

(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  
2019年10月10日(10.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/194192 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/62* (2006.01)      *C08L 47/00* (2006.01)  
*C08F 236/04* (2006.01)      *C08L 53/02* (2006.01)  
*C08F 297/04* (2006.01)      *H01M 2/16* (2006.01)  
*C08K 3/01* (2018.01)      *H01M 4/13* (2010.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2019/014672
- (22) 国際出願日:                        2019年4月2日(02.04.2019)
- (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 2018-071839    2018年4月3日(03.04.2018)    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: 石井 秀岳 (ISHII Hidetake); 〒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). 山本 徳一 (YAMAMOTO Norikazu); 〒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, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** BINDER COMPOSITION FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY FUNCTIONAL LAYER, SLURRY COMPOSITION FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY FUNCTIONAL LAYER, NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY MEMBER, AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系二次電池機能層用バインダー組成物、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、非水系二次電池部材、および非水系二次電池

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a binder composition which, in addition to suppressing swelling of a secondary battery after a cycle, can also form a functional layer that is able to increase charge carrier acceptance of the secondary battery at a low temperature. The binder composition of the present invention includes a first polymer, a second polymer, and a solvent. The first polymer is a block copolymer which has: a block region comprising an aromatic vinyl monomer unit; and a block region comprising an aliphatic conjugated diene monomer unit and/or an aliphatic conjugated diene monomer hydride unit. The second polymer is a random copolymer which includes a 1,3-pentadiene unit and/or a 1,3-pentadiene hydride unit.

(57) 要約: 本発明は、二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると共に、二次電池の低温での電荷担体受入れ性を高めうる機能層を形成可能なバインダー組成物の提供を目的とする。本発明のバインダー組成物は、第一の重合体、第二の重合体、および溶媒を含み、前記第一の重合体が、芳香族ビニル単量体単位からなるブロック領域と、脂肪族共役ジエン単量体単位および/または脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位からなるブロック領域とを有するブロック共重合体であり、前記第二の重合体が、1、3-ペンタジエン単位および/または1、3-ペンタジエン水素化物単位を含むランダム共重合体である。

WO 2019/194192 A1

## 明 細 書

発明の名称：

非水系二次電池機能層用バインダー組成物、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、非水系二次電池部材、および非水系二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池機能層用バインダー組成物、非水系二次電池機能層用スラリー組成物、非水系二次電池部材、および非水系二次電池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などの非水系二次電池（以下、単に「二次電池」と略記する場合がある。）は、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。そして、二次電池は、一般に、電極（正極および負極）、並びに、正極と負極とを隔離するセパレータなどの非水系二次電池部材（以下、単に「電池部材」と略記する場合がある。）を備えている。

[0003] ここで、二次電池の電池部材としては、結着材を含み、任意に、電池部材に所望の機能を発揮させるために配合されている粒子（以下、「機能性粒子」という。）を含んでなる非水系二次電池用機能層（以下、単に「機能層」と略記する場合がある。）を備える部材が使用されている。

具体的に、二次電池のセパレータとしては、セパレータ基材の上に、結着材を含む接着層や、結着材と機能性粒子としての非導電性粒子とを含む多孔膜層を備えるセパレータが使用されている。また、二次電池の電極としては、集電体の上に、結着材と機能性粒子としての電極活物質粒子とを含む電極合材層を備える電極や、集電体上に電極合材層を備える電極基材の上に、更に上述した接着層や多孔膜層を備える電極が使用されている。

[0004] そこで、近年では、二次電池の更なる性能の向上を達成すべく、機能層の形成に用いられるバインダー組成物の改良が試みられている（例えば、特許

文献 1 参照)。

特許文献 1 には、体積平均粒子径が  $0.6 \mu\text{m}$  以上  $2.5 \mu\text{m}$  以下の粒子状重合体 A と、体積平均粒子径が  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.5 \mu\text{m}$  以下の粒子状重合体 B とを含み、粒子状重合体 A の含有割合が、粒子状重合体 A と粒子状重合体 B の合計含有量の  $30$  質量%超  $90$  質量%以下である、非水系二次電池電極用バインダー組成物が記載されている。そして、特許文献 1 によれば、当該バインダー組成物を用いて電極合材層を形成することで、電極のピール強度を高めて二次電池に優れたサイクル特性を発揮させることができる。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献 1：国際公開第 2017/056404 号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、二次電池には、低温での電池特性（出力特性など）を高めるべく、低温条件下において電極活物質粒子がリチウムイオンなどの電荷担体を良好に受け入れること（即ち、低温での電荷担体受入れ性に優れること）が求められていた。さらに、二次電池は、充放電の繰り返し（サイクル）後に膨らんでしまうという問題もあり、このようなサイクル後の膨れを抑制することも求められていた。

[0007] そこで、本発明は、非水系二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると共に、非水系二次電池の低温での電荷担体受入れ性を高めうる機能層を形成可能な非水系二次電池機能層用バインダー組成物、および非水系二次電池機能層用スラリー組成物の提供を目的とする。

また、本発明は、非水系二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると共に、非水系二次電池の低温での電荷担体受入れ性を高めうる機能層を備える非水系二次電池部材の提供を目的とする。

そして、本発明は、サイクル後の膨れが抑制され、また低温での電荷担体

受入れ性に優れる非水系二次電池の提供を目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、所定のブロック共重合体と、所定のランダム共重合体と、溶媒とを含むバインダー組成物を用いれば、非水系二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると共に、非水系二次電池の低温での電荷担体受入れ性を高めうる機能層を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池機能層用バインダー組成物は、第一の重合体、第二の重合体、および溶媒を含む非水系二次電池機能層用バインダー組成物であって、前記第一の重合体が、芳香族ビニル単量体単位からなるブロック領域と、脂肪族共役ジエン単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位の少なくとも一方からなるブロック領域とを有するブロック共重合体であり、前記第二の重合体が、1, 3-ペンタジエン単位および1, 3-ペンタジエン水素化物単位の少なくとも一方を含むランダム共重合体であることを特徴とする。このように、芳香族ビニル単量体単位からなるブロック領域と、脂肪族共役ジエン単量体単位および／または脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位からなるブロック領域とを有するブロック共重合体である第一の重合体と、1, 3-ペンタジエン単量体単位および1, 3-ペンタジエン水素化物単位の少なくとも一方を含むランダム共重合体である第二の重合体と、溶媒とを含むバインダー組成物を用いて機能層を形成すれば、当該機能層を備える電池部材により、二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると共に、低温での電荷担体受入れ性を高めることができる。

なお、本発明において、重合体の「単量体単位」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に含まれる、当該単量体由来の繰り返し単位」を意味する。

また、本発明において、重合体の「単量体水素化物単位」とは、「その単量体に由来する単量体単位が水素化されてなる繰り返し単位」を意味する。

そして、本発明において、重合体が「芳香族ビニル単量体単位からなるブロック領域を有する」とは、「その重合体中に、繰り返し単位として、芳香族ビニル単量体単位のみが連なって結合した部分が存在する」ことを意味する。

また、本発明において、重合体が「脂肪族共役ジエン単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位の少なくとも一方からなるブロック領域を有する」とは、「その重合体中に、繰り返し単位として、脂肪族共役ジエン単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位の少なくとも一方のみが連なって結合した部分が存在する」ことを意味する。

[0010] ここで、本発明の非水系二次電池機能層用バインダー組成物は、前記第一の重合体の前記芳香族ビニル単量体単位の含有割合が、10質量%以上50質量%以下であることが好ましい。芳香族ビニル単量体単位の含有割合が上述した範囲内である第一の重合体を用いれば、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。

なお、本発明において、重合体中の各繰り返し単位の「含有割合（質量%）」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。

[0011] そして、本発明の非水系二次電池機能層用バインダー組成物は、前記第二の重合体の、前記1,3-ペンタジエン単量体単位の含有割合と、前記1,3-ペンタジエン水素化物単位の含有割合の合計が、20質量%以上70質量%以下であることが好ましい。1,3-ペンタジエン単量体単位の含有割合と1,3-ペンタジエン水素化物単位の含有割合の合計が上述した範囲内である第二の重合体を用いれば、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。

[0012] また、本発明の非水系二次電池機能層用バインダー組成物は、前記第二の重合体の軟化点温度が70℃以上170℃以下であることが好ましい。軟化点温度が上述した範囲内である第二の重合体を用いれば、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制すると共に、低温での電荷担体受入れ性を更に高める

ことができる。

なお、本発明において、重合体の「軟化点温度」は、J I S K 6 8 6 3に従い測定することができる。

[0013] 更に、本発明の非水系二次電池機能層用バインダー組成物は、前記第二の重合体の酸価が1 K O H m g / g以上2 0 K O H m g / g以下であることが好ましい。酸価が上述した範囲内である第二の重合体を用いれば、バインダー組成物を用いて調製されるスラリー組成物の安定性を向上させることができる。

なお、本発明において、重合体の「酸価」は、J I S K 0 0 7 0に従い測定することができる。

[0014] ここで、本発明の非水系二次電池機能層用バインダー組成物は、前記第二の重合体の含有量が、前記第一の重合体と前記第二の重合体の合計含有量の0. 1質量%以上1 0. 0質量%未満であることが好ましい。第二の重合体の含有量が第一の重合体と第二の重合体の合計含有量中に占める割合が上述した範囲内であるバインダー組成物を用いれば、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制すると共に、低温での電荷担体受入れ性を更に高めることができる。

[0015] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池機能層用スラリー組成物は、上述した何れかの非水系二次電池機能層用バインダー組成物を含むことを特徴とする。このように、上述した何れかのバインダー組成物を含むスラリー組成物を用いて機能層を形成すれば、当該機能層を備える電池部材により、二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると共に、低温での電荷担体受入れ性を高めることができる。

[0016] ここで、本発明の非水系二次電池機能層用スラリー組成物は、更に電極活物質粒子を含むことができる。機能性粒子としての電極活物質粒子を含む非水系二次電池機能層用スラリー組成物（非水系二次電池電極用スラリー組成物）を用いて電極合材層を形成すれば、当該電極合材層を備える電極により

、二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると共に、低温での電荷担体受入れ性を高めることができる。

[0017] そして、本発明の非水系二次電池機能層用スラリー組成物は、更に非導電性粒子を含むことができる。機能性粒子としての非導電性粒子を含む非水系二次電池機能層用スラリー組成物（非水系二次電池多孔膜層用スラリー組成物）を用いて多孔膜層を形成すれば、当該多孔膜層を備えるセパレータ又は電極により、二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると共に、低温での電荷担体受入れ性を高めることができる。

[0018] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池部材は、上述した何れかの非水系二次電池機能層用スラリー組成物を用いて形成された非水系二次電池用機能層を備えることを特徴とする。上述したスラリー組成物から形成された機能層を備える電池部材によれば、二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると共に、低温での電荷担体受入れ性を高めることができる。

[0019] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池は、上述した非水系二次電池部材を備えることを特徴とする。上述した電池部材を備える二次電池は、サイクル後の膨れが抑制されると共に、低温での電荷担体受入れ性に優れる。

