

(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
2024年2月1日(01.02.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/024912 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
C08F 267/06 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
C08F 279/02 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
C08F 285/00 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/027653

(22) 国際出願日: 2023年7月27日(27.07.2023)

(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 2022-122280 2022年7月29日(29.07.2022) 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: 早坂 健太郎 (HAYASAKA Kentaro); 〒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). ソウ エイソウ (SONG Ruichong); 〒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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: BINDER COMPOSITION FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY ELECTRODES, SLURRY COMPOSITION FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY ELECTRODES, ELECTRODE FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERIES, AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系二次電池電極用バインダー組成物、非水系二次電池電極用スラリー組成物、非水系二次電池用電極、および非水系二次電池

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a binder composition for nonaqueous secondary battery electrodes, the binder composition having good tack properties and enabling the formation of a nonaqueous secondary battery electrode that has excellent peel strength. A binder composition for nonaqueous secondary battery electrodes according to the present invention contains a particulate binder and water; the ratio of the average particle diameter Da of the particulate binder as determined by a dynamic light scattering method at a pH of 8.0 to the volume average particle diameter Db of the particulate binder as determined by a laser diffraction/scattering method is within a specific range; and the viscosity increase ratio as calculated by formula (I) (viscosity increase ratio) = $\{(\eta_2 - \eta_1)/\eta_1\}$ (times), where η_1 is the viscosity at a pH of 6.0 and η_2 is the viscosity at a pH of 8.0 under specific measurement conditions, is within a specific range.

(57) 要約: 本発明は、ピール強度に優れた非水系二次電池用電極を形成可能であり、且つ、良好なタック性を有する非水系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。本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、粒子状結着材と、水を含み、レーザー回折散乱法により測定された前記粒子状結着材の体積平均粒子径 Db に対する、pH 8.0 で動的な光散乱法により測定された前記粒子状結着材の平均粒子径 Da の比が所定範囲内であり、所定の測定条件で pH 6.0 にした際の粘度を η_1 、pH 8.0 にした際の粘度を η_2 とした場合に、下記式 (I): 粘度増加率 = $\{(\eta_2 - \eta_1)/\eta_1\}$ [倍] (I) で算出される粘度増加率が所定範囲内である。

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

非水系二次電池電極用バインダー組成物、非水系二次電池電極用スラリー組成物、非水系二次電池用電極、および非水系二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池電極用バインダー組成物、非水系二次電池電極用スラリー組成物、非水系二次電池用電極、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。そのため、近年では、非水系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に用いられる電極は、通常、集電体と、集電体上に形成された電極合材層（正極合材層または負極合材層）とを備えている。そして、この電極合材層は、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を含む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ることにより形成される。

[0004] 例えば特許文献1～4では、バインダー組成物に含まれる結着材として、例えば、芳香族ビニル単量体単位、脂肪族共役ジエン単量体単位、カルボキシル基含有単量体単位等の単量体単位を含む粒子状重合体を用いていることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第6645430号公報

特許文献2：特許第6627763号公報

特許文献3：特許第5701519号公報

特許文献4：国際公開第2010/114119号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、バインダーの製造効率を向上させる観点から、バインダー組成物は、良好なタック性を有することが求められている。

一方で、バインダー組成物を含むスラリー組成物から電極合材層を形成して電極を作製した場合、電極合材層と集電体との密着性（即ち、電極のピール強度）を十分に高く確保することも求められる。

しかしながら、上記従来技術のバインダー組成物においては、当該バインダー組成物のタック性を良好に維持しつつ、当該バインダー組成物を含むスラリー組成物を用いて形成した電極のピール強度を高めることが困難であった。特に、近年では生産性の観点からスラリー組成物を高速で塗工して電極を形成することが求められているところ、スラリー組成物を高速で塗工した場合であってもピール強度を高めることが求められていた。

[0007] そこで、本発明は、ピール強度に優れた非水系二次電池用電極を形成可能であり、且つ、良好なタック性を有する非水系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。

また、本発明は、ピール強度に優れた非水系二次電池用電極を形成可能な非水系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。

さらに、本発明は、ピール強度に優れた非水系二次電池用電極、および、当該非水系二次電池用電極を備える非水系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

[0008] 本発明者らは、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、本発明者らは、粒子状結着材と水とを含む非水系二次電池電極用バインダー組成物において、レーザー回折散乱法により測定された前記粒子状結着材の体積平均粒子径 D_b に対する、 $pH 8.0$ で動的光散乱法により測

定された前記粒子状結着材の平均粒子径 $D_{a(pH8.0)}$ の比 $(D_{a(pH8.0)} / D_b)$ 、および非水系二次電池電極用バインダー組成物の、温度 25℃、固形分濃度 30.0 質量%、pH 6.0 にした際の粘度を η_1 、温度 25℃、固形分濃度 30.0 質量%、pH 8.0 にした際の粘度を η_2 とした場合に、下記式 (1)：

$$\text{粘度増加率} = \{ (\eta_2 - \eta_1) / \eta_1 \} \text{ [倍] } \cdots (1)$$

で算出される粘度増加率を所定の範囲内とすれば、当該バインダー組成物の良好なタック性を維持しつつ、当該スラリー組成物を用いて形成される電極に優れたピール強度を発揮させ得ることを見出し、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、本発明は、

[1] 粒子状結着材と、水とを含む非水系二次電池電極用バインダー組成物であって、

レーザー回折散乱法により測定された前記粒子状結着材の体積平均粒子径 D_b に対する、pH 8.0 で動的光散乱法により測定された前記粒子状結着材の平均粒子径 $D_{a(pH8.0)}$ の比 $(D_{a(pH8.0)} / D_b)$ が 1.00 以上であり、

非水系二次電池電極用バインダー組成物は、温度 25℃、固形分濃度 30.0 質量%、pH 6.0 にした際の粘度を η_1 、温度 25℃、固形分濃度 30.0 質量%、pH 8.0 にした際の粘度を η_2 とした場合に、下記式 (1)：

$$\text{粘度増加率} = \{ (\eta_2 - \eta_1) / \eta_1 \} \text{ [倍] } \cdots (1)$$

で算出される粘度増加率が 1 倍以上である、

非水系二次電池電極用バインダー組成物

を提供する。このように、粒子状結着材の $D_{a(pH8.0)} / D_b$ の比および粘度増加率が所定の範囲内であるバインダー組成物は、良好なタック性を有すると共に、ピール強度に優れた電極を形成することができる。

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。

さらに、本発明において、粒子状結着材の平均粒子径 D_a および D_b 、並びに粘度 η_1 および η_2 は、具体的には、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0010] また、本発明は、

[2] 前記粒子状結着材は、第1の粒子状結着材と、前記第1の粒子状結着材とは組成が異なる第2の粒子状結着材とを含む、上記[1]に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物を提供することが好ましい。粒子状結着材が第1の粒子状結着材と第2の粒子状結着材とを含むことで、バインダー組成物は、より良好なタック性を有すると共に、ピール強度により優れた電極を形成することができる。

[0011] また、本発明は、

[3] レーザー回折散乱法により測定された体積平均粒子径が、前記第1の粒子状結着材は70nm以上200nm以下であり、前記第2の粒子状結着材は150nm以上500nm以下である、上記[2]に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物を提供することが好ましい。体積平均粒子径が所定範囲内にあることで、バインダー組成物は、より良好なタック性を有すると共に、ピール強度により優れた電極を形成することができる。

[0012] また、本発明は、

[4] 前記第1の粒子状結着材は、コア部と、前記コア部の外表面の少なくとも一部を覆うシェル部とを備えるコアシェル構造を有し、

前記第2の粒子状結着材は、表層部と、前記表層部の内側に位置してコア部および前記コア部の外表面の少なくとも一部を覆うシェル部を備えるコアシェル粒子とを有する、上記[2]または[3]に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物を提供することが好ましい。粒子が所定の構造を有することで、バインダー組成物は、より良好なタック性を有すると共に、ピール強度により優れた電極を形成することができる。

[0013] また、本発明は、

[5] 前記第1の粒子状結着材のシェル部および前記第2の粒子状重合体の表層部は、それぞれ、酸性官能基含有単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含む、上記[4]に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物を提供することが好ましい。各粒子状結着材が所定の部位に酸性官能基含有単量体単位を含有する重合体を含むことで、バインダー組成物は、より良好なタック性を有すると共に、ピール強度により優れた電極を形成することができる。

