成分は、上記機能層用組成物中に含まれていたものであり、それら各成分の好適な存在比は、機能層用組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。電気化学素子用積層体は、上述した機能層用組成物を用いて形成された機能層を備えるため、ウェット接着性に優れるとともに、かかる積層体を用いて得られる電気化学素子の電解液注液性及びレート特性を高めることができる。

[0087] <基材>

基材は、本発明の積層体を用いる電気化学素子部材の種類に応じて適宜選択すればよい。例えば、本発明の積層体をセパレータとして用いる場合、基材としてはセパレータ基材を使用する。また例えば、本発明の積層体を電極として用いる場合、基材としては電極基材を使用する。

[0088] <<セパレータ基材>>

セパレータ基材としては、特に限定されず、有機セパレータ基材などの既知のセパレータ基材が挙げられる。有機セパレータ基材は、有機材料からなる多孔性部材であり、有機セパレータ基材の例を挙げると、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン系樹脂、芳香族ポリアミド樹脂などを含む微多孔膜又は不織布などが挙げられる。

これらの中でも、電気化学素子内の電極活物質の比率を高くして体積当たりの容量を高くすることができるという観点から、ポリオレフィン系樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

なお、セパレータ基材の厚さは、任意の厚さとすることができ、好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以上20  $\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以上18  $\mu\text{m}$ 以下である。

[0089] <<電極基材>>

電極基材（正極基材及び負極基材）としては、特に限定されないが、集電

体上に電極合材層が形成された電極基材が挙げられる。

ここで、集電体、電極合材層中の電極活物質（正極活物質、負極活物質）及び電極合材層用結着材（正極合材層用結着材、負極合材層用結着材）、並びに、集電体上への電極合材層の形成方法には、既知のものを用いることができ、例えば特開2013-145763号公報に記載のものを用いることができる。

[0090] <積層体の製造方法>

本発明の積層体を製造する方法は、特に限定されず、例えば離型シート上に機能層を形成し、当該機能層を基材上に転写するといった方法を用いることもできる。しかしながら、転写の作業を不要とし製造効率を高める観点から、積層体は、機能層用組成物を基材上に供給する工程（供給工程）と、基材上に供給された機能層用組成物を乾燥する工程（乾燥工程）を経て製造することが好ましい。

[0091] <<供給工程>>

供給工程では、上述した本発明の機能層用組成物を基材上に供給して、当該基材上に機能層用組成物の被膜を形成する。基材上に機能層用組成物を供給する方法は、特に限定されず、機能層用組成物を基材の表面に塗布してもよいし、機能層用組成物に基材を浸漬させてもよい。そして、製造される機能層の厚みを制御し易いことから、機能層用組成物を基材の表面に塗布することが好ましい。

機能層用組成物を基材の表面に塗布する方法としては、特に制限は無く、例えば、ドクターブレード法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビアコート法、バーコート法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。

なお、供給工程においては、基材の一方の面のみに機能層用組成物の被膜を形成してもよいし、基材の両面に機能層用組成物の被膜を形成してもよい。

[0092] <<乾燥工程>>

乾燥工程では、供給工程で基材上に形成された機能層用組成物の被膜を乾燥して分散媒を除去し、機能層を形成する。

機能層用組成物の被膜を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥条件は特に限定されないが、乾燥温度は好ましくは50～150℃で、乾燥時間は好ましくは1～30分である。

[0093] なお、本発明の積層体を製造するに際しては、基材の一方の面に対して、供給工程及び乾燥工程を実施して機能層を形成した後に、更に、基材の他方の面に対して、供給工程及び乾燥工程を実施して機能層を形成してもよい。

[0094] ここで、機能層用組成物を用いて形成した機能層において、通常、複数の耐熱性微粒子が機能層の厚み方向に積み重なるようにして配置されている。そして、耐熱性微粒子が機能層の厚み方向に積み重なってなる層（以下、「耐熱性微粒子層」ともいう。）の厚みは、好ましくは0.5 μm以上、より好ましくは0.8 μm以上、更に好ましくは1 μm以上であり、好ましくは6 μm以下、より好ましくは5 μm以下、更に好ましくは3.5 μm以下である。耐熱性微粒子層の厚みが上記下限以上であれば、機能層の耐熱性が極めて良好となる。一方、耐熱性微粒子層の厚みが上記上限以下であれば、機能層のイオン拡散性を確保して、電気化学素子のレート特性を更に高めることができる。

[0095] [耐熱性微粒子層の厚みに対する粒子状重合体の体積平均粒子径の比]

また、上記耐熱性微粒子層の厚みに対する粒子状重合体の体積平均粒子径の比（粒子状重合体の体積平均粒子径／耐熱性微粒子層の厚み）は、好ましくは0.5以上、より好ましくは1.5以上、更に好ましくは2.5以上であり、好ましくは10.0以下、より好ましくは9.0以下、さらに好ましくは8.0以下である。耐熱性微粒子層の厚みに対する粒子状重合体の体積平均粒子径の比が上記下限以上であれば、機能層の厚み方向表面において、耐熱性微粒子の表面に対して粒子状重合体が突出し易くなるため、良好な接

着性が発揮され得る。また、耐熱性微粒子層の厚みに対する粒子状重合体の体積平均粒子径の比が上記上限値以下であれば、粒子状重合体の接着点が多くなるため、良好な接着性が発揮されうる。

[0096] (電気化学素子)

本発明の電気化学素子は、電極と、セパレータを備え、電極とセパレータの少なくとも一方として、上述した本発明の積層体を備えることを特徴とする。本発明の電気化学素子は、電極とセパレータの少なくとも何れかの素子部材として上述した本発明の積層体を用いているため、電解液注液性及びレート特性に優れる。電解液注液性及びレート特性に優れる電気化学素子は、急速充電に対応し得る。

[0097] そして、本発明の電気化学素子は、特に限定されることなく、例えば、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ及びリチウムイオンキャパシタであり、好ましくはリチウムイオン二次電池である。

[0098] ここで、以下では、本発明の電気化学素子の一例としてのリチウムイオン二次電池を挙げつつ、当該リチウムイオン二次電池のセパレータとして、上述した本発明の積層体を用いた場合について説明するが、本発明の電気化学素子はこれに限定されるものではない。

[0099] <正極及び負極>

正極及び負極としては、「基材」の項で上述した既知の電極基材（正極基材及び負極基材）からなる電極を用いることができる。

[0100] <電解液>

電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。支持電解質としては、例えば、リチウムイオン二次電池においてはリチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{COOLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 等が挙げられる。なかでも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示すことから、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{C}$

$F_3SO_3Li$ が好ましい。なお、電解質は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0101] 電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えばリチウムイオン二次電池においては、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、メチルエチルカーボネート（エチルメチルカーボネート（EMC））、ビニレンカーボネート等のカーボネート類； $\gamma$ -ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；等が好適に用いられる。

[0102] またこれらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いことから、カーボネート類が好ましい。通常、用いる溶媒の粘度が低いほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、溶媒の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

なお、電解液中の電解質の濃度は適宜調整することができる。また、電解液には、既知の添加剤を添加してもよい。

[0103] <電気化学素子の製造方法>

本発明の電気化学素子を製造する方法は、特に限定されない。例えば、上述した本発明の電気化学素子の一例としてのリチウムイオン二次電池は、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて、巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することで製造することができる。なお、正極、負極、セパレータのうち、少なくとも一つの素子部材を本発明の積層体とする。また、電池容器には、必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をしてもよい。電

池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

## 実施例

[0104] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

また、複数種類の単量体を共重合して製造される重合体において、ある単量体を重合して形成される構造単位の前記重合体における割合は、別に断らない限り、通常は、その重合体の重合に用いる全単量体に占める当該ある単量体の比率(仕込み比)と一致する。