[0020] なお、本明細書では、結着材および電極活物質粒子を含む機能層を「電極合材層」と、結着材および非導電性粒子を含む機能層を「多孔膜層」と、結着材を含み、電極活物質粒子および非導電性粒子の何れも含まない機能層を「接着層」と称する。

## 発明の効果

[0021] 本発明によれば、非水系二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると共に、非水系二次電池の低温での電荷担体受入れ性を高めうる機能層を形成可能な非水系二次電池機能層用バインダー組成物、および非水系二次電池機能層用スラリー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、非水系二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると

共に、非水系二次電池の低温での電荷担体受入れ性を高めうる機能層を備える非水系二次電池部材を提供することができる。

そして、本発明によれば、サイクル後の膨れが抑制され、また低温での電荷担体受入れ性に優れる非水系二次電池を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の非水系二次電池機能層用バインダー組成物は、本発明の非水系二次電池機能層用スラリー組成物の調製に用いることができる。そして、本発明の非水系二次電池機能層用スラリー組成物は、非水系二次電池内において電子の授受、または補強若しくは接着などの機能を担う、任意の機能層（例えば、電極合材層、多孔膜層、接着層）の形成に用いることができる。また、本発明の非水系二次電池部材は、本発明の非水系二次電池機能層用スラリー組成物から形成される機能層を備える。そして、本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池部材を備える。

[0023] (非水系二次電池機能層用バインダー組成物)

本発明のバインダー組成物は、第一の重合体、第二の重合体、および溶媒を含み、任意に、二次電池の機能層に配合され得るその他の成分を更に含有する。

そして、本発明のバインダー組成物は、

第一の重合体が、芳香族ビニル単量体単位からなるブロック領域（以下、「芳香族ビニルブロック領域」と略記する場合がある。）と、脂肪族共役ジエン単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位の少なくとも一方からなるブロック領域（以下、「脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域」と略記する場合がある。）とを有するブロック共重合体であること、および、

第二の重合体が、1, 3-ペンタジエン単位および1, 3-ペンタジエン水素化物単位の少なくとも一方を含むランダム共重合体であること、を特徴とする。

[0024] そして、本発明のバインダー組成物は、溶媒中に上述した第一の重合体と第二の重合体を含んでいるため、当該バインダー組成物を含むスラリー組成物を用いて機能層を形成すれば、二次電池のサイクル後の膨れを抑制しつつ、低温での電荷担体受入れ性を向上させうる電池部材を得ることができる。このように、溶媒中に所定の第一の重合体および所定の第二の重合体を含むバインダー組成物を用いて電池部材の機能層を形成することで、二次電池のサイクル後の膨れ抑制と低温での電荷担体受入れ性の向上とを達成できる理由は定かではないが、以下の通りであると推察される。

まず、第一の重合体を含む芳香族ビニルブロック領域は、機能層中においてこれらの領域が引き合い擬似的な架橋構造をとるため、機能層を介して電池部材同士を強固に接着させ、サイクル後の二次電池の膨れ抑制に寄与する。一方で、第一の重合体を含む脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域は、結着性に優れる脂肪族共役ジエン単量体単位および／または脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位のみで構成されているため、上述した芳香族ビニルブロック領域同様、機能層に接着性を付与してサイクル後の二次電池の膨れ抑制に貢献する一方で、柔軟性にも優れる。このように柔軟性に優れる領域を有することで、第一の重合体はその形状を隣接する接着対象に良好に追従させることができ、結着材としての良好な性状を発現することができる。しかしながら、結着材としての第一の重合体が柔軟性を有することで、機能層を加圧（例えば、電極合材層の高密度化を目的とした電極の加圧や、二次電池のエネルギー密度向上を目的としたセルの圧縮）した際に第一の重合体が過度に潰れてしまう場合がある。第一の重合体が過度に潰れると、第一の重合体が電極活物質粒子の表面を必要以上に覆ったり機能層中での電荷担体の移動経路を塞いだりなどして、低温での電荷担体受入れ性が低下する虞がある。

ここで、本発明のバインダー組成物は、上述した第一の重合体に加え、1, 3-ペンタジエン単位および1, 3-ペンタジエン水素化物単位の少なくとも一方を含むランダム共重合体である第二の重合体を含む。第二の重合体

に含まれる 1, 3-ペンタジエン単位および 1, 3-ペンタジエン水素化物単位は、第二の重合体に耐熱劣化性を付与しうるため、機能層が加圧された際にも、第二の重合体は、比較的変形し難い。そのため、第一の重合体のみならず第二の重合体を含むバインダー組成物を用いて機能層を形成すれば、機能層が加圧された場合であっても、上述した性状を有する第二の重合体の寄与により、第一の重合体が過度に潰れるのを抑制することができる。

従って、第一の重合体および第二の重合体を含む本発明のバインダー組成物によれば、機能層を介して電池部材を強固に接着させることで二次電池のサイクル後の膨れを抑制しつつ、第一の重合体が過度に潰れるのを抑制することで二次電池の低温での電荷担体受入れ性を十分に確保することができると考えられる。

[0025] <第一の重合体>

第一の重合体は、芳香族ビニルブロック領域と、脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域とを有する、ブロック共重合体である。ここで、第一の重合体は、任意に、芳香族ビニル単量体単位、脂肪族共役ジエン単量体単位、および脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位以外の繰り返し単位が連なった高分子鎖部分（以下、「その他の領域」と略記する場合がある。）を有していてもよい。

なお、第一の重合体は、芳香族ビニルブロック領域を 1 つのみ有していてもよく、複数有していてもよく、脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域を 1 つのみ有していてもよく、複数有していてもよく、そして、その他の領域を 1 つのみ有していてもよく、複数有していてもよい。

[0026] <<芳香族ビニルブロック領域>>

芳香族ビニルブロック領域は、繰り返し単位として、芳香族ビニル単量体単位のみを含む領域である。

ここで、1 つの芳香族ビニルブロック領域は、1 種の芳香族ビニル単量体単位のみで構成されていてもよいし、複数種の芳香族ビニル単量体単位で構成されていてもよいが、1 種の芳香族ビニル単量体単位のみで構成されてい

ることが好ましい。

また、1つの芳香族ビニルブロック領域には、カップリング部位が含まれていてもよい（すなわち、1つの芳香族ビニルブロック領域を構成する芳香族ビニル単量体単位は、カップリング部位が介在して連なってもよい）。

そして、第一の重合体が複数の芳香族ビニルブロック領域を有する場合、それら複数の芳香族ビニルブロック領域を構成する芳香族ビニル単量体単位の種類および割合は、同一でも異なってもよいが、同一であることが好ましい。

[0027] 第一の重合体の芳香族ビニルブロック領域を構成する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としては、例えば、スチレン、スチレンスルホン酸およびその塩、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、ブトキシスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、並びに、ビニルナフタレンが挙げられる。中でも、スチレンが好ましい。これらは1種を単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができるが、1種を単独で用いることが好ましい。

なお、本発明において「芳香族ビニル単量体」に該当する化合物は、後述する「酸性基含有単量体」には該当しないものとする。

[0028] そして、第一の重合体中の芳香族ビニル単量体単位の割合は、第一の重合体中の全繰り返し単位（単量体単位および単量体水素化物単位を含み、当該重合体がグラフト部分を含む場合は、当該グラフト部分の繰り返し単位も含む。以下同じ。）の量を100質量%とした場合に、10質量%以上であることが好ましく、12質量%以上であることがより好ましく、14質量%以上であることが更に好ましく、15質量%以上であることが特に好ましく、50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、35質量%以下であることが更に好ましく、32質量%以下であることが特に好ましい。第一の重合体中に占める芳香族ビニル単量体単位の割合が10質量%以上であれば、機能層を介して電池部材同士を更に強固に接

着させ、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。一方、第一の重合体中に占める芳香族ビニル単量体単位の割合が50質量%以下であれば、第一の重合体が過度に剛直となることもなく、機能層が加圧された場合に、結着材としての機能を十分発現できる程度に、その形状を隣接する接着対象に追従させることができる。そのため、機能層を介して電池部材同士を更に強固に接着させ、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。

なお、芳香族ビニル単量体単体が第一の重合体中に占める割合は、通常、芳香族ビニルブロック領域が第一の重合体中に占める割合と一致する。

[0029] <<脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域>>

脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域は、繰り返し単位として、脂肪族共役ジエン単量体単位のみ、脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位のみ、または、脂肪族共役ジエン単量体単位と脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位のみを含む領域である。（以下、「脂肪族共役ジエン単量体単位」と「脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位」を、纏めて「脂肪族共役ジエン単量体（水素化物）単位」と表記する場合がある。）

ここで、1つの脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域は、1種の脂肪族共役ジエン単量体（水素化物）単位のみで構成されていてもよいし、複数種の脂肪族共役ジエン単量体（水素化物）単位で構成されていてもよいが、1種の脂肪族共役ジエン単量体（水素化物）単位のみで構成されていることが好ましい。

また、1つの脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域には、カップリング部位が含まれていてもよい（すなわち、1つの脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域を構成する脂肪族共役ジエン単量体（水素化物）単位は、カップリング部位が介在して連なってもよい）。

そして、第一の重合体が複数の脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域を有する場合、それら複数の脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域を構成する脂肪族共役ジエン単量体（水素化物）単位の種類および割合は、

同一でも異なってもよいが、同一であることが好ましい。

[0030] 第一の重合体の脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域を構成する脂肪族共役ジエン単量体（水素化物）単位を形成し得る脂肪族共役ジエン単量体は、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどの炭素数4以上の共役ジエン化合物が挙げられる。中でも、1, 3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。これらは1種を単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができるが、1種を単独で用いることが好ましい。

[0031] そして、第一の重合体中の脂肪族共役ジエン単量体（水素化物）単位の割合は、第一の重合体中の全繰返し単位の量を100質量%とした場合に、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、65質量%以上であることが更に好ましく、68質量%以上であることが特に好ましく、90質量%以下であることが好ましく、88質量%以下であることがより好ましく、86質量%以下であることが更に好ましく、85質量%以下であることが特に好ましい。第一の重合体中に占める脂肪族共役ジエン単量体（水素化物）単位の割合が50質量%以上であれば、第一の重合体の柔軟性が確保され、機能層が加圧された場合に、結着材としての機能を十分発現できる程度に、その形状を隣接する接着対象に追従させることができる。そのため、機能層を介して電池部材同士を更に強固に接着させ、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。一方、第一の重合体中に占める脂肪族共役ジエン単量体（水素化物）単位の割合が90質量%以下であれば、機能層を介して電池部材同士を更に強固に接着させ、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。

なお、脂肪族共役ジエン単量体（水素化物）単位が第一の重合体中に占める割合は、通常、脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域が第一の重合体中に占める割合と一致する。

[0032] <<その他の領域>>

その他の領域は、繰返し単位として、芳香族ビニル単量体単位、脂肪族

共役ジエン単量体単位、および脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位以外の繰り返し単位（以下、「その他の繰り返し単位」と略記する場合がある。）で構成される領域である。

ここで、1つのその他の領域は、1種のその他の繰り返し単位で構成されていてもよいし、複数種のその他の繰り返し単位で構成されていてもよい。

また、1つのその他の領域には、カップリング部位が含まれていてもよい（すなわち、1つのその他の領域を構成するその他の繰り返し単位は、カップリング部位が介在して連なってもよい）。