[0014] また、本発明は、

[6] 前記第1の粒子状結着材のコア部は、芳香族ビニル単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体単位を含有する重合体を含み、

前記第1の粒子状結着材のシェル部は、酸性官能基含有単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含む、上記[4]または[5]に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物を提供することが好ましい。第1の粒子状結着材のコア部が芳香族ビニル単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体単位を含有する重合体を含み、シェル部が酸性官能基含有単量体単位を所定の割合で含有する重合体を含むことで、バインダー組成物は、より良好なタック性を有すると共に、ピール強度により優れた電極を形成することができる。

[0015] また、本発明は、

[7] 前記第2の粒子状結着材のコア部は、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含み、

前記第2の粒子状結着材のシェル部は、芳香族ビニル単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含み、

前記第2の粒子状結着材の表層部は、酸性官能基含有単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含む、上記[4]～[6]のいずれかに記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物を提供することが好ましい。第2の粒子状結着材がこのような単量体単位の組成を有することで、バイン

ダー組成物は、より良好なタック性を有すると共に、ピール強度により優れた電極を形成することができる。

[0016] また、本発明は、

[8] 前記第 2 の粒子状結着材中で前記コア部が占める割合が、50質量%以上95質量%以下である、上記[7]に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物を提供することが好ましい。第2の粒子状結着材のコア部が占める割合が所定範囲内であることで、バインダー組成物は、より良好なタック性を有すると共に、ピール強度により優れた電極を形成することができる。

[0017] また、本発明は、

[9] pHが6.0以上10.0以下である、上記[1]～[8]のいずれかに記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物を提供することが好ましい。pHが上記範囲内であることで、バインダー組成物は、より良好なタック性を有すると共に、ピール強度により優れた電極を形成することができる。

[0018] また、本発明は、

[10] 電極活物質と、上記[1]～[9]のいずれかに記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物とを含む、非水系二次電池電極用スラリー組成物を提供する。このようなスラリー組成物は、良好なタック性を有すると共に、ピール強度に優れた電極を形成することができる。

[0019] また、本発明は、

[11] 上記[10]に記載の非水系二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成した電極合材層を備える、非水系二次電池用電極を提供する。このような電極は、ピール強度に優れる。

[0020] また、本発明は、

[12] 正極、負極、セパレータおよび電解液を有し、

前記正極および前記負極の少なくとも一方が上記[11]に記載の非水系二次電池用電極である、非水系二次電池を提供する。このような非水系二次

電池は、ピール強度に優れる電極を用いることにより寿命が向上し、内部抵抗およびサイクル特性の点でも性能に優れる。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、ピール強度に優れた非水系二次電池用電極を形成可能であり、且つ、良好なタック性を有する非水系二次電池電極用バインダー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、ピール強度に優れた非水系二次電池用電極を形成可能な非水系二次電池電極用スラリー組成物を提供することができる。

さらに、本発明によれば、ピール強度に優れた非水系二次電池用電極、および、当該非水系二次電池用電極を備え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電極用バインダー組成物（以下、単に「バインダー組成物」と称することがある。）は、本発明の非水系二次電池電極用スラリー組成物（以下、単に「スラリー組成物」と称することがある。）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電極用バインダー組成物を用いて調製した非水系二次電池電極用スラリー組成物は、リチウムイオン二次電池等の非水系二次電池の電極を製造する際に用いることができる。さらに、本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成した本発明の非水系二次電池用電極（以下、単に「電極」と称することがある。）を用いたことを特徴とする。

なお、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物、非水系二次電池電極用スラリー組成物および非水系二次電池用電極は、負極用であることが好ましく、本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池用電極を負極として用いたものであることが好ましい。

[0023] （非水系二次電池電極用バインダー組成物）

本発明の非水系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、レーザー回折散乱法により測定された前記粒子状結着材の体積平均粒子径 D_b に対する、 $pH 8.0$ で動的光散乱法により測定された前記粒子状結着材の平均粒子径 $D_{a(pH 8.0)}$ の比 $(D_{a(pH 8.0)} / D_b)$ が所定の範囲内であり、温度 $25^{\circ}C$ 、固形分濃度 30.0 質量%、 $pH 6.0$ にした際の粘度を η_1 、温度 $25^{\circ}C$ 、固形分濃度 30.0 質量%、 $pH 8.0$ にした際の粘度を η_2 とした場合に、下記式(1)：

$$\text{粘度増加率} = \{ (\eta_2 - \eta_1) / \eta_1 \} \text{ [倍] } \cdots (1)$$

で算出される粘度増加率が所定の範囲内である。本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、上記所定の粒子状結着材を含んでいるため、良好なタック性を有すると共に、当該バインダー組成物を含むスラリー組成物を用いて形成した電極に優れたピール強度を発揮させることができる。そして、本発明のバインダー組成物を含むスラリー組成物を用いて形成したピール強度に優れる電極を用いることにより、二次電池の性能を向上させることができ、例えば、サイクル特性等の電池特性を向上させると共に、二次電池の内部抵抗を低減することができる。

さらに、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物を用いれば、当該バインダー組成物を用いて調製されたスラリー組成物を高速で塗工（塗布および乾燥）して電極を製造した場合であっても、形成される電極に優れたピール強度を発揮させることができる。

[0024] <粒子状結着材>

粒子状結着材は、バインダー組成物を含むスラリー組成物を使用して形成した電極合材層において、電極活物質などの成分が電極合材層から脱離しないように保持するための成分として機能する。

そして、粒子状結着材は、所定の重合体からなる非水溶性の粒子である。なお、本発明において、粒子状結着材等の粒子が「非水溶性」であるとは、温度 $25^{\circ}C$ において粒子 $0.5g$ を $100g$ の水に溶解した際に、不溶分が 90 質量%以上となることをいう。

[0025] 粒子状結着材は、1種類の粒子状結着材から構成されていてもよく、組成

が異なる複数種類の粒子状結着材を含んでいてもよい。粒子状結着材が、組成が異なる2種類の粒子状結着材（以下、「第1の粒子状結着材」および「第2の粒子状結着材」という。）を含む場合を例にとり、各粒子状結着材の構造を説明する。

[0026] <<第1の粒子状結着材の構造>>

第1の粒子状結着材は、コア部と、前記コア部の外表面の少なくとも一部を覆うシェル部とを備えるコアシェル構造を有するものであってよい。第1の粒子状結着材がコアシェル構造を有する場合、コア部は、芳香族ビニル単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体単位を含有する重合体を含むことが好ましい。第1の粒子状結着材がコアシェル構造を有する場合、シェル部は、酸性官能基含有単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含むことが好ましい。

[0027] 第1の粒子状結着材がコアシェル構造を有する場合、粒子状結着材中のシェル部とコア部の含有比（シェル部／コア部）は、0質量部／100質量部超であってもよく、0.5質量部／99.5質量部以上であることが好ましく、1質量部／99質量部以上であることがより好ましく、2質量部／98質量部以上であることが更に好ましく、15質量部／85質量部以下であることが好ましく、10質量部／90質量部以下であることがより好ましく、5質量部／95質量部以下であることが更に好ましい。粒子状結着材中でコア部が占める割合が上記範囲内であると、電極のピール強度および組成物のタック性を向上させることができる。

[0028] <<第1の粒子状結着材のコア部を構成する単量体単位>>

第1の粒子状結着材がコアシェル構造を有する場合、コア部は、芳香族ビニル単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体単位を含有する重合体を含むことが好ましい。また、コア部は、任意で、酸性官能基含有単量体単位を更に含有していてもよい。また、コア部は、任意で、芳香族ビニル単量体単位、脂肪族共役ジエン単量体単位、酸性官能基含有単量体単位以外の単量体単位（以下、「その他の単量体単位1」と称することがある。）を更に含有し

ていてもよい。コア部が含有する単量体単位的具体例は、後述する。

[0029] コア部は、コア部中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、芳香族ビニル単量体単位を好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは50質量%以下の割合で含有する。また、コア部は、第1の粒子状結着材を構成する全重合体中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、芳香族ビニル単量体単位を好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは50質量%以下の割合で含有する。

[0030] コア部は、コア部中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、脂肪族共役ジエン単量体単位を好ましくは30質量%以上、より好ましくは45質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下の割合で含有する。また、コア部は、第1の粒子状結着材を構成する全重合体中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、脂肪族共役ジエン単量体単位好ましくは30質量%以上、より好ましくは45質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下の割合で含有する。

