

(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  
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

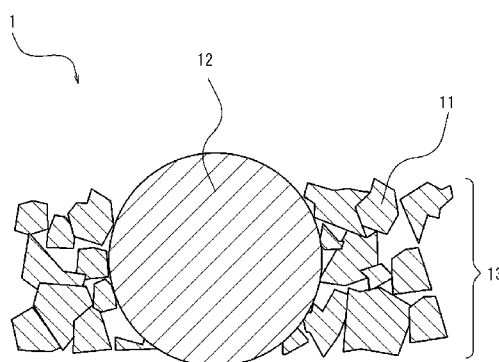
**WO 2020/175079 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 2/16* (2006.01) *H01G 11/52* (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/004647
- (22) 国際出願日: 2020年2月6日(06.02.2020)
- (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 2019-036980 2019年2月28日(28.02.2019) 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: 田中 慶一郎 (**TANAKA Keiichiro**); 〒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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** FUNCTIONAL LAYER FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENTS, SEPARATOR WITH FUNCTIONAL LAYER FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENTS, AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 電気化学素子用機能層、電気化学素子用機能層付きセパレータ、及び電気化学素子

[図2]



(57) **Abstract:** The present invention provides a technology that relates to a functional layer for electrochemical elements, which has excellent process adhesiveness and heat resistance, and which enables the achievement of good electrolyte solution pourability. According to the present invention, a functional layer contains inorganic particles and a particulate polymer. When the surface of this functional layer is viewed in plan, the ratio of the area occupied by the inorganic



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.

- (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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

particles per unit area of the surface of this functional layer is more than 90%; the volume average particle diameter of the particulate polymer is from 1.0  $\mu\text{m}$  to 10.0  $\mu\text{m}$  (inclusive); and the volume average particle diameter of the particulate polymer is larger than the thickness of the inorganic particle layer.

(57) 要約: プロセス接着性及び耐熱性に優れ、且つ、電解液注液性を良好にし得る電気化学素子用機能層に関する技術を提供する。機能層は、無機粒子と粒子状重合体とを含む。この機能層は、機能層の表面を平面視したときに、機能層の表面の単位面積あたりに無機粒子が占める面積の割合が90%超であり、粒子状重合体の体積平均粒子径は1.0  $\mu\text{m}$ 以上10.0  $\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、粒子状重合体の体積平均粒子径は、無機粒子層の厚みよりも大きい。

## 明 細 書

発明の名称：

電気化学素子用機能層、電気化学素子用機能層付きセパレータ、及び電気化学素子

### 技術分野

[0001] 本発明は、電気化学素子用機能層、電気化学素子用機能層付きセパレータ、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、セパレータの更なる改良が検討されている。

具体的には、例えば特許文献1では、セパレータ基材の上に、非導電性粒子及びバインダーを含有する耐熱層を形成するとともに、この耐熱層上に、所定の粒子状重合体を含有する接着剤層を更に設けてなるセパレータが提案されている。そして、特許文献1では、耐熱層の上に接着剤層を有するセパレータを使用することで、セパレータと電極とを良好に接着させ、二次電池の電池特性を向上させられることが報告されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2013／151144号

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、耐熱層及び接着剤層を備える上記従来のセパレータは、その製造に際し、セパレータ基材上への耐熱層の形成と、耐熱層上への接着剤層の形成とを順次実施する必要がある、製造工程が煩雑である。

[0007] そこで、このような問題に対し、例えば、個別に設けられた耐熱層及び接着剤層に替えて、耐熱性と接着性とを同時に発現させることが可能な単一の層（以下、このような層を「機能層」と称する。）をセパレータ基材に形成することで、セパレータの製造工程を簡素化し、生産性を高めることが考えられる。

[0008] そこで、本発明者は、耐熱性に寄与する成分と、接着性に寄与する成分とを含む組成物を用いれば、得られる機能層において耐熱性及び接着性を同時に発現させ得ることに着目した。しかし、本発明者が検討したところ、耐熱性に寄与する成分と、接着性に寄与する成分とを単に混合してなる組成物を用いて形成された機能層は、電気化学素子の製造プロセス中における部材同士の接着性（以下、「プロセス接着性」とも称する。）が不十分であることが明らかとなった。また、耐熱性と接着性はトレードオフの関係にあるため、十分な接着性を確保しつつ、優れた耐熱性を発揮し得る機能層を形成することは困難であることが明らかとなった。更に、機能層を用いて製造した電気化学素子は、電気化学素子を製造する際の電解液の注液性（以下、「電解液注液性」と称する。）が良好であることが求められている。

[0009] そこで、本発明は、プロセス接着性及び耐熱性に優れ、且つ、電解液注液性を良好にし得る電気化学素子用機能層に関する技術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

[0010] 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、（i）無機粒子と所定の体積平均粒子径を有する粒子状重合体とを含む電気化学素子用機能層（以下、単に「機能層」とも称する。）とし、（i i）当該機能層の表面を平面視したときに、当該機能層の表面の単位面積

当たりに上記無機粒子が占める面積の割合を所定の割合とし、(iii) 上記粒子状重合体の体積平均粒子径を、上記無機粒子を含む無機粒子層の厚みよりも大きくすれば、プロセス接着性及び耐熱性に優れ、且つ、電解液注液性を良好にし得る電気化学素子用機能層が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] 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用機能層は、無機粒子と粒子状重合体とを含む電気化学素子用機能層であって、前記電気化学素子用機能層の表面を平面視したときに、前記電気化学素子用機能層の表面の単位面積当たりに前記無機粒子が占める面積の割合が90%超であり、前記粒子状重合体の体積平均粒子径は $1.0\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、前記粒子状重合体の体積平均粒子径は、前記無機粒子を含む無機粒子層の厚みよりも大きいことを特徴とする。このように、(i) 無機粒子と、体積平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下の粒子状重合体とを含む機能層とし、(ii) 機能層の表面を平面視したときに、機能層の表面の単位面積当たりに無機粒子が占める面積（以下、「無機粒子の占有面積」とも称する。）の割合が90%超であり、(iii) 粒子状重合体の体積平均粒子径が無機粒子を含む無機粒子層の厚みよりも大きいことにより、プロセス接着性及び耐熱性に優れ、且つ、電解液注液性を良好にし得る電気化学素子用機能層とするすることができる。

なお、本発明において、「体積平均粒子径」、「無機粒子の占有面積」、及び「無機粒子層の厚み」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。

[0012] ここで、本発明の電気化学素子用機能層は、前記無機粒子と前記粒子状重合体との混合比率が、体積比で、95：5～55：45であることが好ましい。無機粒子と粒子状重合体との混合比率が体積比で上記範囲内であれば、機能層において、耐熱性と接着性とのバランスが良好となる。

[0013] そして、本発明の電気化学素子用機能層は、下記1)若しくは2)を満た

すことが好ましい。

1) 前記粒子状重合体のガラス転移温度が15℃以上90℃以下

2) 前記粒子状重合体の融点が50℃以上

粒子状重合体のガラス転移温度が上記範囲内であれば、良好な接着性を確保しつつ、機能層のブロッキングを抑制することができる。また、粒子状重合体の融点が50℃以上であれば、粒子状重合体が結晶性高分子重合体を含む場合であっても、機能層の良好な接着性を確保することができる。

なお、本発明において、「ガラス転移温度」及び「融点」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

[0014] 更に、本発明の電気化学素子用機能層は、前記粒子状重合体の電解液膨潤度が1倍以上15倍以下であることが好ましい。粒子状重合体の電解液膨潤度が上記範囲内であれば、電解液中での機能層の接着力を強固なものとすることができると共に、機能層を備えた電気化学素子の電気化学特性を向上させることができる。

なお、本発明において、「電解液膨潤度」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

[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用機能層付きセパレータは、上述したいずれかの電気化学素子用機能層をセパレータ基材上に備えることを特徴とする。これにより、プロセス接着性及び耐熱性に優れ、且つ、電解液注液性を良好にし得る機能層を備えたセパレータを提供することができる。

[0016] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電気化学素子は、上述した電気化学素子用機能層付きセパレータ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用機能層付きセパレータを備えることにより、優れた電気化学特性を発揮し得る電気化学素子を提供することができる。

## 発明の効果

[0017] 本発明によれば、プロセス接着性及び耐熱性に優れ、且つ、電解液注液性

を良好にし得る電気化学素子用機能層を提供することができる。

また、本発明によれば、プロセス接着性及び耐熱性に優れ、且つ、電解液注液性を良好にし得る電気化学素子用機能層を備えた電気化学素子用機能層付きセパレータを提供することができる。

更に、本発明によれば、優れた電気化学特性を発揮し得る電気化学素子を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、本発明に係る電気化学素子用機能層の表面を平面視したときの、電気化学素子用機能層の構成の一例を示す模式的な平面図である。

[図2]図2は、本発明に係る電気化学素子用機能層の一例を示す模式的な断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

ここで、本発明の電気化学素子用機能層は、電気化学素子の部材同士を接着する際に用いることができる。また、本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータは、本発明の電気化学素子用機能層を用いて作製することができる。そして、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機能層付きセパレータを備える電気化学素子である。

[0020] (電気化学素子用機能層)

本発明の機能層は、(i) 無機粒子と、所定の体積平均粒子径を有する粒子状重合体とを含み、任意に、結着材を更に含み得る。そして、本発明の機能層は、(i i) 機能層の表面を平面視したときに、機能層の表面の単位面積当たりに無機粒子が占める面積の割合(無機粒子の占有面積)が所定の割合であり、(i i i) 粒子状重合体の体積平均粒子径が、無機粒子を含む無機粒子層の厚みよりも大きいことを特徴とする。本発明によれば、プロセス接着性及び耐熱性に優れ、且つ、電解液注液性を良好にし得る機能層を提供することができる。