そして、第一の重合体が複数のその他の領域を有する場合、それら複数のその他の領域を構成するその他の繰り返し単位の種類および割合は、同一でも異なってもよい。

[0033] [酸性基含有単量体単位]

第一の重合体のその他の領域を構成するその他の繰り返し単位としては、特に限定されないが、例えば、酸性基含有単量体単位が挙げられる。

[0034] 酸性基含有単量体単位を形成し得る酸性基含有単量体としては、例えば、カルボキシル基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、およびリン酸基含有単量体が挙げられる。

[0035] そして、カルボキシル基含有単量体としては、モノカルボン酸およびその誘導体や、ジカルボン酸およびその酸無水物並びにそれらの誘導体などが挙げられる。

モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。

モノカルボン酸誘導体としては、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 $\alpha$ -アセトキシアクリル酸、 $\beta$ -trans-アリアルオキシアクリル酸、 $\alpha$ -クロロ- $\beta$ -E-メトキシアクリル酸などが挙げられる。

ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

ジカルボン酸誘導体としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、

フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸や、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキルなどのマレイン酸モノエステルが挙げられる。

ジカルボン酸の酸無水物としては、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。

また、カルボキシル基含有単量体としては、加水分解によりカルボキシル基を生成する酸無水物も使用できる。

[0036] また、スルホン酸基含有単量体としては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸（エチレンスルホン酸）、メチルビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸が挙げられる。

なお、本発明において、「（メタ）アリル」とは、アリルおよび／またはメタリルを意味する。

[0037] 更に、リン酸基含有単量体としては、例えば、リン酸-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-(メタ)アクリロイルオキシエチルが挙げられる。

なお、本発明において、「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイルおよび／またはメタクリロイルを意味する。

[0038] ここで、酸性基含有単量体単位を形成する酸性基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。そしてこれらの中でも、メタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸がより好ましく、メタクリル酸が更に好ましい。

[0039] [グラフト部分]

また、第一の重合体は、上述したその他の領域として、グラフト部分を含んでいてもよい。すなわち、第一の重合体は、幹部分となる重合体に対してグラフト部分となる重合体が結合した構造を有していてもよい。

第一の重合体のグラフト部分に含まれる繰り返し単位としては、上述した

酸性基含有単量体単位が好ましく挙げられる。そして、第一の重合体のグラフト部分に含まれる酸性基含有単量体を形成する酸性基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。そして酸性基含有単量体単位の中でも、メタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸がより好ましく、メタクリル酸が更に好ましい。

[0040] そして、第一の重合体が、グラフト部分を有する場合、第一の重合体中のグラフト部分の割合は、第一の重合体中の全繰返し単位の量を100質量%とした場合に、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることが更に好ましく、20質量%以下であることが好ましく、18質量%以下であることがより好ましく、15質量%以下であることが更に好ましい。

[0041] <<第一の重合体の調製方法>>

所定のブロック共重合体である第一の重合体の調製方法は、特に限定されない。第一の重合体は、例えば、有機溶媒の存在下、第一の単量体成分を重合させて得られる溶液に、第一の単量体成分とは異なる第二の単量体成分を加えて重合を行い、必要に応じて、単量体成分の添加と重合とを更に繰り返す（ブロック共重合）ことより、調製することができる。なお、反応溶媒として使用される有機溶媒も特に限定されず、単量体の種類等に応じて適宜選択することができる。

[0042] また、上記のようにブロック共重合を行った後、得られた重合体を、カップリング剤を用いてカップリング反応に供することが好ましい。カップリング反応を行えば、例えば、ブロック共重合体中に含まれるジブロック構造体同士の間をカップリング剤により結合させて、トリブロック構造体に変換することができる。

[0043] ここで、上記カップリング反応に使用し得るカップリング剤としては、特に限定されず、例えば、2官能のカップリング剤、3官能のカップリング剤、4官能のカップリング剤、5官能以上のカップリング剤が挙げられる。

2官能のカップリング剤としては、例えば、ジクロロシラン、モノメチル

ジクロロシラン、ジクロロジメチルシラン等の2官能性ハロゲン化シラン；ジクロロエタン、ジブロモエタン、メチレンクロライド、ジブロモメタン等の2官能性ハロゲン化アルカン；ジクロロスズ、モノメチルジクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、モノエチルジクロロスズ、ジエチルジクロロスズ、モノブチルジクロロスズ、ジブチルジクロロスズ等の2官能性ハロゲン化スズ；が挙げられる。

3官能のカップリング剤としては、例えば、トリクロロエタン、トリクロロプロパンなどの3官能性ハロゲン化アルカン；メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシランなどの3官能性ハロゲン化シラン；メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどの3官能性アルコキシシラン；が挙げられる。

4官能のカップリング剤としては、例えば、四塩化炭素、四臭化炭素、テトラクロロエタンなどの4官能性ハロゲン化アルカン；テトラクロロシラン、テトラブロモシランなどの4官能性ハロゲン化シラン；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの4官能性アルコキシシラン；テトラクロロスズ、テトラブロモスズなどの4官能性ハロゲン化スズ；が挙げられる。

5官能以上のカップリング剤としては、例えば、1, 1, 1, 2, 2-ペンタクロロエタン、パークロロエタン、ペンタクロロベンゼン、パークロロベンゼン、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテルが挙げられる。

これらは1種を単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができる。

そしてこれらの中でも、ジクロロジメチルシランが好ましい。カップリング剤を用いたカップリング反応によれば、当該カップリング剤に由来するカップリング部位が、ブロック共重合体を構成する高分子鎖（例えば、トリブロック構造体）に導入される。

[0044] なお、上述したブロック共重合を行った後、必要に応じて水素化および／またはグラフト重合を行ってもよい。ブロック共重合後に上述したカップリ

ング反応を行う場合、水素化および／またはグラフト重合は、カップリング反応の前に行ってもよいし、カップリング反応の後に行ってもよい。

ここで、水素化を行うことにより、脂肪族共役ジエン単量体単位の少なくとも一部を脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位に変換し、脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域に脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位を含む第一の重合体を得ることができる。ここで、脂肪族共役ジエン単量体単位の選択的な水素化は、油層水素化法や水層水素化法などの公知の方法を用いて行なうことができる。

また、グラフト重合を行うことにより、その他の領域として上述したグラフト部分を含む第一の重合体を得ることができる。ここで、グラフト重合の方法は特に限定されない。例えば、芳香族ビニルブロック領域と、脂肪族共役ジエン単量体単位を含む脂肪族共役ジエン（水素化物）ブロック領域とを有する重合体を調製し、当該重合体を幹部分として、上述した酸性基含有単量体などを既知の方法を用いてグラフト重合することで、幹部分の重合体の脂肪族共役ジエン単量体単位にグラフト部分の重合体が結合した構造を有するブロック共重合体を得ることができる。

[0045] <<重量平均分子量>>

そして、上述のようにして調製し得る第一の重合体の重量平均分子量は、50,000以上であることが好ましく、60,000以上であることがより好ましく、70,000以上であることが更に好ましく、1,000,000以下であることが好ましく、900,000以下であることがより好ましく、850,000以下であることが更に好ましい。第一の重合体の重量平均分子量が50,000以上であれば、ポリマー強度が確保され、機能層を加圧した際の、第一の重合体の潰れを抑制することができる。そのため、二次電池の低温での電荷担体受入れ性を更に向上させることができる。一方、第一の重合体の重量平均分子量が1,000,000以下であれば、第一の重合体の柔軟性が確保され、機能層が加圧された場合に、結着材としての機能を十分発現できる程度に、その形状を隣接する接着対象に追従させるこ

とができる。そのため、機能層を介して電池部材同士を更に強固に接着させ、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。

なお、本発明において、第一の重合体の「重量平均分子量」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。

#### <<カップリング率>>

また、第一の重合体のカップリング率は、60質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが更に好ましく、92質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、88質量%以下であることが更に好ましい。第一の重合体のカップリング率が60質量%以上であれば、ポリマー強度が確保され、機能層を加圧した際の、第一の重合体の潰れを抑制することができる。そのため、二次電池の低温での電荷担体受入れ性を更に向上させることができる。一方、第一の重合体のカップリング率が92質量%以下であれば、第一の重合体の柔軟性が確保され、機能層が加圧された場合に、結着材としての機能を十分発現できる程度に、その形状を隣接する接着対象に追従させることができる。そのため、機能層を介して電池部材同士を更に強固に接着させ、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。

なお、本発明において、「カップリング率」とは、カップリング反応を経て得られる重合体の全構造体（ジブロック構造体、トリブロック構造体など）中に占めるカップリング部位を有する構造体の割合（質量%）を言う。そして、第一の重合体の「カップリング率」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。

また、カップリング率は、例えばカップリング反応に用いるカップリング剤の量を変更することで調整することができる。

#### [0046] <第二の重合体>

第二の重合体は、1, 3-ペンタジエン単位および1, 3-ペンタジエン水素化物単位の少なくとも一方（以下、「1, 3-ペンタジエン単位」と「1, 3-ペンタジエン水素化物単位」を、纏めて「1, 3-ペンタジエン（

水素化物) 単位」と表記する場合がある。) を含み、1, 3-ペンタジエン (水素化物) 単位以外の繰り返し単位 (以下、「その他の繰り返し単位」と言う。) を含む、ランダム共重合体である。なお、ランダム共重合体である第二の重合体中では、1, 3-ペンタジエン (水素化物) 単位 (1, 3-ペンタジエンに由来する繰り返し単位) と、その他の繰り返し単位 (1, 3-ペンタジエン以外の単量体に由来する繰り返し単位) とが、ランダムに連なっている。そして、当該重合体中において、1, 3-ペンタジエン (水素化物) 単位は、均一に分布していてもよいし、テーパー状に分布していてもよい。

[0047] <<1, 3-ペンタジエン (水素化物) 単位>>

第二の重合体は、上述した通り、1, 3-ペンタジエン (水素化物) 単位を含むことが必要である。そして、第二の重合体の中の1, 3-ペンタジエン (水素化物) 単位の割合は、第二の重合体中の全繰り返し単位を100質量%とした場合に、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、35質量%以上であることが更に好ましく、41質量%以上であることが特に好ましく、70質量%以下であることが好ましく、65質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることが更に好ましく、59質量%以下であることが特に好ましい。第二の重合体中に占める1, 3-ペンタジエン (水素化物) 単位の割合 (即ち、1, 3-ペンタジエン単量体単位の含有割合と、1, 3-ペンタジエン水素化物単位の含有割合の合計) が20質量%以上であれば、機能層を介して電池部材同士を更に強固に接着させ、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。加えて、第二の重合体の耐熱劣化性が向上し、機能層を加圧した際に第二の重合体の変形を更に抑制することができる。そのため、結果として第一の重合体が過度に潰れることを十分に抑制して、二次電池の低温での電荷担体受入れ性を一層向上させることができる。一方、第二の重合体中に占める1, 3-ペンタジエン (水素化物) 単位の割合が70質量%以下であれば、機能層を介して電池部材同士を更に強固に接着させ、二次電池のサ