[0031] バインダー組成物がより良好なタック性を有すると共に、ピール強度により優れた電極を形成することができるようにする観点から、コア部中の芳香族ビニル単量体単位と脂肪族共役ジエン単量体単位の合計含有量は、コア部中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、85質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましく、99質量%以上が特に好ましく、100質量%が最も好ましい。

[0032] コア部が酸性官能基含有単量体単位を含有する場合、コア部は、コア部中の全繰返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、酸性官能基含有単量体単位を好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下の割合で含有してもよい。またこの場合、コア部は、第1の粒子状結着材を構成する全重合体中の全繰返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、酸性官能基含有単量体単位を好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下の割合で含有してもよい。

[0033] コア部がその他の単量体単位1を含有する場合、コア部は、コア部中の全繰返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、その他の単量体単位1を好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは12質量%以下の割合で含有してもよい。またこの場合、コア部は、第1の粒子状結着材を構成する全重合体中の全繰返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、その他の単量体単位1を好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは12質量%以下の割合で含有してもよい。

[0034] <<第1の粒子状結着材のシェル部を構成する単量体単位>>

第1の粒子状結着材がコアシェル構造を有する場合、シェル部は、酸性官能基含有単量体単位を含有する重合体を含むことが好ましい。「酸性官能基含有単量体単位」の具体例は、後述する。また、コア部が酸性官能基含有単量体単位を含有する場合、シェル部が含有する酸性官能基含有単量体単位は、コア部が含有する酸性官能基含有単量体単位と同じであってもよく、異なってもよい。

[0035] シェル部は、シェル部中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、酸性官能基含有単量体単位を好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、特に好ましくは100質量%の割合で含有する。また、シェル部は、第1の粒子状結着材を構成する全重合体中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、酸性官能基含有単量体単位を好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下の割合で含有してもよい。第1の粒子状結着材を構成する全重合体中の全単量体単位の量に対するシェル部中の酸性官能基含有単量体単位の量が上記下限以上にあることで、バインダー組成物は、より良好なタック性を有すると共に、ピール強度により優れた電極を形成することができる。一方、第1の粒子状結着材を構成する全重合体中の全単量体単位の量に対するシェル部中の酸性官能基含有単量体単位の量が上記上限を超えると、第1の粒子状結着材の膨潤度が低くなり、二次電池のサイクル特性が低下し、内部抵抗が増大する。

[0036] <<第1の粒子状結着材を構成する単量体単位に関するその他の事項>>

第1の粒子状結着材を構成する全重合体中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、第1の粒子状結着材を構成する全重合体中の酸性官能基含有単量体単位の含有割合は、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、2質量%以上であることが更に好ましく、15質量%以下であることが好ましく、10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。

[0037] 第1の粒子状結着材がコアシェル構造を有しない場合、第1の粒子状結着材は、「第1の粒子状結着材のコア部」を構成する重合体として上述された重合体から構成されてもよい。なお、第1の粒子状結着材がコアシェル構造を有しない場合、第2の粒子状結着材は、表層部を備えた構造を有することが好ましい。

[0038] <<第1の粒子状結着材の諸物性>>

第1の粒子状結着材および第1の粒子状結着材を含む水分散液の諸物性は、非水系二次電池電極用バインダー組成物の諸物性が所定の範囲内となるものであれば、任意の範囲内とし得る。第1の粒子状結着材のレーザー回折散乱法により測定された体積平均粒子径 D_b は、70nm以上が好ましく、90nm以上がより好ましく、110nm以上が更に好ましく、200nm以下が好ましく、170nm以下がより好ましく、140nm以下が更に好ましい。

[0039] <<第2の粒子状結着材の構造>>

第2の粒子状結着材は、粒子状結着材の全体または一部に、コア部と、前記コア部の外表面の少なくとも一部を覆うシェル部を備えるコアシェル構造を有してもよい。また、第2の粒子状結着材は、表層部を備えた構造を有してもよい。第2の粒子状結着材が表層部を備えた構造を有する場合、第2の粒子状結着材は、表層部の内側に位置してコア部および前記コア部の外表面の少なくとも一部を覆うシェル部を備えるコアシェル粒子を有してもよい。第2の粒子状結着材が表層部を備えた構造を有する場合、第2の粒子状重合体の表層部は、酸性官能基含有単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含むことが好ましい。第2の粒子状結着材がコアシェル構造を有する場合、第2の粒子状結着材のコア部は、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含むことが好ましい。第2の粒子状結着材がコアシェル構造を有する場合、第2の粒子状結着材のシェル部は、芳香族ビニル単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含むことが好ましい。

[0040] 第2の粒子状結着材がコアシェル構造を有する場合、第2の粒子状結着材中でコア部が占める割合は、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、70質量%以上であることが更に好ましく、95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、83質量%以下であることが更に好ましい。

[0041] 第2の粒子状結着材がコアシェル構造を有する場合、第2の粒子状結着材中でシェル部が占める割合は、1質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10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、20質量%以下であることが更に好ましい。

[0042] 第2の粒子状結着材が表層部を備えた構造を有する場合、第2の粒子状結着材中で表層部が占める割合は、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、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。

[0043] <<コア部>>

第2の粒子状結着材がコアシェル構造を有する場合、コア部は、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含有することが好ましい。また、コア部は、任意で、酸性官能基含有単量体単位、不飽和カルボン酸アミド単量体単位、架橋性単量体単位を更に含有していてもよい。また、コア部は、任意で、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位、酸性官能基含有単量体単位、不飽和カルボン酸アミド単量体単位、架橋性単量体単位以外の単量体単位(以下、「その他の単量体単位2」と称することがある。)を更に含有していてもよい。コア部が含有する単量体単位の具体例は、後述する。

[0044] ここで、コア部は、コア部中の全繰返し単位(単量体単位)の量を100質量%とした場合に、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、好ましくは100質量%以下、より好ましくは99質量%以下、更に好ましくは98質量%以下の割合で含有する。また、コア部は、第2の粒子状結着材を構成する全重合体中の全繰返し単位(単量体単位)の量を100質量%とした場合に、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下

、更に好ましくは77質量%以下の割合で含有する。

[0045] コア部は、コア部中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、酸性官能基含有単量体単位を好ましくは0.12質量%以上、より好ましくは0.48質量%以上、更に好ましくは0.96質量%以上、好ましくは6質量%以下、より好ましくは3.6質量%以下、更に好ましくは1.8質量%以下の割合で含有する。また、コア部は、第2の粒子状結着材を構成する全重合体中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、酸性官能基含有単量体単位を好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.4質量%以上、更に好ましくは0.8質量%以上、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1.5質量%以下の割合で含有する。

[0046] コア部は、コア部中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、不飽和カルボン酸アミド単量体単位を好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上、好ましくは12質量%以下、より好ましくは6質量%以下、更に好ましくは3質量%以下の割合で含有する。また、コア部は、第2の粒子状結着材を構成する全重合体中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、不飽和カルボン酸アミド単量体単位を好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは2質量%以下の割合で含有する。

[0047] コア部は、コア部中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、架橋性単量体単位を好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上、好ましくは12質量%以下、より好ましくは6質量%以下、更に好ましくは3.0質量%以下の割合で含有する。また、コア部は、第2の粒子状結着材を構成する全重合体中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、架橋性単量体単位を好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5

質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは2質量%以下の割合で含有する。第2の粒子状結着材のコア部中の架橋性単量体単位の量が上記範囲内にあることで、バインダー組成物は、より良好なタック性を有すると共に、ピール強度により優れた電極を形成することができる。

[0048] コア部は、コア部中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、その他の単量体単位2を好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上、好ましくは12質量%以下、より好ましくは6質量%以下、更に好ましくは3.0質量%以下の割合で含有する。また、コア部は、第2の粒子状結着材を構成する全重合体中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、その他の単量体単位2を好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは2質量%以下の割合で含有する。

[0049] <<表層部>>

第2の粒子状結着材が表層部を備えた構造を有する場合、表層部は、酸性官能基含有単量体単位を含有する。また、表層部は、任意で、酸性官能基含有単量体単位以外の単量体単位を更に含有していてもよい。「酸性官能基含有単量体単位」の具体例は、後述する。また、コア部が酸性官能基含有単量体単位を含有する場合、表層部が含有する酸性官能基含有単量体単位は、コア部が含有する酸性官能基含有単量体単位と同じであってもよく、異なってもよい。