[0021] <無機粒子>

機能層中に含まれる無機粒子は、機能層の耐熱性を高くするために用いられる。そして、通常、機能層中では、複数の無機粒子が機能層の厚み方向に重なることで、無機粒子層が形成されている。なお、機能層中において、無機粒子層と、詳しくは後述する粒子状重合体とは、機能層の厚み方向において重なり合っていないことが好ましい。

[0022] [無機粒子の占有面積]

図1は、本発明に係る電気化学素子用機能層の表面を平面視したときの、電気化学素子用機能層の構成の一例を示す模式的な平面図である。図1に示すように、機能層1は、粒子状重合体12と、無機粒子層13とを含んでいる。

[0023] そして、機能層の表面を平面視したときに、機能層の表面の単位面積あたりに無機粒子が占める面積（無機粒子の占有面積）の割合は、90%超であることが必要であり、92%以上であることが好ましく、93%以上であることがより好ましく、99%以下であることが好ましく、98%以下であることがより好ましく、97%以下であることが更に好ましい。無機粒子の占有面積の割合が90%超であれば、機能層の耐熱性を優れたものとすることができる。また、機能層を備えた電気化学素子の電気化学特性（特に、出力特性）、及び電解液注液性を向上させることができる。一方、無機粒子の占有面積の割合が上記上限以下であれば、機能層に優れた接着性を付与することができる。

[0024] [無機粒子層の厚み]

図2は、本発明に係る電気化学素子用機能層の一例を示す模式的な断面図である。図2に示すように、機能層1は、無機粒子11と、粒子状重合体12とを含んでいる。そして、複数の無機粒子11が機能層1の厚み方向に重なり合うことで、無機粒子層13が形成されている。

[0025] そして、無機粒子層の厚みは、好ましくは0.5  $\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは0.8  $\mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは6  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは

4  $\mu\text{m}$  以下である。無機粒子層の厚みが上記下限以上であれば、機能層の耐熱性を向上させることができる。一方、無機粒子層の厚みが上記上限以下であれば、機能層を備えた電気化学素子のエネルギー密度の低下を抑制することができる。また、機能層の接着性を良好にすることができる。

[0026] [無機粒子の体積平均粒子径]

そして、無機粒子の体積平均粒子径 ( $D_{50}$ ) は、好ましくは 0.1  $\mu\text{m}$  以上、より好ましくは 0.2  $\mu\text{m}$  以上、更に好ましくは 0.3  $\mu\text{m}$  以上であり、好ましくは 1  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 0.9  $\mu\text{m}$  以下、更に好ましくは 0.8  $\mu\text{m}$  以下である。無機粒子の体積平均粒子径が上記下限以上であれば、機能層中で無機粒子が密に充填される。そのため、機能層中のイオン伝導性が低下するのを抑制して、電気化学素子の電気化学特性（特に、出力特性）をより向上させることができる。また、無機粒子の体積平均粒子径が上記上限以下であれば、無機粒子層の厚みを薄くした場合でも、優れた耐熱性を機能層に発揮させることができるため、電気化学素子の容量を高めることができる。

[0027] [無機粒子の材料]

ここで、無機粒子の材料としては、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ことが好ましい。このような観点から、無機粒子の好ましい材料として、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化アルミニウムの水和物（ベーマイト ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )）、ギブサイト ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )、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 ( $\text{BaTiO}_3$ )、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ )、アルミナーシリカ複合酸化物等の酸化物粒子；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。これらの中でも、酸化アルミニウム、酸化アルミニウムの水和物、酸化チタン、及び硫酸バリウムが好ましく、酸化アルミニウムが

より好ましい。また、これらの無機粒子は、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、これらの無機粒子は、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。

[0028] <粒子状重合体>

機能層中に含まれる粒子状重合体は、所定の体積平均粒子径を有し、且つ、粒子状重合体の体積平均粒子径は、上述した無機粒子層の厚みよりも大きいことを必要とする。ここで、機能層中に含まれる粒子状重合体は、粒子状であれば特に限定されない。また、粒子状重合体は、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。更に、粒子状重合体は、結晶性高分子重合体であっても、非結晶性高分子重合体であってもよく、これらの混合物であってもよい。

[0029] [粒子状重合体の体積平均粒子径]

そして、粒子状重合体は、体積平均粒子径が1.0  $\mu\text{m}$ 以上であることが必要であり、2.5  $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、5.0  $\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、5.0  $\mu\text{m}$ を超えることが特に好ましく、10.0  $\mu\text{m}$ 以下であることが必要であり、9.0  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、8.0  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。粒子状重合体の体積平均粒子径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、無機粒子に対して粒子状重合体が突出しやすくなるため、より良好な接着性を得ることができる。また、機能層の耐熱性が向上する。更に、機能層を備える部材と他の部材とを接着する際に、機能層の厚み方向において、無機粒子層と、他の部材との間に隙間が確保される。そして、この隙間から電解液が注液されるため、電解液注液性が良好となる。一方、粒子状重合体の体積平均粒子径が上記上限以下であれば、機能層中で粒子状重合体が安定して保持されるため、機能層を構成する粒子状重合体などの成分が機能層から脱落すること（「粉落ち」ともいう。）を抑制して、均一な機能層を維持することができる。ここで、上述したように機能層の耐熱性が向上する理由は明らかではないが、次

のように推察される。即ち、耐熱性を高めるためには、機能層中の無機粒子の割合が高い必要がある。そして、機能層の厚み方向表面において、無機粒子に対して粒子状重合体が突出することにより、見かけ上、無機粒子層中の無機粒子の割合が高くなるため、耐熱性が高くなると考えられる。

ここで、粒子状重合体の体積平均粒子径は、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。金属水酸化物については詳しくは後述する。

[0030] [無機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、無機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／無機粒子層の厚み）は、好ましくは1.1以上、より好ましくは1.2以上、更に好ましくは1.3以上であり、好ましくは10.0以下、より好ましくは5.0以下、更に好ましくは4.0以下である。無機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、無機粒子層の厚み方向表面において、無機粒子の表面に対して粒子状重合体がより突出し易くなる。そのため、より良好な接着性が発揮され得る。また、無機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、機能層中で粒子状重合体がより安定して保持される。そのため、機能層を構成する粒子状重合体などの成分が機能層から脱落すること（粉落ち）をより抑制して、より均一な機能層を維持することができる。

[0031] [無機粒子と粒子状重合体との混合比率]

そして、機能層中の無機粒子と粒子状重合体との混合比率は、体積比（無機粒子：粒子状重合体）で、95：5～55：45であることが好ましく、80：20～55：45であることがより好ましく、75：25～60：40であることが更に好ましく、70：30～65：35であることが特に好ましい。無機粒子と粒子状重合体の混合比率が体積比で上記範囲内であれば、機能層の耐熱性と接着性のバランスが良好になる。

[0032] また、機能層中の無機粒子と粒子状重合体との混合比率は、質量比（無機

粒子：粒子状重合体）で、49：51～99：1であることが好ましく、58：42～94：6であることがより好ましく、64：39～91：9であることが更に好ましい。無機粒子と粒子状重合体の混合比率が質量比で上記範囲内であれば、機能層の耐熱性と接着性のバランスがより良好になる。

[0033] [粒子状重合体のガラス転移温度]

また、粒子状重合体のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、好ましくは15℃以上、より好ましくは20℃以上、更に好ましくは30℃以上、特に好ましくは40℃以上であり、好ましくは90℃以下、より好ましくは80℃以下である。粒子状重合体のガラス転移温度が上記下限以上であれば、例えば機能層を備えた電気化学素子を保管している間などに、機能層のブロッキングが発生することを抑制することができる。一方、粒子状重合体のガラス転移温度が上記上限以下であれば、機能層を介して部材同士をプレスして接着した際にも、機能層の良好な接着性を得ることができる。

[0034] [粒子状重合体の融点]

更に、粒子状重合体の融点（ $T_m$ ）は、好ましくは50℃以上、より好ましくは100℃以上である。粒子状重合体の融点が上記下限以上であれば、粒子状重合体が結晶性高分子重合体を含む場合であっても、機能層の良好な接着性を確保することができる。

なお、粒子状重合体がガラス転移温度及び融点との双方を有する場合には、機能層の接着性をより向上させる観点からは、粒子状重合体の融点が上記下限以上であることが好ましい。

[0035] [粒子状重合体の電解液膨潤度]

更に、粒子状重合体の電解液膨潤度は、好ましくは1.0倍以上、より好ましくは1.2倍以上、更に好ましくは1.3倍以上であり、好ましくは15倍以下、より好ましくは10倍以下、更に好ましくは7倍以下である。粒子状重合体の電解液膨潤度が上記下限以上であれば、電解液中での機能層の接着力を強固なものとすることができる。一方、粒子状重合体の電解液膨潤度が上記上限以下であれば、電解液中で機能層の抵抗が小さくなるため、機

能層を備えた電気化学素子の電気化学特性を向上させることができる。

[0036] [粒子状重合体の組成]

粒子状重合体は、上述したように、少なくとも上述した所定の体積平均粒子径を有し、且つ、粒子状重合体の体積平均粒子径が無機粒子層の厚みよりも大きければ、粒子状重合体の組成は特に限定されることはない。従って、粒子状重合体として、例えば、機能層を形成する際に結着材として使用し得る既知の重合体を用いることができる。

[0037] そして、粒子状重合体を構成する単量体単位としては、例えば、芳香族ビニル単量体単位、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位、フッ素含有単量体単位などが挙げられる。なお、本発明において、「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよび／またはメタクリルを意味する。

なお、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繰り返し単位が含まれていることを意味する。

[0038] ー芳香族ビニル単量体単位ー

ここで、芳香族ビニル単量体単位を形成し得る芳香族ビニル単量体の例としては、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。

[0039] そして、粒子状重合体中の芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、粒子状重合体中の全単量体単位を100質量%とした場合に、好ましくは30質量%以上、より好ましくは60質量%以上であり、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下である。芳香族ビニル単量体単位の含有割合が上記下限以上であれば、粒子状重合体の弾性が向上し、得られる機能層の強度が確保され、機能層と基材との密着性を高めることができる。一方、芳香族ビニル単量体単位の含有割合が上記上限以下であれば、粒子状重合体

