

(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
2015 年 11 月 19 日(19.11.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/174036 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/002270
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 27 日(27.04.2015)
- (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 2014-100806 2014 年 5 月 14 日(14.05.2014) 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: 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 3 6 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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 SECONDARY BATTERY ELECTRODES, SLURRY COMPOSITION FOR SECONDARY BATTERY ELECTRODES, ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERIES, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池電極用バインダー組成物、二次電池電極用スラリー組成物、二次電池用電極およびその製造方法、並びに、二次電池

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a binder composition for secondary battery electrodes, whereby: a low-resistance electrode mixture layer can be formed that causes secondary batteries to exhibit good low-temperature output characteristics and is capable of suppressing precipitation of lithium dendrites, etc.; and electrode swelling accompanying repeated charging/discharging can be satisfactorily suppressed. This binder composition for secondary battery electrodes includes: a first particulate polymer having an electrolyte swelling rate of 450-700 mass%; a second particulate polymer having an electrolyte swelling rate of 300-400 mass%; and water.

(57) 要約: 本発明は、二次電池に良好な低温出力特性を発揮させると共にリチウムデンドライト等の析出の抑制が可能な低抵抗の電極合材層を形成可能であり、且つ、充放電の繰返しに伴う電極の膨れを良好に抑制し得る二次電池電極用バインダー組成物を提供することを目的とする。本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、電解液膨潤度が 450 質量%以上 700 質量%以下である第 1 粒子状重合体と、電解液膨潤度が 300 質量%以上 400 質量%以下である第 2 粒子状重合体と、水とを含む。



WO 2015/174036 A1

明 細 書

発明の名称：

二次電池電極用バインダー組成物、二次電池電極用スラリー組成物、二次電池用電極およびその製造方法、並びに、二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池電極用バインダー組成物、二次電池電極用スラリー組成物、二次電池用電極、二次電池用電極の製造方法および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二次電池は、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、さら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。そのため、近年では、二次電池の更なる高性能化を目的として、電極などの電池部材の改良が検討されている。

[0003] ここで、リチウムイオン二次電池などの二次電池用の電極は、通常、集電体と、集電体上に形成された電極合材層とを備えている。そして、電極合材層は、例えば、電極活物質と、結着材を含むバインダー組成物などとを分散媒に分散させてなるスラリー組成物を集電体上に塗布し、乾燥させることにより形成される。

[0004] そこで、近年では、二次電池の更なる性能向上を達成すべく、電極合材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。具体的には、例えば、粒子径の異なる２種類の粒子状重合体を結着材として含むバインダー組成物を使用することで、電極活物質同士または電極活物質と集電体との結着性を高め、二次電池の性能を向上させることが提案されている。

[0005] より具体的には、例えば特許文献１では、平均粒子径が１３０nm以上のスチレンブタジエンゴム粒子よりなる第１のゴム状樹脂粒子と、平均粒子径が１３０nm未満のニトリルゴム粒子よりなる第２のゴム状樹脂粒子とを結着材として使用することで、電極活物質同士または電極活物質と集電体との

結着性を高めつつ、二次電池のサイクル特性を向上させる技術が提案されている。

また、例えば特許文献2では、個数平均粒子径が80～120nm、ガラス転移温度が5～50℃、かつトルエンゲル含有量が70%以上の重合体ラテックス(a)と、個数平均粒子径が150～280nm、ガラス転移温度が-50℃～0℃、かつトルエンゲル含有量が70%以上の重合体ラテックス(b)とを結着材として使用することで、電極活物質と集電体との結着性を高めつつ、二次電池用電極のプレス加工性を向上させる技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-182012号公報

特許文献2：特開2010-40228号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、上記結着材を使用した従来のバインダー組成物には、当該バインダー組成物を使用して形成した電極合材層の抵抗が高くなり、二次電池の低温出力特性が低下すると共に、例えばリチウムイオン二次電池の負極の形成に使用した場合には、負極表面におけるリチウムデンドライトの析出が増加するという問題があった。また、上記従来のバインダー組成物には、充放電の繰り返しに伴う電極の膨れを十分に抑制することができないという問題もあった。

なお、上述した問題は、電極活物質およびバインダー組成物を含む電極用スラリー組成物を集電体上に塗布した後に高温条件下（例えば、70℃以上の温度）で乾燥させた際に特に起こり易かった。

[0008] そこで、本発明は、二次電池に良好な低温出力特性を発揮させると共にリチウムデンドライト等の析出を抑制することが可能な低抵抗の電極合材層を

形成可能であり、且つ、充放電の繰り返しに伴う電極の膨れを良好に抑制し得る二次電池電極用バインダー組成物および二次電池電極用スラリー組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、二次電池に良好な低温出力特性を発揮させると共にリチウムデンドライト等の析出の抑制が可能であり、且つ、充放電を繰り返しても膨れ難い二次電池用電極およびその製造方法を提供することを目的とする。

更に、本発明は、低温出力特性に優れ、且つ、電極におけるリチウムデンドライト等の析出や電極の膨れが起こり難い二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記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、所定の電解液膨潤度を有する第1粒子状重合体と、所定の電解液膨潤度を有する第2粒子状重合体とを結着材として用いることにより、低抵抗の電極合材層を形成可能であり、且つ、充放電の繰り返しに伴う電極の膨れを良好に抑制することができることを新たに見出し、本発明を完成させた。

[0010] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、粒子状結着材と、水とを含み、前記粒子状結着材が、電解液膨潤度が450質量%以上700質量%以下である第1粒子状重合体と、電解液膨潤度が300質量%以上400質量%以下である第2粒子状重合体とを含むことを特徴とする。このように、電解液膨潤度が450質量%以上700質量%以下である第1粒子状重合体と、電解液膨潤度が300質量%以上400質量%以下である第2粒子状重合体とを粒子状結着材として含むバインダー組成物を使用すれば、二次電池に良好な低温出力特性を発揮させると共にリチウムデンドライト等の析出を抑制することが可能な低抵抗の電極合材層を形成することができる。また、充放電の繰り返しに伴う電極の膨れを良好に抑制することができる。

[0011] ここで、本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、前記第1粒子状重合体の個数平均粒子径に対する前記第2粒子状重合体の個数平均粒子径の比が1.8以上4.4以下であることが好ましい。第1粒子状重合体の個数平均粒子径と第2粒子状重合体の個数平均粒子径との比（第2粒子状重合体の個数平均粒子径／第1粒子状重合体の個数平均粒子径）を上記範囲内とすれば、電極合材層の抵抗を更に低減することができると共に、電極強度の低下を抑制することができるからである。

[0012] また、本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、固形分換算で、前記第1粒子状重合体と前記第2粒子状重合体との合計100質量部当たり、前記第1粒子状重合体を70質量部以上95質量部以下含むことが好ましい。第1粒子状重合体および第2粒子状重合体の含有割合を上記範囲内とすれば、電極合材層の抵抗を十分に低減しつつ電極の膨れを十分に抑制することができると共に、バインダー組成物の安定性を高めることができるからである。

[0013] 更に、本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、前記粒子状結着材が、電解液膨潤度が130質量%以上250質量%以下である第3粒子状重合体をさらに含むことが好ましい。第1粒子状重合体および第2粒子状重合体に加え、電解液膨潤度が130質量%以上250質量%以下である第3粒子状重合体を含有させれば、電極合材層の抵抗を十分に低減させつつ、電極の膨れを更に抑制すると共に二次電池用電極のピール強度を高めることができるからである。

[0014] また、本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、前記第3粒子状重合体の個数平均粒子径が、前記第1粒子状重合体の個数平均粒子径よりも大きく、且つ、前記第2粒子状重合体の個数平均粒子径よりも小さいことが好ましい。第3粒子状重合体の個数平均粒子径を、第1粒子状重合体の個数平均粒子径よりも大きくし、且つ、第2粒子状重合体の個数平均粒子径よりも小さくすれば、電極合材層の抵抗を十分に低減させつつ、電極の膨れを更に抑制すると共に二次電池用電極のピール強度を更に高めることができるからで

ある。

[0015] 更に、本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、固形分換算で、前記粒子状結着材 100 質量部当たり、前記第 1 粒子状重合体と前記第 2 粒子状重合体とを合計で 30 質量部以上 70 質量部以下含み、前記第 3 粒子状重合体を 30 質量部以上 70 質量部以下含むことが好ましい。粒子状結着材中の第 1 粒子状重合体、第 2 粒子状重合体および第 3 粒子状重合体の含有割合を上記範囲内とすれば、電極の膨れの抑制と、二次電池用電極のピール強度の向上と、電極合材層の抵抗の十分な低減とを良好に並立させることができるからである。

[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、本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、上述した二次電池電極用バインダー組成物の何れかと、電極活物質とを含むことを特徴とする。このように、上述した二次電池電極用バインダー組成物を使用すれば、二次電池に良好な低温出力特性を発揮させると共にリチウムデンドライト等の析出を抑制することが可能な低抵抗の電極合材層を形成することができる。また、充放電の繰り返しに伴う電極の膨れを良好に抑制することができる。

[0017] 更に、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、本発明の二次電池用電極は、上述した二次電池電極用スラリー組成物を用いて得られる電極合材層を有することを特徴とする。このように、上述した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、二次電池に良好な低温出力特性を発揮させると共にリチウムデンドライト等の析出を抑制することが可能となる。また、充放電の繰り返しによる電極の膨れを抑制することもできる。

[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、本発明の二次電池用電極の製造方法は、上述した二次電池電極用スラリー組成物を集電体上に塗布する工程と、前記集電体上に塗布された二次電池電極用スラリー組成物を乾燥して集電体上に電極合材層を形成する工程とを含み、前記二次電池電極用スラリー組成物を乾燥させる際の温度が 70℃以

上であることを特徴とする。このように、塗布した電極用スラリー組成物を 70℃以上の高温下で乾燥させれば、二次電池用電極の生産性を高めることができる。また、上述した電極用スラリー組成物を使用すれば、乾燥温度の高温化によって二次電池用電極の生産性を高めた場合であっても、電極合材層の抵抗の低減および充放電の繰り返しによる電極の膨れの抑制を十分に達成することができる。

[0019] 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、本発明の二次電池は、正極、負極、セパレータおよび電解液を備え、前記正極および前記負極の少なくとも一方が、上述した二次電池用電極であることを特徴とする。正極および負極の少なくとも一方を上述した二次電池用電極とすれば、二次電池の低温出力特性を優れたものとすることができると共に、電極におけるリチウムデンドライト等の析出や電極の膨れを抑制することができる。

発明の効果

[0020] 本発明の二次電池電極用バインダー組成物および二次電池電極用スラリー組成物によれば、二次電池に良好な低温出力特性を発揮させると共にリチウムデンドライト等の析出を抑制することが可能な低抵抗の電極合材層を形成することができ、且つ、充放電の繰り返しの伴う電極の膨れを良好に抑制することができる。

また、本発明の二次電池用電極および二次電池用電極の製造方法によれば、二次電池に良好な低温出力特性を発揮させると共にリチウムデンドライト等の析出を抑制することができ、且つ、充放電を繰り返しても膨れ難い電極を提供することができる。

更に、本発明の二次電池は、低温出力特性に優れ、且つ、電極におけるリチウムデンドライト等の析出や電極の膨れが起こり難い。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、二次電池電極用ス