[0050] ここで、表層部は、表層部中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、酸性官能基含有単量体単位を好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、特に好ましくは100質量%の割合で含有する。また、表層部は、第2の粒子状結着材を構成する全重合体中の全繰り返し単位（単量体単位）の量を10

0質量%とした場合に、酸性官能基含有単量体単位を好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上、好ましくは1.5質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下の割合で含有する。第2の粒子状結着材を構成する全重合体中の全単量体単位の量に対する表層部中の酸性官能基含有単量体単位の量が上記下限以上にあることで、バインダー組成物は、より良好なタック性を有すると共に、ピール強度により優れた電極を形成することができる。一方、第2の粒子状結着材を構成する全重合体中の全単量体単位の量に対する表層部中の酸性官能基含有単量体単位の量が上記上限を超えると、第1の粒子状結着材の膨潤度が低くなり、二次電池のサイクル特性が低下し、内部抵抗が増大する。

[0051] <<シェル部>>

第2の粒子状結着材がコアシェル構造を有する場合、シェル部は、芳香族ビニル単量体単位を含有する。また、シェル部は、任意で、芳香族ビニル単量体単位以外の単量体単位を更に含有していてもよい。「芳香族ビニル単量体単位」の具体例は、後述する。

[0052] ここで、シェル部は、シェル部中の全繰返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、芳香族ビニル単量体単位を好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、特に好ましくは100質量%の割合で含有する。また、シェル部は、粒子状結着材を構成する全重合体中の全繰返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、芳香族ビニル単量体単位を好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下の割合で含有する。

[0053] <<第2の粒子状結着材を構成する単量体単位に関するその他の事項>>

第2の粒子状結着材を構成する全重合体中の全繰返し単位（単量体単位）の量を100質量%とした場合に、第2の粒子状結着材を構成する全重合

体中の酸性官能基含有単量体単位の含有割合は、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、2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、15質量%以下であることがより好ましく、8質量%以下であることが更に好ましい。

[0054] 第2の粒子状結着材がコアシェル構造を有し、かつ表層部を備えた構造を有しない場合、第2の粒子状結着材は、上述したコア部とシェル部とを備えるコアシェル構造を有する粒子であってもよい。第2の粒子状結着材がコアシェル構造を有さず、かつ表層部を備えた構造を有する場合、第2の粒子状結着材は、上述した「第2の粒子状結着材のコア部」を構成する重合体から構成される粒子上に、上述した表層部を備える構造を有する粒子であってもよい。第2の粒子状結着材がコアシェル構造を有さず、かつ表層部を備えた構造も有しない場合、第2の粒子状結着材は、上述した「第2の粒子状結着材のコア部」を構成する重合体から構成される粒子であってもよい。なお、第2の粒子状結着材が表層部を備えた構造を有しない場合、第1の粒子状結着材は、コアシェル構造を有することが好ましい。

[0055] <<第2の粒子状結着材の諸物性>>

第2の粒子状結着材および第2の粒子状結着材を含む水分散液の諸物性は、非水系二次電池電極用バインダー組成物の諸物性が所定の範囲内となるものであれば、任意の範囲内とし得る。第2の粒子状結着材のレーザー回折散乱法により測定された体積平均粒子径 D_b は、150nm以上が好ましく、300nm以上がより好ましく、400nm以上が更に好ましく、500nm以下が好ましく、470nm以下がより好ましく、450nm以下が更に好ましい。

[0056] <<バインダー組成物中の第2の粒子状結着材と第1の粒子状結着材の含有比>>

バインダー組成物中の第2の粒子状結着材と第1の粒子状結着材の含有比（第2の粒子状結着材／第1の粒子状結着材）は、10質量部／90質量部以上であってもよく、20質量部／80質量部以上であってもよく、30質

量部／70質量部以上であってもよく、90質量部／10質量部以下であってもよく、80質量部／20質量部以下であってもよく、70質量部／30質量部以下であってもよい。粒子状結着材中でコア部が占める割合が上記範囲内であると、電極のピール強度および組成物のタック性を向上させることができる。

[0057] <<粒子状結着材が含有する単量体単位>>

粒子状結着材（例、第1の粒子状結着材、第2の粒子状結着材）が含有する単量体単位的具体例は、以下のとおりである。

[0058] [(メタ)アクリル酸エステル単量体単位]

粒子状結着材中の（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および*t*-ブチルアクリレートなどのブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどのオクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、*n*-テトラデシルアクリレート、ステアシルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；並びにメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレートおよび*t*-ブチルメタクリレートなどのブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのオクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、*n*-テトラデシルメタクリレート、ステアシ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。

[0059] [酸性官能基含有単量体単位]

粒子状結着材中の酸性官能基含有単量体単位を形成し得る酸性官能基含有

単量体としては、例えば、リン酸基含有単量体単位、スルホン酸基含有単量体単位、および、カルボン酸基含有単量体単位が挙げられる。なかでも、カルボン酸基含有単量体単位が好ましい。

[0060] ここで、リン酸基含有単量体は、リン酸基および他の単量体と共重合しうる重合性の基を有する単量体である。このリン酸基含有単量体としては、 $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(-\text{OR}^{1a})-\text{OR}^{2a}$ 基を有する単量体（ R^{1a} 及び R^{2a} は、独立して、水素原子、若しくは任意の有機基である。）、またはこの塩を挙げることができる。 R^{1a} 及び R^{2a} としての有機基の具体例としては、オクチル基等の脂肪族基、フェニル基等の芳香族基等が挙げられる。

リン酸基含有単量体としては、例えば、リン酸基およびアリロキシ基を含む化合物を挙げることができる。リン酸基およびアリロキシ基を含む化合物としては、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンリン酸を挙げることができる。

[0061] スルホン酸基含有単量体は、スルホン酸基および他の単量体と共重合しうる重合性の基を有する単量体である。スルホン酸基含有単量体の例を挙げると、スルホン酸基および重合性の基以外に官能基をもたないスルホン酸基含有単量体またはその塩、スルホン酸基および重合性の基に加えてアミド基を含有する単量体またはその塩、並びに、スルホン酸基および重合性の基に加えて水酸基を含有する単量体またはその塩などが挙げられる。

[0062] スルホン酸基および重合性の基以外に官能基をもたないスルホン酸基含有単量体としては、例えば、イソプレンおよびブタジエン等のジエン化合物の共役二重結合の1つをスルホン化した単量体、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸などが挙げられる。また、その塩としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。スルホン酸基および重合性の基に加えてアミド基を含有する単量体としては、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）などが挙げられる。また、その塩としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。スルホン酸基および重合性の基に加えて水

酸基を含有する単量体としては、例えば、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸（HAPS）などが挙げられる。また、その塩としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。これらのなかでも、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）およびその塩が好ましい。

[0063] カルボン酸基含有単量体は、カルボン酸基および重合可能な基を有する単量体とすることができる。カルボン酸基含有単量体の例としては、具体的には、エチレン性不飽和カルボン酸単量体を挙げるができる。

[0064] 上記エチレン性不飽和カルボン酸単量体の例としては、エチレン性不飽和モノカルボン酸およびその誘導体、エチレン性不飽和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が挙げられる。エチレン性不飽和モノカルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸およびクロトン酸が挙げられる。エチレン性不飽和モノカルボン酸の誘導体の例としては、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 α -アセトキシアクリル酸、 β -trans-アリールオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -エーメトキシアクリル酸および β -ジアミノアクリル酸が挙げられる。エチレン性不飽和ジカルボン酸の例としては、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸が挙げられる。エチレン性不飽和ジカルボン酸の酸無水物の例としては、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およびジメチル無水マレイン酸が挙げられる。エチレン性不飽和ジカルボン酸の誘導体の例としては、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等のマレイン酸メチルアリル；並びにマレイン酸ジフェニル、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等のマレイン酸エステルが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸が好ましい。

[0065] これら酸性官能基含有単量体は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。したがって、非水溶性粒子状重合体は、酸性

基含有単量体単位を、1種類だけ含んでいてもよく、2種類以上を組み合わせさせて含んでいてもよい。

[0066] [不飽和カルボン酸アミド単量体単位]

粒子状結着材中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、ヒドロキシエチルアクリルアミド等が挙げられる。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。

[0067] [架橋性単量体単位]