の柔軟性が高まるため、機能層と基材との密着性を高めることができる。

なお、本発明において、各「単量体単位の含有割合」は、 $^1\text{H-NMR}$ などの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

[0040] −（メタ）アクリル酸エステル単量体単位−

そして、（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く、2−エチルヘキシルアクリレートがより好ましい。

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。

[0041] そして、粒子状重合体中の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、粒子状重合体の全繰返し単位を100質量%とした場合に、好ましくは10質量%以上であり、好ましくは80質量%以下、より好ましくは75質量%以下である。（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合

が上記下限以上であれば、粒子状重合体のガラス転移温度が過度に低下することを回避して、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。一方、（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。

[0042] フッ素含有単量体単位－

また、フッ素含有単量体単位を形成し得るフッ素含有単量体の例としては、特に限定されることなく、例えば、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、三フッ化塩化ビニル、フッ化ビニル、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどが挙げられる。中でも、フッ化ビニリデンが好ましい。

なお、これらのフッ素含有単量体は、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。

[0043] ここで、粒子状重合体がフッ素含有単量体単位を含む場合には、機能層のより良好な接着性を確保できる観点から、粒子状重合体は、フッ素含有単量体としてフッ化ビニリデンを用いたフッ素含有重合体であることが好ましい。中でも、フッ素含有重合体としては、（i）フッ化ビニリデンの単独重合体、（i i）フッ化ビニリデンと、当該フッ化ビニリデンと共重合可能な他のフッ素含有単量体と、の共重合体、（i i i）フッ化ビニリデンと、当該フッ化ビニリデンと共重合可能な他のフッ素含有単量体と、当該フッ化ビニリデンおよび当該フッ化ビニリデンと共重合可能な単量体と、の共重合体が好ましい。そして、フッ素含有重合体の中でも、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（P V d F－H F P）、ポリフッ化ビニル、並びに、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体が好ましい。

[0044] 更に、粒子状重合体は、上記単量体単位に加え、架橋性単量体単位を含んでいてもよい。ここで、架橋性単量体単位とは、加熱またはエネルギー線の照射により、重合中または重合後に架橋構造を形成しうる単量体である。

## [0045] ー架橋性単量体単位ー

そして、架橋性単量体単位を形成し得る単量体としては、例えば、当該単量体に2個以上の重合反応性基を有する多官能単量体が挙げられる。このような多官能単量体としては、例えば、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。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。

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

[0046] そして、粒子状重合体中の架橋性単量体単位の含有割合は、粒子状重合体の全単量体単位の量を100質量%とした場合に、好ましくは0.02質量%以上であり、好ましくは2質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。架橋性単量体単位の含有割合が上記範囲内であれば、粒子状重合体が電解液中へ溶出するのを十分に抑制することができる。

## [0047] ーその他の単量体単位ー

そして、粒子状重合体は、芳香族ビニル単量体単位、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位、フッ素含有単量体単位、及び架橋性単量体単位以外のその他の単量体単位を含んでいてもよい。ここで、その他の単量体単位としては、特に限定されないが、例えば、ニトリル基含有単量体単位、及び後述の「結着材」の項で説明する酸基含有単量体単位などが挙げられる。

## [0048] ーニトリル基含有単量体単位ー

ここで、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。

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。

[0049] そして、粒子状重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合は、粒子状重合体中の全繰返し単位を100質量%とした場合に、3質量%以上であることが好ましく、4質量%以上であることがより好ましく、6質量%以上であることが更に好ましく、30質量%以下であることが好ましく、27質量%以下であることがより好ましく、25質量%以下であることが更に好ましい。ニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記下限以上であれば、粒子状重合体の結着力を向上させ、機能層のピール強度を高めることができる。一方、ニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記上限以下であれば、粒子状重合体の柔軟性を高めることができる。

[0050] そして、粒子状重合体中のその他の単量体単位の含有割合は、好ましくは0質量%以上であり、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。その他の単量体単位の含有割合が10質量%以下であれば、機能層を形成するために用いる機能層用組成物の安定性が低下するのを抑制することができる。

[0051] [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。

[0052] そして、重合様式は、特に限定されず、例えば、懸濁重合、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、粒子状重合体を効率的に調製する観点から、懸濁重合及び乳化重合凝集法が好ましく、懸濁重合がより好ましい。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。

[0053] [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。

[0054] ここで、一例として、懸濁重合による粒子状重合体の調製方法について説明する。

[0055] [懸濁重合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、所望の粒子状重合体を構成する単量体、及び必要に応じて添加されるその他の配合剤を混合し、単量体組成物の調製を行う。

(2) 液滴の形成

次に、単量体組成物を、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、単量体組成物を含む水系媒体を、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。

[0056] 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-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、水中へ分散される前の単量体組成物に添加してもよい。

[0057] そして、形成された単量体組成物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。

[0058] (3) 重合

そして、単量体組成物の液滴を形成後、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ことで、水中に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。

[0059] (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、粒子状重合体を得ることができる。

[0060] <結着材>

機能層中に任意に含まれ得る結着材は、機能層に含まれる粒子状重合体などの成分が機能層から脱落するのを抑制するために用いられる。

[0061] [結着材の組成]

ここで、結着材の組成としては、特に限定されることなく、例えば、非水溶性で、水などの分散媒中に分散可能な既知の重合体、例えば、熱可塑性エラストマー及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着樹脂、並びに、ポリビニルアルコール(PVOH)などの水溶性の結着材が挙げられる。そして、熱可塑性エラストマーとしては、共役ジエン系重合体、及びアクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体がより好ましい。

[0062] 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、スチレンー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。

[0063] 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（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と、架橋性単量体単位と、以下に説明する酸基含有単量体単位とを含有する単量体などが挙げられる。

[0064] ー酸基含有単量体単位ー

ここで、酸基含有単量体単位を形成し得る酸基含有単量体としては、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。

[0065] 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）アクリル酸ー2ースルホン酸エチル、2ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸、3ーアリロキシー2ー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／またはメタリルを意味し、（メタ）アクリルとは、アクリル及び／また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、リン酸ー2ー（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸メチルー2ー（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸エチルー（メタ）アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。

なお、本明細書において、「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイル及び／また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。

[0066] 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下限以上にするにより、機能層のピール強度をより高くすることができる。また、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の割合を上記上限以下にするにより、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。

[0067] 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下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以下にするにより、機能層のピール強度をより一層高くすることができる。

[0068] 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以下にすることにより、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。

[0069] さらに、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。そして、アクリル系重合体に含まれ得るその他の単量体単位を形成し得るその他の単量体としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等の肪族共役ジエン単量体；「粒子状重合体の組成」の項で説明した芳香族ビニル単量体およびニトリル基含有単量体、エチレン、プロピレン等のオレフィン単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル単量体；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン単量体；並びに、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物単量体が挙げられる。中でも、その他の単量体としては、アクリロニトリルが好ましい。

なお、これらその他の単量体は、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。また、アクリル系重合体におけるその他の単量体単位の含有割合は、適宜調整すればよい。

[0070] [結着材の構造]

結着材の構造は、粒子状であってもよく、非粒子状であってもよいが、機能層を備えた電気化学素子のサイクル特性及び出力特性を向上させる観点からは、結着材は粒子状であることが好ましい。

[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（ $T_g$ ）は、 $-100^{\circ}\text{C}$ 以上であること

が好ましく、 $-90^{\circ}\text{C}$ 以上であることがより好ましく、 $-80^{\circ}\text{C}$ 以上であることが更に好ましく、 $30^{\circ}\text{C}$ 未満であることが好ましく、 $20^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましく、 $15^{\circ}\text{C}$ 以下であることが更に好ましい。結着材のガラス転移温度が上記下限以上であれば、結着材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未満、または上記上限以下であれば、機能層の柔軟性をより高めることができる。

[0072] [結着材の含有量]

そして、機能層中の結着材の含有量は、無機粒子と粒子状重合体との合計100質量部当たり、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。機能層中の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、機能層のピール強度を十分に高めることができる。一方、機能層中の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、電気化学素子の電気化学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] <電気化学素子用機能層の形成方法>

機能層の形成方法は、特に限定されることなく、例えば、上述した無機粒子と、粒子状重合体と、結着材と、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して得られた機能層用組成物を用いて形成することができる。ここで、機能層用組成物中に含まれ得るその他の成分は、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。

[0076] そして、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、無機粒子と、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。

[0077] 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、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーなどが挙げられる。

[0078] そして、上述した機能層用組成物は、例えば、適切な基材上に形成することができる。ここで、機能層用組成物を用いて基材上に機能層を形成する方法としては、特に限定されず、例えば、

- 1) 機能層用組成物を基材の表面に塗布し、次いで乾燥する方法
- 2) 機能層用組成物に基材を浸漬後、これを乾燥する方法
- 3) 機能層用組成物を離型基材上に塗布し、乾燥して機能層を形成し、得られた機能層を基材の表面に転写する方法

が挙げられる。なお、機能層は、基材の片面のみの上に形成してもよいし、基材の両面上に形成してもよい。

[0079] これらの中でも、上記1)の方法が、機能層の厚みを制御し易いことから好ましい。そして、上記1)の方法は、例えば、機能層用組成物を基材上に塗布する工程（塗布工程）と、基材上に塗布された機能層用組成物を乾燥さ

せて機能層を形成する工程（機能層形成工程）とを含んでいてもよい。

[0080] [塗布工程]

そして、塗布工程において、機能層用組成物を基材上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、リバーズロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。

[0081] [機能層形成工程]

また、機能層形成工程において、基材上の機能層用組成物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。

[0082] そして、基材に形成された機能層は、基材の耐熱性を高める耐熱層としての機能と、部材同士を強固に接着させる接着剤層としての機能とを同時に発現させる単一の層として、好適に使用することができる。