イクル後の膨れを一層抑制することができる。

なお、1, 3-ペンタジエン（水素化物）単位の形成に用いる1, 3-ペンタジエンは、シス-1, 3-ペンタジエンおよびトランス-1, 3-ペンタジエンの何れを用いることができ、これらの混合物を用いることもできる。そして、第二の重合体の軟化点温度を高めて二次電池の低温での電荷担体受入れ性を一層向上させる観点からは、1, 3-ペンタジエンとしては、トランス-1, 3-ペンタジエンを単独で用いるか、シス-1, 3-ペンタジエンおよびトランス-1, 3-ペンタジエンの混合物を用いることが好ましい。

[0048] <<その他の繰り返し単位>>

その他の繰り返し単位としては、特に限定されないが、例えば、炭素数4以上6以下の脂環式モノオレフィン単量体単位、炭素数4以上8以下の非環式モノオレフィン単量体単位、芳香族モノオレフィン単量体単位、脂環式ジオレフィン単量体単位、脂環式ジオレフィン単量体水素化物単位（以下、「脂環式ジオレフィン単量体単位」と「脂環式ジオレフィン単量体水素化物単位」を、纏めて「脂環式ジオレフィン単量体（水素化物）単位」と表記する場合がある。）、カルボキシル基含有単量体単位が挙げられる。

[0049] [炭素数4以上6以下の脂環式モノオレフィン単量体単位]

炭素数4以上6以下の脂環式モノオレフィン単量体単位を形成しうる炭素数4以上6以下の脂環式モノオレフィン単量体は、その分子構造中にエチレン性不飽和結合を1つと非芳香族性の環構造とを有する炭素数が4以上6以下の炭化水素化合物である。

炭素数4以上6以下の脂環式モノオレフィン単量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロブテン、メチルシクロペンテンを挙げることができる。これらは1種を単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0050] そして、第二の重合体中の炭素数4以上6以下の脂環式モノオレフィン単量体単位の割合は、第二の重合体中の全繰り返し単位の量を100質量%と

した場合に、10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが更に好ましく、35質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、27.5質量%以下であることが更に好ましい。

[0051] [炭素数4以上8以下の非環式モノオレフィン単量体単位]

炭素数4以上8以下の非環式モノオレフィン単量体単位を形成しうる炭素数4以上8以下の非環式モノオレフィン単量体は、その分子構造中にエチレン性不飽和結合1つを有し、環構造を有さない炭素数が4以上8以下の鎖状炭化水素化合物である。

炭素数4以上8以下の非環式モノオレフィン単量体の具体例としては、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン(2-メチルプロペン)、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、2-メチル-1-ヘキセン、1-オクテン、2-オクテン、2-メチル-1-ヘプテン、ジイソブチレン(2,4,4-トリメチル-1-ペンテン及び2,4,4-トリメチル-1-ペンテン)を挙げることができる。これらは1種を単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0052] そして、第二の重合体中の炭素数4以上8以下の非環式モノオレフィン単量体単位の割合は、第二の重合体中の全繰り返し単位の量を100質量%とした場合に、5質量%以上であることが好ましく、30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることが更に好ましい。

[0053] [芳香族モノオレフィン単量体単位]

芳香族モノオレフィン単量体単位を形成しうる芳香族モノオレフィン単量体は、その分子構造中にエチレン性不飽和結合1つを有する芳香族化合物である。

芳香族モノオレフィン単量体の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルス

チレン、ビニルトルエン、インデン、クマロンを挙げることができる。これらは1種を単独で、または、2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0054] そして、第二の重合体中の芳香族モノオレフィン単量体単位の割合は、第二の重合体中の全繰り返し単位の量を100質量%とした場合に、10質量%以上であることが好ましく、12質量%以上であることがより好ましく、13質量%以上であることが更に好ましく、40質量%以下であることが好ましく、30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。

[0055] [脂環式ジオレフィン単量体（水素化物）単位]

脂環式ジオレフィン単量体（水素化物）単位を形成しうる脂環式ジオレフィン単量体は、その分子構造中にエチレン性不飽和結合を2つ以上と非芳香族性の環構造とを有する炭化水素化合物である。

脂環式ジオレフィン単量体の具体例としては、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンなどのシクロペンタジエンの多量体、メチルシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエンの多量体を挙げることができる。これらは1種を単独で、または、2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0056] そして、第二の重合体中の脂環式ジオレフィン単量体（水素化物）単位の割合は、第二の重合体中の全繰り返し単位の量を100質量%とした場合に、0質量%以上であり、1質量%以下であることが好ましく、0.8質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることが更に好ましい。

[0057] [カルボキシル基含有単量体単位]

カルボキシル基含有単量体単位を形成しうるカルボキシル基含有単量体の具体例としては、「第一の重合体」の項で「カルボキシル基含有単量体」として例示したものや、3,6-エンドメチレン-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸のような共役ジエンと炭素数8以下の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸とのディールス・アルダー付加物を挙げることができる。これらは1種を単独で、または、2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0058] そして、第二の重合体中のカルボキシル基含有単量体単位の割合は、第二の重合体中の全繰り返し単位の量を100質量%とした場合に、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、1.5質量%以上であることが更に好ましく、7質量%以下であることが好ましく、6質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが更に好ましい。

[0059] <<第二の重合体の調製方法>>

第二の重合体の調製方法は特に限定されない。第二の重合体は、上述した単量体を含む単量体組成物を、例えば有機溶媒中でランダム重合し、任意に水素化を行うことで製造し得る。この際、単量体組成物中の各単量体の含有割合は、第二の重合体中の各単量体単位（および水素化物単位）の含有割合に準じて定めることができる。なお、重合様式、重合反応、水素化の方法は何れも既知の方法を用いることができる。また、反応溶媒として使用される有機溶媒も特に限定されず、単量体の種類等に応じて適宜選択することができる。

より具体的には、第二の重合体は、1,3-ペンタジエンを含む単量体組成物を有機溶媒中でランダム重合した後、カルボキシル基含有単量体を添加することで酸変性して調製することが好ましい。

[0060] <<軟化点温度>>

そして、上述のようにして調製し得る第二の重合体の軟化点温度は、70℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましく、85℃以上であることが更に好ましく、95℃以上であることが特に好ましく、170℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましく、130℃以下であることが更に好ましい。第二の重合体の軟化点温度が70℃以上であれば、機能層を加圧した際に第二の重合体の変形を更に抑制することができる。そのため、結果として第一の重合体が過度に潰れることを十分に抑制して、二次電池の低温での電荷担体受入れ性を一層向上させることができる。一方、第二の重合体の軟化点温度が170℃以下であれば、

機能層を介して電池部材同士を更に強固に接着させ、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。

[0061] <<酸価>>

第二の重合体の酸価は、 $1\text{ KOHmg/g}$ 以上であることが好ましく、 $3\text{ KOHmg/g}$ 以上であることがより好ましく、 $4\text{ KOHmg/g}$ 以上であることが更に好ましく、 $10\text{ KOHmg/g}$ 以上であることが特に好ましく、 $20\text{ KOHmg/g}$ 以下であることが好ましく、 $18\text{ KOHmg/g}$ 以下であることがより好ましく、 $17\text{ KOHmg/g}$ 以下であることが更に好ましい。第二の重合体の酸価が上述した範囲内であれば、バインダー組成物を用いて調製されるスラリー組成物の安定性を向上させることができる。

[0062] <<数平均分子量>>

第二の重合体の数平均分子量は、 $300$ 以上であることが好ましく、 $500$ 以上であることがより好ましく、 $700$ 以上であることが更に好ましく、 $2500$ 以下であることが好ましく、 $2300$ 以下であることがより好ましく、 $2200$ 以下であることが更に好ましい。第二の重合体の数平均分子量が上述した範囲内であれば、第一の重合体と第二の重合体の相溶性が向上して、機能層を介して更に強固に電池部材同士を接着することができる。そのため、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。

なお、第二の重合体の数平均分子量は、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。

[0063] <<重量平均分子量>>

第二の重合体の重量平均分子量は、 $500$ 以上であることが好ましく、 $1000$ 以上であることがより好ましく、 $2000$ 以上であることが更に好ましく、 $5500$ 以下であることが好ましく、 $5000$ 以下であることがより好ましく、 $4800$ 以下であることが更に好ましい。第二の重合体の重量平均分子量が上述した範囲内であれば、第一の重合体と第二の重合体の相溶性が向上して、機能層を介して更に強固に電池部材同士を接着することができる。そのため、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。

なお、第二の重合体の重量平均分子量は、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。

[0064] <<Z平均分子量>>

第二の重合体のZ平均分子量は、1000以上であることが好ましく、2000以上であることがより好ましく、3000以上であることが更に好ましく、12000以下であることが好ましく、11000以下であることがより好ましく、10000以下であることが更に好ましい。第二の重合体のZ平均分子量が上述した範囲内であれば、第一の重合体と第二の重合体の相溶性が向上して、機能層を介して更に強固に電池部材同士を接着することができる。そのため、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。

なお、第二の重合体のZ平均分子量は、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。

[0065] <<数平均分子量に対する重量平均分子量の比>>

第二の重合体は、数平均分子量に対する重量平均分子量の比 ( $M_w/M_n$ ) が、1.0以上であることが好ましく、1.2以上であることがより好ましく、1.4以上であることが更に好ましく、4.0以下であることが好ましく、3.5以下であることがより好ましく、3.0以下であることが更に好ましい。第二の重合体の $M_w/M_n$ が上述した範囲内であれば、第一の重合体と第二の重合体の相溶性が向上して、機能層を介して更に強固に電池部材同士を接着することができる。そのため、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。

[0066] <<重量平均分子量に対するZ平均分子量の比>>

第二の重合体は、重量平均分子量に対するZ平均分子量の比 ( $M_z/M_w$ ) が、1.0以上であることが好ましく、4.0以下であることが好ましく、3.5以下であることがより好ましく、3.3以下であることが更に好ましい。第二の重合体の $M_z/M_w$ が上述した範囲内であれば、第一の重合体と第二の重合体の相溶性が向上して、機能層を介して更に強固に電池部材同

士を接着することができる。そのため、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。

[0067] <第一の重合体と第二の重合体との含有量比>

本発明のバインダー組成物における第一の重合体と第二の重合体との含有量比（固形分換算）は特に限定されない。例えば、本発明のバインダー組成物中の第二の重合体の含有量は、第一の重合体と第二の重合体の合計含有量の0.1質量%以上であることが好ましく、0.3質量%以上であることがより好ましく、0.5質量%以上であることが更に好ましく、5.0質量%以上であることが特に好ましく、10.0質量%未満であることが好ましく、9.0質量%以下であることがより好ましく、8.0質量%以下であることが更に好ましい。第一の重合体と第二の重合体の合計含有量に占める第二の重合体の含有量が0.1質量%以上であれば、二次電池の低温での電荷担体受入れ性を更に向上させることができる。一方、第一の重合体と第二の重合体の合計含有量に占める第二の重合体の含有量が10.0質量%未満であれば、機能層を介して電池部材同士を更に強固に接着させ、二次電池のサイクル後の膨れを一層抑制することができる。

[0068] <溶媒>

本発明のバインダー組成物が含有する溶媒は、特に限定されないが、水を含むことが好ましい。また、本発明のバインダー組成物は、溶媒として、第一の重合体や第二の重合体の調製に用いた反応溶媒としての有機溶媒を含んでいてもよい。