ラリー組成物を調製する際に用いることができる。そして、本発明の二次電池電極用バインダー組成物を用いて調製した二次電池電極用スラリー組成物は、二次電池の電極を形成する際に用いることができる。更に、本発明の二次電池用電極は、本発明の二次電池電極用スラリー組成物を使用し、例えば本発明の二次電池用電極の製造方法に従って製造することができる。また、本発明の二次電池は、本発明の二次電池用電極を用いたことを特徴とする。

[0022] (二次電池電極用バインダー組成物)

本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、水系媒体を分散媒とした水系バインダー組成物であり、粒子状結着材と、水とを含む。そして、本発明の二次電池電極用バインダー組成物は、粒子状結着材として下記(Ⅰ)および(ⅠⅠ)の粒子状重合体を併用することを特徴とする。

(Ⅰ) 電解液膨潤度が450質量%以上700質量%以下である第1粒子状重合体

(ⅠⅠ) 電解液膨潤度が300質量%以上400質量%以下である第2粒子状重合体

[0023] なお、本発明において、粒子状重合体の「電解液膨潤度」は、本明細書の実施例に記載の測定方法を用いて測定することができる。

[0024] <粒子状結着材>

粒子状結着材は、本発明のバインダー組成物と電極活物質とを含む二次電池電極用スラリー組成物を用いて集電体上に電極合材層を形成することにより製造した二次電池用電極において、電極合材層に含まれる成分が電極合材層から脱離しないように保持しうる成分である。一般的に、電極合材層における粒子状結着材は、電解液に浸漬された際に、電解液を吸収して膨潤しながらも粒子状の形状を維持し、電極活物質同士または電極活物質と集電体とを結着させ、電極活物質が集電体から脱落するのを防ぐ。また、粒子状結着材は、電極合材層に含まれる電極活物質以外の粒子をも結着し、電極合材層の強度を維持する役割も果たしている。

[0025] そして、本発明のバインダー組成物では、当該バインダー組成物を用いて

形成した電極において、電極合材層の抵抗を低減すると共に充放電の繰り返しに伴う膨れを抑制するために、粒子状結着材として、第1粒子状重合体と第2粒子状重合体とを併用することを特徴とする。なお、本発明のバインダー組成物は、粒子状結着材として、第1粒子状重合体および第2粒子状重合体以外の粒子状重合体を含んでいてもよい。

[0026] [第1粒子状重合体]

第1粒子状重合体は、電解液膨潤度が450質量%以上700質量%以下であることが必要である。そして、第1粒子状重合体は、本発明のバインダー組成物を用いて電極を形成した際に、充放電に伴う電極の膨れを抑制しつつ、電極を電解液に浸漬した際の電極合材層内のイオン伝導性を確保して電極合材層の抵抗を低減する機能を発揮する。

[0027] ー電解液膨潤度ー

ここで、第1粒子状重合体の電解液膨潤度は、450質量%以上700質量%以下であることが必要であり、500質量%以上であることが好ましく、550質量%以上であることがより好ましく、660質量%以下であることが好ましく、630質量%以下であることがより好ましい。第1粒子状重合体の電解液膨潤度が450質量%未満の場合、電極合材層の抵抗を十分に低減することができないからである。そして、その結果、バインダー組成物を用いた二次電池の低温出力特性が低下すると共に、バインダー組成物を例えばリチウムイオン二次電池の負極の形成に使用した場合には、デンドライト状のリチウム（リチウムデンドライト）の析出を十分に抑制することができなくなる。また、第1粒子状重合体の電解液膨潤度が700質量%超の場合、後に詳細に説明する第2粒子状重合体と併用した場合であっても充放電に伴う電極の膨れを抑制することができないからである。

[0028] なお、第1粒子状重合体の電解液膨潤度は、特に限定されることなく、第1粒子状重合体の形成に使用する単量体の種類および量などを変更することにより調整することができる。具体的には、例えば、シアン化ビニル系単量体や（メタ）アクリル酸エステル単量体の使用量を増加させることにより、

電解液膨潤度を高めることができる。

ここで、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸および/またはメタクリル酸を意味する。

[0029] 一個数平均粒子径－

また、第1粒子状重合体は、個数平均粒子径が、80 nm以上であることが好ましく、また、130 nm以下であることが好ましい。個数平均粒子径が上記範囲内にあることで、電極の膨れの抑制と電極合材層の抵抗の低減とを良好に達成することができるからである。

なお、粒子状重合体の「個数平均粒子径」は、レーザー回折散乱法によって容易に測定することができる。

[0030] ここで、第1粒子状重合体の個数平均粒子径は、特に限定されることなく、第1粒子状重合体の重合条件（例えば、乳化剤やシード粒子の使用量など）を変更することにより調整することができる。

[0031] ゲル含有量－

更に、第1粒子状重合体は、ゲル含有量が、80質量%以上であることが好ましく、81質量%以上であることがより好ましく、82質量%以上であることが更に好ましく、85質量%以上であることが特に好ましく、また、98質量%以下であることが好ましく、95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1粒子状重合体のゲル含有量が80質量%以上であれば、バインダー組成物を用いて調製した電極において集電体と電極合材層との密着性を高め、電極のピール強度を向上させることができるからである。また、第1粒子状重合体のゲル含有量が98質量%以下であれば、電極合材層の抵抗を良好に低減させることができるからである。

なお、粒子状重合体の「ゲル含有量」は、本明細書の実施例に記載の測定方法を用いて測定することができる。

[0032] ここで、第1粒子状重合体のゲル含有量は、特に限定されることなく、第1粒子状重合体の重合条件（例えば、重合温度、重合開始剤の種類、連鎖移

動剤の使用量、反応停止時の転化率（モノマー消費量）など）を変更することにより調整することができる。具体的には、例えば、重合時に使用する連鎖移動剤の量を少なくするとゲル含有量を高めることができ、重合時に使用する連鎖移動剤の量を多くするとゲル含有量を低下させることができる。

[0033] ー重合体組成ー

なお、第1粒子状重合体を構成する重合体としては、上述した性状を有し、且つ、分散媒としての水系媒体中において粒子状態で存在する重合体であれば、任意の重合体を使用することができる。具体的には、第1粒子状重合体を構成する重合体としては、特に限定されることなく、例えば、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（A）を含む重合体、より好ましくは脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（A）と、他の重合体とを含む複合重合体（異相構造体）を使用することができる。そこで、以下では、第1粒子状重合体を構成し得る重合体の一例として、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（A）と、他の重合体とを含む複合重合体（異相構造体）について説明する。

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

[0034] ここで、第1粒子状重合体として使用し得る複合重合体は、少なくとも1種類の単量体成分を常法に従い重合した後、引き続き、他の少なくとも1種類の単量体成分を常法に従い重合させる方法（二段重合法）などによって容易に製造することができる。そして、複合重合体よりなる粒子は、粒子の内部に互いに異なる重合体部分が存在する異相構造体となる。

なお、異相構造体とは、互いに異なる2つ以上の重合体が物理的または化学的に結合して形成されている単一の粒子であり、ブロック重合体などの単一の重合体から形成された単一相構造からなる粒子ではない。そして、異相構造体の具体例としては、球状の粒子であって中心部と外殻部とが異なる重合体から形成されているコアシェル構造；2つ以上の重合体が並置された構

造であるサイドバイサイド構造；コアシェル構造において中心部の重合体の一部が外殻部に露出した構造である雪ダルマ構造；球状の重合体粒子の表面に別種の重合体粒子が埋め込まれて一体化した構造であるイイダコ構造；などがあるが、コアシェル構造が好ましい。

[0035] 具体的には、複合重合体は、例えば、少なくとも脂肪族共役ジエン単量体を含む単量体組成物を常法に従い重合させ、引き続き、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（A）を常法に従い重合させることにより、調製することができる。

[0036] ここで、少なくとも脂肪族共役ジエン単量体を含む単量体組成物としては、例えば、芳香族ビニル単量体を含まない組成物、或いは、芳香族ビニル単量体の含有量が、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（A）の調製に使用する単量体組成物よりも少ない組成物を用いることができる。

そして、少なくとも脂肪族共役ジエン単量体を含む単量体組成物に配合する脂肪族共役ジエン単量体以外の単量体としては、例えば、シアン化ビニル系単量体等が挙げられる。

[0037] なお、少なくとも脂肪族共役ジエン単量体を含む単量体組成物に配合し得る脂肪族共役ジエン単量体としては、特に限定されることなく、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、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換および側鎖共役ヘキサジエン類などが挙げられる。中でも、1，3-ブタジエンが好ましい。なお、脂肪族共役ジエン単量体は、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。

[0038] 更に、シアン化ビニル系単量体としては、特に限定されることなく、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリルなどが挙げられる。中でも、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが好ましい。なお、これらは、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] また、共重合体（A）の脂肪族共役ジエン単量体単位を形成し得る脂肪族共役ジエン単量体としては、特に限定されることなく、上述した脂肪族共役ジエン単量体を使用することができる。中でも1，3-ブタジエンが好ましい。なお、脂肪族共役ジエン単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0040] 更に、共重合体（A）の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、特に限定されることなく、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。中でも、スチレンが好ましい。なお、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。

[0041] なお、共重合体（A）は、上述した脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位以外の単量体単位を有していてもよい。

具体的には、共重合体（A）は、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位に加え、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位、シアニ化ビニル系単量体単位、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位、ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体単位、不飽和カルボン酸アミド単量体単位等を含むことができる。中でも、共重合体（A）は、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位に加え、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位、シアニ化ビニル系単量体単位および（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含むことが好ましい。

[0042] ここで、共重合体（A）のエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を形成し得るエチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノカルボン酸およびジカルボン酸、並びに、その無水物等が挙げられる。中でも、アクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸が好ましい。なお、エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、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] また、共重合体（A）のシアニ化ビニル系単量体単位を形成し得るシアニ

化ビニル系単量体としては、特に限定されることなく、上述したシアン化ビニル系単量体を使用することができる。中でも、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが好ましい。なお、シアン化ビニル系単量体は、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。

[0044] 更に、共重合体（A）の（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としては、例えば、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、*t*-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、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、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；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、*t*-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、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、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。なお、これらは、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。

[0045] また、共重合体（A）のヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体単位を形成し得るヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体としては、例えば、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジー（エチレングリコール）マレエート、ジー（エチレングリコール）イタコネート、2-ヒドロキシエチルマレエート、ビス（2-ヒドロキシエチル）マレエート、2-

ヒドロキシエチルメチルフマレートなどが挙げられる。中でも、 β -ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。なお、これらは、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] 更に、共重合体（A）の不飽和カルボン酸アミド単量体単位を形成し得る不飽和カルボン酸アミド単量体としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が挙げられる。中でも、アクリルアミド、メタクリルアミドが好ましい。なお、これらは、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。

[0047] なお、上述した単量体を含む単量体組成物の重合は、水系溶媒中で行うことができる。そして、単量体組成物中の各単量体の含有割合は、通常、所望の重合体における繰り返し単位の含有割合と同様にする。

[0048] ここで、水系溶媒は、調製された重合体が粒子状態で分散可能なものであれば格別限定されることはなく、通常、常圧における沸点が80℃以上、好ましくは100℃以上であり、350℃以下、好ましくは300℃以下である水系溶媒から選ばれる。

具体的には、水系溶媒としては、例えば、水；ダイアセトンアルコール、 γ -ブチロラクトン等のケトン類；エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールターシャリーブチルエーテル、ブチルセロソルブ、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；などが挙げられる。中でも水は可燃性がなく、重合体粒子の分散体が容易に得られやすいという観点から特に好ましい。なお、主溶媒として水を使用して、重合体の粒子の分散状態が確保可能な範囲にお