粒子状結着材中の架橋性単量体単位を形成しうる架橋性単量体としては、特に限定されることなく、重合により架橋構造を形成し得る単量体が挙げられる。架橋性単量体の例としては、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、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架橋性単量体；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架橋性単量体が挙げられる。

[0068] 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。

[0069] そして、熱架橋性の架橋性基としてエポキシ基を有し、且つ、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など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-シクロドデカジエンなど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-デセンなど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などの不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類が挙げられる。

[0070] また、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、且つ、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）アクリルアミドなどのメチロール基を有する（メタ）アクリルアミド類が挙げられる。

[0071] 更に、熱架橋性の架橋性基としてオキセタニル基を有し、且つ、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が挙げられる。

[0072] また、熱架橋性の架橋性基としてオキサゾリン基を有し、且つ、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-オキサゾリンが挙げられる。

[0073] 更に、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架橋性単量体の例としては、アリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエ

チレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（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が挙げられる。

なお、本発明において、「（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。

[0074] 架橋性単量体は、1種類を単独で用いてもよく、複数種類を組み合わせ用いてもよい。

[0075] [芳香族ビニル単量体単位]

粒子状結着材中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、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-tert-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、ビニルナフタレンなどの芳香族モノビニル化合物が挙げられる。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。

[0076] [脂肪族共役ジエン単量体単位]

粒子状重合体中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、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。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、電極の耐湿性を向上させる観点から、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。

[0077] [その他の単量体単位1]

第1の粒子状重合体が更に含み得るその他の単量体単位1としては、特に限定されないが、例えば、酸性基を含有しない親水性単量体単位（芳香族ビニル単量体、脂肪族共役ジエン単量体単位を除く）、上述した（メタ）アクリル酸エステル単量体単位、不飽和カルボン酸アミド単量体単位、架橋性単量体単位などが挙げられる。酸性基を含有しない親水性単量体単位（芳香族ビニル単量体単位、脂肪族共役ジエン単量体単位を除く）としては、下記で「その他の単量体単位2」として例示する「酸性基を含有しない親水性単量体単位」のうち、芳香族ビニル単量体単位、脂肪族共役ジエン単量体単位を除くものが挙げられる。

[0078] その他の単量体単位1としては、バインダー組成物を含むスラリー組成物の発泡を抑制しつつ、当該バインダー組成物のタック強度を更に低減する観点から、ブチルアクリレートまたはアクリロニトリルを用いることが好ましい。

[0079] [その他の単量体単位2]

第2の粒子状重合体が更に含み得るその他の単量体単位2としては、特に限定されないが、例えば、酸性基を含有しない親水性単量体単位などが挙げられる。

[0080] ー酸性基を含有しない親水性単量体単位ー

粒子状重合体は、その他の単量体単位として、酸性基を含有しない親水性単量体単位を更に含むことが好ましい。粒子状重合体が酸性基を含有しない親水性単量体単位を更に含んでいれば、バインダー組成物のタック強度を低減することができる。

[0081] 粒子状重合体中の酸性基を含有しない親水性単量体単位を形成し得る酸性基を含有しない親水性単量体としては、例えば、水酸基含有単量体；（メタ）アクリロニトリル等のニトリル基含有単量体；ポリアルキレンオキサイド構造含有単量体；などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

なお、本発明において、「（メタ）アクリル」とはアクリルおよび／また

はメタクリルを意味し、「(メタ) アクリロニトリル」は、アクリロニトリルおよび／またはメタクリロニトリルを意味する。

[0082] ここで、水酸基含有単量体としては、例えば、(メタ) アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどのエチレン性不飽和アルコール；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；(メタ) アリル-2-ヒドロキシエチルエーテル、(メタ) アリル-2-ヒドロキシプロピルエーテル、(メタ) アリル-3-ヒドロキシプロピルエーテル、(メタ) アリル-2-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ) アリル-3-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ) アリル-4-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ) アリル-6-ヒドロキシヘキシルエーテルなどのアルキレングリコールのモノ(メタ) アリルエーテル類；ジエチレングリコールモノ(メタ) アリルエーテル、ジプロピレングリコールモノ(メタ) アリルエーテルなどのポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ) アリルエーテル類；グリセリンモノ(メタ) アリルエーテル、(メタ) アリル-2-クロロ-3-ヒドロキシプロピルエーテル、(メタ) アリル-2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルエーテルなどの、(ポリ) アルキレングリコールのハロゲンおよびヒドロキシ置換体のモノ(メタ) アリルエーテル；オイゲノール、イソオイゲノールなどの多価フェノールのモノ(メタ) アリルエーテルおよびそのハロゲン置換体；(メタ) アリル-2-ヒドロキシエチルチオエーテル、(メタ) アリル-2-ヒドロキシプロピルチオエーテルなどのアルキレングリコールの(メタ) アリルチオエーテル類などが挙げられる。

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

[0083] また、ポリアルキレンオキサイド構造含有単量体としては、例えば、式(1)： $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は炭素数が1以上5以下のアルキル基を表し、 n は5以上の整数を表す。) で表されるポリエチレンオキサイド構造含有単

量体を用いることができる。

式(1)中、 R^2 を構成するアルキル基の炭素数は、3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

また、式(1)中、 n は、7以上であることが好ましく、9以上であることが好ましく、また、25以下であることが好ましく、15以下であることがより好ましい。

製品名「AM-90G」、「AM-130G」、「M-90G」、「M-230G」(いずれも新中村化学社製)などのポリエチレンオキサイド構造含有単量体が挙げられる。これらは1種単独で、または、2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

[0084] 酸性基を含有しない親水性単量体の水に対する溶解度は、10,000mg/L以上であることが好ましく、12,000mg/L以上であることがより好ましく、14,000mg/L以上であることが更に好ましく、2,000,000mg/L以下であることが好ましく、1,900,000mg/L以下であることがより好ましい。酸性基を含有しない親水性単量体の水に対する溶解度が上記下限以上であれば、バインダー組成物のタック強度を更に低減することができる。一方、酸性基を含有しない親水性単量体の水に対する溶解度が上記上限以下であれば、バインダー組成物を含むスラリー組成物の発泡を抑制することができる。

なお、本発明において、「水に対する溶解度」は、25℃下での水に対する溶解度を指す。

[0085] その他の単量体単位2としては、バインダー組成物を含むスラリー組成物の発泡を抑制しつつ、当該バインダー組成物のタック強度を更に低減する観点から、アクリロニトリルを用いることが好ましい。

[0086] <非水系二次電池電極用バインダー組成物の性状>

<<平均粒子径>>

[動的光散乱法により測定された平均粒子径 D_a]

動的光散乱法により測定された粒子状結着材の平均粒子径 D_a は、pH8

、0で測定され、110nm以上であることが好ましく、120nm以上であることがより好ましく、130nm以上であることが更に好ましく、1 μ m以下であることが好ましく、600nm以下であることがより好ましく、500nm以下であることが更に好ましい。

動的光散乱法により測定された粒子状結着材の平均粒子径 D_a の値は、例えば、粒子状結着材の形成に用いる単量体の種類および量、重合の方法および条件、粒子状結着材の構造、並びに、粒子状結着材の配合割合（例、第2の粒子状結着材と第1の粒子状結着材の含有比）などにより調節することができる。

なお、本発明において、粒子状結着材の平均粒子径 D_a は、以下の方法により測定することができる。まず、粒子状結着材を含む水分散液（バインダー組成物）のpHを8.0に調整する。pHの調整は、例えば、酸（例、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、クエン酸等）または塩基（例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水等）の添加により行うことができる。次いで、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置（大塚電子株式会社製、型式「nanoSALA」）を用いて、pH調整後の水分散液（バインダー組成物）の粒度分布を測定し、測定された粒度分布において、小径側から計算した光散乱強度の累積度数が50%となる粒子径（ D_{50} ）を平均粒子径 D_a とした。なお、動的光散乱法の測定条件は以下の通りである。

分散媒：イオン交換水

測定温度：25 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C

測定濃度（固形分濃度）：0.5質量%

散乱角度：168.8 $^{\circ}$

光源レーザー波長：660nm

[0087] [レーザー回折散乱法により測定された体積平均粒子径 D_b]

レーザー回折散乱法により測定された粒子状結着材の体積平均粒子径 D_b は、50nm以上であることが好ましく、70nm以上であることがより好ましく、80nm以上であることが更に好ましく、1 μ m以下であることが