[0083] また、上述のように機能層用組成物を用いて形成された機能層を備える基材（以下、「機能層付き基材」と称することもある。）は、従来の耐熱層及び接着剤層を備える基材に比べて、より短縮した工数及び時間で製作することができるため、生産性が高い。

[0084] [機能層の最大厚み]

そして、機能層用組成物を基材に塗布して形成される機能層の最大厚みは、1.0μm以上であることが好ましく、1.5μm以上であることがより好ましく、2.0μm以上であることが更に好ましく、2.5μm以上であることが特に好ましく、5.0μm以上であることが最も好ましく、10.0μm以下であることが好ましく、9.0μm以下であることがより好ましく、8.0μm以下であることが更に好ましい。機能層の最大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、機能層の最大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

素子の電気化学特性（出力特性）を更に十分に高めることができる。

なお、本明細書において、「機能層の最大厚み」は、例えば、電解放出型操作電子顕微鏡（F E - S E M）を用いて測定することができる。

[0085]（電気化学素子用機能層付きセパレータ）

本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータ（以下、単に、「機能層付きセパレータ」とも称する。）は、例えば、上述した「電気化学素子用機能層」の項で挙げた機能層を形成する方法を用いてセパレータ基材上に機能層を形成することにより作製することができる。

[0086] ここで、セパレータ基材としては、特に限定されることなく、例えば特開 2012-204303 号公報に記載のものを用いることができる。これらの中でも、機能層付きセパレータ全体の膜厚を薄くすることができ、これにより、リチウムイオン二次電池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、ポリオレフィン系の樹脂（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）からなる微多孔膜が好ましい。

[0087]（電気化学素子）

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機能層付きセパレータを備えていればよい。従って、本発明の電気化学素子は、本発明の効果を著しく損なわない限り、本発明の機能層以外の構成要素を備えていてもよい。

[0088] 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や電気二重層キャパシタであり、好ましくはリチウムイオン二次電池である。

[0089] 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について説明する。本発明に係るリチウムイオン二次電池は、上述した本発明の機能層を備えるものである。より具体的には、リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、本発明の機能層付きセパレータと、電解液とを備えるものである。なお、機能層は、セパレータ基材の片面のみ上に形成

されていてもよいし、セパレータ基材の両面上に形成されていてもよい。

[0090] そして、本発明に係るリチウムイオン二次電池では、機能層により、正極とセパレータ基材、および／または、負極とセパレータ基材が、電解液中において強固に接着されている。そのため、充放電の繰り返しに伴う電極の極板間の距離の拡大も抑制されて、サイクル特性などの電池特性が良好なものとなっている。また、このリチウムイオン二次電池においては、機能層により、セパレータ基材の耐熱性が向上している。更に、このリチウムイオン二次電池は、従来の耐熱層及び接着剤層を備えるセパレータを使用する場合と比較し、セパレータの製造に要する時間を短縮して高い生産性で製造することができる。

[0091] なお、上述した正極、負極及び電解液としては、リチウムイオン二次電池において用いられている既知の正極、負極及び電解液を使用することができる。

[0092] <正極及び負極>

具体的には、電極（正極及び負極）としては、電極合材層を集電体上に形成してなる電極を用いることができる。なお、集電体としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金等の金属材料からなるものを用いることができる。これらの中でも、負極用の集電体としては、銅からなる集電体を用いることが好ましい。また、正極用の集電体としては、アルミニウムからなる集電体を用いることが好ましい。更に、電極合材層としては、電極活物質とバインダーとを含む層を用いることができる。

[0093] <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、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{COOLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{S}$

$\text{O}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 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、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。なお、電解質は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を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。

[0094] 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。

[0095] またこれらの有機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、用いる有機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、有機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。

[0096] <リチウムイオン二次電池の製造方法>

本発明の電気化学素子としてのリチウムイオン二次電池は、例えば、上述した正極と負極とを機能層付き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、折る等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し得る。ここで、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素子等の過電流防止素子、リード板等を入れ、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、扁平型等、何れであってもよい。

## 実施例

[0097] 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。

[0098] 実施例及び比較例において、ガラス転移温度、融点、体積平均粒子径、電解液膨潤度、無機粒子の占有面積、無機粒子層の厚み、無機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、無機粒子と粒子状重合体との混合比率(体積比及び質量比)は、下記の方法で測定した。また、プロセス接着性、機能層の耐ブロッキング性、機能層の耐熱性、電解液注液性、二次電池のサイクル特性、二次電池の出力特性、及び機能層の耐粉落ち性は、下記の方法で測定及び評価した。

[0099] <ガラス転移温度>

[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。

#### [0100] <融点>

実施例5で調製した粒子状重合体の融点（ $T_m$ ）の測定は、以下のようにして行った。まず、粒子状重合体を、加熱によって融解させ、融解した重合体をドライアイスで急冷し、これにより、非晶質性の重合体を得た。続いて、非晶質性の重合体を試験体として用いて、示差走査熱量計（DSC）を用いて、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度（昇温モード）で、融点（ $T_m$ ）を測定した。

#### [0101] <体積平均粒子径>

—粒子状重合体の体積平均粒子径—

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」）0.1mL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、「アイソトンII」）を10～30mL加え、20W（Watt）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： $20\mu\text{m}$ 、媒体：アイソトン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を求めた。

#### [0102] —結着材の体積平均粒子径—

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。

#### [0103] —無機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、無機粒子の体積平均粒子径とした。

## [0104] &lt;電解液膨潤度&gt;

実施例及び比較例で調製した粒子状重合体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W0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、浸漬後の試験片の質量W1を測定した。

測定した質量W0及びW1を用いて、電解液膨潤度S（倍）を、 $S = W1 / W0$ 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<sub>6</sub>を1mol/Lの濃度で溶かしたものをを用いた。

## [0105] &lt;無機粒子の占有面積&gt;

実施例及び比較例で調製したスラリー組成物をセパレータ基材上に塗布し、乾燥して、セパレータ基材上にスラリー組成物からなる層を形成した。形成された層の表面を、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM、日本電子（株）、「JSM-7800 Prime」、検出器：BED-C、加速電圧：5kV、倍率：500倍）を用いて、縦186μm、横248μmの視野について、5視野観察した。

その後、観察した5視野について、2値化を実施し、視野内で無機粒子が占める面積を求めた。その際、画像解析ソフトウェア（三谷商事（株）製、「WinROOF」）を用い、強調条件を、「明るさ：-60」、「コントラスト：+90」に設定し、フィルターを7×7、2つのしきい値に設定して、2値化（しきい値12）を実施した。そして、得られたSEM像5視野の平均から、形成した層の表面を平面視したときに、形成された層の表面の

単位面積あたりに無機粒子が占める面積の割合（無機粒子の占有面積）を求めた。

[0106] <無機粒子層の厚み>

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S E M画像から、無機粒子層の厚みを算出した。なお、無機粒子層の厚みは、スラリー組成物が塗布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無機粒子までの距離とした。

[0107] <無機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>

上述のようにして得た粒子状重合体の体積平均粒子径、及び無機粒子層の厚みに基づいて、無機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／無機粒子層の厚み）を求めた。

[0108] <無機粒子と粒子状重合体の混合比率>

スラリー組成物を調製した際の無機粒子（アルミナ）及び粒子状重合体の仕込量から、無機粒子（アルミナ）と粒子状重合体との混合比率（体積比及び質量比率）を求めた。なお、アルミナの密度は $4 \text{ g} / \text{cm}^3$ として計算した。

[0109] <プロセス接着性>

実施例及び比較例で作成した正極、負極、および機能層付きセパレータを、それぞれ $10 \text{ mm}$ 幅、長さ $50 \text{ mm}$ 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 $70^\circ\text{C}$ 、荷重 $8 \text{ kN} / \text{m}$ 、プレス速度 $30 \text{ m} / \text{分}$ 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。

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J I S Z 1 5 2 2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 $50 \text{ mm} / \text{分}$ 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。

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プロセス接着性を評価した。ピール強度が大きいほど、プロセス接着性（二次電池の製造プロセス中における電池部材の接着性）が高いことを示す。

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 2 N/m 未満

#### [0110] <機能層の耐ブロッキング性>

実施例および比較例で作製した機能層付きセパレータを幅 4 cm × 長さ 4 cm のサイズに2枚切り出して試験片とした。得られた2枚の試験片を、機能層側が対向するようにして重ね合わせた後に、温度 40℃、圧力 5 MPa の加圧下で、2分間プレスしてプレス体を得た。得られたプレス体の一方端を固定し、プレス端の他方端を引張速度 50 mm/分で鉛直上方に引っ張って剥がしたときの応力を測定し、得られた応力をブロッキング強度とした。そして、ブロッキング強度を、以下の基準で評価した。ブロッキング強度が小さいほど、機能層はブロッキングの発生を良好に抑制する、即ち、機能層の耐ブロッキング性が高いことを示す。

A：4 N/m 未満

B：4 N/m 以上 6 N/m 未満

C：6 N/m 以上

#### [0111] <機能層の耐熱性>

実施例及び比較例で作製した機能層付きセパレータを、幅 12 cm × 長さ 12 cm の正方形に切り出し、得られた正方形の内部に1辺が10 cm の正方形を描いて試験片とした。そして、試験片を 150℃ の恒温槽に入れて1

時間放置した後、内部に描いた正方形の面積変化  $[= \{ (\text{放置前の正方形の面積} - \text{放置後の正方形の面積}) / \text{放置前の正方形の面積} \} \times 100\%]$  を熱収縮率として求め、以下の基準で評価した。熱収縮率が小さいほど、機能層付きセパレータの耐熱性が優れていることを示す。

A：熱収縮率が3%未満

B：熱収縮率が3%以上5%未満

C：熱収縮率が5%以上

[0112] <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 $-100\text{ kPa}$ 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、 $1\text{ cm}^2$ 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、 $1\text{ cm}^2$ 以上残っている