いて上記の水以外の水系溶媒を混合して用いてもよい。

[0049] 重合様式は、特に限定されず、例えば溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法も用いることができる。重合反応としては、例えばイオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの方法も用いることができる。なお、高分子量体を得やすいこと、並びに、重合物がそのまま水に分散した状態で得られるので再分散化の処理が不要であり、そのままバインダー組成物の製造に供することができることなど、製造効率の観点からは、乳化重合法が特に好ましい。なお、乳化重合は、常法に従い行うことができる。

[0050] そして、重合に使用される乳化剤、分散剤、重合開始剤、重合助剤、連鎖移動剤などは、一般に用いられるものを使用することができ、その使用量も、一般に使用される量とする。また重合に際しては、シード粒子を採用してシード重合を行ってもよい。また、重合条件も、重合方法および重合開始剤の種類などにより任意に選択することができる。

[0051] なお、上述した重合方法によって得られる重合体粒子の水系分散体は、例えばアルカリ金属（例えば、Li、Na、K、Rb、Cs）の水酸化物、アンモニア、無機アンモニウム化合物（例えば NH_4Cl など）、有機アミン化合物（例えばエタノールアミン、ジエチルアミンなど）などを含む塩基性水溶液を用いて、pHが通常5～10、好ましくは5～9の範囲になるように調整してもよい。なかでも、アルカリ金属水酸化物によるpH調整は、集電体と電極活物質との結着性（ピール強度）を向上させるので、好ましい。

[0052] [第2粒子状重合体]

第2粒子状重合体は、電解液膨潤度が300質量%以上400質量%以下であることが必要である。そして、第2粒子状重合体は、本発明のバインダー組成物を用いて電極を形成した際に、電極を電解液に浸漬した際の電極合材層内でのイオン伝導性を確保して電極合材層の抵抗を低減しつつ、充放電に伴う電極の膨れを抑制する機能を発揮する。

[0053] ー電解液膨潤度ー

ここで、第2粒子状重合体の電解液膨潤度は、300質量%以上400質量%以下であることが必要であり、330質量%以上であることが好ましく、370質量%以下であることが好ましい。第2粒子状重合体の電解液膨潤度が300質量%未満の場合、上述した第1粒子状重合体と併用した場合であっても電極合材層の抵抗を十分に低減することができないからである。そして、その結果、バインダー組成物を用いた二次電池の低温出力特性が低下すると共に、バインダー組成物を例えばリチウムイオン二次電池の負極の形成に使用した場合には、デンドライト状のリチウム（リチウムデンドライト）の析出を十分に抑制することができなくなる。また、第2粒子状重合体の電解液膨潤度が400質量%超の場合、充放電に伴う電極の膨れを抑制することができないからである。

なお、第2粒子状重合体の電解液膨潤度は、特に限定されることなく、第1粒子状重合体と同様の手法を用いて調整することができる。

[0054] 一個数平均粒子径

また、第2粒子状重合体は、個数平均粒子径が、250nm以上であることが好ましく、また、400nm以下であることが好ましい。個数平均粒子径が上記範囲内にあることで、電極の膨れの抑制と電極合材層の抵抗の低減とを良好に達成することができるからである。

なお、第2粒子状重合体の個数平均粒子径は、特に限定されることなく、第1粒子状重合体と同様の手法を用いて調整することができる。

[0055] ここで、第2粒子状重合体の個数平均粒子径は、第1粒子状重合体の個数平均粒子径よりも大きいことが好ましい。そして、第1粒子状重合体の個数平均粒子径に対する第2粒子状重合体の個数平均粒子径の比（第2粒子状重合体の個数平均粒子径／第1粒子状重合体の個数平均粒子径）は、1.8以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましく、2.9以上であることが更に好ましく、また、4.4以下であることが好ましく、4.1以下であることがより好ましく、4.0以下であることが更に好ましい。第2粒子状重合体の個数平均粒子径を第1粒子状重合体の個数平均粒子径

よりも大きくし、第1粒子状重合体の個数平均粒子径に対する第2粒子状重合体の個数平均粒子径の比（以下、単に「粒子径比」と称する場合がある。）を1.8以上4.4以下とすれば、電極合材層の抵抗を更に低減することができると共に、電極強度の低下を抑制することができるからである。なお、粒子径比を1.8未満とした場合には、電極合材層の抵抗を十分に低減することができなくなる虞がある。また、粒子径比を4.4超とした場合には、電極強度が低下する虞がある。

[0056] なお、第1粒子状重合体および第2粒子状重合体の個数平均粒子径を調整することにより電極合材層の抵抗を十分に低減しつつ電極強度の低下を抑制することができるのは、明らかではないが、以下の理由によるものであると推察されている。即ち、粒子径比が小さい場合には、バインダー組成物を用いて調製したスラリー組成物を集電体上に塗布し、塗布したスラリー組成物を乾燥させて電極合材層を形成する際に、熱対流によって電極合材層の表面側に第1粒子状重合体および第2粒子状重合体が密に集合してしまい、その粒子状重合体の偏在の結果として電極合材層の抵抗を十分に低減することができなくなると推察される。また、第2粒子状重合体の個数平均粒子径が大きく、粒子径比が大きい場合には、第2粒子状重合体と電極活物質または集電体との接触面積が低減すると共に、電極合材層を形成する際の熱対流によって小粒径の第1粒子状重合体が電極合材層の表面側に偏在し、大粒径の第2粒子状重合体が電極合材層の集電体側に偏在する（即ち、電極合材層の均質性が低下する）ため、電極強度が低下すると推察される。

[0057] −ゲル含有量−

更に、第2粒子状重合体は、ゲル含有量が、80質量%以上98質量%以下であることが好ましく、85質量%以上95質量%以下であることがより好ましい。第2粒子状重合体のゲル含有量が80質量%以上であれば、バインダー組成物を用いて調製した電極において集電体と電極合材層との密着性を高め、電極のピール強度を向上させることができるからである。また、第2粒子状重合体のゲル含有量が98質量%以下であれば、電極合材層の抵抗

を良好に低減させることができるからである。

なお、第2粒子状重合体のゲル含有量は、特に限定されることなく、第1粒子状重合体と同様の手法を用いて調整することができる。

[0058] ー重合体組成ー

なお、第2粒子状重合体を構成する重合体としては、上述した性状を有し、且つ、分散媒としての水系媒体中において粒子状態で存在する重合体であれば、任意の重合体を使用することができる。具体的には、第2粒子状重合体を構成する重合体としては、特に限定されることなく、例えば、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を有する共重合体(B)を含む重合体、より好ましくは(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を有する共重合体(B)よりなる重合体を使用することができる。そこで、以下では、第2粒子状重合体を構成し得る重合体の一例として、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を有する共重合体(B)について説明する。

[0059] ここで、共重合体(B)の(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としては、特に限定されることなく、共重合体(A)と同様の(メタ)アクリル酸エステル単量体を使用することができる。中でも、アクリル酸アルキルエステルが好ましく、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートがより好ましい。なお、(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。

[0060] そして、共重合体(B)における(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の割合は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上であり、また、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。

[0061] また、共重合体(B)は、上述した(メタ)アクリル酸エステル単量体単位に加え、任意に、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位、シアン化ビニル系単量体単位、架橋性単量体単位およびその他任意の単量体単位を含み得る。

- [0062] ここで、共重合体（B）のエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を形成し得るエチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、特に限定されることなく、共重合体（A）と同様のエチレン性不飽和カルボン酸単量体を使用することができる。中でも、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体が好ましく、アクリル酸およびメタクリル酸がより好ましい。なお、エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、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。
- [0063] なお、共重合体（B）におけるエチレン性不飽和カルボン酸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0.2質量%以上、特に好ましくは0.3質量%以上であり、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。
- [0064] また、共重合体（B）のシアン化ビニル系単量体単位を形成し得るシアン化ビニル系単量体としては、特に限定されることなく、共重合体（A）と同様のシアン化ビニル系単量体を使用することができる。中でも、アクリロニトリルが好ましい。シアン化ビニル系単量体は、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。
- [0065] そして、共重合体（B）におけるシアン化ビニル系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0.2質量%以上であり、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。
- [0066] また、共重合体（B）の架橋性単量体単位を形成し得る架橋性単量体としては、通常、熱架橋性を有する単量体が挙げられる。より具体的には、架橋性単量体としては、熱架橋性の架橋性基および1分子あたり1つのオレフィン性二重結合を有する単官能性単量体、並びに、1分子あたり2つ以上のオレフィン性二重結合を有する多官能性単量体が挙げられる。
- [0067] 熱架橋性の架橋性基の例としては、エポキシ基、N-メチロールアミド基、オキセタニル基、オキサゾリン基、および、これらの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、エポキシ基が、架橋および架橋密度の調節が容易な点でより好ましい。

[0068] 熱架橋性の架橋性基としてエポキシ基を有し、かつ、オレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、*o*-アリルフェニルグリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロロプレンモノエポキシド、4, 5-エポキシ-2-ペンテン、3, 4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1, 2-エポキシ-5, 9-シクロデカジエン等のジエンまたはポリエンのモノエポキシド；3, 4-エポキシ-1-ブテン、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、1, 2-エポキシ-9-デセン等のアルケニルエポキシド；並びにグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジル-4-ヘプテノエート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、グリシジル-4-メチル-3-ペンテノエート、3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、4-メチル-3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル等の不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；などが挙げられる。

[0069] 熱架橋性の架橋性基としてN-メチロールアミド基を有し、かつオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等のメチロール基を有する（メタ）アクリルアミド類などが挙げられる。

ここで、本明細書において、「（メタ）アクリルアミド」とは、アクリルアミドおよび／またはメタクリルアミドを意味する。

[0070] 熱架橋性の架橋性基としてオキセタニル基を有し、かつオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、3-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキセタン、3-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）-2-トリフロロメチルオキセタン、3-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）-2-フェニルオキセタン、2-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキセタン、および、2-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）-4-トリフロロメチルオキセタンなどが挙げられる。

ここで、本明細書において、「(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。

[0071] 熱架橋性の架橋性基としてオキサゾリン基を有し、かつオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、および、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリンなどが挙げられる。

[0072] 2つ以上のオレフィン性二重結合を有する多官能性単量体の例としては、アリル(メタ)アクリレート、エチレンジ(メタ)アクリレート、ジエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジプロピレンジグリコールジアリルエーテル、ポリグリコールジアリルエーテル、トリエチレンジグリコールジビニルエーテル、ヒドロキノンジアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、前記以外の多官能性アルコールのアリルまたはビニルエーテル、トリアリルアミン、メチレンビスアクリルアミド、および、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

ここで、本明細書において、「(メタ) アクリレート」とは、アクリレートおよび／またはメタクリレートを意味する。

[0073] 中でも特に、架橋性単量体としては、熱架橋性の架橋性基としてエポキシ基を有し、かつオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体、2つ以上のオレフィン性二重結合を有する多官能性単量体が好ましく、アリルメタクリレート、エチレンジメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、および、グリシジルのメタクリレートが特に好ましい。

また、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。

[0074] なお、共重合体（B）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0.2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%以下である。

[0075] 任意の単量体単位の例としては、下記の任意の単量体を重合して得られる単量体単位が挙げられる。なお、任意の単量体は、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。