[0105] 実施例及び比較例において、各種属性の測定及び評価は、以下に従って実施した。

[0106] <粒子状重合体及び結着材のガラス転移温度>

実施例及び比較例で調製した粒子状重合体及び結着材を測定試料とした。測定試料10mgをアルミパンに計量し、示差熱分析測定装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製「EXSTAR DSC6220」)にて、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲-100℃~500℃の間で、昇温速度10℃/分で、JIS Z 8703に規定された条件下で測定を実施し、示差走査熱量分析(DSC)曲線を得た。この昇温過程で、微分信号(DDSC)が0.05mW/分/mg以上となるDSC曲線の吸熱ピークが出る直前のベースラインと、吸熱ピーク後に最初に現れる変曲点でのDSC曲線の接線との交点を、ガラス転移温度(℃)として求めた。

なお、コアシェル構造を有する粒子状重合体の測定試料としては、下記のようにして調製したものをを用いた。コア部及びシェル部の形成に用いた単量体及び各種添加剤等を使用し、当該コア部及びシェル部の重合条件と同様の重合条件で、測定試料となる重合体(コア部の重合体及びシェル部の重合体)を含む水分散液をそれぞれ調製した。そして、調製した水分散液を乾固させて、測定試料とした。

## [0107] &lt;電解液膨潤度&gt;

測定試料を含む水分散液をポリテトラフルオロエチレン製のシャーレに入れ、25℃、48時間の条件で乾燥して粉末を調製した。得られた粉末0.2g程度を、200℃、5MPaで、2分プレスしフィルムを得た。そして、得られたフィルムを1cm角に裁断し、試験片を得た。この試験片の質量 $W_0$ を測定した。

また、上述の試験片を、電解液に60℃で72時間浸漬した。その後、試験片を電解液から取り出し、試験片の表面の電解液を拭き取り、浸漬試験後の試験片の質量 $W_1$ を測定した。

測定した質量 $W_0$ 及び $W_1$ を用いて、電解液膨潤度 $S$ （倍）を、 $S = W_1 / W_0$ にて計算した。

なお、電解液としては、エチレンカーボネート（EC）と、ジエチルカーボネート（DEC）と、ビニレンカーボネート（VC）との混合溶媒（体積比：EC/DEC/VC=68.5/30/1.5）に、支持電解質として $LiPF_6$ を1mol/Lの濃度で溶かしたものをを用いた。

かかる測定を重合体Aの測定試料及び重合体Bの測定試料のそれぞれについて実施し、電解液膨潤度 $S_A$ 及び $S_B$ をそれぞれ得た。さらに、得られた値に基づいて $S_B/S_A$ の値を算出した。

## [0108] &lt;結着材の体積平均粒子径&gt;

実施例で調製した結着材の体積平均粒子径は、レーザー回折法にて測定した。具体的には、調製した結着材を含む水分散溶液（固形分濃度0.1質量％に調整）を試料とした。そして、レーザー回折式粒子径分布測定装置（ベックマン・コールター社製、「LS-230」）を用いて測定された粒子径分布（体積基準）において、小径側から計算した累積体積が50％となる粒子径 $D_{50}$ を、体積平均粒子径とした。

## [0109] &lt;粒子状重合体の体積平均粒子径及び粒子径分布&gt;

実施例及び比較例で調製した粒子状重合体を測定試料とした。測定試料0.1g相当量を秤量し、ビーカーに取り、分散剤としてアルキルベンゼンス

ルホン酸水溶液（富士フィルム社製、「ドライウエル」）0.1 mLを加えた。上記ビーカーに、更に、希釈液（ベックマン・コールター社製、「アイソトーンII」）を10～30 mL加え、20 W (W a t t) の超音波分散機で3分間分散させた。その後、粒径測定機（ベックマン・コールター社製、「マルチサイザー」）を用いて、アパーチャー径：20  $\mu$ m、媒体：アイソトーンII、測定粒子個数：100,000個の条件下で、測定試料の体積平均粒子径 ( $D_v$ ) を測定した。また、粒子状重合体については個数平均粒子径 ( $D_n$ ) も測定し、粒子径分布 ( $D_v/D_n$ ) を算出した。

[0110] <耐熱性微粒子の体積平均粒子径>

レーザー回折法にて測定した粒子径分布（体積基準）において、小径側から計算した累積体積が50%となる粒子径 ( $D_{50}$ ) を、耐熱性微粒子の体積平均粒子径とした。

[0111] <耐熱性微粒子層の厚み>

機能層付きセパレータの断面を、上記電界放出型走査電子顕微鏡 (F E - S E M) を用いて観察し、得られたSEM画像から、耐熱性微粒子層の厚みを算出した。なお、耐熱性微粒子層の厚みは、機能層が形成されたセパレータ基材の表面から鉛直方向に最も離れた耐熱性微粒子までの距離とした。

[0112] <機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径と耐熱性微粒子層の厚みとの比>

上述のようにして得た機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径、及び耐熱性微粒子層の厚みに基づいて、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径と耐熱性微粒子層の厚みとの比（粒子状重合体の体積平均粒子径／耐熱性微粒子層の厚み）を求めた。

[0113] <耐熱性微粒子と粒子状重合体との体積比及び質量比>

スラリー組成物を調製した際の耐熱性微粒子（アルミナ／有機微粒子）及び粒子状重合体の仕込量から、耐熱性微粒子と粒子状重合体との体積比（耐熱性微粒子／粒子状重合体）及び質量比（耐熱性微粒子／粒子状重合体）を求めた。なお、アルミナの密度は4 g / c m<sup>3</sup>として計算した。また、実施例

13にて用いた有機微粒子の密度は1として計算した。

[0114] <ドライ接着性>

実施例及び比較例で作成した正極、負極、及び機能層付きセパレータを、それぞれ10mm幅、長さ50mm幅に切り出し、正極及び機能層付きセパレータを積層させ、温度50℃、荷重8kN/m、プレス速度30m/分の条件で、ロールプレスを用いてプレスし、正極と機能層付きセパレータとを一体化させた一体化物を得た。なお、正極と機能層付きセパレータの表面とが向き合うようにして積層させた。

得られた一体化物を、正極の集電体側の面を下にして、電極の表面にセロハンテープを貼り付けた。この際、セロハンテープとしてはJIS Z1522に規定されるものを用いた。また、セロハンテープは水平な試験台に固定しておいた。その後、機能層付きセパレータの一端を鉛直上方に引張り速度50mm/分で引っ張って剥がしたときの応力を測定した。

また、実施例及び比較例で作製した負極に対しても、正極を用いた場合と同様の操作を行い、応力を測定した。なお、負極と機能層付きセパレータの裏面とが向き合うようにして積層させた。

上述の応力の測定を、正極及び機能層付きセパレータの一体化物、並びに、負極及び機能層付きセパレータの一体化物でそれぞれ3回、計6回行い、応力の平均値を求めて、得られた平均値をピール強度(N/m)とした。

そして、算出されたピール強度を用いて、以下の基準により電極と機能層付きセパレータとのドライ接着性を評価した。ピール強度が大きいほど、機能層がドライ接着性(二次電池の製造プロセス中の、電解液に浸漬していない状態における機能層を介した電池部材同士の接着性)に優れることを示す。

- A : ピール強度 3 N/m 以上
- B : ピール強度 2 N/m 以上 3 N/m 未満
- C : ピール強度 1 N/m 以上 2 N/m 未満
- D : ピール強度 1 N/m 未満