[0113] <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 $25^\circ\text{C}$ で5時間静置した。次に、温度 $25^\circ\text{C}$ 、 $0.2\text{ C}$ の定電流法にて、セル電圧 $3.65\text{ V}$ まで充電し、その後、温度 $60^\circ\text{C}$ で12時間エージング処理を行った。そして、温度 $25^\circ\text{C}$ 、 $0.2\text{ C}$ の定電流法にて、セル電圧 $3.00\text{ V}$ まで放電した。その後、 $0.2\text{ C}$ の定電流法にて、 $\text{CC}-\text{CV}$ 充電（上限セル電圧 $4.20\text{ V}$ ）を行い、 $0.2\text{ C}$ の定電流法にて $3.00\text{ V}$ まで $\text{CC}$ 放電した。この $0.2\text{ C}$ における充放電を3回繰り返し実施した。

その後、温度 $25^\circ\text{C}$ の環境下、セル電圧 $4.20-3.00\text{ V}$ 、 $1.0\text{ C}$

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、二次電池はサイクル特性に優れていることを示す。

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

#### [0114] <二次電池の出力特性>

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、温度25℃の雰囲気下で、4.3Vまで定電流定電圧(CCCV)充電し、セルを準備した。準備したセルを、0.2C及び1.5Cの定電流法によって、3.0Vまで放電し、電気容量を求めた。そして、電気容量の比 $[= (1.5C \text{での電気容量} / 0.2C \text{での電気容量}) \times 100 (\%)]$ で表わされる放電容量維持率を求めた。この測定を、リチウムイオン二次電池5セルについて行なった。そして、各セルの放電容量維持率の平均値を求め、以下の基準で評価した。放電容量維持率の値が大きいほど、二次電池は出力特性に優れていることを示す。

A：放電容量維持率の平均値が90%以上

B：放電容量維持率の平均値が85%以上90%未満

C：放電容量維持率の平均値が75%以上85%未満

#### [0115] <機能層の耐粉落ち性>

実施例及び比較例で作製した機能層付きセパレータを5cm×5cmに切り出し、得られた機能層付きセパレータ片の質量(a)を測定した。次に、機能層付きセパレータ片を500mlのガラス瓶に入れ、振とう機を用いて、300rpmの回転数にて3時間振とうさせた。そして、振とう後の機能

層付きセパレータ片の質量（b）を測定し、下記式に従って、粉落ち率を算出した。

$$\text{粉落ち率（質量％）} = [(a - b) / a] \times 100$$

そして、機能層の耐粉落ち性を以下の基準により評価した。粉落ち率の値が小さいほど、機能層から粒子状重合体などの機能層を構成する成分が脱落することがなく、耐粉落ち性に優れていることを示す。

A：粉落ち率が1質量％未満

B：粉落ち率が1質量％以上3質量％未満

C：粉落ち率が3質量％以上

[0116]（実施例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。

[0117]〔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。

[0118]〔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（登録商標）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

0 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、単量体組成物（A）の液滴を形成した。

[0119] それから、上記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。

上記粒子状重合体（A）を含む水分散液を用いて、粒子状重合体（A）の体積平均粒子径及び電解液膨潤度を測定した。結果を表1に示す。

[0120] 更に、上記粒子状重合体（A）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（A）を得た。

得られた粒子状重合体（A）のガラス転移温度を測定した。結果を表1に示す。

[0121] <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流酸アンモニウム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、アクリル系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( $\alpha$ )の体積平均粒子径及びガラス転移温度を測定した。結果を表1に示す。

[0122] <スラリー組成物の調製>

無機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 $\mu$ m)100部に分散剤としてのポリアクリル酸0.5部を添加し、結着材( $\alpha$ )を含む水分散液を固形分相当で6部と、増粘剤(粘度調整剤)としてのカルボキシメチルセルロース1.5部とを添加し、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(A)100部に対して、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(花王ケミカル社製、「ネオペレックスG-15」)0.2部を添加し、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、無機粒子(アルミナ)と粒子状重合体(A)との混合比率が表1に示す混合比率となるスラリー組成物(機能層用組成物)を得た。

[0123] <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 $\mu$ m)をセパレータ基材として用意した。このセパレータ基材の一方の面に、上述のようにして得たスラリー組成物をバーコーター法により塗布した。次に、スラリー組成物が塗布されたセパレータ基材を50℃で1分間乾燥し、機能層を形成した。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機能層を備える機能層付きセパレータを作製した。なお、それぞれの機能層における無機粒子層の厚みは2.0 $\mu$ mとした。

[0124] <正極の作製>

正極活物質としてのLiCoO<sub>2</sub>(体積平均粒子径:12 $\mu$ 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20 $\mu$ mのアルミ箔の上に、乾燥後の膜厚が150 $\mu$ 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0.5m/分の速度で60℃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℃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 $\mu$ m)を備えるプレス後の正極を得た。

#### [0125] <負極の作製>

攪拌機付き5MPa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℃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、pH8に調整後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。その後、30℃以下まで冷却し、所望の負極合材層用結着材を含む水分散液を得た。

負極活物質(1)としての人造黒鉛(体積平均粒子径:15.6 $\mu$ m)80部、負極活物質(2)としてシリコン系活物質SiO<sub>x</sub>(体積平均粒径:4.9 $\mu$ 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℃で60分間更に混合した。更にイオン交換水で固形分濃度を62%に調整した後、25℃で15分間更に混合し、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、更に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20 $\mu$ mの銅箔の上に、乾燥後の膜厚が150 $\mu$ 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0.5m/分の速度で60℃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℃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 $\mu$ m）を備えるプレス後の負極を得た。

[0126] 上述のようにして得た機能層付きセパレータを用いて、無機粒子の占有面積、無機粒子層の厚み、及び無機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、プロセス接着性、機能層の耐ブロッキング性、機能層の耐熱性、及び機能層の耐粉落ち性を評価した。結果を表1に示す。

[0127] <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49cm×5cm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、120cm×5.5cm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50cm×5.2cm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。そして、得られた積層体を捲回機によって捲回し、捲回体を得た。

この捲回体を70℃、1MPa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、二次電池の電解液注液性、サイクル特性、及び出力特性を評価した。結果を表1に示す。

[0128]（実施例2）

スラリー組成物を調製するに当たり、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（B）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1に示す。

[0129] ＜粒子状重合体（B）の調製＞

粒子状重合体を調製するに当たり、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）に替えて、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（B）を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、粒子状重合体（B）を調製した。

なお、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（B）は、イオン交換水200部に塩化マグネシウム10.0部を溶解してなる水溶液（B1）に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム7.0部を溶解してなる水溶液（B2）を攪拌下で徐々に添加することにより調製した。

[0130]（実施例3）

スラリー組成物を調製するに当たり、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1に示す。

## [0131] &lt;粒子状重合体（C）の調製&gt;

粒子状重合体を調製するに当たり、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）に替えて、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（C）を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、粒子状重合体（C）を調製した。

なお、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（C）は、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（C1）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（C2）を攪拌下で徐々に添加することにより調製した。

## [0132] （実施例4）

スラリー組成物を調製するに当たり、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（D）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1に示す。

## [0133] &lt;粒子状重合体（D）の調製&gt;

粒子状重合体を調製するに当たり、単量体組成物（A）に替えて、単量体組成物（D）を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、粒子状重合体（D）を調製した。

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、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部を混合して調製した。

## [0134] （実施例5）

スラリー組成物を調製するに当たり、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（E）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 1 に示す。

[0135] <粒子状重合体 (E) の調製>

攪拌機付き 1 L のオートクレーブの内部を十分に窒素置換した後、脱酸素した純水 400 g、および乳化剤としてのパーフルオロデカン酸アンモニウム 4 g、及び分散安定剤としてポバールを仕込み、100 rpm で攪拌しながら 60℃ まで昇温した。次いで、フッ化ビニリデン (VDF) 90 質量部及び六フッ化プロピレン (HFP) 10 部からなる混合ガスを、内圧が 3 MPa (ゲージ圧) に達するまで仕込んだ。その後、重合開始剤としてのジイソプロピルパーオキシジカーボネートを添加し、重合を開始させて、3 時間反応を継続させた。反応液を冷却するとともに攪拌を停止し、未反応単量体を放出して反応を停止させ、粒子状重合体 (E) としてのフッ素重合体のラテックスを得た。

[0136] (実施例 6)

スラリー組成物を調製するに当たり、スラリー組成物中の無機粒子 (アルミナ) と粒子状重合体 (A) との混合比率が、体積比 [無機粒子 (アルミナ) : 粒子状重合体 (A)] で 80 : 20 になるように調整したこと以外は、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 1 に示す。

[0137] (実施例 7)

スラリー組成物を調製するに当たり、スラリー組成物中の無機粒子 (アルミナ) と粒子状重合体 (A) との混合比率が、体積比 [無機粒子 (アルミナ) : 粒子状重合体 (A)] で 60 : 40 になるように調整したこと以外は、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。

[0138] (実施例 8)

スラリー組成物を調製するに当たり、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（F）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に、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、各種測定及び評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0139] <粒子状重合体（F）の調製>

粒子状重合体を調製するに当たり、単量体組成物（A）に替えて、単量体組成物（F）を使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、粒子状重合体（F）を調製した。

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 60 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 39.9 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 部を混合して調製した。

[0140] （実施例 9）

スラリー組成物を調製するに当たり、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（G）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に、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、各種測定及び評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0141] <粒子状重合体（G）の調製>

粒子状重合体を調製するに当たり、単量体組成物（A）に替えて、単量体組成物（G）を使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、粒子状重合体（G）を調製した。

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 89.9 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 10 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 部を混合して調製した。

[0142] （実施例 10）

スラリー組成物を調製するに当たり、結着材 ( $\alpha$ ) を含む水分散液に替えて、以下のようにして調製した結着材 ( $\beta$ ) を含む水分散液を用いた以外は、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。