任意の単量体としては、例えば、スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、ビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルメタクリレート、スルホブチルメタクリレートなどのスルホン酸基含有単量体およびそのアルカリ金属塩；フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体が挙げられる。

[0076] そして、共重合体（B）における任意の単量体単位の割合は、好ましくは0質量%以上30質量%以下、より好ましくは0質量%以上25質量%以下である。

[0077] なお、上述した共重合体（B）よりなる第2粒子状重合体は、第1粒子状重合体と同様に、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を水系溶媒中で重合することにより製造することができる。ここで、単量体組成物中の各単量体の含有割合は、通常、所望の共重合体（B）における繰り返し単位の含有割合と同様にする。

[0078] [第3粒子状重合体]

ここで、本発明のバインダー組成物の粒子状結着材は、上述した第1粒子状重合体および第2粒子状重合体に加え、第1粒子状重合体および第2粒子状重合体以外の粒子状重合体として第3粒子状重合体を含有していることが好ましい。

具体的には、本発明のバインダー組成物の粒子状結着材は、電極合材層の抵抗を十分に低減させつつ、電極の膨れを更に抑制すると共に二次電池用電

極のピール強度を高める観点からは、電解液膨潤度が130質量%以上250質量%以下である第3粒子状重合体を含有していることが好ましい。

[0079] ー電解液膨潤度ー

ここで、第3粒子状重合体の電解液膨潤度は、130質量%以上であることが好ましく、140質量%以上であることがより好ましく、250質量%以下であることが好ましく、200質量%以下であることがより好ましい。第3粒子状重合体の電解液膨潤度を130質量%以上とすれば、電極合材層内でのイオン伝導が第3粒子状重合体によって阻害されるのを抑制し、第3粒子状重合体を使用した場合であっても電極合材層の抵抗を十分に低減することができるからである。また、第3粒子状重合体の電解液膨潤度を250質量%以下とすれば、充放電に伴う電極の膨れを更に抑制すると共に二次電池用電極のピール強度を高めることができるからである。

なお、第3粒子状重合体の電解液膨潤度は、特に限定されることなく、第1粒子状重合体および第2粒子状重合体と同様の手法を用いて調整することができる。

[0080] ー個数平均粒子径ー

また、第3粒子状重合体は、個数平均粒子径が、140nm以上であることが好ましく、また、200nm以下であることが好ましい。個数平均粒子径が上記範囲内にあることで、充放電に伴う電極の膨れをより一層抑制すると共に二次電池用電極のピール強度を十分に高めることができるからである。

なお、第3粒子状重合体の個数平均粒子径は、特に限定されることなく、第1粒子状重合体および第2粒子状重合体と同様の手法を用いて調整することができる。

[0081] ここで、第3粒子状重合体の個数平均粒子径は、第1粒子状重合体の個数平均粒子径よりも大きいことが好ましく、また、第2粒子状重合体の個数平均粒子径よりも小さいことが好ましい。第3粒子状重合体の個数平均粒子径を第1粒子状重合体の個数平均粒子径よりも大きくすれば、電極合材層の抵

抗を十分に低減させることができるからである。また、第3粒子状重合体の個数平均粒子径を第2粒子状重合体の個数平均粒子径よりも小さくすれば、電極の膨れを更に抑制すると共に二次電池用電極のピール強度を更に高めることができるからである。

[0082] なお、一般に、バインダー組成物を用いて調製したスラリー組成物を集電体上に塗布し、塗布したスラリー組成物を乾燥させて電極合材層を形成する際には、熱対流によって個数平均粒子径が小さい粒子状重合体が電極合材層の表面側に偏在し易くなり、個数平均粒子径が大きい粒子状重合体が電極合材層の集電体側に偏在し易くなる。従って、二次電池用電極のピール強度を高めることのみを考えれば、電解液膨潤度の小さい第3粒子状重合体の個数平均粒子径を一番大きくすることも考えられる。しかし、二次電池用電極のピール強度を高めつつ電極の膨れの抑制効果を高める観点からは、第3粒子状重合体は電極合材層中で適度に分散していることが好ましい。そのため、第3粒子状重合体の個数平均粒子径は第2粒子状重合体の個数平均粒子径よりも小さいことが好ましい。なお、第3粒子状重合体の個数平均粒子径を第1粒子状重合体の個数平均粒子径よりも小さくした場合には、電極合材層の表面側に第3粒子状重合体が偏在することとなり、電極合材層の表面の抵抗が上昇してリチウムデンドライト等が析出し易くなる虞がある。

[0083] −ゲル含有量−

更に、第3粒子状重合体は、ゲル含有量が、80質量%以上98質量%以下であることが好ましく、85質量%以上95質量%以下であることがより好ましい。第3粒子状重合体のゲル含有量が80質量%以上であれば、バインダー組成物を用いて調製した電極において集電体と電極合材層との密着性を高め、電極のピール強度を向上させることができるからである。また、第3粒子状重合体のゲル含有量が98質量%以下であれば、電極合材層の抵抗を十分に低減させることができるからである。

なお、第3粒子状重合体のゲル含有量は、特に限定されることなく、第1粒子状重合体および第2粒子状重合体と同様の手法を用いて調整することが

できる。

[0084] ー重合体組成ー

なお、第3粒子状重合体を構成する重合体としては、上述した性状を有し、且つ、分散媒としての水系媒体中において粒子状態で存在する重合体であれば、任意の重合体を使用することができる。具体的には、第3粒子状重合体を構成する重合体としては、特に限定されることなく、例えば、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（C）を含む重合体、より好ましくは脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（C）よりなる重合体を使用することができる。そこで、以下では、第3粒子状重合体を構成し得る重合体の一例として、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体（C）について説明する。

[0085] ここで、共重合体（C）の脂肪族共役ジエン単量体単位を形成し得る脂肪族共役ジエン単量体としては、特に限定されることなく、共重合体（A）と同様の脂肪族共役ジエン単量体を使用することができる。中でも1，3-ブタジエンが好ましい。なお、脂肪族共役ジエン単量体は、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。

[0086] また、共重合体（C）の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、特に限定されることなく、共重合体（A）と同様の芳香族ビニル単量体を使用することができる。中でもスチレンが好ましい。なお、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。

[0087] なお、共重合体（C）中における芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、脂肪族共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位との合計量に対し、42質量%以上であることが好ましく、49質量%以上であることがより好ましく、55質量%以上であることが更に好ましく、87質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが更に好ましい。芳香族ビニル単量体単位の含有割合（芳香族

ビニル単量体単位／（脂肪族共役ジエン単量体単位＋芳香族ビニル単量体単位）が42質量%未満の場合、第3粒子状重合体の柔軟性が高くなりすぎて電極の膨れを抑制する機能を十分に発揮できない虞がある。また、芳香族ビニル単量体単位の含有割合が87質量%超の場合、第3粒子状重合体の柔軟性が低下し過ぎる虞がある。

[0088] そして、共重合体（C）は、脂肪族共役ジエン単量体単位として1，3－ブタジエン単位を含み、芳香族ビニル単量体単位としてスチレン単位を含むスチレン－ブタジエン共重合体であることが好ましい。

[0089] なお、第3粒子状重合体として用いる共重合体（C）は、上述した脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位以外の単量体単位を有していてもよい。

具体的には、共重合体（C）は、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位に加え、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を含むことが好ましい。

[0090] ここで、共重合体（C）のエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を形成し得るエチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、特に限定されることなく、共重合体（A）と同様のエチレン性不飽和カルボン酸単量体を使用することができる。中でも、アクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸が好ましい。なお、エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、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。

[0091] なお、共重合体（C）において、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有割合は、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、特に好ましくは2質量%以上であり、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、特に好ましくは7質量%以下である。

[0092] また、共重合体（C）は、本発明の効果を著しく損なわない限り、上述した以外にも任意の繰り返し単位を含んでいてもよい。前記の任意の繰り返し単位に対応する単量体としては、例えば、シアン化ビニル系単量体、（メタ）アクリル酸エステル単量体、ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量

体、不飽和カルボン酸アミド単量体等が挙げられる。なお、これらは、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。

[0093] なお、上述した共重合体（C）よりなる第3粒子状重合体は、第1粒子状重合体と同様に、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を水系溶媒中で重合することにより製造することができる。ここで、単量体組成物中の各単量体の含有割合は、通常、所望の共重合体（C）における繰り返し単位の含有割合と同様にする。

[0094] [粒子状重合体の含有量]

ここで、本発明のバインダー組成物では、第1粒子状重合体の含有量が、固形分換算で、第1粒子状重合体と第2粒子状重合体との合計100質量部当たり、70質量部以上であることが好ましく、75質量部以上であることがより好ましく、95質量部以下であることが好ましく、90質量部以下であることがより好ましく、85質量部以下であることが更に好ましい。

また、本発明のバインダー組成物では、第2粒子状重合体の含有量が、固形分換算で、第1粒子状重合体と第2粒子状重合体との合計100質量部当たり、5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、15質量部以上であることが更に好ましく、30質量部以下であることが好ましく、25質量部以下であることがより好ましい。

第1粒子状重合体の含有割合が過度に少ない場合、電極合材層の抵抗を十分に低減することができない虞があるからである。また、第2粒子状重合体の含有割合が過度に少なく、第1粒子状重合体の含有割合が過度に多い場合、電極の膨れを十分に抑制することができない虞があるからである。更に、第2粒子状重合体の含有割合が過度に多い場合、原因は明らかではないが、バインダー組成物および当該バインダー組成物を含むスラリー組成物の粘度が上昇して安定性が低下する虞があるからである。

[0095] また、本発明のバインダー組成物では、第1粒子状重合体、第2粒子状重合体および第3粒子状重合体を粒子状結着材として使用する場合には、固形

分換算で、粒子状結着材 100 質量部当たり、第 1 粒子状重合体と第 2 粒子状重合体とを合計で 30 質量部以上 70 質量部以下含み、第 3 粒子状重合体を 30 質量部以上 70 質量部以下含むことが好ましく、第 1 粒子状重合体と第 2 粒子状重合体とを合計で 40 質量部以上 60 質量部以下含み、第 3 粒子状重合体を 40 質量部以上 60 質量部以下含むことがより好ましい。粒子状結着材 100 質量部当たりの第 3 粒子状重合体の含有量を 30 質量部以上とすると共に第 1 粒子状重合体および第 2 粒子状重合体の含有量の合計を 70 質量部以下とすれば、電極の膨れの抑制と、二次電池用電極のピール強度の向上とを高いレベルで実現することができるからである。また、粒子状結着材 100 質量部当たりの第 1 粒子状重合体および第 2 粒子状重合体の含有量の合計を 30 質量部以上とすると共に第 3 粒子状重合体の含有量を 70 質量部以下とすれば、電極合材層の抵抗を十分に低減することができるからである。

[0096] <その他の成分>

本発明のバインダー組成物は、上記粒子状結着材の他に、水溶性重合体、導電助剤、補強材、レベリング剤、粘度調整剤、電解液添加剤等の成分を含有していてもよい。これらは、電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限られず、公知のもの、例えば国際公開第 2012/115096 号に記載のものを使用することができる。また、これらの成分は、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て用いてもよい。

[0097] <バインダー組成物の調製>

本発明のバインダー組成物は、上記各成分を分散媒としての水系媒体中に分散させることにより調製することができる。具体的には、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどの混合機を用いて上記各成分と水系媒体とを混合することにより、スラリー組成物を調製することができる。