### <ウェット接着性>

実施例及び比較例で得られた機能層用組成物をセパレータ基材の表面に塗布し、セパレータ基材上の機能層用組成物を50℃で10分間乾燥して、機能層（厚み：2μm）を形成した。この機能層付きセパレータを評価用セパレータとした。機能層付きセパレータを10mm×100mmの短冊状に切り出した。そして、実施例及び比較例で作製した負極の表面（負極合材層側）にセパレータを沿わせた後、温度85℃、圧力0.5MPaで6分間加熱プレスし、負極及び機能層付きセパレータを備える積層体を製造し、この積層体を試験片とした。

この試験片を、電解液約400μlと共にラミネート包材に入れた。1時間経過後、試験片を、ラミネート包材ごと25℃、圧力0.1MPaで60分間プレスした。ここで、電解液としては、EC、DEC及びビニレンカーボネート（VC）の混合溶媒（EC/DEC/VC（25℃における体積混合比）=68.5/30/1.5）に対し、支持電解質としてLiPF<sub>6</sub>を1mol/Lの濃度で溶かしたものをを用いた。

その後、試験片を取り出し、表面に付着した電解液を拭き取った。次いで、この試験片を、負極の集電体側の表面を下にして、負極の集電体側の表面にセロハンテープを貼り付けた。この際、セロハンテープとしては、JIS Z1522に規定されるものを用いた。また、セロハンテープは、水平な試験台に固定しておいた。そして、セパレータ基材の一端を鉛直上方に引張り速度50mm/分で引っ張って剥がしたときの応力を測定した。この測定を3回行い、応力の平均値をピール強度P2（N/m）として求め、下記の基準で評価した。評価結果を表1に示す。ピール強度P2が大きいほど、電解液浸漬後の機能層の接着性（ウェット接着性）が優れており、電解液中でも電極と機能層付きセパレータとが強固に接着していることを示す。

A：ピール強度P2が2.0N/m以上

B：ピール強度P2が1.0N/m以上2.0N/m未満

C：ピール強度P2が0.5N/m以上1.0N/m未満

D：ピール強度P2が0.5 N/m未満

[0115] <電解液注液性>

実施例及び比較例で作製したリチウムイオン二次電池に電解液を注液した。そして、リチウムイオン二次電池の内部を-100 kPaまで減圧しその状態で1分間保持した。その後ヒートシールを実施した。そして10分後に電極（正極）を解体し、電極における電解液の含浸状態を目視で確認した。そして以下の基準により評価した。電極において、電解液が含浸されている部分が多いほど、電解液注液性が高いことを示す。

A：電解液が電極のすべての面に含浸されている。

B：電極において、電解液が含浸されていない部分が、1 cm<sup>2</sup>未満残っている（すべての面に含浸されていることを除く）

C：電極において、電解液が含浸されていない部分が、1 cm<sup>2</sup>以上1.5 cm<sup>2</sup>未満残っている

D：電極において、電解液が含浸されていない部分が、1.5 cm<sup>2</sup>以上残っている。

[0116] <二次電池のレート特性>

実施例、比較例で製造した800 mAh積層型のリチウムイオン二次電池を25℃の環境下で24時間静置させた後に、25℃の環境下で、4.35 V、0.1 Cの充電、3.0 V、0.1 Cの放電にて充放電の操作を行い、初期容量C<sub>0</sub>を測定した。その後、25℃の環境下で、4.35 V、0.1 C充電、3.0 V、2 Cの放電にて充放電の操作を行い、容量C<sub>1</sub>を測定した。レート特性は、 $\Delta C = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100$  (%)にて評価し、この値が大きいほどレート特性に優れることを示す。

A： $\Delta C$ が90%以上

B： $\Delta C$ が85%以上90%未満

C： $\Delta C$ が80%以上85%未満

D： $\Delta C$ が80%未満

<二次電池のサイクル特性>

実施例及び比較例で作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度25℃で5時間静置した。次に、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.65Vまで充電し、その後、温度60℃で12時間エージング処理を行った。そして、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.00Vまで放電した。その後、0.2Cの定電流法にて、CC-CV充電（上限セル電圧4.20V）を行い、0.2Cの定電流法にて3.00VまでCC放電した。この0.2Cにおける充放電を3回繰り返し実施した。

その後、温度25℃の環境下、セル電圧4.20-3.00V、1.0Cの充放電レートにて充放電の操作を100サイクル行った。その際、第1回目のサイクルの放電容量をX1、第100回目のサイクルの放電容量をX2と定義した。

そして、放電容量X1及び放電容量X2を用いて、容量維持率 $\Delta C' = (X2 / X1) \times 100 (\%)$ を求め、以下の基準により評価した。容量維持率 $\Delta C'$ の値が大きいほど、二次電池が100サイクル時のサイクル特性に優れていることを示す。なお、二次電池の100サイクル時のサイクル特性が優れているのは、二次電池が備える機能層が電解液を良好に保持し得るためと推察される。

- A：容量維持率 $\Delta C'$ が93%以上
- B：容量維持率 $\Delta C'$ が90%以上93%未満
- C：容量維持率 $\Delta C'$ が87%以上90%未満
- D：容量維持率 $\Delta C'$ が87%未満

[0117]（実施例1）

<粒子状重合体（A）の調製>

[コア用単量体組成物（A）の調製]

芳香族ビニル単量体としてのスチレン65.5部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としての2-エチルヘキシルアクリレート14.4部、及び架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.1部を混合しコア用単量体組成物（A）を調製した。

## [シェル用単量体組成物 (A) の調製]

芳香族ビニル単量体としてのスチレン 9.9 部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレート 2.0 部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル 8.0 部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート 0.1 部を混合し、シェル用単量体組成物 (A) を調製した。

## [0118] [金属水酸化物の調製]

イオン交換水 200 部に塩化マグネシウム 8.0 部を溶解してなる水溶液 (A1) に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム 5.6 部を溶解してなる水溶液 (A2) を攪拌下で徐々に添加して、金属水酸化物としての水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液 (A) を調製した。

## [0119] [懸濁重合法]

懸濁重合法により粒子状重合体を調製した。具体的には、上記水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液 (A) に、上述のようにして得たコア用単量体組成物 (A) を投入し、更に攪拌した後、重合開始剤としての t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (日油社製、「パーブチル O」) 2.0 部を添加して混合液を得た。得られた混合液を、インライン型乳化分散機 (太平洋機工社製、「キャビトロン」) を用いて 15,000 rpm の回転数で 1 分間高剪断攪拌して、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液 (A) 中に、コア用単量体組成物 (A) の液滴を形成した。

[0120] 上記単量体組成物 (A) の液滴が形成された、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液 (A) を反応器に入れ、90°C に昇温して重合反応を行なった。重合転化率がほぼ 100% に達した時に、シェル用重合性単量体 (B) 及びイオン交換水 10 部に溶解したシェル用重合開始剤である 2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド) (富士フィルム和光純薬社製、商品名: V-050、水溶性) 0.1 部を添加し、70°C で 4 時間反応を継続した後、水冷して反応を停止しその後、粒子状重合体を含む水分散液を得た。得られた粒子状重合体がコアシェル構造を有

することを走査型電子顕微鏡観察により確認した。

[0121] 更に、上記粒子状重合体を含む水分散液を攪拌しながら、室温（25℃）下で硫酸を滴下し、pHが6.5以下となるまで酸洗浄を行った。次いで、濾過分離を行い、得られた固形分にイオン交換水500部を加えて再スラリー化させて、水洗浄処理（洗浄、濾過及び脱水）を数回繰り返し行った。それから、濾過分離を行い、得られた固形分を乾燥器の容器内に入れ、40℃で48時間乾燥を行い、乾燥した粒子状重合体を得た。