好ましく、500nm以下であることがより好ましく、300nm以下であることが更に好ましい。レーザー回折散乱法により測定された粒子状結着材の体積平均粒子径 D_b が上記所定の範囲内であると、バインダー組成物を用いて形成された電極のピール強度を十分に向上させることができる。レーザー回折散乱法により測定された粒子状結着材の体積平均粒子径 D_b が上記下限以上であれば、バインダー組成物を用いて形成された電極を備える二次電池の電解液の注液性を向上させると共に、当該二次電池の内部抵抗を低減することができる。

したがって、レーザー回折散乱法により測定される粒子状結着材の体積平均粒子径 D_b の値は、例えば、粒子状結着材の表層部の内側の粒子の形成に用いる単量体の種類および量、重合の方法および条件、粒子状結着材の構造、並びに、粒子状結着材の配合割合（例、第2の粒子状結着材と第1の粒子状結着材の含有比）などにより調節することができる。

[0088] [D_a/D_b の比]

レーザー回折散乱法により測定された粒子状結着材の体積平均粒子径 D_b に対する、 $pH8.0$ で動的光散乱法により測定された前記粒子状結着材の平均粒子径 $D_{a(pH8.0)}$ の比（ $D_{a(pH8.0)}/D_b$ ）は、1.00以上であることが必要であり、1.05以上であることが好ましく、1.10以上であることがより好ましく、3.0以下であることが好ましく、2.5以下であることがより好ましく、2.0以下であることが更に好ましい。

$D_{a(pH8.0)}/D_b$ の比が上記下限以上であると、バインダー組成物を用いて形成された電極のピール強度を十分に向上させることができる。ここで、上記 $D_{a(pH8.0)}/D_b$ の比が上記下限以上である場合にバインダー組成物を用いて形成された電極のピール強度を十分に向上させ得る理由は、明らかではないが、以下の通りに推察される。即ち、 $D_{a(pH8.0)}/D_b$ の比が上記下限以上である粒子状結着材を含むバインダー組成物を用いた場合、電極の製造において、バインダー組成物を含むスラリー組成物を集電体上に塗布して乾燥することにより電極合材層を形成する際、粒子状結着材が電極合

材層の表面側（即ち、集電体側とは反対側）に移行（マイグレーション）することを抑制できるため、電極合材層中に粒子状結着材が良好に分散して存在することにより、電極のピール強度を十分に向上させることができると考えられる。

一方、上記 $D a_{(pH8.0)} / D b$ の比が上記上限以下であると、バインダー組成物の粘度が過度に上昇することを抑制することにより、バインダー組成物のタック性を良好に維持することができる。

[0089] <バインダー組成物の粘度>

[各 pH での粘度]

バインダー組成物の粘度は、pH に依存して変動し得る。

pH 6.0 で測定されたバインダー組成物の粘度 $\eta 1$ は、 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、 $3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることが更に好ましく、 $1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが更に好ましい。

pH 8.0 で測定されたバインダー組成物の粘度 $\eta 2$ は、 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることが更に好ましく、 $10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $5,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $1,500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが更に好ましい。

バインダー組成物の粘度の値は、例えば、粒子状結着材の形成に用いる単量体の種類および量、重合の方法および条件、粒子状結着材の構造、並びに、粒子状結着材の配合割合（例、第2の粒子状結着材と第1の粒子状結着材の含有比）などにより調節することができる。

なお、本発明において、バインダー組成物の粘度は、以下の方法により測定することができる。水の添加または濃縮による水分除去乾燥により、得られたバインダー組成物の固形分濃度（TS）を30質量%に調整し、酸（例、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、クエン酸等）または塩基（例、水酸化ナトリウ

ム、水酸化カリウム、アンモニア水等）を必要に応じて添加してpHを6.0または8.0に調整した後、B型粘度計を用いて、バインダー組成物の粘度を測定する。粘度測定時の温度は25℃とすることができる。

[0090] [粘度増加率]

バインダー組成物の粘度増加率は、pH6.0で測定されたバインダー組成物の粘度 η_1 と、pH8.0で測定されたバインダー組成物の粘度 η_2 に基づいて、下記式(1)：

$$\text{粘度増加率} = \{ (\eta_2 - \eta_1) / \eta_1 \} \text{ [倍] } \cdots (1)$$

で算出される値である。粘度増加率は、1.00以上であることが必要であり、5以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、100以下であることが好ましく、80以下であることがより好ましく、40以下であることが更に好ましい。粘度増加率が上記下限以上であると、ピール強度を良好に維持することができる。一方、上記粘度増加率が上記上限以下であると、バインダー組成物の粘度が過度に上昇することを抑制することにより、バインダー組成物の粘性を更に良好に維持させることができる。

[0091] バインダー組成物が第1の粒子状結着材と第2の粒子状結着材とを含む場合、平均粒子径、平均粒子径比($D_{a(pH8.0)} / D_b$)、粘度、粘度増加率を、容易に上述した範囲にする観点から、バインダー組成物は、(i)第1の粒子状結着材がコアシェル構造を有し、かつ第1の粒子状結着材のシェル部が酸性官能基含有単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含むこと、あるいは、(ii)第2の粒子状結着材が表層部を備え、かつ第2の粒子状結着材の表層部が酸性官能基含有単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含むことの少なくとも一方を満たすことが好ましく、(i)および(ii)の両方を満たすことがより好ましい。

[0092] <<pH>>

非水系二次電池電極用バインダー組成物のpH(水相のpH)は、6以上であることが好ましく、7以上であることがより好ましく、10以下であることが好ましく、9以下であることがより好ましく、8以下であることが更

に好ましい。バインダー組成物のpHが上記下限以上であれば、バインダー組成物を用いて形成した電極のピール強度を更に向上させることができる。一方、バインダー組成物のpHが上記上限以下であれば、バインダー組成物の粘度が過度に上昇することを抑制することにより、バインダー組成物のタック性を良好に維持することができる。

なお、pHの調整は、水相へのアルカリ種の添加により行われてもよい。アルカリ種としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水が挙げられ、アルカリ中和時に添加ショックで凝集物が発生しづらいことから、アンモニア水が好ましい。

[0093] <非水系二次電池電極用バインダー組成物が含有し得る成分>

非水系二次電池電極用バインダー組成物は、水相中に、酸性水溶性重合体、老化防止剤、防腐剤、消泡剤等を含有していてもよい。また、本発明のバインダー組成物は、上述した第1の粒子状結着材および第2の粒子状結着材以外の結着材（その他の結着材）を含有していてもよい。その他の結着材としては、例えば、水溶性の重合体や、粒子状の重合体を用いることができる。

[0094] <<酸性水溶性重合体>>

非水系二次電池電極用バインダー組成物が水相中に含有し得る酸性水溶性重合体は、例えば、重合による粒子状結着材の生成時に、粒子状結着材の原料となる単量体から副生物として重合生成される。このような酸性水溶性重合体は、例えば、カルボキシル基含有単量体単位を含有し、任意で、芳香族ビニル単量体単位、脂肪族共役ジエン単量体単位を更に含有し得る重合体である。酸性水溶性重合体に含まれ得るカルボキシル基含有単量体単位、芳香族ビニル単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体単位などの各単量体単位を形成し得る単量体としては、「粒子状結着材」の項で上述した単量体を用いることができる。

[0095] このような酸性水溶性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、700以上であることがより好ましく、1,000以上である

ことが更に好ましく、20,000以下であることが好ましく、15,000以下であることがより好ましく、8,000以下であることが更に好ましく、3,500以下であることが一層好ましく、2,000以下であることがより一層好ましい。酸性水溶性重合体の重量平均分子量が上記下限以上であれば、バインダー組成物を用いて形成される電極のピール強度を更に向上させることができる。一方、酸性水溶性重合体の重量平均分子量が上記上限以下であれば、バインダー組成物の粘度が過度に上昇することを抑制することにより、バインダー組成物のタック性を良好に維持することができる。

[0096] なお、酸性水溶性重合体は、塩の形態（酸性水溶性重合体の塩）であってもよい。すなわち、本発明において、「酸性水溶性重合体」には、当該酸性水溶性重合体の塩も含まれる。また、本発明において、重合体が「水溶性」であるとは、温度25℃において重合体0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が1.0質量%未満となることをいう。

[0097] <<老化防止剤>>

老化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（例、4-[[4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]アミノ]-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアリル、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート]、2,4,6-トリス(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)メシチレン)、オリゴマー型フェノール系酸化防止剤（例、WINGSTAY L）、ホスファイト系酸化防止剤（例、3,9-ビス(オクタデシルオキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3,9-ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)2-エチルヘキシルホスファイト、