なお、各粒子状重合体は、水系溶媒中で単量体組成物を重合して調製した

場合には、水分散体の状態でそのまま混合することができる。また、粒子状重合体を水分散体の状態で混合する場合には、水分散体中の水を上記水系媒体として使用してもよい。

[0098] (二次電池電極用スラリー組成物)

本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、水系媒体を分散媒とした水系スラリー組成物であり、電極活物質と、上述したバインダー組成物とを含む。即ち、本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、電極活物質と、上述した粒子状結着材と、水などの分散媒とを少なくとも含み、任意に、その他の成分を更に含有する。そして、本発明の二次電池電極用スラリー組成物は、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を用いて形成された電極合材層は、抵抗が十分に低くなる。また、当該スラリー組成物を用いて形成された電極合材層を有する電極では、充放電の繰り返しによる電極の膨れが抑制される。

なお、以下では、一例として二次電池電極用スラリー組成物がリチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物である場合について説明するが、本発明は下記の一例に限定されるものではない。

[0099] <電極活物質>

電極活物質は、リチウムイオン二次電池の電極（正極、負極）において電子の受け渡しをする物質である。そして、リチウムイオン二次電池の電極活物質（正極活物質、負極活物質）としては、通常は、リチウムを吸蔵および放出し得る物質を用いる。

[0100] [正極活物質]

具体的には、正極活物質としては、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。

[0101] ここで、遷移金属酸化物としては、例えば MnO 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、非晶質 MoO_3 、非晶質 V_2O_5 、

非晶質 V_6O_{13} 等が挙げられる。

遷移金属硫化物としては、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_2 、 FeS などが挙げられる。

リチウムと遷移金属との複合金属酸化物としては、層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、スピネル型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。

[0102] 層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、リチウム含有コバルト酸化物 ($LiCoO_2$)、リチウム含有ニッケル酸化物 ($LiNiO_2$)、 $Co-Ni-Mn$ のリチウム含有複合酸化物 ($Li(CoMnNi)O_2$)、 $Ni-Mn-Al$ のリチウム含有複合酸化物、 $Ni-Co-Al$ のリチウム含有複合酸化物、 $LiMaO_2$ と Li_2MbO_3 との固溶体などが挙げられる。なお、 $Co-Ni-Mn$ のリチウム含有複合酸化物としては、 $Li[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O_2$ 、 $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ などが挙げられる。また、 $LiMaO_2$ と Li_2MbO_3 との固溶体としては、例えば、 $xLiMaO_2 \cdot (1-x)Li_2MbO_3$ などが挙げられる。ここで、 x は $0 < x < 1$ を満たす数を表し、 Ma は平均酸化状態が $3+$ である 1 種類以上の遷移金属を表し、 Mb は平均酸化状態が $4+$ である 1 種類以上の遷移金属を表す。このような固溶体としては、 $Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O_2$ などが挙げられる。

なお、本明細書において、「平均酸化状態」とは、前記「1 種類以上の遷移金属」の平均の酸化状態を示し、遷移金属のモル量と原子価とから算出される。例えば、「1 種類以上の遷移金属」が、 $50\text{ mol\%}$ の Ni^{2+} と $50\text{ mol\%}$ の Mn^{4+} から構成される場合には、「1 種類以上の遷移金属」の平均酸化状態は、 $(0.5) \times (2+) + (0.5) \times (4+) = 3+$ となる。

[0103] スピネル型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、マンガン酸リチウム ($LiMn_2O_4$) や、マンガン酸リチウム ($LiMn_2O_4$) の Mn の一部を他の遷移金属で置換した化合物が挙げられる。具体例とし

ては、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などの $\text{Li}_s[\text{Mn}_{2-t}\text{Mc}_t]\text{O}_4$ が挙げられる。ここで、Mcは平均酸化状態が4+である1種類以上の遷移金属を表す。Mcの具体例としては、Ni、Co、Fe、Cu、Cr等が挙げられる。また、tは $0 < t < 1$ を満たす数を表し、sは $0 \leq s \leq 1$ を満たす数を表す。なお、正極活物質としては、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) で表されるリチウム過剰のスピネル化合物なども用いることができる。

[0104] オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、オリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、オリビン型リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4) などの Li_yMdPO_4 で表されるオリビン型リン酸リチウム化合物が挙げられる。ここで、Mdは平均酸化状態が3+である1種類以上の遷移金属を表し、例えばMn、Fe、Co等が挙げられる。また、yは $0 \leq y \leq 2$ を満たす数を表す。さらに、 Li_yMdPO_4 で表されるオリビン型リン酸リチウム化合物は、Mdが他の金属で一部置換されていてもよい。置換しうる金属としては、例えば、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、BおよびMoなどが挙げられる。

[0105] [負極活物質]

また、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。

[0106] 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い、炭素系負極活物質としては、例えば炭素質材料と黒鉛質材料とが挙げられる。

[0107] 炭素質材料は、炭素前駆体を2000℃以下で熱処理して炭素化させることによって得られる、黒鉛化度の低い（即ち、結晶性の低い）材料である。なお、炭素化させる際の熱処理温度の下限は特に限定されないが、例えば500℃以上とすることができる。

そして、炭素質材料としては、例えば、熱処理温度によって炭素の構造を容易に変える易黒鉛性炭素や、ガラス状炭素に代表される非晶質構造に近い構造を持つ難黒鉛性炭素などが挙げられる。

ここで、易黒鉛性炭素としては、例えば、石油または石炭から得られるタールピッチを原料とした炭素材料が挙げられる。具体例を挙げると、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などが挙げられる。

また、難黒鉛性炭素としては、例えば、フェノール樹脂焼成体、ポリア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）、ハードカーボンなどが挙げられる。

[0108] 黒鉛質材料は、易黒鉛性炭素を2000℃以上で熱処理することによって得られる、黒鉛に近い高い結晶性を有する材料である。なお、熱処理温度の上限は、特に限定されないが、例えば5000℃以下とすることができる。

そして、黒鉛質材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

ここで、人造黒鉛としては、例えば、易黒鉛性炭素を含んだ炭素を主に2800℃以上で熱処理した人造黒鉛、MCMBを2000℃以上で熱処理した黒鉛化MCMB、メソフェーズピッチ系炭素繊維を2000℃以上で熱処理した黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維などが挙げられる。

[0109] 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500mAh/g以上である活物質をいう。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、Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn、Tiなど）およびその合金、並びに、それらの酸化物、硫化物、窒化物、ケイ化物、炭化物、燐化物などが用いられる。これらの中でも、金属系負極活物質としては、ケイ素を含む活物質（シリコン系負極活物質）が好ましい。シリコン系負極活物質を用いることにより、リチウムイオン二次電池を高容量化することができるからである。

[0110] シリコン系負極活物質としては、例えば、ケイ素（Si）、ケイ素を含む

合金、 SiO 、 SiO_x 、 Si 含有材料を導電性カーボンで被覆または複合化してなる Si 含有材料と導電性カーボンとの複合化物などが挙げられる。なお、これらのシリコン系負極活物質は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類上を組み合わせ用いてもよい。

[0111] ケイ素を含む合金としては、例えば、ケイ素と、アルミニウムと、鉄などの遷移金属とを含み、さらにスズおよびイットリウム等の希土類元素を含む合金組成物が挙げられる。

[0112] SiO_x は、 SiO および SiO_2 の少なくとも一方と、 Si とを含有する化合物であり、 x は、通常、0.01以上2未満である。そして、 SiO_x は、例えば、一酸化ケイ素(SiO)の不均化反応を利用して形成することができる。具体的には、 SiO_x は、 SiO を、任意にポリビニルアルコールなどのポリマーの存在下で熱処理し、ケイ素と二酸化ケイ素とを生成させることにより、調製することができる。なお、熱処理は、 SiO と、任意にポリマーとを粉碎混合した後、有機物ガスおよび／または蒸気を含む雰囲気下、900℃以上、好ましくは1000℃以上の温度で行うことができる。

[0113] Si 含有材料と導電性カーボンとの複合化物としては、例えば、 SiO と、ポリビニルアルコールなどのポリマーと、任意に炭素材料との粉碎混合物を、例えば有機物ガスおよび／または蒸気を含む雰囲気下で熱処理してなる化合物を挙げることができる。また、 Si 含有材料と導電性カーボンとの複合化物は、 SiO の粒子に対して、有機物ガスなどを用いた化学的蒸着法によって表面をコーティングする方法、 SiO の粒子と黒鉛または人造黒鉛をメカノケミカル法によって複合粒子化（造粒化）する方法などの公知の方法でも得ることができる。

[0114] <バインダー組成物>

リチウムイオン二次電池電極用スラリー組成物に配合し得るバインダー組成物としては、上述した粒子状結着材と水とを含む本発明の二次電池電極用バインダー組成物を用いることができる。

なお、バインダー組成物の配合量は、特に限定されることなく、例えば電

極活物質 100 質量部当たり、固形分換算で、粒子状結着材が 0.5 質量部以上 3.0 質量部以下となる量とすることができる。

[0115] <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。また、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て用いてもよい。

[0116] <スラリー組成物の調製>

上述したスラリー組成物は、上記各成分を分散媒としての水系媒体中に分散させることにより調製することができる。具体的には、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどの混合機を用いて上記各成分と水系媒体とを混合することにより、スラリー組成物を調製することができる。なお、上記各成分と水系媒体との混合は、通常、室温～80℃の範囲で、10分～数時間行うことができる。

ここで、水系媒体としては、通常は水を用いるが、任意の化合物の水溶液や、少量の有機媒体と水との混合溶液などを用いてもよい。なお、水系媒体として使用される水には、バインダー組成物が含有していた水も含まれ得る。

[0117] (二次電池用電極)

本発明の二次電池電極用バインダー組成物を用いて調製した上記二次電池電極用スラリー組成物（負極用スラリー組成物および正極用スラリー組成物）は、二次電池用電極（負極および正極）の製造に用いることができる。

ここで、二次電池用電極は、集電体と、集電体上に形成された電極合材層とを備え、電極合材層には、少なくとも、電極活物質と、上述した粒子状結着材とが含まれている。なお、電極合材層中に含まれている各成分は、上記二次電池電極用スラリー組成物中に含まれていたものであり、それら各成分の好適な存在比は、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。

。

そして、上記二次電池用電極は、本発明の二次電池電極用バインダー組成物を使用しているので、二次電池に良好な低温出力特性を発揮させることができると共に、充放電の繰り返しによる電極の膨れを抑制することもできる。また、上記二次電池用電極は、例えばリチウムイオン二次電池の負極として使用した場合には、リチウムデンドライトの析出を抑制することもできる。

。

[0118] (二次電池用電極の製造方法)

なお、本発明の二次電池用電極は、例えば、上述した二次電池電極用スラリー組成物を集電体上に塗布する工程（塗布工程）と、集電体上に塗布された二次電池電極用スラリー組成物を乾燥して集電体上に電極合材層を形成する工程（乾燥工程）とを経て製造される。

[0119] [塗布工程]

上記二次電池電極用スラリー組成物を集電体上に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバーシロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。この際、スラリー組成物を集電体の片面だけに塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。塗布後乾燥前の集電体上のスラリー膜の厚みは、乾燥して得られる電極合材層の厚みに応じて適宜に設定しうる。

[0120] ここで、スラリー組成物を塗布する集電体としては、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。

[0121] [乾燥工程]

集電体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、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。このように集電体上の電極用スラリー組成物を乾燥することで、集電体上に電極合材層を形成し、集電体と電極合材層とを備えるリチウムイオン二次電池用電極を得ることができる。