得られた粒子状重合体のガラス転移温度、電解液膨潤度、体積平均粒子径及び粒径分布を測定した。結果を表1に示す。

[0122] <結着材（ $\alpha$ ）を含む水分散液の調製>

攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水70部、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム（花王ケミカル社製、「エマール（登録商標）2F」）0.15部、及び重合開始剤としての過硫酸アンモニウム0.5部を供給し、気相部を窒素ガスで置換し、60℃に昇温した。

一方、別の容器で、イオン交換水50部、分散安定剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのn-ブチルアクリレート94部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸2部、及びニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル2部、並びに架橋性単量体としてのアリルメタクリレート1部及びアリルグリシジルエーテル1部を混合して、単量体組成物（ $\alpha$ ）を調製した。

得られた単量体組成物（ $\alpha$ ）を4時間かけて上述した攪拌機を備えた反応器に連続的に添加して重合を行った。添加中は、60℃で反応を行った。添加終了後、更に70℃で3時間攪拌してから反応を終了し、アクリル重合体としての粒子状の結着材（ $\alpha$ ）を含む水分散液を得た。得られた結着材（ $\alpha$ ）は、体積平均粒子径が0.25 $\mu$ mであり、ガラス転移温度は-40℃であった。

[0123] <スラリー組成物（機能層用組成物）の調製>

耐熱性微粒子としてのアルミナ（住友化学社製、「AKP3000」、体

積平均粒子径：0.7  $\mu\text{m}$ ) 100部に、水溶性重合体としてのポリアクリル酸0.5部を添加し、固形分濃度が55%となるようにイオン交換水を加え、ボールミルを用いて混合し、混合前スラリーを得た。

粒子状重合体100部に対して、分散剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（花王ケミカル社製、「ネオペレックスG-15」）0.2部を加えた。さらに、耐熱性微粒子100部に対して結着材（ $\alpha$ ）を含む水分散液を固形分相当で6部と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース1.5部とを、固形分濃度が40%となるように混合し、得られた混合液を、上記のようにして得た混合前スラリーに加えた。更に固形分濃度が40%となるようにイオン交換水を添加して、スラリー組成物（機能層用組成物）を得た。

なお、スラリー組成物中の耐熱性微粒子（アルミナ）と粒子状重合体との体積比（耐熱性微粒子／粒子状重合体）は70／30であった。

#### [0124] <機能層付きセパレータの作製>

ポリエチレン製の微多孔膜（厚み：12  $\mu\text{m}$ ）をセパレータ基材として用意した。用意したセパレータ基材の片面に、上述で得られた機能層用組成物をバーコーター法により塗布した。また、塗膜の乾燥は50℃で実施した。そして、上記と同様の操作をセパレータ基材の他方の面に対しても行い、セパレータ基材の両面にそれぞれ耐熱性微粒子層の厚みが2.0  $\mu\text{m}$ である機能層を備える機能層付きセパレータを作製した。

#### [0125] <正極の作製>

正極活物質としての $\text{LiCoO}_2$ （体積平均粒子径：12  $\mu\text{m}$ ）を100部、導電材としてのアセチレンブラック（電気化学工業社製、「HS-100」）を2部、正極合材層用結着材としてのポリフッ化ビニリデン（クレハ社製、「#7208」）を固形分相当で2部、及び溶媒としてのN-メチルピロリドンを混合し、全固形分濃度を70%とした。これらをプラネタリーミキサーにより混合し、正極用スラリー組成物を調製した。

上記正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体としての厚さ2

0  $\mu\text{m}$  のアルミ箔の上に、乾燥後の膜厚が 150  $\mu\text{m}$  程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、アルミ箔を 0.5 m/分の速度で 60°C のオーブン内を 2 分間かけて搬送することにより行った。その後、120°C にて 2 分間加熱処理して、プレス前の正極原反を得た。このプレス前の正極原反をロールプレスで圧延して、正極合材層（厚さ：60  $\mu\text{m}$ ）を備えるプレス後の正極を得た。

[0126] <負極の作製>

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、1, 3-ブタジエン 33 部、イタコン酸 3.5 部、スチレン 63.5 部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.4 部、イオン交換水 150 部及び重合開始剤としての過硫酸カリウム 0.5 部を入れ、十分に攪拌した後、50°C に加温して重合を開始した。重合転化率が 96% になった時点で冷却して反応を停止し、負極合材層用結着材（SBR）を含む混合物を得た。この負極合材層用結着材を含む混合物に、5% 水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH 8 に調整後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。その後、30°C 以下まで冷却し、所望の負極合材層用結着材を含む水分散液を得た。

負極活物質（1）として的人造黒鉛（体積平均粒子径：15.6  $\mu\text{m}$ ）80 部、負極活物質（2）としてシリコン系活物質  $\text{SiO}_x$ （体積平均粒径：4.9  $\mu\text{m}$ ）16 部を配合し、粘度調整剤としてのカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（日本製紙社製、「MAC350HC」）の 2% 水溶液を固形分相当で 2.5 部、及びイオン交換水を混合して固形分濃度 68% に調整した後、25°C で 60 分間さらに混合した。更にイオン交換水で固形分濃度を 62% に調整した後、25°C で 15 分間さらに混合し、混合液を得た。この混合液に、上記負極合材層用結着材を含む水分散液を固形分相当量で 1.5 部、及びイオン交換水を入れ、最終固形分濃度が 52% となるように調整し、さらに 10 分間混合し、混合液を得た。この混合液を減圧下で脱泡処理して流動性の良い負極用スラリー組成物を得た。

上記負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体としての厚さ 2

0  $\mu\text{m}$ の銅箔の上に、乾燥後の膜厚が150  $\mu\text{m}$ 程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、銅箔を0.5 m/分の速度で60°Cのオーブン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、120°Cにて2分間加熱処理して、プレス前の負極原反を得た。このプレス前の負極原反をロールプレスで圧延して、負極合材層（厚さ：80  $\mu\text{m}$ ）を備えるプレス後の負極を得た。

[0127] 上述のようにして得た機能層付きセパレータを用いて、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径及び粒径分布、機能層を平面視したときに機能層の単位面積あたりに占める粒子状重合体及び粒子脱落部の合計面積の割合、機能層を平面視したときに粒子状重合体及び粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合、耐熱性微粒子層の厚み、並びに耐熱性微粒子層の厚みに対する粒子状重合体の体積平均粒子径の比を求めた。また、上述のようにして得た機能層付きセパレータ、正極、及び負極を用いて、機能層のドライ接着性及びウェット接着性を評価した。結果を表1に示す。

[0128] <リチウムイオン二次電池の作製>

上述のようにして作製したプレス後の正極を49 cm×5 cmの長方形に切り出して、正極合材層側の表面が上側になるように置き、その正極合材層上に、120 cm×5.5 cmに切り出した上記機能層付きセパレータを、正極が機能層付きセパレータの長手方向の一方側に位置するように配置した。更に、上述のようにして作製したプレス後の負極を50 cm×5.2 cmの長方形に切り出し、機能層付きセパレータ上に、負極合材層側の表面が機能層付きセパレータに対向し、且つ、負極が機能層付きセパレータの長手方向の他方側に位置するように配置した。このとき、機能層付きセパレータの表面が正極と向き合い、機能層付きセパレータの裏面が負極と向き合うように配置した。そして、得られた積層体を捲回体によって捲回し、捲回体を得た。

この捲回体を50°C、1 MPaでプレスし、扁平体とした後、電池の外装としてのアルミ包材外装で包み、電解液〔溶媒：エチレンカーボネート/ジ

エチルカーボネート／ビニレンカーボネート（体積比）＝68.5／30／1.5、電解質：濃度1molのLiPF<sub>6</sub>〕を空気が残らないように注入した。そして、アルミ包材外装の開口を温度150℃でヒートシールして閉口して、容量800mAhの捲回型リチウムイオン二次電池を作製した。