[0069] <その他の成分>

本発明のバインダー組成物は、上記成分以外の成分（その他の成分）を含有することができる。バインダー組成物は、上述した第一の重合体および第二の重合体に該当しない重合体成分、例えば、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、アクリル重合体などの既知の粒子状結着材を含んでいてもよい。また、バインダー組成物は、既知の添加剤を含んでいてもよい。このような既知の添加剤としては、例えば、酸化防止剤、消泡剤、分散剤が挙げられ

る。なお、その他の成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0070] <バインダー組成物の調製方法>

そして、本発明のバインダー組成物は、特に限定されることなく、上述した成分を混合して調製することができる。ここで、例えば、溶媒として水を含むバインダー組成物を調製する場合、有機溶媒を含む溶液として得られる重合体（第一の重合体および第二の重合体）を、乳化工程に供することが好ましい。

乳化工程における乳化の方法は、特に限定されないが、例えば、重合体と、有機溶媒とを含む溶液（重合体溶液）と、乳化剤の水溶液との予備混合物を転相乳化する方法が好ましい。ここで、転相乳化には、例えば既知の乳化剤および乳化分散機を用いることができる。

そして、転相乳化後に得られる乳化液から、必要に応じて、既知の方法により有機溶媒を除去する等して、重合体の水分散液を得ることができる。

なお、乳化は、第一の重合体と第二の重合体とを同時に行ってもよいし、第一の重合体と第二の重合体を個別に行ってもよい。換言すると、第一の重合体と第二の重合体の双方を含む重合体溶液を用いて上述した乳化を行ってもよいし、第一の重合体を含む重合体溶液と、第二の重合体を含む重合体溶液のそれぞれについて乳化を行った後、得られる第一の重合体の水分散液と第二の重合体の水分散液を混合してもよい。

[0071] （非水系二次電池機能層用スラリー組成物）

本発明のスラリー組成物は、機能層の形成用途に用いられる組成物であり、上述したバインダー組成物を含み、任意に、機能性粒子を更に含有する。すなわち、本発明のスラリー組成物は、上述した第一の重合体、第二の重合体、および溶媒を含有し、任意に、機能性粒子およびその他の成分を更に含有する。そして、本発明のスラリー組成物は、上述したバインダー組成物を含んでいるので、当該スラリー組成物から形成される機能層を備える電池部材によれば、二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると共に、低温での電荷

担体受入れ性を高めることができる。

[0072] <バインダー組成物>

バインダー組成物としては、所定の第一の重合体および所定の第二の重合体を溶媒中に含む、上述した本発明のバインダー組成物を用いる。

なお、スラリー組成物中のバインダー組成物の配合量は、特に限定されない。例えばスラリー組成物が電極用スラリー組成物である場合、バインダー組成物の配合量は、電極活物質粒子100質量部当たり、固形分換算で、第一の重合体と第二の重合体の合計量が0.5質量部以上15質量部以下となる量とすることができる。また例えばスラリー組成物が多孔膜層用スラリー組成物である場合、バインダー組成物の配合量は、非導電性粒子100質量部当たり、固形分換算で、第一の重合体と第二の重合体の合計量が0.2質量部以上30質量部以下となる量とすることができる。

[0073] <機能性粒子>

ここで、機能層に所期の機能を発揮させるための機能性粒子としては、例えば、機能層が電極合材層である場合には電極活物質粒子が挙げられ、機能層が多孔膜層である場合には非導電性粒子が挙げられる。

[0074] <<電極活物質粒子>>

そして、電極活物質粒子としては、特に限定されることなく、二次電池に用いられる既知の電極活物質よりなる粒子を挙げることができる。具体的には、例えば、二次電池の一例としてのリチウムイオン二次電池の電極合材層において使用し得る電極活物質粒子としては、特に限定されることなく、以下の電極活物質よりなる粒子を用いることができる。

[0075] [正極活物質]

リチウムイオン二次電池の正極の正極合材層に配合される正極活物質としては、例えば、遷移金属を含有する化合物、例えば、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属との複合金属酸化物などを用いることができる。なお、遷移金属としては、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等が挙げられる。

具体的には、正極活物質としては、特に限定されることなく、リチウム含有コバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、リチウム含有ニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )、 $\text{Co-Ni-Mn}$ のリチウム含有複合酸化物、 $\text{Ni-Mn-Al}$ のリチウム含有複合酸化物、 $\text{Ni-Co-Al}$ のリチウム含有複合酸化物、オリビン型リン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ )、オリビン型リン酸マンガンリチウム ( $\text{LiMnPO}_4$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 2$ ) で表されるリチウム過剰のスピネル化合物、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}] \text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

なお、上述した正極活物質は、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] [負極活物質]

リチウムイオン二次電池の負極の負極合材層に配合される負極活物質としては、例えば、炭素系負極活物質、金属系負極活物質、および、これらを組み合わせた負極活物質などが挙げられる。

ここで、炭素系負極活物質とは、リチウムを挿入（「ドーピング」ともいう。）可能な、炭素を主骨格とする活物質をいう。そして、炭素系負極活物質としては、具体的には、コークス、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維、フェノール樹脂焼成体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成体 (PFA) およびハードカーボンなどの炭素質材料、並びに、天然黒鉛および人造黒鉛などの黒鉛質材料が挙げられる。

また、金属系負極活物質とは、金属を含む活物質であり、通常は、リチウムの挿入が可能な元素を構造に含み、リチウムが挿入された場合の単位質量当たりの理論電気容量が  $500 \text{mAh/g}$  以上である活物質をいう。そして、金属系活物質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金を形成し得る単体金属（例えば、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ti}$ など）およびそれら

の酸化物、硫化物、窒化物、ケイ化物、炭化物、燐化物などが挙げられる。さらに、チタン酸リチウムなどの酸化物を挙げることができる。

なお、上述した負極活物質は、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。

#### [0077] <<非導電性粒子>>

また、多孔膜層に配合される非導電性粒子としては、特に限定されることなく、二次電池に用いられる既知の非導電性粒子を挙げることができる。

具体的には、非導電性粒子としては、無機微粒子と有機微粒子（上述した第一の重合体、第二の重合体、および粒子状結着材に該当するものを除く。）との双方を用いることができるが、通常は無機微粒子が用いられる。なかでも、非導電性粒子の材料としては、二次電池の使用環境下で安定に存在し、電気化学的に安定である材料が好ましい。このような観点から非導電性粒子の好ましい例を挙げると、酸化アルミニウム（アルミナ）、水和アルミニウム酸化物（ベーマイト）、酸化ケイ素、酸化マグネシウム（マグネシア）、酸化カルシウム、酸化チタン（チタニア）、 $BaTiO_3$ 、 $ZrO$ 、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。また、これらの粒子は必要に応じて元素置換、表面処理、固溶体化等が施されていてもよい。

なお、上述した非導電性粒子は、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。

#### [0078] <その他の成分>

スラリー組成物に配合し得るその他の成分としては、特に限定することなく、本発明のバインダー組成物に配合し得るその他の成分と同様のものが挙げられる。なお、その他の成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

#### [0079] <スラリー組成物の調製>

スラリー組成物の調製方法は、特に限定はされない。

例えば、スラリー組成物が電極用スラリー組成物である場合は、バインダー組成物と、電極活物質粒子と、必要に応じて用いられるその他の成分とを、水系媒体の存在下で混合してスラリー組成物を調製することができる。

また、スラリー組成物が多孔膜層用スラリー組成物である場合は、バインダー組成物と、非導電性粒子と、必要に応じて用いられるその他の成分とを、水系媒体の存在下で混合してスラリー組成物を調製することができる。

そして、スラリー組成物が接着層用スラリー組成物である場合は、バインダー組成物をそのまま、または水系媒体で希釈してスラリー組成物として使用することもできるし、バインダー組成物と、必要に応じて用いられるその他の成分とを、水系媒体の存在下で混合してスラリー組成物を調製することもできる。

なお、スラリー組成物の調製の際に用いる水系媒体は、バインダー組成物に含まれていたものも含まれる。また、混合方法は特に制限されないが、通常用いられうる攪拌機や、分散機を用いて混合を行う。

[0080] (非水系二次電池部材)

本発明の電池部材は、機能層を備える部材であり、具体的には、電極又はセパレータが挙げられる。

ここで、機能層は、二次電池内において電子の授受または補強若しくは接着などの機能を担う層であり、機能層としては、例えば、電気化学反応を介して電子の授受を行う電極合材層や、耐熱性や強度を向上させる多孔膜層や、接着性を向上させる接着層などが挙げられる。

そして、本発明の電池部材が有する機能層は、上述した本発明のスラリー組成物から形成されたものであり、例えば、上述したスラリー組成物を適切な基材の表面に塗布して塗膜を形成した後、形成した塗膜を乾燥することにより、形成することができる。即ち、本発明の電池部材が有する機能層は、上述したスラリー組成物の乾燥物よりなり、通常、少なくとも、上述した第一の重合体および第二の重合体を含有し、任意に、機能性粒子やその他の成

分を含有する。なお、機能層中に含まれている各成分は、上記スラリー組成物中に含まれていたものであるため、それら各成分の好適な存在比は、スラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。

[0081] ここで、本発明の電池部材は、本発明のスラリー組成物から形成される機能層を複数備えていてもよい。例えば、本発明の電池部材としての電極は、集電体上に本発明の電極用スラリー組成物から形成される電極合材層を備え、且つ、当該電極合材層上に本発明の多孔膜層用および／または接着層用スラリー組成物から形成される多孔膜層および／または接着層を備えていてもよい。また例えば、本発明の電池部材としてのセパレータは、セパレータ基材上に本発明の多孔膜層用スラリー組成物から形成される多孔膜層を備え、且つ、当該多孔膜層上に本発明の接着層用スラリー組成物から形成される接着層を備えていてもよい。

また、本発明の電池部材は、上述した本発明のスラリー組成物から形成される機能層と、基材以外の構成要素を備えていてもよい。このような構成要素としては、特に限定されることなく、本発明のスラリー組成物から形成される機能層に該当しない電極合材層、多孔膜層、および接着層などが挙げられる。

[0082] そして、本発明の電池部材は、本発明のバインダー組成物を含む本発明のスラリー組成物から形成された機能層を備えているため、当該電池部材によれば、二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると共に、低温での電荷担体受入れ性を高めることができる。

[0083] <<基材>>

ここで、スラリー組成物を塗布する基材に制限は無く、例えば、離型基材の表面にスラリー組成物の塗膜を形成し、その塗膜を乾燥して機能層を形成し、機能層から離型基材を剥がすようにしてもよい。このように、離型基材から剥がされた機能層を、自立膜として二次電池の電池部材の形成に用いることもできる。

しかし、機能層を剥がす工程を省略して電池部材の製造効率を高める観点

からは、基材として、集電体、セパレータ基材、または電極基材を用いることが好ましい。具体的には、電極合材層の調製の際には、スラリー組成物を、基材としての集電体上に塗布することが好ましい。また、多孔膜層や接着層を調製する際には、スラリー組成物を、セパレータ基材または電極基材上に塗布することが好ましい。