[0122] なお、乾燥工程の後、金型プレスまたはロールプレスなどを用い、電極合材層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、電極合材層と集電体との密着性を向上させることができる。

さらに、電極合材層が硬化性の重合体を含む場合は、電極合材層の形成後に前記重合体を硬化させることが好ましい。

[0123] ここで、二次電池用電極の生産性を高める観点からは、乾燥工程においてスラリー組成物を高速で乾燥させることが好ましい。

そこで、本発明の二次電池用電極の製造方法では、乾燥工程におけるスラリー組成物の乾燥温度を70℃以上の高温とすることが好ましい。

なお、一般に、従来のバインダー組成物を使用したスラリー組成物では、塗布したスラリー組成物を70℃以上の高温下で乾燥させると、熱対流により粒子状結着材が電極合材層の表面側に偏在し、電極合材層の抵抗が上昇すると共に、電極の膨れを十分に抑制することができなくなり易い。しかし、本発明の二次電池用電極の製造方法では、上述した本発明のバインダー組成物およびスラリー組成物を使用しているので、乾燥温度の高温化によって二次電池用電極の生産性を高めた場合であっても、電極合材層の抵抗が低く、且つ、充放電に伴う膨れが起こり難い電極が得られる。

[0124] (二次電池)

本発明の二次電池は、正極と、負極と、電解液と、セパレータとを備え、正極および負極の少なくとも一方として、本発明の二次電池用電極を用いたものである。そして、本発明の二次電池は、本発明の二次電池用電極を備えているので、低温出力特性に優れており、且つ、電極におけるリチウムイオン

ドライト等の析出や電極の膨れが起こり難い。

なお、以下では、一例として二次電池がリチウムイオン二次電池である場合について説明するが、本発明は下記の一例に限定されるものではない。

[0125] <電極>

上述のように、本発明の二次電池用電極が、正極および負極の少なくとも一方として用いられる。即ち、リチウムイオン二次電池の正極が本発明の電極であり負極が他の既知の負極であってもよく、リチウムイオン二次電池の負極が本発明の電極であり正極が他の既知の正極であってもよく、そして、リチウムイオン二次電池の正極および負極の両方が本発明の電極であってもよい。

[0126] <電解液>

電解液としては、溶媒に電解質を溶解した電解液を用いることができる。

ここで、溶媒としては、電解質を溶解可能な有機溶媒を用いることができる。具体的には、溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等のアルキルカーボネート系溶媒に、2, 5-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、酢酸メチル、ジメトキシエタン、ジオキソラン、プロピオン酸メチル、ギ酸メチル等の粘度調整溶媒を添加したものをを用いることができる。

電解質としては、リチウム塩を用いることができる。リチウム塩としては、例えば、特開2012-204303号公報に記載のものをを用いることができる。これらのリチウム塩の中でも、有機溶媒に溶解しやすく、高い解離度を示すという点より、電解質としては LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。

[0127] <セパレータ>

セパレータとしては、例えば特開2012-204303号公報に記載のものをを用いることができる。これらの中でも、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

率を高くして体積あたりの容量を高くすることができるという点より、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。

[0128] <リチウムイオン二次電池の製造方法>

リチウムイオン二次電池は、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電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することにより製造することができる。リチウムイオン二次電池の内部の圧力上昇、過充放電などの発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。リチウムイオン二次電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

実施例

[0129] 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。

実施例および比較例において、粒子状重合体の電解液膨潤度、個数平均粒子径およびゲル含有量、電極のピール強度、電極上へのリチウム析出量、電極のサイクル後膨らみ、並びに、二次電池の低温出力特性は、それぞれ以下の方法を使用して評価した。

[0130] <電解液膨潤度>

粒子状重合体を含む水分散体を用意し、この水分散体を50%湿度、23～25℃の環境下で3日間乾燥させて、厚み 3 ± 0.3 mmに成膜した。成膜したフィルムを直径12 mmに裁断し、精秤した。

裁断により得られたフィルム片の質量をW0とする。このフィルム片を、50 gの電解液（組成：濃度1.0 MのLiPF₆溶液（溶媒はエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート＝3／7（体積比）の混合溶媒、添加剤としてビニレンカーボネート2質量%（溶媒比）を添加））に、60℃の

環境下で72時間浸漬し、膨潤させた。その後、引き揚げたフィルム片（膨潤後）を軽く拭いた後、質量W1を計測した。

そして、下記式にしたがって膨潤度（質量％）を算出した。

$$\text{膨潤度（質量％）} = (W1 / W0) \times 100$$

<個数平均粒子径>

粒子状重合体の個数平均粒子径は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（ベックマン・コールター社製、LS230）を用いて測定した。

具体的には、粒子状重合体を含む水分散液について、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置を用いて粒子状重合体の粒子径一個数積算分布を測定し、積算分布の値が50％となる粒子径を個数平均粒子径とした。

<ゲル含有量>

粒子状重合体を含む水分散体を用意し、この水分散体を50％湿度、23～25℃の環境下で乾燥させて、厚み 3 ± 0.3 mmに成膜した。成膜したフィルムを1 mm角に裁断し、約1 gを精秤した。

裁断により得られたフィルム片の質量をw0とする。このフィルム片を、100 gのテトラヒドロフラン（THF）に24時間、25℃にて浸漬した。その後、THFから引き揚げたフィルム片を105℃で3時間真空乾燥して、不溶分の質量w1を計測した。

そして、下記式にしたがってゲル含有量（質量％）を算出した。

$$\text{ゲル含有量（質量％）} = (w1 / w0) \times 100$$

<ピール強度>

作製したリチウムイオン二次電池用負極を、幅1.0 cm×長さ10 cmの矩形に切って試験片とし、負極合材層側の表面を上にして固定した。そして、試験片の負極合材層側の表面にセロハンテープを貼り付けた。この際、セロハンテープはJIS Z1522に規定されるものを用いた。その後、試験片の一端からセロハンテープを50 mm／分の速度で180°方向（試験片の他端側）に引き剥がしたときの応力を測定した。測定を10回行い、応力の平均値を求めて、これをピール強度（N／m）とし、以下の基準で評価し

た。ピール強度が大きいほど、集電体に対する負極合材層の結着性が優れていることを示す。

A：ピール強度が8 N／m以上

B：ピール強度が5 N／m以上8 N／m未満

C：ピール強度が3 N／m以上5 N／m未満

D：ピール強度が3 N／m未満

<リチウム析出量>

作製したリチウムイオン二次電池を、20℃環境下、1Cの定電流で充電深度（SOC）100%まで充電した。そして、電池を解体して負極を取り出し、負極合材層の表面上に析出したリチウムの面積を求めて、リチウム析出面積割合（＝（析出したリチウムの面積／負極合材層の表面の面積）×100%）を算出した。そして、以下の基準で評価した。

A：リチウム析出面積割合が10%未満

B：リチウム析出面積割合が10%以上30%未満

C：リチウム析出面積割合が30%以上

<サイクル後膨らみ>

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、1Cで4.2V（カット条件0.02C）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45℃の環境下で100サイクル行った。

100サイクル終了後、25℃環境下で、1Cにて充電を行い、充電状態の電池を解体して負極を取り出し、負極合材層の厚み（d2）を測定した。そして、リチウムイオン二次電池の作製前の負極合材層の厚み（d0）に対する変化率（サイクル後膨らみ特性＝ $\{(d2 - d0) / d0\} \times 100$ （%））を求め、以下の基準で評価した。サイクル後膨らみ特性が小さいほど、サイクル後の負極の膨らみが小さいことを示す。

A：サイクル後膨らみ特性が25%未満

B：サイクル後膨らみ特性が25%以上30%未満

C : サイクル後膨らみ特性が 30%以上 35%未満

D : サイクル後膨らみ特性が 35%以上

<低温出力特性>

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、0.1Cの定電流で5時間の充電の操作を行い、充電後の電圧V0を測定した。その後、-30℃環境下で、0.5Cの放電レートにて放電の操作を行い、放電開始15秒後の電圧V1を測定した。そして、 $\Delta V = V0 - V1$ で示される電圧変化 ΔV を求め、以下の基準により判定した。この電圧変化 ΔV の値が小さいほど、低温出力特性に優れることを示す。

A : 電圧変化 ΔV が 1.0V未満

B : 電圧変化 ΔV が 1.0V以上 1.2V未満

C : 電圧変化 ΔV が 1.2V以上 1.5V未満

D : 電圧変化 ΔV が 1.5V以上

[0131] (実施例1)

<粒子状結着材の調製>

[第1粒子状重合体Aの調製]

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、シアン化ビニル系単量体としてアクリロニトリル18部、脂肪族共役ジエン単量体として1,3-ブタジエン32部、分子量調整剤としてt-ブチルメルカプタン0.3部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部、イオン交換水150部、および、重合開始剤として過硫酸カリウム1部を入れ、十分に攪拌した後、55℃に加温して第1の重合成分の重合を開始した。モノマー消費量が80.0%になった時点で、さらに、芳香族ビニル単量体としてスチレン14部、脂肪族共役ジエン単量体として1,3-ブタジエン13部、シアン化ビニル系単量体としてアクリロニトリル8部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてメチルメタクリレート12部、エチレン性不飽和カルボン酸単量体としてアクリル酸1部およびイタコン酸2部、分子量調整剤としてt-ブチルメ

ルカプタン 0.4 部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 部、イオン交換水 150 部、並びに、重合開始剤として過硫酸カリウム 1 部を予混合してなる水分散体を投入して、第 2 の重合成分の重合を行い、全投入モノマーの消費量が 95.0 % になった時点で冷却して反応を停止した。得られた重合体（複合重合体）を含んだ水分散体に、5 % 水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH 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。さらにその後、30 °C 以下まで冷却し、複合重合体よりなる第 1 粒子状重合体 A を含む水分散体（第 1 粒子状重合体 A の水分散体）を得た。そして、上記の方法により第 1 粒子状重合体 A の電解液膨潤度、個数平均粒子径およびゲル含有量を測定した。結果を表 1 に示す。

〔第 2 粒子状重合体 A の調製〕

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてブチルアクリレート 95 部、シアン化ビニル系単量体としてアクリロニトリル 2 部、架橋性単量体としてアリルメタクリレート 1 部、エチレン性不飽和カルボン酸単量体としてメタクリル酸 2 部、分子量調整剤として t-ブチルメルカプタン 0.3 部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.4 部、イオン交換水 150 部、および、重合開始剤として過硫酸カリウム 0.5 部を入れ、十分に攪拌した後、50 °C に加温して重合を開始した。重合転化率が 96 % になった時点で冷却して反応を停止した。得られた共重合体を含んだ水分散体に、5 % 水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH 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。さらにその後、30 °C 以下まで冷却し、共重合体よりなる第 2 粒子状重合体 A を含む水分散体（第 2 粒子状重合体 A の水分散体）を得た。そして、上記の方法により第 2 粒子状重合体 A の電解液膨潤度、個数平均粒子径およびゲル含有量を測定した。結果を表 1 に示す。

〔第 3 粒子状重合体 A の調製〕

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、脂肪族共役ジエン単量体として 1,3-ブタジエン 33 部、エチレン性不飽和カルボン酸単量体としてイタコン酸 3