得られたリチウムイオン二次電池を用いて、二次電池の、サイクル特性及びレート特性を評価した。結果を表1に示す。

[0129]（実施例2）

実施例1のスラリー組成物の調製において、コア用単量体組成物（A）に代えて、以下のようにして調製したコア用単量体組成物（B）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、結着材（ $\alpha$ ）、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。なお、コア用単量体組成物（B）は、芳香族ビニル単量体としてのスチレン31.6部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレート17.6部、メチルメタクリレート30.4部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.4部混合しコア用単量体組成物（B）を調製した。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0130]（実施例3）

実施例1のスラリー組成物の調製において、コア用単量体組成物（A）に代えて、以下のようにして調製したコア用単量体組成物（C）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、結着材（ $\alpha$ ）、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。なお、コア用単量体組成物（C）は、芳香族ビニル単量体としてのスチレン27.6部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレート17.6部、メチルメタクリレート34.4部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.4部混合しコア用単量体組成

物 (C) を調製した。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0131] (実施例 4)

実施例 1 のスラリー組成物の調製において、コア用単量体組成物 (A) に代えて、以下のようにして調製したコア用単量体組成物 (D) を用いたこと及びシェル用単量体組成物 (A) に変えて、以下のように調製したシェル用単量体組成物 (B) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、結着材 ( $\alpha$ )、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、コア用単量体組成物 (D) は、芳香族ビニル単量体としてのスチレン 57.5 部、(メタ) アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレート 14.4 部、メチルメタクリレート 8.0 部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート 0.1 部混合しコア用単量体組成物 (D) を調製した。シェル用単量体組成物 (B) は芳香族ビニル単量体としてのスチレン 7.9 部、(メタ) アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレート 4.4 部、メチルメタクリレート 7.6 部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート 0.1 部混合しシェル用単量体組成物 (B) を調製した。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0132] (実施例 5)

実施例 1 のスラリー組成物の調製において、シェル用単量体組成物 (A) に代えて、以下のようにして調製したシェル用単量体組成物 (C) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、結着材 ( $\alpha$ )、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、シェル用単量体組成物 (C) は、芳香族ビニル単量体としてのスチレン 14.9 部、(メタ) アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレート 2.0 部、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル 3

、 0 部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート 0. 1 部混合しシェル用単量体組成物 (C) を調製した。

[0133] (実施例 6)

実施例 1 のスラリー組成物の調製において、シェル用単量体組成物 (A) に代えて、以下のようにして調製したシェル用単量体組成物 (D) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、結着材 ( $\alpha$ )、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、シェル用単量体組成物 (D) は、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのメチルメタクリレート 17. 8 部、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル 2. 0 部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート 0. 2 部混合して調製した。

[0134] (実施例 7)

実施例 1 のスラリー組成物の調製において、コア用単量体組成物 (A) に代えて、以下のようにして調製したコア用単量体組成物 (E) を用いたこと及びシェル用単量体組成物 (A) に変えて、以下のように調製したシェル用単量体組成物 (E) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、結着材 ( $\alpha$ )、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、コア用単量体組成物 (E) は、芳香族ビニル単量体としてのスチレン 81. 8 部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としての 2-エチルヘキシルアクリレート 18. 0 部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート 0. 1 部混合しコア用単量体組成物 (E) を調製した。シェル用単量体組成物 (E) は芳香族ビニル単量体としてのスチレン 0. 0495 部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレート 0. 01 部、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル 0. 04 部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート 0. 0005 部混合しシェル用単量体組成物 (E) を調製した。そ

して、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0135] (実施例8)

実施例1のスラリー組成物の調製において、コア用単量体組成物(A)に代えて、以下のようにして調製したコア用単量体組成物(F)を用いたこと及びシェル用単量体組成物(A)に変えて、以下のように調製したシェル用単量体組成物(F)を用いた以外は、実施例1と同様にして、結着材( $\alpha$ )、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。なお、コア用単量体組成物(F)は、芳香族ビニル単量体としてのスチレン73.7部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としての2-エチルヘキシルアクリレート16.2部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.1部混合しコア用単量体組成物(F)を調製した。シェル用単量体組成物(F)は芳香族ビニル単量体としてのスチレン4.95部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレート1.0部、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル4.0部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.005部混合しシェル用単量体組成物(F)を調製した。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0136] (実施例9)

実施例1のスラリー組成物の調製において、コア用単量体組成物(A)に代えて、以下のようにして調製したコア用単量体組成物(G)を用いたこと及びシェル用単量体組成物(A)に変えて、以下のように調製したシェル用単量体組成物(G)を用いた以外は、実施例1と同様にして、結着材( $\alpha$ )、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。なお、コア用単量体組成物(G)は、芳香族ビニル単量体としてのスチレン40.95部、(メタ)アクリル酸エス

テル単量体としての2-エチルヘキシルアクリレート9.0部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.05部混合しコア用単量体組成物(G)を調製した。シェル用単量体組成物(G)は芳香族ビニル単量体としてのスチレン24.75部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレート5.0部、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル20.0部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.25部混合しシェル用単量体組成物(G)を調製した。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0137] (実施例10)

実施例1のスラリー組成物の調製において、コア用単量体組成物(A)に代えて、以下のようにして調製したコア用単量体組成物(H)を用いたこと及びシェル用単量体組成物(A)に変えて、以下のように調製したシェル用単量体組成物(H)を用いた以外は、実施例1と同様にして、結着材( $\alpha$ )、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。なお、コア用単量体組成物(H)は、芳香族ビニル単量体としてのスチレン49.14部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としての2-エチルヘキシルアクリレート10.8部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.06部混合しコア用単量体組成物(H)を調製した。シェル用単量体組成物(H)は芳香族ビニル単量体としてのスチレン19.8部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレート4.0部、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル16.0部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.2部混合しシェル用単量体組成物(H)を調製した。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0138] (実施例11)

実施例1のスラリー組成物の調製において、シェル用単量体組成物(A)に代えて、以下のようにして調製したシェル用単量体組成物(I)を用いた

こと以外は、実施例1と同様にして、結着材 ( $\alpha$ )、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。なお、シェル用単量体組成物 (I) は、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのメチルメタクリレート19.0部、架橋性単量体としてのアリルメタクリレート1.0部混合しシェル用単量体組成物 (I) を調製した。

[0139] (実施例12)

粒子状重合体の調製時における懸濁重合の際の高剪断攪拌を行う時間を10秒間に替えた以外は、実施例1と同様にして、結着材 ( $\alpha$ )、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0140] (実施例13)

機能層用組成物の調製に際し、アルミナ粒子に代えて、以下のようにして調製した有機微粒子を用いた以外は、実施例1と同様にして、接着性粒子、結着材、機能層用組成物、セパレータ、負極、正極、及びリチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

<有機微粒子(耐熱性微粒子)の調製>

攪拌機を備えた反応器Aに、ドデシル硫酸ナトリウムを0.20部、過硫酸アンモニウムを0.30部、及びイオン交換水を180部入れて混合し混合物とし、65℃に昇温した。一方、別の容器中で、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのn-ブチルアクリレート80.0部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸10.0部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル10.0部、ドデシル硫酸ナトリウム0.8部、及びイオン交換水40部を混合して、シード粒子用単量体組成物を調製した。

このシード粒子用単量体組成物を、4時間かけて、上述の反応器Aに連続

的に添加して重合反応を行った。シード粒子用単量体組成物の連続添加中における反応器内の温度は、65℃に維持した。また、連続添加終了後、さらに80℃で3時間重合反応を継続させた。これにより、シード粒子の水分散液を得た。なお、シード粒子の体積平均粒子径を結着材と同様にして測定したところ、120nmであった。