亜リン酸トリス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル））、イオウ系酸化防止剤（例、ジドデシル３，３’－チオジプロピオネート）等が挙げられる。

[0098] 老化防止剤の添加量は、粒子状結着材１００質量部に対して、０．１質量部以上であることが好ましく、１質量部以上であることがより好ましく、１０質量部以下であることが好ましく、５質量部以下であることがより好ましい。

[0099] <<防腐剤>>

防腐剤としては、例えば、イソチアゾリン系化合物や２－ブロモ－２－ニトロ－１，３－プロパンジオール等既知の防腐剤が挙げられる。ここでイソチアゾリン系化合物としては、特に限定されることなく、特開２０１３－２１１２４６号公報、特開２００５－０９７４７４号公報、および特開２０１３－２０６６２４号公報などに記載のものが挙げられる。なお、防腐剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。そして防腐剤としては、１，２－ベンゾイソチアゾリン－３－オン、２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン、５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン、２－ブロモ－２－ニトロ－１，３－プロパンジオールが好ましく、１，２－ベンゾイソチアゾリン－３－オンがより好ましい。

[0100] バインダー組成物に含まれる防腐剤の量は、粒子状結着材１００質量部に対して、０．０１質量部以上であることが好ましく、０．５質量部以下であることが好ましく、０．４質量部以下であることがより好ましく、０．３質量部以下であることが更に好ましい。防腐剤の含有量が粒子状結着材１００質量部当たり０．０１質量部以上であれば、長期保管後におけるバインダー組成物中の凝集物生成を一層抑制することができ、０．５質量部以下であれば、電極のピール強度を十分に高く確保することができる。

[0101] <バインダー組成物の調製方法>

本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物に含まれる粒子状結着材が１種類の粒子状結着材から構成される場合、本発明の非水系二次電池電極

用バインダー組成物は、単独の反応系で粒子状結着材を含む水分散液として調製されてもよい。

本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物に含まれる粒子状結着材が組成が異なる複数種類の粒子状結着材を含む場合、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、別個の反応系で各々の組成を有する粒子状結着材を含む水分散液を調製し、各水分散液を混合することによって調製されてもよい。また、各水分散液の混合後に、水で希釈してもよく、pHを調整してもよく、添加剤を追加してもよい。

例えば、本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物が、粒子状結着材として、第1の粒子状結着材と第2の粒子状結着材とを含む場合、第1の粒子状結着材と第2の粒子状結着材とを別個の反応系で重合させて、第1の粒子状結着材を含む水分散液と第2の粒子状結着材を含む水分散液をそれぞれ調製し、第1の粒子状結着材を含む水分散液と第2の粒子状結着材を含む水分散液を混合することによってバインダー組成物を調製してもよい。

[0102] <<粒子状結着材を含む水分散液の調製方法>>

粒子状結着材を含む水分散液は、粒子状結着材に含まれる構造単位の間となる単量体をエマルジョン中で重合することにより調製することができる。このような調製方法としては、例えば、バッチ式乳化重合法、エマルジョン（Em）プロップ法、シード重合法が挙げられる。

[0103] バッチ式乳化重合法は、例えば、以下の手順により行われてもよい。粒子状結着材に含まれる単量体単位の間となる単量体を、水、乳化剤、および重合開始剤と混合する。混合物（エマルジョン）を加温して重合反応を行う。所定の重合転化率となった時点で冷却して反応を停止させ、粒子状結着材を含む混合物を得る。混合物から未反応単量体を除去する。混合物のpHを、上述した水相の好ましいpHの範囲内となるように調整し、任意で、上述した添加剤（例、老化防止剤）を添加して、水分散液を非水系二次電池電極用バインダー組成物として得る。重合反応の際の加温は、例えば、40℃以上、45℃以上、50℃以上、55℃以上、または60℃以上、90℃以下、

85℃以下、80℃以下、75℃以下、または70℃以下で行ってもよい。
混合物からの未反応単量体の除去は、例えば、加熱減圧蒸留、スチームの吹込みによって行ってもよい。

[0104] Emプロップ法は、例えば、以下の手順により行われてもよい。コア部形成用の単量体を、水、乳化剤、重合開始剤、および任意で連鎖移動剤と混合する。混合物（エマルジョン）を加温して所定の重合転化率になるまで重合反応を行い、コア部としてのシード粒子重合体を含む混合物を得る。次いで、混合物にシェル部形成用の単量体、並びに、任意で乳化剤および水を連続添加して重合を継続する。第2の粒子状結着材を調製する場合は、次いで、混合物に表層部形成用の単量体、並びに、任意で乳化剤および水を連続添加して重合を継続する。所定の重合転化率となった時点で冷却して反応を停止させ、粒子状結着材を含む混合物を得る。混合物から未反応単量体を除去する。任意で、混合物のpHを、上述した水相の好ましいpHの範囲内となるように調整し、上述した添加剤（例、老化防止剤）を添加して、コアシェル構造を有する第1の粒子状結着材、あるいは、コアシェル構造および表層部を有する第2の粒子状結着材を含む水分散液を得る。

[0105] シード重合法では、例えば、コア部形成用の単量体単位のうち、いずれか1以上の単量体単位を含む重合体からなるシード粒子重合体に、コア部形成用の単量体、水、乳化剤、重合開始剤、および任意で連鎖移動剤と混合し、上記と同様にして重合反応等を行い、コア部としてのシード粒子重合体を含む混合物を得る。次いで、混合物にシェル部形成用の単量体、並びに、任意で乳化剤および水を連続添加して重合を継続する。第2の粒子状結着材を調製する場合は、次いで、混合物に表層部形成用の単量体（酸性官能基含有単量体単位、および任意で、酸性官能基含有単量体単位以外の単量体単位等の、重合体（B）が含有する単量体単位）、並びに、任意で乳化剤および水を連続添加して重合を継続する。所定の重合転化率となった時点で冷却して反応を停止させ、粒子状結着材を含む混合物を得る。混合物から未反応単量体を除去する。

任意で、混合物の pH を、上述した水相の好ましい pH の範囲内となるように調整し、上述した添加剤（例、老化防止剤）を添加して、コアシェル構造を有する第 1 の粒子状結着材、あるいは、コアシェル構造および表層部を有する第 2 の粒子状結着材を含む水分散液を得る。

[0106] 粒子状結着材が、例えばコアシェル構造を有する場合の第 1 の粒子状結着材のように、単量体組成が異なる少なくとも 2 つの部分を持つ場合、バインダー組成物の調製方法は、例えば、少なくとも 2 段階の重合を含む以下の手順により行われてもよい。コア部形成用の単量体を、水、乳化剤、連鎖移動剤、および重合開始剤と混合する。混合物を加温して所定の重合転化率になるまで重合反応を行い、コア部に相当する粒子重合体を形成させる。次いで、反応液にシェル部形成用の単量体、並びに、任意で乳化剤および水を連続添加して重合を継続する。所定の重合転化率となった時点で冷却して反応を停止させ、コアシェル構造を有する粒子状結着材を含む混合物を得る。混合物から未反応単量体を除去する。混合物の pH を、上述した好ましい pH の範囲内となるように調整し、任意で、上述した添加剤（例、老化防止剤）を添加して、コアシェル構造を有する粒子状結着材と水とを含む非水系二次電池電極用バインダー組成物を得る。

[0107] 粒子状結着材が、例えばコアシェル構造を有し、かつ表層部を備えた構造を有する場合の第 2 の粒子状結着材のように、単量体組成が異なる少なくとも 3 つの部分を持つ場合、バインダー組成物の調製方法は、例えば、少なくとも 3 段階の重合を含む以下の手順により行われてもよい。

まず、一段目の重合として、コア部形成用の単量体を、水、乳化剤、連鎖移動剤、および重合開始剤と混合する。混合物を加温して所定の重合転化率になるまで重合反応を行い、コア部で構成される粒子重合体を形成させる。

次いで、二段目の重合として、反応液にシェル部形成用の単量体、並びに、任意で乳化剤および水を連続添加して重合を継続する。所定の重合転化率となった時点で冷却して反応を停止させ、コア部とシェル部とを有するコアシェル構造を有する粒子状結着材と水とを含む粒子重合体を形成させる。