、 5 部、芳香族ビニル単量体としてスチレン 6 2、 5 部、ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体として 2-ヒドロキシエチルアクリレート 1 部、分子量調整剤として t-ブチルメルカプタン 0. 3 部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0. 4 部、イオン交換水 1 5 0 部、および、重合開始剤として過硫酸カリウム 0. 5 部を入れ、十分に攪拌した後、5 0℃に加温して重合を開始した。重合転化率が 9 6%になった時点で冷却して反応を停止した。得られた共重合体を含んだ水分散体に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH 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。さらにその後、3 0℃以下まで冷却し、共重合体よりなる第 3 粒子状重合体 A を含む水分散体（第 3 粒子状重合体 A の水分散体）を得た。そして、上記の方法により第 3 粒子状重合体 A の電解液膨潤度、個数平均粒子径およびゲル含有量を測定した。結果を表 1 に示す。

<リチウムイオン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、負極活物質として、非晶質の炭素を被覆した天然黒鉛（比表面積：3. 2 m²/g、体積平均粒子径：1 6 μm）1 0 0 部、導電助剤（DENKA Black（登録商標））2 部、カルボキシメチルセルロースの 1%水溶液を固形分相当で 1 部を加えた。そして、これらの混合物をイオン交換水で固形分濃度 6 0%に調整した後、2 5℃で 6 0 分混合した。

次に、イオン交換水で固形分濃度 5 2%に調整した後、さらに 2 5℃で 1 5 分混合し混合液を得た。

次いで、上記の混合液に、第 1 粒子状重合体 A の水分散体、第 2 粒子状重合体 A の水分散体および第 3 粒子状重合体 A の水分散体を表 1 に示す割合で混合してなるバインダー組成物を添加すると共にイオン交換水を添加し、最終固形分濃度が 5 0%となるように調整して、さらに 1 0 分間混合した。これを減圧下で脱泡処理して、負極用スラリー組成物を得た。

<リチウムイオン二次電池用負極の作製>

調製した負極用スラリー組成物を厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔（集電体）の上にコンマコーターで塗付量が $9\sim 10\text{ mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、乾燥させた。なお、乾燥は、 70°C のオーブン内で銅箔を $0.5\text{ m}/\text{分}$ の速度で2分間かけて搬送することにより行った。

その後、 120°C にて2分間加熱処理して負極原反を得た。

そして、得られた負極原反をロールプレス機にて密度が $1.50\sim 1.60\text{ g}/\text{cm}^3$ となるようプレスし、負極とした。

作製した負極について、ピール強度を評価した。結果を表1に示す。

<リチウムイオン二次電池用正極の作製>

プラネタリーミキサーに、正極活物質として LiCoO_2 100部、導電助剤としてアセチレンブラック2部（電気化学工業（株）製、HS-100）、結着材としてPVDF（ポリフッ化ビニリデン、（株）クレハ化学製、KF-1100）2部を投入し、さらに全固形分濃度が67%となるようにN-メチルピロリドンを加えて混合して、正極用スラリー組成物を得た。

そして、得られた正極用スラリー組成物を厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔（集電体）の上にコンマコーターで塗布し、乾燥させた。なお、乾燥は、 60°C のオーブン内でアルミ箔を $0.5\text{ m}/\text{分}$ の速度で2分間かけて搬送することにより行った。

その後、 120°C にて2分間加熱処理して正極原反を得た。

そして、得られた正極原反をロールプレス機にて密度が $3.10\sim 3.20\text{ g}/\text{cm}^3$ となるようにプレスし、正極を得た。

<リチウムイオン二次電池の作製>

単層のポリプロピレン製セパレータ（幅 65 mm 、長さ 500 mm 、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ ；乾式法により製造；気孔率55%）を用意し、 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ の正方形に切り抜いた。また、電池の外装として、アルミ包材外装を用意した。

そして、作製した正極を、 $4\text{ cm}\times 4\text{ cm}$ の正方形に切り出し、集電体側の表面がアルミ包材外装に接するように配置した。次に、正極の正極合材層

側の表面上に、正方形のセパレータを配置した。更に、作製した負極を、 $4.2\text{ cm} \times 4.2\text{ cm}$ の正方形に切り出し、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配置した。その後、電解液として濃度 1.0 M の LiPF_6 溶液（溶媒はエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート＝ $3/7$ （体積比）の混合溶媒、添加剤としてビニレンカーボネート $2\text{ 質量}\%$ （溶媒比）を添加）を充填した。更に、アルミ包材外装の開口を密封するために、 150°C のヒートシールをしてアルミ包材外装を閉口し、リチウムイオン二次電池を製造した。

作製したリチウムイオン二次電池について、リチウム析出量、サイクル後膨らみ、および、低温出力特性を評価した。結果を表1に示す。

[0132]（実施例2）

第3粒子状重合体Aを使用せず、第1粒子状重合体Aおよび第2粒子状重合体Aを表1に示す割合で使用した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。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。

[0133]（実施例3）

第1粒子状重合体Aに替えて、第1の重合成分の重合時の t -ブタジエンの配合量を 0.2 部に変更し、第2の重合成分の重合時のスチレンの配合量を 1.9 部、アクリロニトリルの配合量を 3 部、 t -ブタジエンの配合量を 0.35 部に変更した以外は第1粒子状重合体Aと同様にして調製した第1粒子状重合体Bを使用した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。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。

[0134]（実施例4）

第1粒子状重合体Aに替えて、第1の重合成分の重合時の $1,3$ -ブタジエンの配合量を 2.8 部、アクリロニトリルの配合量を 2.2 部、 t -ブタジエン

メルカプタンの配合量を 0. 2 部に変更し、第 2 の重合成分の重合時の t -
ドデシルメルカプタンの配合量を 0. 3 部に変更した以外は第 1 粒子状重合
体 A と同様にして調製した第 1 粒子状重合体 C を使用した以外は、実施例 1
と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオ
ン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二
次電池を製造した。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。

[0135] (実施例 5)

第 2 粒子状重合体 A に替えて、 t -ドデシルメルカプタンの配合量を 0.
2 5 部に変更した以外は第 2 粒子状重合体 A と同様にして調製した第 2 粒子
状重合体 B を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電
池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン
二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。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。

[0136] (実施例 6)

第 2 粒子状重合体 A に替えて、ブチルアクリレートの配合量を 9 4. 5 部、
アクリロニトリルの配合量を 2. 5 部、 t -ドデシルメルカプタンの配合量
を 0. 4 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの配合量を 0. 3 部に
変更した以外は第 2 粒子状重合体 A と同様にして調製した第 2 粒子状重合体
C を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用
スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池
用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。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。

[0137] (実施例 7 ~ 8)

第 1 粒子状重合体 A および第 2 粒子状重合体 A の配合量を表 1 に示すよう
に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用ス
ラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用
正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。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。

[0138] (実施例 9)

第 1 粒子状重合体 A に替えて、第 1 の重合成分の重合時に t-ドデシルメルカプタンを使用せず、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの配合量を 8 部に変更し、第 2 の重合成分の重合時の t-ドデシルメルカプタンの配合量を 0.3 部に変更した以外は第 1 粒子状重合体 A と同様にして調製した第 1 粒子状重合体 D を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。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。

[0139] (実施例 10)

第 3 粒子状重合体 A に替えて、ブタジエンの配合量を 30 部、t-ドデシルメルカプタンの配合量を 0.45 部に変更し、更にシアン化ビニル系単量体としてアクリロニトリルを 3 部配合した以外は第 3 粒子状重合体 A と同様にして調製した第 3 粒子状重合体 B を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。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。

[0140] (実施例 11)

第 3 粒子状重合体 A に替えて、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの配合量を 0.3 部に変更した以外は第 3 粒子状重合体 A と同様にして調製した第 3 粒子状重合体 C を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。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。

[0141] (実施例 12)

第 3 粒子状重合体 A に替えて、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの配合量を 0.45 部に変更した以外は第 3 粒子状重合体 A と同様にして調製

した第3粒子状重合体Dを使用した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。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。

[0142] (実施例13～14)

第1粒子状重合体A、第2粒子状重合体Aおよび第3粒子状重合体Aを表1に示す割合で使用した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。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。

[0143] (比較例1)

第1粒子状重合体Aに替えて、第1の重合成分の重合時の1, 3-ブタジエンの配合量を18部、アクリロニトリルの配合量を32部、t-ドデシルメルカプタンの配合量を0.45部に変更し、第2の重合成分の重合時の1, 3-ブタジエンの配合量を12部、スチレンの配合量を9部、アクリロニトリルの配合量を14部、t-ドデシルメルカプタンの配合量を0.5部に変更した以外は第1粒子状重合体Aと同様にして調製した第1粒子状重合体Eを使用した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

[0144] (比較例2)

第3粒子状重合体Aを使用せず、第1粒子状重合体Eおよび第2粒子状重合体Aを表2に示す割合で使用した以外は、比較例1と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

[0145] (比較例3)

第1粒子状重合体Aに替えて、第1の重合成分の重合時の1, 3-ブタジエンの配合量を38部、アクリロニトリルの配合量を12部、t-ドデシルメルカプタンの配合量を0.15部に変更し、第2の重合成分の重合時のスチレンの配合量を16部、アクリロニトリルの配合量を6部、t-ドデシルメルカプタンの配合量を0.2部に変更した以外は第1粒子状重合体Aと同様にして調製した第1粒子状重合体Fを使用した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

[0146] (比較例4)

第1粒子状重合体Aに替えて、第1の重合成分の重合時の1, 3-ブタジエンの配合量を18部、アクリロニトリルの配合量を32部、t-ドデシルメルカプタンの配合量を0.45部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの配合量を2部に変更し、第2の重合成分の重合時の1, 3-ブタジエンの配合量を12部、スチレンの配合量を9部、アクリロニトリルの配合量を14部、t-ドデシルメルカプタンの配合量を0.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの配合量を4部に変更した以外は第1粒子状重合体Aと同様にして調製した第1粒子状重合体Gを使用した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

[0147] (比較例5)

第2粒子状重合体Aに替えて、ブチルアクリレートの配合量を92部、アクリロニトリルの配合量を5部、t-ドデシルメルカプタンの配合量を0.5部に変更した以外は第2粒子状重合体Aと同様にして調製した第2粒子状重合体Dを使用した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池

負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0148] (比較例 6)

第 1 粒子状重合体 A に替えて、第 1 粒子状重合体 G を使用し、且つ、第 2 粒子状重合体 A に替えて、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの配合量を 0.5 部に変更した以外は第 2 粒子状重合体 A と同様にして調製した第 2 粒子状重合体 E を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0149] (比較例 7)

粒子状結着材として第 3 粒子状重合体 A のみを表 2 に示す割合で使用した以外は実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池負極用スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池を製造した。そして、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0150]

[表1]