[0084] <<集電体>>

集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、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、白金などからなる集電体を用い得る。中でも、負極に用いる集電体としては銅箔が特に好ましい。また、正極に用いる集電体としては、アルミニウム箔が特に好ましい。なお、前記の材料は、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。

[0085] <<セパレータ基材>>

セパレータ基材としては、特に限定されないが、有機セパレータ基材などの既知のセパレータ基材が挙げられる。有機セパレータ基材は、有機材料からなる多孔性部材であり、有機セパレータ基材の例を挙げると、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂などを含む微多孔膜または不織布などが挙げられ、強度に優れることからポリエチレン製の微多孔膜や不織布が好ましい。

[0086] <<電極基材>>

電極基材（正極基材および負極基材）としては、特に限定されないが、上述した集電体上に、電極活物質粒子および結着材を含む電極合材層が形成された電極基材が挙げられる。

電極基材中の電極合材層に含まれる電極活物質粒子および結着材としては、特に限定されず、既知のものを用いることができる。また、電極基材中の電極合材層として、本発明のバインダー組成物を含むスラリー組成物から形成される電極合材層を使用してもよい。

[0087] <電池部材の製造方法>

上述した集電体、セパレータ基材、電極基材などの基材上に機能層を形成して電池部材を製造する方法としては、以下の方法が挙げられる。

- 1) 本発明のスラリー組成物を基材の表面（電極基材の場合は電極合材層側の表面、以下同じ）に塗布し、次いで乾燥する方法；
- 2) 本発明のスラリー組成物に基材を浸漬後、これを乾燥する方法；および
- 3) 本発明のスラリー組成物を離型基材上に塗布し、乾燥して機能層を製造し、得られた機能層を基材の表面に転写する方法。

これらの中でも、前記1)の方法が、機能層の層厚制御をしやすいことから特に好ましい。前記1)の方法は、詳細には、スラリー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スラリー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）を含む。

[0088] <<塗布工程>>

そして、塗布工程において、スラリー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。

[0089] <<機能層形成工程>>

また、機能層形成工程において、基材上のスラリー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る。乾燥法としては、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が挙げられる。

[0090] なお、機能層としての電極合材層を調製する場合は、上述した乾燥の後、ロールプレス等により電極合材層を加圧して、電極合材層の密度を高めることができる。本発明の電池部材としての電極は、電極合材層が本発明のバインダー組成物を含むスラリー組成物から形成されているため、ロールプレス等により電極合材層を加圧した場合であっても、二次電池に優れた低温での電荷担体受入れ性を発揮させることができる。

[0091] そして、機能層としての負極合材層を調製する場合、負極合材層の密度は、 $1.60\text{ g/m}^2$ 以上とすることができ、 $1.70\text{ g/m}^2$ 以上とすることができる。また、負極合材層の密度の上限は、特に限定されないが、例えば、 $2.00\text{ g/m}^2$ 以下とすることができる。本発明のバインダー組成物を含むスラリー組成物から負極合材層を形成すれば、負極合材層を上述のように高密度化した場合であっても、二次電池に優れた低温での電荷担体受入れ性を発揮させることができる。

なお、本発明において、負極合材層の「密度」は、単位面積当たりの負極合材層の質量と厚みとを用いて算出することができる。

[0092] (非水系二次電池)

本発明の二次電池は、上述した本発明の電池部材を備えるものである。より具体的には、本発明の二次電池は、正極、負極、セパレータ、および電解液を備え、正極、負極、セパレータの少なくとも何れかが、上述した電池部材である。そして、本発明の二次電池は、サイクル後の膨れが抑制され、また低温での電荷担体受入れ性に優れる。

[0093] <正極、負極およびセパレータ>

本発明の二次電池に用いる正極、負極およびセパレータは、少なくとも一つが、上述した本発明の電池部材である。なお、本発明の電池部材以外の（すなわち、本発明のスラリー組成物から形成される機能層を備えない）正極、負極およびセパレータとしては、特に限定されることなく、既知の正極、負極およびセパレータを用いることができる。

[0094] <電解液>

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

、溶媒に溶けやすく高い解離度を示すので、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 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。

[0095] 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）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ビニレンカーボネート（VC）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；などが好適に用いられる。また、これらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いので、カーボネート類が好ましい。通常、用いる溶媒の粘度が低いほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、溶媒の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

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

[0096] <非水系二次電池の製造方法>

上述した本発明の二次電池は、例えば、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて、巻く、折る、圧縮するなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することで製造することができる。なお、正極、負極、セパレータのうち、少なくとも一つの電池部材を、本発明のスラリー組成物から形成される機能層を備える本発明の電池部材とする。また、電池容器には、必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をしてもよい。電池の形状は、例えば、コイン型、ポ

タン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

## 実施例

[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「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

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

そして、実施例および比較例において、第一の重合体(ブロック共重合体)の重量平均分子量およびカップリング率;第二の重合体(ランダム共重合体)の数平均分子量、重量平均分子量、Z平均分子量、数平均分子量に対する重量平均分子量の比( $M_w/M_n$ )、および重量平均分子量に対するZ平均分子量の比( $M_z/M_w$ );リチウムイオン二次電池の低温でのリチウムイオン受入れ性およびサイクル後の膨れ抑制;は、以下の方法で評価した。

[0098] <第一の重合体の重量平均分子量およびカップリング率>

第一の重合体(ブロック共重合体)の重量平均分子量は、高速液体クロマトグラフィー(装置:東ソー社製、型番「HLC8220」)を用いて、ポリスチレン換算分子量として測定した。なお、測定には、3本連結したカラム(昭和電気社製、型番「Shodex KF-404HQ」、カラム温度:40℃、キャリア:流速0.35ml/分のテトラヒドロフラン)、並びに、検出器として示差屈折計および紫外検出器を用いた。また、分子量の較正は、標準ポリスチレン(ポリマーラボラトリー社製、標準分子量:500~3000000)の12点で実施した。そして、上記高速液体クロマトグラフィーにより得られたチャートから第一の重合体の重量平均分子量を特定し、また当該ピークを各構造体(例えば、ジブロック構造体およびトリブロック構造体など)に帰属し、これらピークの面積比からカップリング率(質量%)を算出した。

<第二の重合体の数平均分子量、重量平均分子量、Z平均分子量、 $M_w/M_n$ および $M_z/M_w$ >

第二の重合体（ランダム共重合体）について、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー分析し、標準ポリスチレン換算値の数平均分子量（ $M_n$ ）、重量平均分子量（ $M_w$ ）およびZ平均分子量（ $M_z$ ）を求め、また $M_w/M_n$ および $M_z/M_w$ を算出した。なお、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー分析は、測定装置として、東ソー社製「HLC-8320GPC」を使用し、カラムは東ソー社製「TSKgel SuperMulti poreHZ」を3本連結したものをを用い、テトラヒドロフランを溶媒として、40℃、1.0mL/分の流量で測定した。

<低温でのリチウムイオン受入れ性>

作製したリチウムイオン二次電池を、25℃の環境下で24時間静置させた後に、25℃の環境下で、1.0Cにて定電流で1時間の充電の操作を行い、常温充電容量（ $C_0$ ）を測定した。その後、25℃の環境下で、0.1Cの定電流で放電を行い3Vに達した時点で、放電を停止した。次に、-10℃環境下で、1.0Cにて定電流で1時間の充電を行い、低温充電容量（ $C_1$ ）を測定した。そして、 $C_0$ に対する $C_1$ の比（ $C_1/C_0$ ）を算出し、以下の基準により評価した。 $C_1/C_0$ の値が大きいほど、二次電池が低温でのリチウムイオン受入れ性に優れることを示す。

A： $C_1/C_0$ が0.65以上1以下

B： $C_1/C_0$ が0.5以上0.65未満

C： $C_1/C_0$ が0.5未満

<サイクル後の膨れ抑制>

作製したリチウムイオン二次電池を、25℃環境下で5時間静置させた後、電池の厚み（ $d_0$ ）を測定した。次いで、1Cで4.2V（カット条件0.05C）まで定電流一定電圧充電（CC-CV充電）し、1Cで3Vまで定電流放電（CC放電）する操作を25℃の環境下で250サイクル行った。

250サイクル終了後、25℃環境下で、1Cにて4.2VまでCC-C

V充電（カット条件0.05C）を行い、充電状態の電池の厚み（d1）を測定した。そして、サイクル後の厚み増加率 =  $\{(d1 - d0) / d0\} \times 100$ （%）を求め、以下の基準により評価した。サイクル後の厚み増加率の値が小さいほど、二次電池のサイクル後の膨れが抑制されていることを示す。

A：サイクル後の厚み増加率が8%未満

B：サイクル後の厚み増加率が8%以上12%未満

C：サイクル後の厚み増加率が12%以上

[0099]（実施例1）

<第一の重合体の調製>

耐圧反応器に、シクロヘキサン233.3kg、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）54.2mmol、および芳香族ビニル単量体としてのスチレン25.0kgを添加した。そしてこれらを40℃で攪拌しているところに、重合開始剤としてのn-ブチルリチウム1806.5mmolを添加し、50℃に昇温しながら1時間重合した。スチレンの重合転化率は100%であった。引き続き、50~60℃を保つように温度制御しながら、耐圧反応器に、脂肪族共役ジエン単量体としてのイソプレン75.0kgを1時間にわたり連続的に添加した。イソプレンの添加を完了後、重合反応を更に1時間継続した。イソプレンの重合転化率は100%であった。次いで、耐圧反応器に、カップリング剤としてのジクロロジメチルシラン740.6mmolを添加して2時間カップリング反応を行った。その後、活性末端を失活させるべく、反応液にメタノール3612.9mmolを添加してよく混合した。次いで、この反応液100部（重合体成分を30.0部含有）に、酸化防止剤として、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.3部を加えて混合し、第一の重合体（ブロック共重合体）の溶液（重合体溶液S1）を得た。得られたブロック共重合体中のスチレン単位の含有割合は25%、イソプレン単位の含有割合は75%、カップリング率は82%、重量平均分子量は140,000であった。

### <第二の重合体の調製>

重合反応器にシクロペンタン56、1部及びシクロペンテン（炭素数4以上6以下の脂環式モノオレフィン単量体）24、6部の混合物を重合反応器に仕込み、60℃に昇温した後、塩化アルミニウム0.6部を添加した（混合物M1）。引き続き、1,3-ペンタジエン41、4部、イソブチレン（炭素数4以上8以下の非環式モノオレフィン単量体）8.4部、スチレン（芳香族モノオレフィン単量体）22.0部、C4-C6不飽和炭化水素（1,3-ペンタジエンを除く。以下同じ。）0.5部、及びC4-C6飽和炭化水素7.2部からなる混合物a1と、t-ブチルクロライド0.2部とを、それぞれ、別のラインを通して、60分間に亘り温度（60℃）を維持して、前記混合物M1を含む重合反応器に連続的に添加しながら重合を行った。その後、水酸化ナトリウム水溶液を重合反応器に添加して、重合反応を停止した。重合停止により生成した沈殿物をろ過により除去した後、得られた重合体の溶液を蒸留釜に仕込み、窒素雰囲気下で加熱し、重合溶媒と未反応単量体を除去した。さらに、240℃以上で、飽和水蒸気を吹き込みながら、低分子量のオリゴマー成分を留去した。