次に、攪拌機を備えた反応器に、上述のシード粒子の水分散液を、固形分相当で20部（この内、n-ブチルアクリレート単位は16部、メタクリル酸単位は2部、アクリロニトリル単位は2部）、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート（共栄社化学株式会社、製品名「ライトエステルEG」）を80部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.8部、重合開始剤としてのt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日油社製、製品名「パーブチルO」）を3.2部、及びイオン交換水を160部入れ、35℃で12時間攪拌することで、シード粒子に架橋性単量体及び重合開始剤を完全に吸収させた。その後、反応器内の温度を90℃に維持し、5時間重合反応（シード重合）を行った。

次いで、スチームを導入して未反応の単量体及び開始剤分解生成物を除去し、有機微粒子の水分散液を得た。そして、得られた有機微粒子のガラス転移温度を、接着性粒子及び結着材と同様の方法で測定したが、測定温度範囲（-100℃～200℃）においてピークが観測されなかった。これにより、有機微粒子のガラス転移温度が200℃超であることを確認した。

[0141]（比較例1）

<粒子状重合体（A）の調製>

[単量体組成物（A）の調製]

芳香族ビニル単量体としてのスチレン81.9部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としての2-エチルヘキシルアクリレート18部、及び架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.1部を混合して、単量体組成物（A）を調製した。

[0142] [金属水酸化物の調製]

イオン交換水200部に塩化マグネシウム8部を溶解してなる水溶液（A1）に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム5.6部を溶解してなる水溶液（A2）を攪拌下で徐々に添加して、金属水酸化物としての水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（A）を調製した。

[0143] [懸濁重合法]

懸濁重合法により粒子状重合体（A）を調製した。具体的には、上記水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（A）に、上述のようにして得た単量体組成物（A）を投入し、更に攪拌した後、重合開始剤としてのt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日油社製、「パーブチルO」）2.0部を添加して混合液を得た。得られた混合液を、インライン型乳化分散機（太平洋機工社製、「キャピトロン」）を用いて15,000rpmの回転数で1分間高剪断攪拌して、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（A）中に、単量体組成物（A）の液滴を形成した。

[0144] 上記単量体組成物（A）の液滴が形成された、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（A）を反応器に入れ、90℃に昇温して5時間重合反応を行ない、粒子状重合体（A）を含む水分散液を得た。そのほかは実施例1と同様にして、接着性粒子、結着材、機能層用組成物、セパレータ、負極、正極、及びリチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表2に示す。

[0145] (比較例2)

比較例1のスラリー組成物の調製において、単量体組成物（A）に代えて、以下のようにして調製した単量体組成物（B）を用いたこと、重合開始剤としてのt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日油社製、「パーブチルO」）2.0部に変え、ジ（3,5,5-トリメチルヘキサノイル）ペルオキシド（日油社製、「パーロイル355」）3.6部に変更したこと、および、70℃に昇温して重合反応を行なったこと以外は、実施例1と同様にして、結着材（ $\alpha$ ）、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と

同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表2に示す。なお、単量体組成物(B)は、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのn-ブチルアクリレート20.9部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル20部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのメチルメタクリレート5.9部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.1部を混合して調製した。

[0146] (比較例3)

実施例1のスラリー組成物の調製において、コア用単量体組成物(A)に代えて、以下のようにして調製したコア用単量体組成物(I)を用いたこと及びシェル用単量体組成物(A)に変えて、以下のように調製したシェル用単量体組成物(J)を用いた以外は、実施例1と同様にして、結着材( $\alpha$ )、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表2に示す。なお、コア用単量体組成物(I)は、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのメチルメタクリレート5.6部、ブチルアクリレート20部、架橋性単量体としてのアリルメタクリレート4部混合しコア用単量体組成物(H)を調製した。シェル用単量体組成物(J)は芳香族ビニル単量体としてのスチレン9.9部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレート2.0部、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル8.0部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.1部混合しシェル用単量体組成物(J)を調製した。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表2に示す。

[0147] (比較例4)

実施例1のスラリー組成物の調製において、コア用単量体組成物(A)に代えて、以下のようにして調製したコア用単量体組成物(J)を用いたこと及びシェル用単量体組成物(A)に変えて、以下のように調製したシェル用単量体組成物(K)を用いた以外は、実施例1と同様にして、結着材( $\alpha$ )

、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表2に示す。なお、コア用単量体組成物(J)は、芳香族ビニル単量体としてのスチレン55.1部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのメチルメタクリレート10.4部、ブチルアクリレート14.4部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.1部混合しコア用単量体組成物(J)を調製した。シェル用単量体組成物(K)は芳香族ビニル単量体としてのスチレン14.3部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレート2.0部、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル3.6部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.1部混合しシェル用単量体組成物(K)を調製した。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表2に示す。

[0148] (比較例5)

実施例1のスラリー組成物の調製において、シェル用単量体組成物(A)に代えて、シェル用単量体組成物(L)を用いた以外は、実施例1と同様にして、結着材( $\alpha$ )、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表2に示す。なお、シェル用単量体組成物(L)は、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル20部をシェル用単量体組成物(L)とした。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表2に示す。

[0149] (比較例6)

実施例1のスラリー組成物の調製において、コア用単量体組成物(A)に代えてコア用単量体組成物(I)を用いたこと及びシェル用単量体組成物(A)に変えて、以下のように調製したシェル用単量体組成物(M)を用いた以外は、実施例1と同様にして、結着材( $\alpha$ )、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。

そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表2に示す。なお、シェル用単量体組成物(K)は芳香族ビニル単量体としてのスチレン20部とした。

[0150] (比較例7)

スラリー組成物を調製するにあたり、粒子状重合体(A)に替えて、以下のようにして調製した粒子状重合体(C)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、機能層付きセパレータ、正極、及び負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表2に示す。攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水100部、過硫酸アンモニウム0.5部を、それぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、60℃に昇温した。一方、別の容器で、イオン交換水50部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部、芳香族ビニル単量体としてスチレン63.1部、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体として2-エチルヘキシルアクリレート14.4部、酸性基含有単量体としてメタクリル酸(MAA)2.4部、架橋性基含有単量体としてエチレンジメタクリレート(EDMA)0.1部を混合してコア部の単量体混合物を得た。この単量体混合物を4時間かけて前記反応器に連続的に添加して60℃で重合を行った。重合転化率が96%になるまで重合を継続させることにより、コア部を構成する粒子状の重合体を含む水分散液を得た。次いで、この水分散液を80℃に加熱した。スチレン3部、メチルメタクリレート15.9部、メタクリル酸、1部、エチレングリコールジメタクリレート0.1部混合したシェル部の単量体を、その水分散液に30分かけて連続で供給し、重合を継続した。重合転化率が96%になった時点で冷却して反応を停止することにより、粒子状重合体Bを含む水分散液を調製した。得られた粒子状重合体Bの体積平均粒子径D50は500nmであった。

<スラリー組成物(機能層用組成物)の調製>

耐熱性微粒子としてのアルミナ(住友化学社製、「AKP3000」、体積平均粒子径:0.7μm)100部に、水溶性重合体としてのポリアクリ

ル酸0.5部を添加し、固形分濃度が55%となるようにイオン交換水を加え、ボールミルを用いて混合し、混合前スラリーを得た。

耐熱性微粒子100部に対して結着材( $\alpha$ )を含む水分散液を固形分相当で6部と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース1.5部とを、固形分濃度が40%となるように混合し、得られた混合液を、上記のようにして得た混合前スラリーに加えた。更に固形分濃度が40%となるようにイオン交換水を添加して、スラリー組成物(機能層用組成物)を得た。