[0143] <結着材 ( $\beta$ ) 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、乳化剤としてのポリオキシエチレンラウリルエーテル（花王ケミカル社製、「エマルゲン（登録商標）120」）0.15 部、及び重合開始剤としての過流酸アンモニウム 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、乳化剤としてのポリオキシエチレンラウリルエーテル（花王ケミカル社製、「エマルゲン（登録商標）120」）0.5 部、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としての 2-エチルヘキシルアクリレート 70 部、芳香族ビニル単量体としてのスチレン 25 部、架橋性単量体としてのアリルグリシジルエーテル 1.7 部及びアリルメタクリレート 0.3 部、並びに酸基含有単量体としてのアクリル酸 3 部を混合して、単量体組成物 ( $\beta$ ) を調製した。

得られた単量体組成物 ( $\beta$ ) 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、70℃で反応を行った。添加終了後、更に 80℃で 3 時間攪拌してから反応を終了し、粒子状の結着材 ( $\beta$ ) を含む水分散液を得た。得られた結着材 ( $\beta$ ) を含む水分散液を用いて、結着材 ( $\beta$ ) の体積平均粒子径及びガラス転移温度を測定した。表 2 に示す。

[0144] （実施例 11）

スラリー組成物を調製するに当たり、結着材 ( $\alpha$ ) を含む水分散液に替えて、以下のようにして調製した結着材 ( $\gamma$ ) を含む水分散液を用いた以外は、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。

[0145] <結着材 ( $\gamma$ ) を含む水分散液の調製>

脂肪族共役ジエン単量体としての1, 3-ブタジエン33部、芳香族ビニル単量体としてのスチレン62部、カルボン酸基含有単量体としてのイタコン酸4部、連鎖移動剤としてのt-ドデシルメルカプタン0.3部、及び乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム0.3部を含む混合物を容器Aに投入した。そして、容器Aに含まれる混合物を、耐圧容器Bに添加するのを開始すると同時に、重合開始剤としての過硫酸カリウム1部を、耐圧容器Bに添加するのを開始し、重合反応を開始した。その際、反応温度は75℃を維持した。

また、重合開始から4時間後（即ち、上記混合物の70%を耐圧容器Bに添加した後）に、水酸基含有単量体としての2-ヒドロキシエチルアクリレート（アクリル酸-2-ヒドロキシエチル）1部を1時間30分にわたって耐圧容器Bに加えた。

重合開始から5時間30分後に、上述した単量体の全量の添加が完了した。その後、更に85℃に加温して6時間反応させた。

重合転化率が97%になった時点で冷却し、反応を停止して、粒子状の重合体 ( $\gamma$ 1) を含む混合物を得た。得られた混合物に5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pHを8に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。そして、冷却し、粒子状の結着材 ( $\gamma$ ) としてのスチレン-ブタジエン共重合体 (SBR) を含む水分散液（固形分濃度：40%）を得た。得られた結着材 ( $\gamma$ ) を含む水分散液を用いて、結着材 ( $\gamma$ ) の体積平均粒子径及びガラス転移温度を測定した。結果を表2に示す。

[0146] （実施例12）

スラリー組成物を調製するに当たり、結着材 ( $\alpha$ ) の水分散液に替えて、結着材 ( $\delta$ ) としてのポリビニルアルコール（クラレ製、「クラレポバールPVA-110」）1部（固形分相当）加えた以外は、実施例1と同様にし、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。

[0147] (比較例 1)

スラリー組成物を調製するに当たり、粒子状重合体 (A) に替えて、シード重合法を用いて以下のようにして調製した粒子状重合体 (X) を用いた。そして、スラリー組成物を調製するに当たり、無機粒子 (アルミナ) と粒子状重合体 (X) の混合割合が、質量比で、79 : 21 となるように調整した。それ以外は、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 3 に示す。

[0148] <粒子状重合体 (X) の調製>

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、芳香族ビニル単量体としてのスチレン 75.0 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 20 部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸 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 1 部を含む単量体組成物 (W1)、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 1.2 部、イオン交換水 150 部、並びに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、60℃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、冷却し反応を停止して、シード粒子 (W<sub>s</sub>1) を含む水分散液を得た。

シード粒子 (W<sub>s</sub>1) を含む水分散液に、更に、芳香族ビニル単量体としてのスチレン 75000 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 20000 部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸 4000 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 1000 部を含む単量体組成物 (W2) を加え、十分に攪拌した後、60℃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、冷却し反応を停止して、粒子状重合体 (X) を含む水分散液を得た。

上記粒子状重合体（X）を含む水分散液を用いて、粒子状重合体（X）の体積平均粒子径及び電解液膨潤度を測定した。結果を表3に示す。

[0149]（比較例2）

スラリー組成物をセパレータ基材に塗布して層を形成するに当たり、無機粒子層の厚みが3.5  $\mu\text{m}$ となるように調整した以外は、実施例2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3に示す。

[0150]（比較例3）

スラリー組成物を調製するに当たり、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（Y）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3に示す。

[0151]＜粒子状重合体（Y）の調製＞

粒子状重合体を調製するに当たり、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）に替えて、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（Y）を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、粒子状重合体（Y）を調製した。

なお、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（Y）は、イオン交換水200部に塩化マグネシウム4.0部を溶解してなる水溶液（Y1）に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム2.8部を溶解してなる水溶液（Y2）を攪拌下で徐々に添加することにより調製した。

[0152]

[表1]

| 電化学要素用機能層                                           |                  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-----------------------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 粒子状重合体                                              | 組成               | 実施例1              | 実施例2              | 実施例3              | 実施例4              | 実施例5              | 実施例6              |
|                                                     | 組成比[質量%]         | ST/2EHA/EDMA      | ST/2EHA/EDMA      | ST/2EHA/EDMA      | BA/AN/MMA/EDMA    | PVdF-HFP          | ST/2EHA/EDMA      |
|                                                     | ガラス転移温度[℃]       | 81.9/18/0.1       | 81.9/18/0.1       | 81.9/18/0.1       | 20.9/20/59/0.1    | 90/10             | 81.9/18/0.1       |
|                                                     | 融点[℃]            | 66                | 66                | 66                | 60                | —                 | 66                |
|                                                     | 体積平均粒子径[μm]      | —                 | —                 | —                 | —                 | 150               | —                 |
|                                                     | 電解液膨潤度[倍]        | 6                 | 3                 | 9                 | 6                 | 6                 | 6                 |
|                                                     |                  | 2                 | 2                 | 2                 | 14                | 7                 | 2                 |
|                                                     | 組成               | 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               |
|                                                     | 結着材              | 構造                | 粒子状               | 粒子状               | 粒子状               | 粒子状               | 粒子状               |
| 添加量[無機粒子と粒子状重合体との合計100質量部に対する質量部]                   |                  | 5.4               | 5.4               | 5.4               | 5.4               | 5.4               | 5.4               |
| ガラス転移温度[℃]                                          |                  | —40               | —40               | —40               | —40               | —40               | —40               |
| 体積平均粒子径[μm]                                         |                  | 0.25              | 0.25              | 0.25              | 0.25              | 0.25              | 0.25              |
| 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              |
| 無機粒子の占有面積[%]                                        |                  | 95                | 92                | 99                | 95                | 95                | 96.5              |
| 体積平均粒子径[μm]                                         |                  | 0.5               | 0.5               | 0.5               | 0.5               | 0.5               | 0.5               |
| 無機粒子層の厚み[μm]                                        |                  | 2                 | 2                 | 2                 | 2                 | 2                 | 2                 |
| 無機粒子層の厚みに対する粒子状重合体の体積平均粒子径(粒子状重合体の体積平均粒子径/無機粒子層の厚み) |                  | 30                | 1.5               | 4.5               | 30                | 3.0               | 3.0               |
| 混粒無機粒子と重合体との比率                                      |                  | 無機粒子と粒子状重合体との体積比  | 70/30             | 70/30             | 70/30             | 70/30             | 70/30             |
|                                                     | 無機粒子/粒子状重合体      |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                                                     | 無機粒子と粒子状重合体との質量比 | 90/10             | 90/10             | 90/10             | 90/10             | 84/16             | 94/6              |
|                                                     | 無機粒子/粒子状重合体      |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                                                     | プロセス接着性          | A                 | B                 | B                 | A                 | A                 | B                 |
|                                                     | 機能層の耐ブロッキング性     | A                 | A                 | B                 | A                 | A                 | A                 |
|                                                     | 機能層の耐熱性          | A                 | B                 | A                 | A                 | A                 | A                 |
|                                                     | 電解液注液性           | A                 | A                 | A                 | B                 | A                 | A                 |
|                                                     | 二次電池のサイクル特性      | A                 | A                 | A                 | A                 | A                 | A                 |
|                                                     | 二次電池の出力特性        | A                 | A                 | A                 | B                 | A                 | A                 |
| 評価                                                  | 機能層の耐粉落ち性        | A                 | A                 | B                 | A                 | A                 | A                 |