低分子量のオリゴマー成分後の留去後、熔融状態の重合体100部に対して、無水マレイン酸（カルボキシル基含有単量体）3.1部を添加し、230℃で1時間付加反応させた。この付加反応後、酸化防止剤としてのペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]（BASF社製、商品名：イルガノックス1010）0.2部を添加し、混合した。その後、蒸留釜から熔融樹脂を取り出し、室温まで放冷して、第二の重合体を含む熔融樹脂を得た。

なお、得られた第二の重合体中の1,3-ペンタジエン単位の割合は41%であった。また、第二の重合体はランダム共重合体であり、数平均分子量は1,400、重量平均分子量は2,400、Z平均分子量は5,400、 $M_w/M_n$ は1.7、 $M_z/M_w$ は2.3、軟化点温度は95℃、酸価は10KOHmg/gであった。

さらに得られた第二の重合体を含む溶融樹脂 30 kg をシクロヘキサン 70 kg に溶解させ、重合体溶液 S 2 を得た。

#### <二次電池負極用バインダー組成物の調製>

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムをイオン交換水に溶解し、全固形分 2 % の水溶液を調製した。

この水溶液 500 g と、475 g の重合体溶液 S 1 と、25 g の重合体溶液 S 2 とをタンク内に投入し攪拌させることで予備混合を行った。続いて、タンク内から、予備混合物を、定量ポンプを用いて 100 g / 分の速度で連続式高能率乳化分散機（太平洋機工社製、製品名「マイルダー MDN303V」）へ移送し、回転数 15000 rpm で攪拌することにより、予備混合物を転相乳化した乳化液を得た。

次に、得られた乳化液中のシクロヘキサンをロータリーエバポレータにて減圧留去した。その後、留去した乳化液をコック付きのクロマトカラム中で 1 日静置分離させ、分離後の下層部分を除去することで濃縮を行った。

最後に、上層部分を 100 メッシュの金網で濾過し、第一の重合体と第二の重合体を含有するラテックス（二次電池負極用バインダー組成物、固形分濃度：40 %、第二の重合体の含有量が第一の重合体と第二の重合体の合計含有量の合計中に占める割合：5.0 %）を得た。

#### <二次電池負極用スラリー組成物の調製>

ディスパー付きのプラネタリーミキサーに、負極活物質粒子としての人造黒鉛（日立化成社製、製品名「MAG-E」）70 部および天然黒鉛（日本カーボン社製、製品名「604A」）25.6 部、導電材としてのカーボンブラック（TIMCAL 社製、製品名「Super C65」）1 部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（日本製紙ケミカル社製、製品名「MAC-350HC」）の 2 % 水溶液を固形分相当で 1.2 部加えて混合物を得た。得られた混合物をイオン交換水で固形分濃度 60 % に調整した後、25 °C で 60 分間混合した。次に、イオン交換水で固形分濃度 52 % に調整した後、さらに 25 °C で 15 分間混合し混合液を得た。得られた混合液に、

上述で調製した二次電池負極用バインダー組成物を固形分相当量で2.2部、およびイオン交換水を入れ、最終固形分濃度が48%となるように調整した。さらに10分間混合した後、減圧下で脱泡処理することにより、流動性の良い二次電池負極用スラリー組成物を得た。

#### <負極の作製>

得られた二次電池負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ20 $\mu$ mの銅箔の上に、乾燥後の目付が14mg/cm<sup>2</sup>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 $^{\circ}$ Cのオープン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、120 $^{\circ}$ Cにて2分間加熱処理して、負極原反を得た。そして、負極原反をロールプレスで圧延して、負極合材層の厚みが80 $\mu$ mの負極を得た。

#### <正極の作製>

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

得られた二次電池正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ20 $\mu$ 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 $^{\circ}$ Cのオープン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、120 $^{\circ}$ Cにて2分間加熱処理して、正極原反を得た。

そして、正極原反をロールプレスで圧延して、正極合材層を備える正極を得た。

#### <セパレータの準備>

セパレータとしては、単層のポリプロピレン製セパレータ（セルガード社製、製品名「セルガード2500」）を用いた。

### <リチウムイオン二次電池の作製>

得られた正極を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に切り出したセパレータを、正極がセパレータの長手方向左側に位置するように配置した。更に、得られた負極を50×5.2cmの長方形に切り出し、セパレータ上に、負極合材層側の表面がセパレータに向かい合うように、かつ、負極がセパレータの長手方向右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り捲回し、捲回体を得た。この捲回体を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＝68.5／30／1.5（体積比）、電解質：濃度1MのLiPF<sub>6</sub>）を空気が残らないように注入し、更にアルミ包材外装の開口を150℃のヒートシールで閉口して、容量800mAhの捲回型リチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を用いて、低温でのリチウムイオン受入れ性およびサイクル後の膨れ抑制を評価した。結果を表1に示す。

#### [0100]（実施例2）

第一の重合体の調製時に、スチレンの添加量を15.0kgに変更し、イソプレンの添加量を85.0kgに変更した以外は、実施例1と同様にして、第一の重合体、第二の重合体、二次電池負極用バインダー組成物、二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、セパレータ、およびリチウムイオン二次電池を準備または作製した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

なお、得られたブロック共重合体（第一の重合体）中のスチレン単位の含有割合は15%、イソペン単位の含有割合は85%、カップリング率は84%、重量平均分子量は142,000であった。

#### [0101]（実施例3）

第一の重合体の調製時に、スチレンの添加量を32.0kgに変更し、イソプレンの添加量を68.0kgに変更した以外は、実施例1と同様にして

、第一の重合体、第二の重合体、二次電池負極用バインダー組成物、二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、セパレータ、およびリチウムイオン二次電池を準備または作製した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

なお、得られたブロック共重合体（第一の重合体）中のスチレン単位の含有割合は32%、イソプレン単位の含有割合は68%、カップリング率は79%、重量平均分子量は136,000であった。

[0102]（実施例4）

第二の重合体の調製時に、1,3-ペンタジエンの添加量を65.0部に変更すると共に、シクロペンテンの添加量を14.4部に、イソブチレンの添加量を4.3部に、スチレンの添加量を12.9部に、C4-C6不飽和炭化水素の添加量を0.3部に変更した以外は、実施例1と同様にして、第一の重合体、第二の重合体、二次電池負極用バインダー組成物、二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、セパレータ、およびリチウムイオン二次電池を準備または作製した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

なお、得られた第二の重合体中の1,3-ペンタジエン単位の割合は65%であった。また、第二の重合体はランダム共重合体であり、数平均分子量は2100、重量平均分子量は3600、Z平均分子量は7200、 $M_w/M_n$ は1.7、 $M_z/M_w$ は2.0、軟化点温度は131℃、酸価は10KOHmg/gであった。

[0103]（実施例5および6）

二次電池負極用バインダー組成物の調製時に、重合体溶液S1と重合体溶液S2の投入量を変更することで、第二の重合体の含有量が第一の重合体と第二の重合体の合計含有量中に占める割合を、それぞれ9.0%（実施例5）、0.3%（実施例6）に変更した以外は、実施例1と同様にして、第一の重合体、第二の重合体、二次電池負極用バインダー組成物、二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、セパレータ、およびリチウムイオン二次電

池を準備または作製した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

[0104] (実施例7)

<第一の重合体および第二の重合体の調製>

実施例1と同様にして、第一の重合体および第二の重合体を調製した。

<二次電池多孔膜層用バインダー組成物の調製>

実施例1の「二次電池負極用バインダー組成物」と同様に第一の重合体と第二の重合体を含有するラテックスを調製し、これを二次電池多孔膜層用バインダー組成物とした。

<二次電池多孔膜層用スラリー組成物の調製>

非導電性粒子としてのアルミナ（住友化学社製、製品名「AKP3000」）の水分散液を固形分相当で100部とカルボキシメチルセルロース（ダイセルファインケム社製1380）を固形分相当で0.5部、上記で得られた二次電池多孔膜層用バインダー組成物を固形分相当で10部とをボールミルを用いて混合することにより、二次電池多孔膜層用スラリー組成物を調製した。

<多孔膜層付きセパレータの作製>

セパレータ基材としての単層のポリプロピレン製セパレータ（セルガード社製、製品名「セルガード2500」）の一方の面に、上述で得られた二次電池多孔膜層用スラリー組成物を塗布し、50℃で3分間乾燥させた。その後、上記セパレータの他方の面にも上述で得られた二次電池多孔膜層用スラリー組成物を塗布し、50℃で3分間乾燥させて、両面に多孔膜層（厚みはそれぞれ1μm）を備える多孔膜層付きセパレータを得た。

<負極の作製>

ディスパー付きのプラネタリーミキサーに、負極活物質粒子としての人造黒鉛（日立化成社製、製品名「MAG-E」）70部および天然黒鉛（日本カーボン社製、製品名「604A」）25.6部、導電材としてのカーボンブラック（TIMCAL社製、製品名「Super C65」）1部、増粘

剤としてのカルボキシメチルセルロース（日本製紙ケミカル社製、製品名「MAC-350HC」）の2%水溶液を固形分相当で1.2部加えて混合物を得た。得られた混合物をイオン交換水で固形分濃度60%に調整した後、25℃で60分間混合した。次に、イオン交換水で固形分濃度52%に調整した後、さらに25℃で15分間混合し混合液を得た。得られた混合液に、後述する比較例3と同様にして調製した二次電池負極用バインダー組成物を固形分相当量で2.2部、およびイオン交換水を入れ、最終固形分濃度が48%となるように調整した。さらに10分間混合した後、減圧下で脱泡処理することにより、流動性の良い二次電池負極用スラリー組成物を得た。

#### <正極の作製>

実施例1と同様にして、正極を作製した。

#### <リチウムイオン二次電池の作製>

得られた正極を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に切り出した多孔膜層付きセパレータを、正極がセパレータの長手方向左側に位置するように配置した。更に、得られた負極を50×5.2cmの長方形に切り出し、セパレータ上に、負極合材層側の表面が多孔膜層付きセパレータに向かい合うように、かつ、負極が多孔膜層付きセパレータの長手方向右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り捲回し、捲回体を得た。この捲回体を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＝68.5／30／1.5（体積比）、電解質：濃度1MのLiPF<sub>6</sub>）を空気が残らないように注入し、更にアルミ包材外装の開口を150℃のヒートシールで閉口して、容量800mAhの捲回型リチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を用いて、低温でのリチウムイオン受入れ性およびサイクル後の膨れ抑制を評価した。結果を表1に示す。

[0105]（実施例8）

実施例4の「二次電池負極用バインダー組成物」と同様に第一の重合体と第二の重合体を含有するラテックスを調製し、これを二次電池多孔膜層用バインダー組成物とした。そして、二次電池多孔膜層用スラリー組成物の調製時に、この二次電池多孔膜層用バインダー組成物を用いた以外は、実施例7と同様にして、二次電池多孔膜層用スラリー組成物、負極、正極、多孔膜層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

[0106] (比較例1)