なお、スラリー組成物中の耐熱性微粒子(アルミナ)と粒子状重合体(A)との体積比(耐熱性微粒子/粒子状重合体(A))は70/30であった。

[0151] なお、表1~2中、

「ST」は、スチレンを示し、

「2EHA」は、2-エチルヘキシルアクリレートを示し、

「EDMA」は、エチレングリコールジメタクリレートを示し、

「BA」は、n-ブチルアクリレートを示し、

「AN」は、アクリロニトリルを示し、

「MAA」は、メタクリル酸を示し、

「MMA」は、メチルメタクリレートを示し、

「AMA」は、アリルメタクリレートを示す。

[0152]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
ガラス転移温度[°C]	66	63	63	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66
組成	ST/2EH A/EDMA	ST/BA/MMA/EDMA	ST/BA/MMA/EDMA	ST/MMA/BA/EDMA	ST/2EH A/EDMA	ST/2EH A/EDMA	ST/2EH A/EDMA	ST/2EH A/EDMA	ST/2EH A/EDMA	ST/2EH A/EDMA	ST/2EH A/EDMA	ST/2EH A/EDMA	ST/2EH A/EDMA
コア組成比(コアを100とした場合)	81.9/18/0.1	39.5/22/38/0.1	34.5/22/43/0.1	71.9/10/18/0.1	81.9/18/0.1	81.9/18/0.1	81.9/18/0.1	81.9/18/0.1	81.9/18/0.1	81.9/18/0.1	81.9/18/0.1	81.9/18/0.1	81.9/18/0.1
粒子組成比(シェルも含め100とした場合)	65.5/14.4/0.1	31.6/17.6/30.4/0.4	27.6/17.6/34.4/0.4	57.5/80/14.4/0.1	65.5/14.4/0.1	65.5/14.4/0.1	65.5/14.4/0.1	73.7/16.2/0.1	40.85/9.0/0.05	48.14/10.8/0.06	65.5/14.4/0.1	65.5/14.4/0.1	65.5/14.4/0.1
電解液濃度S <sub>A</sub> [倍]	2	6	8	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ガラス転移温度[°C]	90	90	90	90	95	100	90	90	90	90	100	90	90
組成	ST/AN/BA/E DMA	ST/AN/BA/E DMA	ST/AN/BA/E DMA	ST/BA/MMA/EDMA	ST/AN/BA/E DMA	MMA/AN/EDMA	ST/AN/BA/E DMA	ST/AN/BA/E DMA	ST/AN/BA/E DMA	ST/AN/BA/E DMA	MMA/AMA	ST/AN/BA/E DMA	ST/AN/BA/E DMA
コア組成比(コアを100とした場合)	49.5/40/10/0.5	49.5/40/10/0.5	49.5/40/10/0.5	39.5/22/38/0.1	74.5/15/10/0.5	89/10/1	49.5/40/10/0.5	49.5/40/10/0.5	49.5/40/10/0.5	49.5/40/10/0.5	95/5	49.5/40/10/0.5	49.5/40/10/0.5
粒子組成比(シェルも含め100とした場合)	9.9/80/20/0.1	9.9/80/20/0.1	9.9/80/20/0.1	14.9/30/20/0.1	17.8/20/0.2	17.8/20/0.2	4.95/40/10/0.01	24.75/20/50/0.25	19.8/16/0/40/0.2	19.0/1.0	19.0/1.0	9.9/80/20/0.1	9.9/80/20/0.1
電解液濃度S <sub>B</sub> [倍]	12	12	12	6	5	20	12	12	12	12	20	12	12
コアとシェルの比(質量基準)	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	99.9:0.1	90:10	50:50	60:40	80:20	80:20	80:20
シエルの膨潤度/コア膨潤度 (S <sub>B</sub> /S <sub>A</sub> )[倍]	60	20	1.5	1.2	2.5	10.0	60	60	60	80	100	60	60
体積平均粒子径[μm]	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
粒子径分布[-]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
調製方法	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合
耐熱性樹脂と重合体の比(体積基準)	90/30	70/30	70/30	70/30	90/10	90/10	70/30	70/30	70/30	90/10	70/30	70/30	70/30
耐熱性樹脂と重合体の比(質量基準)	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10
分級割合(前)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
*粒子径重合体100部基準													
種類	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE
構造	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状
添加量(質量%)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
*耐熱性樹脂基準													
種類	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ
体積平均粒子径[μm]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
耐熱性樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
耐熱性樹脂と重合体の比(体積基準)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
耐熱性樹脂と重合体の比(質量基準)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
下ライ接着性	A	A	A	A	B	A	A	B	A	A	B	A	A
ウエット接着性	A	A	A	A	B	A	A	B	A	A	B	A	A
電解液濃度	A	B	B	B	A	B	A	B	A	A	B	A	A
シート特性	A	A	B	B	B	A	B	A	B	A	B	A	A
サイクル特性	A	A	B	B	B	A	B	A	B	A	B	A	A

機能層用組成物

機能層

評価

[0153] [表2]

機能層用組成物	ガラス転移温度 [°C]	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6		比較例7	
		66	66	60	60	66	66	66	66	66	66	62	62	66	66
機能層用組成物	コア部 (重合体A)	ST/2EHA/EDMA	BA/AN/MMA/EDMA	BA/AN/MMA/EDMA	MMA/BA/AMA	MMA/BA/AMA	ST/MMA/BA/EDMA	ST/MMA/BA/EDMA	ST/2EHA/EDMA	ST/2EHA/EDMA	MMA/BA/AMA	MMA/BA/AMA	ST/2EHA/MAA/EDMA	ST/2EHA/MAA/EDMA	ST/2EHA/MAA/EDMA
	コア組成比(コアを100とした場合)	81.9/18/0.1	20.9/20/59/0.1	20.9/20/59/0.1	70/25/5	70/25/5	68.9/13/18/0.1	68.9/13/18/0.1	81.9/18/0.1	81.9/18/0.1	70/25/5	70/25/5	78.9/18/3/0.1	78.9/18/3/0.1	78.9/18/3/0.1
	粒子組成比(シエルも含め100とした場合)	81.9/18/0.1	20.9/20/59/0.1	20.9/20/59/0.1	56/20/4	56/20/4	55.1/10.4/14.4/0.1	55.1/10.4/14.4/0.1	55.5/14.4/0.1	55.5/14.4/0.1	56/20/4	56/20/4	63.1/14.4/2.4/0.1	63.1/14.4/2.4/0.1	63.1/14.4/2.4/0.1
	電解液粘度 $\eta_{sp}/c$ [倍]	2	14	14	14	14	6	6	2	2	14	14	2	2	2
	ガラス転移温度 [°C]	なし	なし	なし	90	90	90	90	97	97	100	100	100	100	100
	組成	なし	なし	なし	ST/AN/BA/EDMA	ST/AN/BA/EDMA	ST/AN/BA/EDMA	ST/AN/BA/EDMA	AN	AN	ST	ST	ST/MMA/MAA/EDMA	ST/MMA/MAA/EDMA	ST/MMA/MAA/EDMA
	コア組成比(コアを100とした場合)	-	-	-	49.5/40/10/0.5	49.5/40/10/0.5	71.5/18/10/0.5	71.5/18/10/0.5	100	100	100	100	15/79.5/5/0.5	15/79.5/5/0.5	15/79.5/5/0.5
	粒子組成比(シエルも含め100とした場合)	-	-	-	9.9/80/20/0.1	9.9/80/20/0.1	14.3/3.6/20/0.1	14.3/3.6/20/0.1	20	20	20	20	3/15.9/10/0.1	3/15.9/10/0.1	3/15.9/10/0.1
	電解液粘度 $\eta_{sp}/c$ [倍]	-	-	-	14	14	6	6	2	2	2	2	2	2	2
	コアとシエルの比(質量基準)	-	-	-	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
シエル形相度/コア形相度 ( $S_{90}/S_{10}$ ) [倍]	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.14	0.14	7.0	7.0	
体積平均粒子径 [μm]	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
粒子径分布 [-]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	
調製方法	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	懸濁重合	乳化重合	乳化重合	
耐熱性微粒子と重合体の比(体積基準)	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	
耐熱性微粒子と重合体の比(質量基準)	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	
分散剤量(部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
*粒子状重合体100部基準															
種類	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	BA/AN/AMA/MAA/AGE	
構造	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	
添加量(質量%)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
*耐熱性微粒子基準															
種類	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	
体積平均粒子径 [μm]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
耐熱性微粒子層厚み [μm]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
粒子状重合体粒子径/耐熱性微粒子層厚み [-]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
ドライ接着力	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
ウエット接着性	D	A	A	A	A	A	A	D	D	D	D	D	B	C	
電解液注液性	A	A	C	D	D	D	D	B	B	B	B	D	D	C	
シート特性	A	A	D	D	D	D	D	A	A	A	A	D	D	A	
サイクル特性	D	C	C	C	C	C	C	C	C	D	D	C	C	C	