[0153] [表2]

|                              | 実施例7                              |  | 実施例8              |  | 実施例9              |  | 実施例10              |  | 実施例11        |  | 実施例12                               |  |
|------------------------------|-----------------------------------|--|-------------------|--|-------------------|--|--------------------|--|--------------|--|-------------------------------------|--|
|                              | ST/2EHA/EDMA                      |  | ST/2EHA/EDMA      |  | ST/2EHA/EDMA      |  | ST/2EHA/EDMA       |  | ST/2EHA/EDMA |  | ST/2EHA/EDMA                        |  |
| 粒子状重合体                       | 組成比[質量%]                          |  | 60/39.9/0.1       |  | 89.9/10/0.1       |  | 81.9/18/0.1        |  | 81.9/18/0.1  |  | 81.9/18/0.1                         |  |
|                              | ガラス転移温度[°C]                       |  | 38                |  | 75                |  | 66                 |  | 66           |  | 66                                  |  |
|                              | 融点[°C]                            |  | —                 |  | —                 |  | —                  |  | —            |  | —                                   |  |
|                              | 体積平均粒子径[μm]                       |  | 6                 |  | 6                 |  | 6                  |  | 6            |  | 6                                   |  |
| 結着材                          | 電解液膨潤度[倍]                         |  | 2                 |  | 2                 |  | 2                  |  | 2            |  | 2                                   |  |
|                              | 組成                                |  | BA/AN/AMA/MAA/AGE |  | BA/AN/AMA/MAA/AGE |  | 2EHA/ST/AGA/AMA/AA |  | SBR          |  | ポリビニルアルコール<br>(クラレ製、クラレポバールPVA-110) |  |
|                              | 構造                                |  | 粒子状               |  | 粒子状               |  | 粒子状                |  | 粒子状          |  | 粒子状                                 |  |
|                              | 添加量[無機粒子と粒子状重合体との合計100質量部に対する質量部] |  | 5.4               |  | 5.4               |  | 5.4                |  | 5.4          |  | 5.4                                 |  |
| 無機粒子                         | ガラス転移温度[°C]                       |  | -40               |  | -40               |  | -35                |  | 15           |  | —                                   |  |
|                              | 体積平均粒子径[μm]                       |  | 0.25              |  | 0.25              |  | 0.30               |  | 0.18         |  | —                                   |  |
|                              | 種類                                |  | アルミナ              |  | アルミナ              |  | アルミナ               |  | アルミナ         |  | アルミナ                                |  |
|                              | 無機粒子の占有面積[%]                      |  | 93.5              |  | 95                |  | 95                 |  | 95           |  | 95                                  |  |
| 無機粒子層の厚み[μm]                 | 体積平均粒子径[μm]                       |  | 0.5               |  | 0.5               |  | 0.5                |  | 0.5          |  | 0.5                                 |  |
|                              | 無機粒子層の厚み[μm]                      |  | 2                 |  | 2                 |  | 2                  |  | 2            |  | 2                                   |  |
|                              | 無機粒子層の厚みに対する                      |  | 3.0               |  | 3.0               |  | 3.0                |  | 3.0          |  | 3.0                                 |  |
|                              | 無機粒子層の厚みに対する                      |  | 60/40             |  | 70/30             |  | 70/30              |  | 70/30        |  | 70/30                               |  |
| 無機粒子と粒子状重合体との比率[無機粒子/粒子状重合体] | 無機粒子と粒子状重合体との体積平均粒子径              |  | 90/10             |  | 90/10             |  | 90/10              |  | 90/10        |  | 90/10                               |  |
|                              | 無機粒子と粒子状重合体との質量比                  |  | 86/14             |  | 90/10             |  | 90/10              |  | 90/10        |  | 90/10                               |  |
|                              | 無機粒子と粒子状重合体との比率[無機粒子/粒子状重合体]      |  | —                 |  | —                 |  | —                  |  | —            |  | —                                   |  |
|                              | 無機粒子と粒子状重合体との比率[無機粒子/粒子状重合体]      |  | —                 |  | —                 |  | —                  |  | —            |  | —                                   |  |
| 評価                           | フロセス接着性                           |  | A                 |  | A                 |  | A                  |  | A            |  | A                                   |  |
|                              | 機能層の耐ブロッキング性                      |  | B                 |  | A                 |  | A                  |  | A            |  | A                                   |  |
|                              | 機能層の耐熱性                           |  | B                 |  | A                 |  | A                  |  | A            |  | A                                   |  |
|                              | 電解液注液性                            |  | A                 |  | A                 |  | A                  |  | A            |  | A                                   |  |
| 評価                           | 二次電池のサイクル特性                       |  | A                 |  | A                 |  | A                  |  | A            |  | B                                   |  |
|                              | 二次電池の出力特性                         |  | A                 |  | A                 |  | A                  |  | A            |  | B                                   |  |
|                              | 機能層の耐粉落ち性                         |  | A                 |  | A                 |  | A                  |  | A            |  | A                                   |  |
|                              | 機能層の耐粉落ち性                         |  | A                 |  | A                 |  | A                  |  | A            |  | A                                   |  |

電気化学素子用機能層

[0154] [表3]

|            |                                                     |                                   | 比較例1              | 比較例2              | 比較例3              |
|------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 電気化学素子用機能層 | 粒子状重合体                                              | 組成                                | ST/BA/MAA/EDMA    | ST/2EHA/EDMA      | ST/2EHA/EDMA      |
|            |                                                     | 組成比[質量%]                          | 79.9/18/2/0.1     | 81.9/18/0.1       | 81.9/18/0.1       |
|            |                                                     | ガラス転移温度[°C]                       | 66                | 66                | 66                |
|            |                                                     | 融点[°C]                            | —                 | —                 | —                 |
|            |                                                     | 体積平均粒子径[ $\mu\text{m}$ ]          | 5                 | 3                 | 12                |
|            |                                                     | 電解液膨潤度[倍]                         | 2                 | 2                 | 2                 |
|            | 結着材                                                 | 組成                                | 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               |
|            |                                                     | 添加量[無機粒子と粒子状重合体との合計100質量部に対する質量部] | 5.4               | 5.4               | 5.4               |
|            |                                                     | ガラス転移温度[°C]                       | -40               | -40               | -40               |
|            | 無機粒子                                                | 体積平均粒子径[ $\mu\text{m}$ ]          | 0.25              | 0.25              | 0.25              |
|            |                                                     | 種類                                | アルミナ              | アルミナ              | アルミナ              |
|            |                                                     | 無機粒子の占有面積[%]                      | 89                | 93                | 98.5              |
|            |                                                     | 体積平均粒子径[ $\mu\text{m}$ ]          | 0.5               | 0.5               | 0.5               |
|            |                                                     | 無機粒子層の厚み[ $\mu\text{m}$ ]         | 2                 | 3.5               | 2                 |
|            | 無機粒子層の厚みに対する粒子状重合体の体積平均粒子径(粒子状重合体の体積平均粒子径/無機粒子層の厚み) |                                   | 2.5               | 0.9               | 6.0               |
|            | 混粒無機比状粒子率重合体との                                      | 無機粒子と粒子状重合体との体積比[無機粒子/粒子状重合体]     | 50/50             | 70/30             | 70/30             |
|            |                                                     | 無機粒子と粒子状重合体との質量比[無機粒子/粒子状重合体]     | 79/21             | 90/10             | 90/10             |
| 評価         | プロセス接着性                                             |                                   | A                 | C                 | C                 |
|            | 機能層の耐ブロッキング性                                        |                                   | C                 | A                 | A                 |
|            | 機能層の耐熱性                                             |                                   | C                 | B                 | A                 |
|            | 電解液注液性                                              |                                   | C                 | B                 | A                 |
|            | 二次電池のサイクル特性                                         |                                   | B                 | C                 | A                 |
|            | 二次電池の出力特性                                           |                                   | C                 | B                 | A                 |
|            | 機能層の耐粉落ち性                                           |                                   | A                 | A                 | C                 |

[0155] なお、表1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、

「PVdF-HFP」は、フッ素重合体のラテックスを示し、

「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、

「AGE」は、アリルグリシジルエーテルを示し、

「AMA」は、アリルメタクリレートを示し、

「AA」は、アクリル酸を示し、

「SBR」は、スチレンーブタジエン共重合体を示す。

[0156] 表1～3より、無機粒子と粒子状重合体とを含み、無機粒子の占有面積の割合が90%超であり、粒子状重合体の体積平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、粒子状重合体の体積平均粒子径が無機粒子層の厚みよりも大きい実施例1～12の機能層は、プロセス接着性、耐熱性及び電解液注液性に優れていることが分かる。

これに対して、無機粒子の占有割合が90%未満の比較例1の機能層では、耐ブロッキング性及び耐熱性の評価が、実施例の評価に比べて劣っていることが分かる。

また、粒子状重合体の体積平均粒子径よりも無機粒子層の厚みが大きい比較例2の機能層は、プロセス接着性の評価が、実施例の評価に比べて劣っていることが分かる。

更に、粒子状重合体の体積平均粒子径が $10.0\mu\text{m}$ を超える比較例3の機能層は、プロセス接着性及び粉落ちの評価が、実施例の評価よりも劣っていることが分かる。

## 産業上の利用可能性

[0157] 本発明によれば、プロセス接着性及び耐熱性に優れ、且つ、電解液の注液性を向上し得る電気化学素子用機能層を提供することができる。

また、本発明によれば、プロセス接着性及び耐熱性に優れ、且つ、電解液の注液性を向上し得る電気化学素子用機能層を備えた電気化学素子用機能層付きセパレータを提供することができる。