第二の重合体を調製せず、また二次電池負極用バインダー組成物の調製時に、第二の重合体を含む重合体溶液S2を投入せず、第一の重合体を含む重合体溶液S1の投入量を500gに変更した以外は、実施例1と同様にして、第一の重合体、二次電池負極用バインダー組成物、二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、セパレータ、およびリチウムイオン二次電池を準備または作製した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

[0107] (比較例2)

第一の重合体を調製せず、また二次電池負極用バインダー組成物の調製時に、第一の重合体を含む重合体溶液S1を投入せず、第二の重合体を含む重合体溶液S2の投入量を500gに変更した以外は、実施例1と同様にして、第二の重合体、二次電池負極用バインダー組成物、二次電池負極用スラリー組成物を調製し、そして、負極の作製を試みた。しかしながら、第一の重合体なしでは負極合材層が集電体に良好に接着せず、二次電池の製造に使用可能な負極を作製することができなかった。

[0108] (比較例3)

二次電池負極用バインダー組成物の調製時に、第一の重合体（および重合体溶液S1）に替えて以下のようにして調製したスチレン-ブタジエンランダム共重合体（および当該共重合体を含む重合体溶液）を用いた以外は、実施例1と同様にして、第二の重合体、二次電池負極用バインダー組成物、二

次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、セパレータ、およびリチウムイオン二次電池を準備または作製した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

＜スチレン-ブタジエンランダム共重合体の調製＞

反応器に、イオン交換水150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水溶液（濃度10%）25部、芳香族ビニル単量体としてのスチレン36部、カルボン酸基を有する単量体としてのイタコン酸3部、水酸基を有する単量体としての2-ヒドロキシエチルアクリレート1部、および、分子量調整剤としてのt-ドデシルメルカプタン0.5部を、この順に投入した。次いで、反応器内部の気体を窒素で3回置換した後、脂肪族共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン61部を投入した。60℃に保った反応器に、重合開始剤としての過硫酸カリウム0.5部を投入して重合反応を開始し、攪拌しながら重合反応を継続した。重合転化率が96%になった時点で冷却し、重合停止剤としてのヒドロキノン水溶液（濃度10%）0.1部を加えて重合反応を停止した。その後、水温60℃のロータリーエバポレータを用いて残留単量体を除去し、粒子状重合体の水分散液（スチレン-ブタジエンランダム共重合体を含む重合体溶液）を得た。

[0109]（比較例4）

比較例1の「二次電池負極用バインダー組成物」と同様に第一の重合体を含むラテックスを調製し、これを二次電池多孔膜層用バインダー組成物とした。そして、二次電池多孔膜層用スラリー組成物の調製時に、この二次電池多孔膜層用バインダー組成物を用いた以外は、実施例7と同様にして、二次電池多孔膜層用スラリー組成物、負極、正極、多孔膜層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

[0110]（比較例5）

比較例2の「二次電池負極用バインダー組成物」と同様に第二の重合体を含むラテックスを調製し、これを二次電池多孔膜層用バインダー組成物

とした。そして、二次電池多孔膜層用スラリー組成物の調製時に、この二次電池多孔膜層用バインダー組成物を用いた以外は、実施例7と同様にして、二次電池多孔膜層用スラリー組成物、負極、正極、多孔膜層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

[0111] なお、以下に示す表1中、

「ST」は、スチレン単位を示し、

「IP」は、イソプレン単位を示し、

「BD」は、1,3-ブタジエン単位を示し、

「Gr」は、グラファイト（黒鉛）を示し、

「 $Al_2O_3$ 」は、アルミナ（酸化アルミニウム）を示し、

「第二の重合体 / (第一の重合体 + 第二の重合体)」は、第二の重合体の含有量が第一の重合体と第二の重合体の合計含有量中に占める割合を示す。

[0112]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	
機能層を備える電池部材	スラリー組成物	バインダー組成物	構造	ブロック	ブロック	ブロック	ブロック	ブロック	ブロック	ブロック	—	ランダム	ランダム	—	
			芳香族ビニル単量体単位含有割合 [質量%]	15	32	25	25	25	25	25	25	—	—	36.3	25
	構造	脂肪族共役ジエン単量体単位含有割合 [質量%]	ブロック	ブロック	ブロック	ブロック	ブロック	ブロック	ブロック	ブロック	ブロック	—	ランダム	ランダム	—
			ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	—	ST	ST
	構造	1,3-ペンタジエン単位含有割合 [質量%]	ランダム	ランダム	ランダム	ランダム	ランダム	ランダム	ランダム	ランダム	—	ランダム	ランダム	—	ランダム
			41	41	41	65	41	41	41	65	41	—	41	41	—
	構造	軟化点温度 [°C]	5	95	95	131	95	95	95	131	—	95	95	—	95
			10	10	10	10	10	10	10	10	10	—	10	10	—
	構造	第二の重合体 / (第一の重合体+第二の重合体) [質量%]	5	5	5	5	9	0.3	5	5	0	100	5	0	100
			Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	—	—	Gr	Gr	Gr	—
電池活性物質	非導電性粒子	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		A	A	A	A	B	A	A	A	C	—	—	B	C	B
構造でのリチウムイオン挿入/脱挿入	サイクル後の膨れ抑制	A	A	A	B	A	B	A	B	B	—	—	C	B	
		A	A	A	B	A	B	A	B	B	—	—	C	B	C

[0113] 表1より、所定の第一の重合体と、所定の第二の重合体を含むバインダー組成物を用いて機能層（負極合材層または多孔膜層）を形成した実施例1～8では、二次電池のサイクル後の膨れを抑制しつつ、低温でのリチウムイオン（電荷担体）受入れ性を確保できていることが分かる。

一方、所定の第一の重合体を含むが、所定の第二の重合体を含まないバインダー組成物を用いて機能層としての負極合材層を形成した比較例1では、二次電池の低温でのリチウムイオン受入れ性が低下することが分かる。

また、所定の第二の重合体を含むが、所定の第一の重合体を含まないバインダー組成物を用いて機能層としての負極合材層の形成を試みた比較例2では、上述の通り負極を作製することができなかった。

そして、所定の第一の重合体に替えて、スチレン-ブタジエンランダム共重合体を含むバインダー組成物を用いて機能層としての負極合材層を形成した比較例3では、二次電池のサイクル後の膨れを抑制できないことが分かる。

更に、所定の第一の重合体を含むが、所定の第二の重合体を含まないバインダー組成物を用いて機能層としての多孔膜層を形成した比較例4では、二次電池の低温でのリチウムイオン受入れ性が低下することが分かる。

また、所定の第二の重合体を含むが、所定の第一の重合体を含まないバインダー組成物を用いて機能層としての多孔膜層を形成した比較例5では、二次電池のサイクル後の膨れを抑制できないことが分かる。

### 産業上の利用可能性

[0114] 本発明によれば、非水系二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると共に、非水系二次電池の低温での電荷担体受入れ性を高めうる機能層を形成可能な非水系二次電池機能層用バインダー組成物、および非水系二次電池機能層用スラリー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、非水系二次電池のサイクル後の膨れを抑制すると共に、非水系二次電池の低温での電荷担体受入れ性を高めうる機能層を備える非水系二次電池部材を提供することができる。

そして、本発明によれば、サイクル後の膨れが抑制され、また低温での電荷担体受入れ性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 第一の重合体、第二の重合体、および溶媒を含む非水系二次電池機能層用バインダー組成物であって、
- 前記第一の重合体が、芳香族ビニル単量体単位からなるブロック領域と、脂肪族共役ジエン単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体水素化物単位の少なくとも一方からなるブロック領域とを有するブロック共重合体であり、
- 前記第二の重合体が、1,3-ペンタジエン単位および1,3-ペンタジエン水素化物単位の少なくとも一方を含むランダム共重合体である、非水系二次電池機能層用バインダー組成物。
- [請求項2] 前記第一の重合体の前記芳香族ビニル単量体単位の含有割合が、10質量%以上50質量%以下である、請求項1に記載の非水系二次電池機能層用バインダー組成物。
- [請求項3] 前記第二の重合体の、前記1,3-ペンタジエン単量体単位の含有割合と、前記1,3-ペンタジエン水素化物単位の含有割合の合計が、20質量%以上70質量%以下である、請求項1または2に記載の非水系二次電池機能層用バインダー組成物。
- [請求項4] 前記第二の重合体の軟化点温度が70℃以上170℃以下である、請求項1～3の何れかに記載の非水系二次電池機能層用バインダー組成物。
- [請求項5] 前記第二の重合体の酸価が1 KOHmg/g以上20 KOHmg/g以下である、請求項1～4の何れかに記載の非水系二次電池機能層用バインダー組成物。
- [請求項6] 前記第二の重合体の含有量が、前記第一の重合体と前記第二の重合体の合計含有量の0.1質量%以上10.0質量%未満である、請求項1～5の何れかに記載の非水系二次電池機能層用バインダー組成物。
- [請求項7] 請求項1～6の何れかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物

を含む、非水系二次電池機能層用スラリー組成物。

[請求項8] 更に電極活物質粒子を含む、請求項7に記載の非水系二次電池機能層用スラリー組成物。

[請求項9] 更に非導電性粒子を含む、請求項7に記載の非水系二次電池機能層用スラリー組成物。

[請求項10] 請求項7～9の何れかに記載の非水系二次電池機能層用スラリー組成物を用いて形成された非水系二次電池用機能層を備える、非水系二次電池部材。

[請求項11] 請求項10に記載の非水系二次電池部材を備える、非水系二次電池。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/014672

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  Int. Cl. H01M4/62 (2006.01) i, C08F236/04 (2006.01) i, C08F297/04 (2006.01) i, C08K3/01 (2018.01) i, C08L47/00 (2006.01) i, C08L53/02 (2006.01) i, H01M2/16 (2006.01) i, H01M4/13 (2010.01) i                  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b>                  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  Int. Cl. H01M4/62, C08F236/04, C08F297/04, C08K3/01, C08L47/00, C08L53/02, H01M2/16, H01M4/13</p>		
<p>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 1971-2019                  Registered utility model specifications of Japan 1996-2019                  Published registered utility model applications of Japan 1994-2019</p>		
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>		
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-11019 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 20 January 2014 (Family: none)	1-11
A	JP 2012-181967 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 20 September 2012 (Family: none)	1-11
A	WO 00/45452 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 03 August 2000, & JP 4336927 B2 & US 6756153 B1	1-11
A	JP 2016-66515 A (JSR CORP.) 28 April 2016 (Family: none)	1-11
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>		
<p>* 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</p>		
<p>"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                  "&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 07.06.2019		Date of mailing of the international search report 18.06.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C08F236/04(2006.01)i, C08F297/04(2006.01)i, C08K3/01(2018.01)i, C08L47/00(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/62, C08F236/04, C08F297/04, C08K3/01, C08L47/00, C08L53/02, H01M2/16, H01M4/13

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-11019 A (日本ゼオン株式会社) 2014.01.20, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2012-181967 A (三洋電機株式会社) 2012.09.20, (ファミリーなし)	1-11
A	WO 00/45452 A1 (日本ゼオン株式会社) 2000.08.03, & JP 4336927 B2 & US 6756153 B1	1-11
A	JP 2016-66515 A (J S R株式会社) 2016.04.28, (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.06.2019

国際調査報告の発送日

18.06.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

2930