[0154] 表1～2より、コアシェル構造を有する粒子状重合体であって、 $S_B/S_A \geq 1.2$ の関係を満たし、体積平均粒子径が、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $10.0 \mu\text{m}$ 以下である粒子状重合体、結着材、及び、耐熱性微粒子を含む電気化学素子機能層用組成物を用いた実施例1～13では、ウェット接着性に優れる機能層、及び、電解液注液性及びレート特性に優れる電気化学素子が製造できたことがわかる。また、コアシェル構造を有さない粒子状重合体を用いた比較例1～2、 $S_B/S_A \geq 1.2$ の関係を満たさない粒子状重合体を用いた比較例3～6、体積平均粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ 未満の粒子状重合体を用いた比較例7では、機能層のウェット接着性、電気化学素子の電解液注液性及びレート特性を十分に高めることができなかつたことが分かる。

### 産業上の利用可能性

[0155] 本発明によれば、得られる電気化学素子の電解液注液性及びレート特性を高め得る、ウェット接着性に優れる機能層を形成することができる、機能層用組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、得られる電気化学素子の電解液注液性及びレート特性を高め得る、ウェット接着性に優れる機能層を備える電気化学素子用積層体、及び、かかる電気化学素子用積層体を備える、電解液注液性及びレート特性に優れる電気化学素子を提供することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 粒子状重合体、結着材、及び、耐熱性微粒子を含む電気化学素子機能層用組成物であって、
- 前記粒子状重合体が、重合体Aよりなるコア部と、前記コア部の外表面の少なくとも一部を覆う、重合体Bよりなるシェル部とを備えるコアシェル構造を有し、
- 前記重合体Aの電解液膨潤度 $S_A$ が1倍以上8倍以下であるとともに、前記重合体Bの電解液膨潤度 $S_B$ が4倍以上であり、
- 前記電解液膨潤度 $S_A$ 及び前記電解液膨潤度 $S_B$ が、 $S_B/S_A \geq 1.2$ の関係を満たし、
- 前記粒子状重合体の体積平均粒子径が、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $10.0 \mu\text{m}$ 以下である、
- 電気化学素子機能層用組成物。
- [請求項2] 前記粒子状重合体は、コア部とシェル部との比率が、質量基準で、 $99.9 : 0.1 \sim 50 : 50$ の範囲内である、請求項1に記載の電気化学素子機能層用組成物。
- [請求項3] 前記重合体Bが、芳香族ビニル単量体単位及びニトリル基含有単量体単位のうちの少なくとも一方を含む、請求項1又は2に記載の電気化学素子機能層用組成物。
- [請求項4] 前記粒子状重合体の粒子径分布が、 $1.5$ 以下である、請求項1～3の何れかに記載の電気化学素子機能層用組成物。
- [請求項5] 基材と、前記基材上に形成された電気化学素子用機能層とを備え、前記電気化学素子用機能層は、請求項1～4の何れかに記載の電気化学素子機能層用組成物を用いて形成されてなる、電気化学素子用積層体。
- [請求項6] 請求項5に記載された電気化学素子用積層体を備える、電気化学素子。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002473

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01G 11/52</i> (2013.01)i; <i>H01M 50/409</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/414</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/42</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/434</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/443</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/446</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/449</i> (2021.01)i FI: H01M50/443 B; H01M4/13; H01G11/52; H01M50/414; H01M50/42; H01M50/443 M; H01M50/449; H01M50/434; H01M50/446; H01M50/443 E; H01M50/409		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/13; H01G11/52; H01M50/409; H01M50/414; H01M50/42; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/446; H01M50/449		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/110894 A1 (ZEON CORP.) 14 July 2016 (2016-07-14) claim 1, paragraphs [0007], [0076]	1-6
A	EP 3758097 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 30 December 2020 (2020-12-30) claim 1, table 1, example 3	1-6
A	JP 2016-72247 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 09 May 2016 (2016-05-09) claim 1, tables 2-4, paragraph [0093], example 1	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>30 March 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>12 April 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/002473**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2016/110894	A1	14 July 2016	CN	107112480	A	
				KR	10-2017-0102876	A	
EP	3758097	A1	30 December 2020	WO	2020/224319	A1	
				CN	111916624	A	
				KR	10-2021-0042404	A	
JP	2016-72247	A	09 May 2016	(Family: none)			

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/13(2010.01)i; H01G 11/52(2013.01)i; H01M 50/409(2021.01)i; H01M 50/414(2021.01)i;                  H01M 50/42(2021.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i;                  H01M 50/449(2021.01)i                  FI: H01M50/443 B; H01M4/13; H01G11/52; H01M50/414; H01M50/42; H01M50/443 M; H01M50/449; H01M50/434;                  H01M50/446; H01M50/443 E; H01M50/409</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/13; H01G11/52; H01M50/409; H01M50/414; H01M50/42; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/446; H01M50/449</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/110894 A1 (日本ゼオン株式会社) 14.07.2016 (2016-07-14) 請求項1、段落0007、0076</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 3758097 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 30.12.2020 (2020-12-30) 請求項1、表1、実施例3</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-72247 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 09.05.2016 (2016-05-09) 請求項1、表2-4、段落0093、実施例1</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2016/110894 A1 (日本ゼオン株式会社) 14.07.2016 (2016-07-14) 請求項1、段落0007、0076	1-6	A	EP 3758097 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 30.12.2020 (2020-12-30) 請求項1、表1、実施例3	1-6	A	JP 2016-72247 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 09.05.2016 (2016-05-09) 請求項1、表2-4、段落0093、実施例1	1-6
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	WO 2016/110894 A1 (日本ゼオン株式会社) 14.07.2016 (2016-07-14) 請求項1、段落0007、0076	1-6												
A	EP 3758097 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 30.12.2020 (2020-12-30) 請求項1、表1、実施例3	1-6												
A	JP 2016-72247 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 09.05.2016 (2016-05-09) 請求項1、表2-4、段落0093、実施例1	1-6												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&amp;" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"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														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>30.03.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>12.04.2022</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>松嶋 秀忠 4X 9836</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>													

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/002473

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/110894	A1	14.07.2016	CN	107112480	A	
				KR	10-2017-0102876	A	
EP	3758097	A1	30.12.2020	WO	2020/224319	A1	
				CN	111916624	A	
				KR	10-2021-0042404	A	
JP	2016-72247	A	09.05.2016	(ファミリーなし)			