負荷物質 [質量部]	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		実施例10		実施例11		実施例12		実施例13		実施例14	
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
第1粒子状重合体	種類		A		B		C		A		A		A		A		D		A		A		A		A		A	
	電解液膨潤度 [質量%]		600		540		660		600		600		600		600		600		600		600		600		600		600	
	個数平均粒子径 [nm]		110		120		115		110		110		110		110		85		110		110		110		110		110	
	ゲル含有量 [質量%]		85		88		81		85		85		85		85		88		85		85		85		85		85	
第2粒子状重合体	配合量 [質量部]		0.6		1.2		0.6		0.6		0.6		0.625		0.7125		0.6		0.6		0.6		0.6		0.42		0.78	
	種類		A		A		A		B		C		A		A		A		A		A		A		A		A	
	電解液膨潤度 [質量%]		350		350		350		320		390		350		350		350		350		350		350		350		350	
	個数平均粒子径 [nm]		350		350		350		350		400		350		350		350		350		350		350		350		350	
第3粒子状重合体	ゲル含有量 [質量%]		90		90		90		92		85		90		90		90		90		90		90		90		90	
	配合量 [質量部]		0.15		0.3		0.15		0.15		0.15		0.225		0.0375		0.15		0.15		0.15		0.15		0.105		0.195	
	種類		A		-		A		A		A		A		A		A		B		C		D		A		A	
	電解液膨潤度 [質量%]		150		-		150		150		150		150		150		150		240		150		150		150		150	
粒子径比(第2粒子状重合体/第1粒子状重合体) [-]	個数平均粒子径 [nm]		150		-		150		150		150		150		150		150		150		190		140		150		150	
	ゲル含有量 [質量%]		93		-		93		93		93		93		93		93		86		93		93		93		93	
	配合量 [質量部]		0.75		0		0.75		0.75		0.75		0.75		0.75		0.75		0.75		0.75		0.75		0.975		0.525	
	配合量比(第2粒子状重合体/第1粒子状重合体) [質量%]		3.2		8.2		2.9		3.0		3.2		3.6		3.2		4.1		3.2		3.2		3.2		3.2		3.2	
配合量比(第1粒子状重合体/第2粒子状重合体) [質量%]	配合量比(第1粒子状重合体/第2粒子状重合体) [質量%]		80		80		80		80		80		70		95		80		80		80		80		80		80	
	配合量比(第2粒子状重合体/第1粒子状重合体) [質量%]		20		20		20		20		20		30		5		20		20		20		20		20		20	
	配合量比(第3粒子状重合体/第2粒子状重合体) [質量%]		50		100		50		50		50		50		50		50		50		50		50		35		85	
	配合量比(第3粒子状重合体/第1粒子状重合体) [質量%]		50		0		50		50		50		50		50		50		50		50		50		65		35	
負荷製造条件	乾燥温度 [°C]		70		70		70		70		70		70		70		70		70		70		70		70		70	
	ビーズ強度		A		B		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A	
	リチウム析出量		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A	
	サイクル後膨らみ		A		B		A		B		A		B		A		A		B		A		A		A		A	
低温出力特性	低温出力特性		A		A		A		B		A		A		B		A		A		A		A		A		B	

[0151] [表2]

負極活物質 [質量部]		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
第1粒子状重合体	種類	100	100	100	100	100	100	100
	電解液膨潤度 [質量%]	E	E	F	G	A	G	-
	個数平均粒子径 [nm]	800	800	400	800	600	800	-
	ゲル含有量 [質量%]	120	120	110	300	110	300	-
	配合量 [質量部]	70	70	91	70	85	70	-
第2粒子状重合体	種類	0.6	1.2	0.6	0.6	0.6	0.6	0
	電解液膨潤度 [質量%]	A	A	A	A	D	E	-
	個数平均粒子径 [nm]	350	350	350	350	500	350	-
	ゲル含有量 [質量%]	350	350	350	350	350	140	-
	配合量 [質量部]	90	90	90	90	76	90	-
第3粒子状重合体	種類	0.15	0.3	0.15	0.15	0.15	0.15	0
	電解液膨潤度 [質量%]	A	-	A	A	A	A	A
	個数平均粒子径 [nm]	150	-	150	150	150	150	150
	ゲル含有量 [質量%]	150	-	150	150	150	150	150
	配合量 [質量部]	93	-	93	93	93	93	93
粒子径比 (第2粒子状重合体/第1粒子状重合体) [-]		0.75	0	0.75	0.75	0.75	0.75	1.5
配合量比 (第1粒子状重合体/(第1粒子状重合体+第2粒子状重合体)) [質量%]		2.9	2.9	3.2	1.2	3.2	0.5	-
配合量比 (第2粒子状重合体/(第1粒子状重合体+第2粒子状重合体)) [質量%]		80	80	80	80	80	80	-
配合量比 ((第1粒子状重合体+第2粒子状重合体)/粒子状結着材) [質量%]		20	20	20	20	20	20	-
配合量比 (第3粒子状重合体/粒子状結着材) [質量%]		50	100	50	50	50	50	0
乾燥温度 [°C]		50	0	50	50	50	50	100
負極製造条件		70	70	70	70	70	70	70
ピール強度		B	D	B	B	C	C	B
リチウム析出量		A	A	C	B	B	C	C
サイクル後膨らみ		D	D	B	D	D	D	B
低温出力特性		A	A	C	C	A	C	D

[0152] 表1より、所定の性状を有する第1粒子状重合体および第2粒子状重合体を用いた実施例1～14では、ピール強度に優れる電極が得られると共に、リチウムの析出および電極の膨れを抑制しつつリチウムイオン二次電池の低温出力特性を向上させることができることが分かる。

一方、表 2 より、所定の性状を有さない第 1 粒子状重合体および第 2 粒子状重合体を使用した比較例 1 ～ 6 や、第 1 粒子状重合体および第 2 粒子状重合体を使用せず、第 3 粒子状重合体のみを使用した比較例 7 では、リチウムの析出および電極の膨れを抑制しつつリチウムイオン二次電池の低温出力特性を向上させることができないことが分かる。

[0153] 特に、表 1 の実施例 1 ～ 2 より、第 1 粒子状重合体および第 2 粒子状重合体に加えて第 3 粒子状重合体も使用することで、電極のピール強度を向上させると共に電極の膨れを更に抑制し得ることが分かる。

また、表 1 の実施例 1、3 ～ 6 および 10 より、粒子状重合体の電解液膨潤度を調整することで、リチウムの析出および電極の膨れの抑制と、電極のピール強度およびリチウムイオン二次電池の低温出力特性の向上とを高い次元で並立させ得ることが分かる。

更に、表 1 の実施例 1、7 ～ 8 および 13 ～ 14 より、粒子状重合体の配合比を調整することで、リチウムの析出および電極の膨れの抑制と、電極のピール強度およびリチウムイオン二次電池の低温出力特性の向上とを高い次元で並立させ得ることが分かる。

また、表 1 の実施例 1、9 および 11 ～ 12 より、粒子状重合体の個数平均粒子径を調整することで、電極のピール強度などを向上させ得ることが分かる。

産業上の利用可能性

[0154] 本発明の二次電池電極用バインダー組成物および二次電池電極用スラリー組成物によれば、二次電池に良好な低温出力特性を発揮させると共にリチウムデンドライト等の析出を抑制することが可能な低抵抗の電極合材層を形成することができ、且つ、充放電の繰り返しに伴う電極の膨れを良好に抑制することができる。

また、本発明の二次電池用電極および二次電池用電極の製造方法によれば、二次電池に良好な低温出力特性を発揮させると共にリチウムデンドライト等の析出を抑制することができ、且つ、充放電を繰り返しても膨れ難い電極

を提供することができる。

更に、本発明の二次電池は、低温出力特性に優れ、且つ、電極におけるリチウムデンドライト等の析出や電極の膨れが起こり難い。

請求の範囲

- [請求項1] 粒子状結着材と、水とを含み、
前記粒子状結着材が、電解液膨潤度が450質量%以上700質量%以下である第1粒子状重合体と、電解液膨潤度が300質量%以上400質量%以下である第2粒子状重合体とを含む、二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項2] 前記第1粒子状重合体の個数平均粒子径に対する前記第2粒子状重合体の個数平均粒子径の比が1.8以上4.4以下である、請求項1に記載の二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項3] 固形分換算で、前記第1粒子状重合体と前記第2粒子状重合体との合計100質量部当たり、前記第1粒子状重合体を70質量部以上95質量部以下含む、請求項1または2に記載の二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項4] 前記粒子状結着材が、電解液膨潤度が130質量%以上250質量%以下である第3粒子状重合体をさらに含む、請求項1～3の何れかに記載の二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項5] 前記第3粒子状重合体の個数平均粒子径が、前記第1粒子状重合体の個数平均粒子径よりも大きく、且つ、前記第2粒子状重合体の個数平均粒子径よりも小さい、請求項4に記載の二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項6] 固形分換算で、前記粒子状結着材100質量部当たり、前記第1粒子状重合体と前記第2粒子状重合体とを合計で30質量部以上70質量部以下含む、前記第3粒子状重合体を30質量部以上70質量部以下含む、請求項4または5に記載の二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項7] 請求項1～6の何れかに記載の二次電池電極用バインダー組成物と、電極活物質とを含む、二次電池電極用スラリー組成物。
- [請求項8] 請求項7に記載の二次電池電極用スラリー組成物を用いて得られる

電極合材層を有する、二次電池用電極。

[請求項9] 請求項7に記載の二次電池電極用スラリー組成物を集電体上に塗布する工程と、

前記集電体上に塗布された二次電池電極用スラリー組成物を乾燥して集電体上に電極合材層を形成する工程と、

を含み、

前記二次電池電極用スラリー組成物を乾燥させる際の温度が70℃以上である、二次電池用電極の製造方法。

[請求項10] 正極、負極、セパレータおよび電解液を備え、

前記正極および前記負極の少なくとも一方が、請求項8に記載の二次電池用電極である、二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/002270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/62, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/13, H01M4/139, H01M10/0566

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	WO 2011/001848 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims & JP 5621772 B2 & CN 102473917 A & KR 10-2012-0038939 A	1-10
A	JP 2014-011002 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 January 2014 (20.01.2014), claims (Family: none)	1-10

☒ 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
07 July 2015 (07.07.15)

Date of mailing of the international search report
14 July 2015 (14.07.15)

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

International application No.

PCT/JP2015/002270

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010/0129704 A1 (BRINKS HOFER GILSON & LIONE), 27 May 2010 (27.05.2010), claims 1 to 20 & JP 2005-527308 A & WO 2003/099011 A1 & EP 1509156 A1 & CA 2484033 A & BR 311367 A & KR 10-2005-0004880 A & AU 2003240809 A & MX PA04011276 A & CA 2487732 A & AU 2003240818 A & PL 373648 A & IL 164885 D & YU 102104 A & CN 1703169 A & ZA 200409098 A	1-10
P,A	WO 2014/148064 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 25 September 2014 (25.09.2014), claims (Family: none)	1-10
P,A	WO 2014/132935 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), claims (Family: none)	1-10
P,A	WO 2014/119790 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 August 2014 (07.08.2014), claims (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i,
H01M4/139(2010.01)i, H01M10/0566(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（I P C））

Int.Cl. H01M4/62, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/13, H01M4/139, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	WO 2011/001848 A1（日本ゼオン株式会社）2011.01.06, [特許請求の範囲] & JP 5621772 B2 & CN 102473917 A & KR 10-2012-0038939 A	1-10
A	JP 2014-011002 A（日本ゼオン株式会社）2014.01.20, [特許請求の範囲]（ファミリーなし）	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

富士 美香

4 X

9 2 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2010/0129704 A1 (BRINKS HOFER GILSON & LIONE) 2010. 05. 27, Claims1-20 & JP 2005-527308 A & WO 2003/099011 A1 & EP 1509156 A1 & CA 2484033 A & BR 311367 A & KR 10-2005-0004880 A & AU 2003240809 A & MX PA04011276 A & CA 2487732 A & AU 2003240818 A & PL 373648 A & IL 164885 D & YU 102104 A & CN 1703169 A & ZA 200409098 A	1-10
P, A	WO 2014/148064 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014. 09. 25, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
P, A	WO 2014/132935 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014. 09. 04, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
P, A	WO 2014/119790 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014. 08. 07, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10