更に、本発明によれば、プロセス接着性及び耐熱性に優れ、且つ、電解液の注液性を向上し得る電気化学素子用機能層を備えた電気化学素子を提供することができる。

## 符号の説明

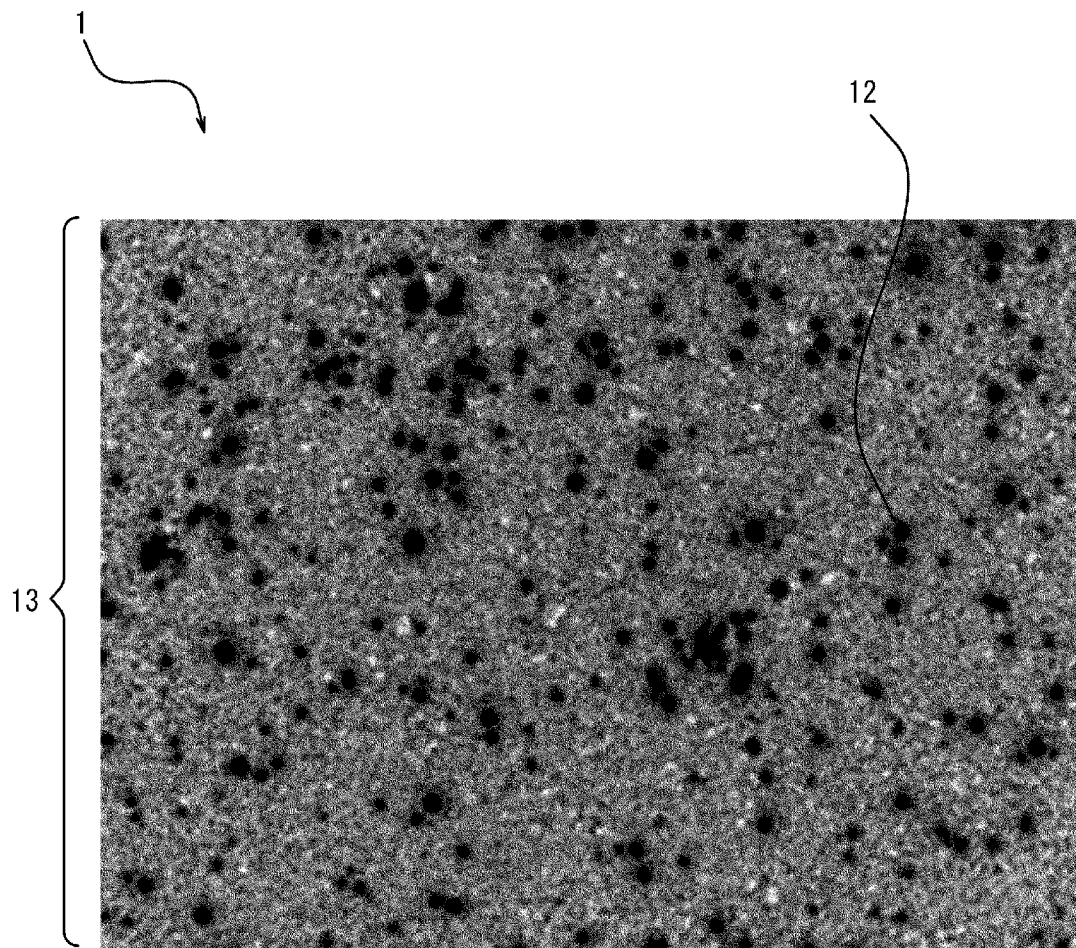
[0158] 1 機能層

- 1 1 無機粒子
- 1 2 粒子状重合体
- 1 3 無機粒子層

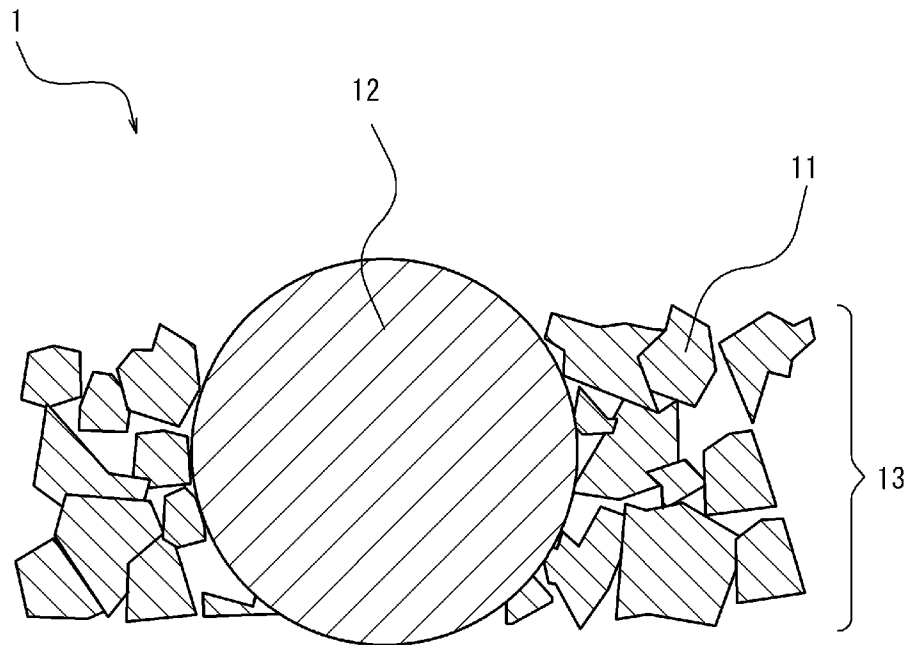
## 請求の範囲

- [請求項1] 無機粒子と粒子状重合体とを含む電気化学素子用機能層であって、  
前記電気化学素子用機能層の表面を平面視したときに、前記電気化学素子用機能層の表面の単位面積当たりに前記無機粒子が占める面積の割合が90%超であり、  
前記粒子状重合体の体積平均粒子径は1.0  $\mu\text{m}$ 以上10.0  $\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、前記粒子状重合体の体積平均粒子径は、前記無機粒子を含む無機粒子層の厚みよりも大きい、電気化学素子用機能層。
- [請求項2] 前記無機粒子と前記粒子状重合体との混合比率が、体積比で、95 : 5～55 : 45である、請求項1に記載の電気化学素子用機能層。
- [請求項3] 前記粒子状重合体は、下記1)若しくは2)を満たす、請求項1または2に記載の電気化学素子用機能層。  
1) 前記粒子状重合体のガラス転移温度が15℃以上90℃以下  
2) 前記粒子状重合体の融点が50℃以上
- [請求項4] 前記粒子状重合体の電解液膨潤度が1倍以上1.5倍以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の電気化学素子用機能層。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の電気化学素子用機能層をセパレータ基材上に備える、電気化学素子用機能層付きセパレータ。
- [請求項6] 請求項5に記載の電気化学素子用機能層付きセパレータを備える、電気化学素子。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004647

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, H01G11/52(2013.01)i  
FI: H01M2/16L, H01M2/16M, H01M2/16P, H01G11/52

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M2/16, H01G11/52

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 | 1971-2020 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2020 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2020 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2017-152268 A (TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.) 31.08.2017 (2017-08-31), claims, paragraphs [0004], [0014], [0034]-[0045], examples | 1-2, 5-6              |
| A         | WO 2016/152026 A1 (ZEON CORPORATION) 29.09.2016 (2016-09-29)                                                                                  | 1-6                   |
| A         | JP 2016-119221 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 30.06.2016 (2016-06-30)                                                                              | 1-6                   |
| A         | WO 2018/037867 A1 (ZEON CORPORATION) 01.03.2018 (2018-03-01)                                                                                  | 1-6                   |
| A         | JP 2019-20578 A (CANON INC.) 07.02.2019 (2019-02-07), paragraph [0027]                                                                        | 1-6                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18.03.2020

Date of mailing of the international search report  
31.03.2020

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/004647

|                   |            |                                                                               |
|-------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| JP 2017-152268 A  | 31.08.2017 | (Family: none)                                                                |
| WO 2016/152026 A1 | 29.09.2016 | US 2018/0053963 A1<br>EP 3273506 A1<br>CN 107431169 A<br>KR 10-2017-0129125 A |
| JP 2016-119221 A  | 30.06.2016 | US 2016/0172705 A1<br>KR 10-2016-0072009 A                                    |
| WO 2018/037867 A1 | 01.03.2018 | US 2019/0207189 A1<br>EP 3506394 A1<br>CN 109565020 A<br>KR 10-2019-0042554 A |
| JP 2019-20578 A   | 07.02.2019 | US 2019/0018337 A1<br>paragraph [0031]                                        |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>H01M 2/16(2006.01)i; H01G 11/52(2013.01)i<br>FI: H01M2/16 L; H01M2/16 M; H01M2/16 P; H01G11/52                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                               |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|--|------------------------------------------|--|
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>H01M2/16; H01G11/52<br>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<br><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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                               |                                                                       | 日本国実用新案公報    | 1922-1996年                                                      | 日本国公開実用新案公報                    | 1971-2020年                                      | 日本国実用新案登録公報                            | 1996-2020年                                                          | 日本国登録実用新案公報                                                   | 1994-2020年        |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1922-1996年                                                                                                    |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1971-2020年                                                                                                    |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1996-2020年                                                                                                    |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1994-2020年                                                                                                    |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                               |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                        |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2017-152268 A（東レバッテリーセパレータフィルム株式会社）31.08.2017<br>(2017-08-31)<br>特許請求の範囲,段落[0004],[0014],[0034]-[0045],実施例 | 1-2,5-6                                                               |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | WO 2016/152026 A1（日本ゼオン株式会社）29.09.2016（2016-09-29）                                                            | 1-6                                                                   |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2016-119221 A（三星エスディアイ株式会社）30.06.2016（2016-06-30）                                                          | 1-6                                                                   |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | WO 2018/037867 A1（日本ゼオン株式会社）01.03.2018（2018-03-01）                                                            | 1-6                                                                   |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2019-20578 A（キヤノン株式会社）07.02.2019（2019-02-07）<br>段落[0027]                                                   | 1-6                                                                   |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <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。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                               |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                               |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 国際調査を完了した日<br>18.03.2020                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                               | 国際調査報告の発送日<br>31.03.2020                                              |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                               | 権限のある職員（特許庁審査官）<br><br>福井 晃三 4X 1192<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3477 |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |

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/JP2020/004647

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献        | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|--------------------|-----|
| JP   | 2017-152268 | A  | 31.08.2017 | (ファミリーなし)          |     |
| WO   | 2016/152026 | A1 | 29.09.2016 | US 2018/0053963    | A1  |
|      |             |    |            | EP 3273506         | A1  |
|      |             |    |            | CN 107431169       | A   |
|      |             |    |            | KR 10-2017-0129125 | A   |
| JP   | 2016-119221 | A  | 30.06.2016 | US 2016/0172705    | A1  |
|      |             |    |            | KR 10-2016-0072009 | A   |
| WO   | 2018/037867 | A1 | 01.03.2018 | US 2019/0207189    | A1  |
|      |             |    |            | EP 3506394         | A1  |
|      |             |    |            | CN 109565020       | A   |
|      |             |    |            | KR 10-2019-0042554 | A   |
| JP   | 2019-20578  | A  | 07.02.2019 | US 2019/0018337    | A1  |
|      |             |    |            | paragraph[0031]    |     |