次いで、三段目の重合として、反応液に表層部形成用の単量体、並びに、任意で乳化剤および水を連続添加して重合を継続する。各段の重合の後に、反応液から未反応単量体を除去してもよい。反応後の反応液のpHを、上述した好ましいpHの範囲内となるように調整し、任意で、上述した添加剤（例、老化防止剤）を添加して、表層部を備え、更に、コア部とシェル部とを備えるコアシェル構造を有する粒子状結着材の水分散液を得る。

[0108] バインダー組成物の調製に用いる乳化剤としては、例えば、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリル硫酸、またはこれらの塩（例、カリウム塩、ナトリウム塩）が挙げられる。乳化剤の添加量は、粒子状結着材を構成する重合体の単量体単位合計量100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.2質量部以上であることがより好ましく、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましい。

バインダー組成物の調製に用いる重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、n-ブチルリチウム、過硫酸アンモニウムが挙げられる。重合開始剤の添加量は、粒子状結着材を構成する重合体の単量体単位合計量100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.2質量部以上であることがより好ましく、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましい。

バインダー組成物の調製に用いる連鎖移動剤としては、例えば、 α -メチルスチレンダイマー、tert-ドデシルメルカプタン、3-メルカプト-1,2-プロパンジオールが挙げられる。連鎖移動剤の添加量は、粒子状結着材を構成する重合体の単量体単位合計量100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.2質量部以上であることがより好ましく、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましい。

[0109] <バインダー組成物のタック性>

上述した本発明のバインダー組成物は、良好なタック性を有している。

タック強度が低いほど、電極合材層の形成時に乾燥機等への付着が起これず生産性が良好になる（タック強度が高いと、乾燥機の壁面や搬送機等に硬く付着し始め生産効率が落ちるばかりでなく均一な品質が得られない等の問題も生じ好ましくない）。また、タック強度が低いほど、ロールにて加工した際におけるロールへの粘着性が低く、ロール加工性に優れると判断できる。

バインダー組成物を乾燥して形成させたフィルムの一方の面に対し、SUS製プローブを、押付け速度3 mm/s、押付け荷重：100 gf、押付け保持時間1秒の条件にて、押付け動作を行い、次いで、引き上げ速度3 mm/sにて、SUS製プローブを引き上げた際における、タック強度（N）が、8 N以下、好ましくは4 N以下であることを意味する。

なお、本発明において、バインダー組成物のタック強度は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0110] （非水系二次電池電極用スラリー組成物）

本発明のスラリー組成物は、電極の電極合材層の形成用途に用いられる組成物であり、本発明のバインダー組成物と、電極活物質を含有し、任意に、上記成分以外の成分（以下、「その他の成分」と称する）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、スラリー組成物として良好なタック性を有すると共に、ピール強度に優れる電極を形成可能である。そして、本発明のスラリー組成物を用いて形成したピール強度に優れる電極を用いることにより、二次電池に優れた性能を発揮させることができ、例えば、サイクル特性等の電池特性を向上させると共に、二次電池の内部抵抗を低減することができる。

[0111] ＜バインダー組成物の配合量＞

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、バインダー組成物の配合量は、電極活物質100質量部当たり、固形分換算で、粒子状結着材の量が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。

[0112] <電極活物質>

そして、電極活物質としては、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を使用することができる。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としては、特に限定されることなく、以下の電極活物質を用いることができる。

[0113] [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 (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、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、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、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)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) で表されるリチウム過剰のスピンネル化合物、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 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。

[0114] [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 500mAh/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、Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn、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。

[0115] そして、金属系負極活物質の中でも、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。

[0116] シリコン系負極活物質としては、例えば、ケイ素（Si）、ケイ素とコバルト、ニッケル、鉄などとの合金、 SiO_x 、Si含有材料と炭素材料との混合物、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。

[0117] ここで、 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、不活性ガス雰囲気下で行うことができる。

。

[0118] Si 含有材料と炭素材料との混合物としては、ケイ素や SiO_x などの Si 含有材料と、炭素質材料や黒鉛質材料などの炭素材料とを、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粉碎混合したものが挙げられる。なお、炭素質材料や黒鉛質材料としては、炭素系負極活物質として使用し得る材料を用いることができる。

[0119] 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、例えば不活性ガス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。ここで、粉碎混合物を熱処理する際の温度が高い場合には、炭化したポリマーや任意成分として配合した炭素材料よりなる導電性カーボンのマトリックス中に SiO の不均化反応により生成した SiO_x が分散した複合化物（ $\text{Si}-\text{SiO}_x-\text{C}$ 複合体）が生成する。また、粉碎混合物を熱処理する際の温度が比較的低い場合には、 SiO 中の Si の一部が導電性カーボンで置換された複合化物（ $\text{SiO}-\text{C}$ ）が生成する。

[0120] 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て用いてもよい。

[0121] <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、分散剤、粘度調整剤（増粘剤）、ホスファイト系酸化防止剤、金属捕捉剤、導電材等が挙げられる。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て用いてもよい。

[0122] <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、バインダー組成物と、電極活物質と、必要に応じて用いられるその他の成分とを、バインダー組成物に通常含まれる水相（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。

なお、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

機を用いて混合することができる。

[0123] (非水系二次電池用電極)

本発明の非水系二次電池用電極は、上述した非水系二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成した電極合材層を備える。したがって、電極合材層は、上述したスラリー組成物の乾燥物よりなり、通常、電極活物質と、粒子状結着材に由来する成分とを含有し、任意に、その他の成分を更に含有する。なお、電極合材層中に含まれている各成分は、上記非水系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、それらの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。また、粒子状結着材は、スラリー組成物中では粒子形状で存在するが、スラリー組成物を用いて形成された電極合材層中では、粒子形状であってもよいし、その他の任意の形状であってもよい。

そして、本発明の非水系二次電池用電極は、上述した非水系二次電池電極用スラリー組成物を使用して電極合材層を形成しているので、優れたピール強度を有している。したがって、本発明の非水系二次電池用電極を備える非水系二次電池は、優れた性能を発揮することができ、例えば、サイクル特性等の電池特性に優れると共に、内部抵抗が低減されている。

[0124] <非水系二次電池用電極の製造>

ここで、本発明の非水系二次電池用電極の電極合材層は、例えば、以下の方法を用いて形成することができる。

- 1) 本発明のスラリー組成物を集電体の表面に塗布し、次いで乾燥する方法；
- 2) 本発明のスラリー組成物に集電体を浸漬後、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、乾燥して電極合材層を製造し、得られた電極合材層を集電体の表面に転写する方法。

これらの中でも、前記1)の方法が、電極合材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スラリー組成物を乾燥させて集電体上に電極合材層を形成する工程（乾燥工程）を含む。

[0125] [塗布工程]

上記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。

なお、本発明のスラリー組成物を用いれば、スラリー組成物を集電体上に高速で塗布して電極を製造した場合であっても、形成される電極に優れたピール強度を発揮させることができるので、上記スラリー組成物を高速塗工に用いることができる。

[0126] 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。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。

[0127] [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、低湿風による乾燥法、真空乾燥法、赤外線や電子線などの照射による乾燥法を用いることができる。このように集電体上の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非水系二次電池用電極を得ることができる。なお、本発明のスラリー組成物を用いれば、集電体上に塗布されたスラリー組成物を高速で乾燥させて電極を製造した場合であっても、形

成される電極に優れたピール強度を発揮させることができる。

[0128] 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と共に得られる電極合材層を高密度化することができる。また、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。

[0129] (非水系二次電池)

本発明の非水系二次電池は、正極と、負極と、電解液と、セパレータとを備えており、上述した非水系二次電池用電極を正極および負極の少なくとも一方として用いる。そして、本発明の非水系二次電池は、上述した非水系二次電池用電極を正極および負極の少なくとも一方として用いて製造されるため、優れた性能を発揮することができ、例えば、サイクル特性等の電池特性に優れると共に、内部抵抗が低減されている。

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。

[0130] <電極>

ここで、本発明の非水系二次電池で使用し得る、上述した本発明の非水系二次電池用電極以外の電極としては、特に限定されることなく、二次電池の製造に用いられている既知の電極を用いることができる。具体的には、上述した本発明の非水系二次電池用電極以外の電極としては、既知の製造方法を用いて集電体上に電極合材層を形成してなる電極などを用いることができる。

[0131] <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。リチウムイオン二次電池の支持電解質としては、例えば、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{S}$

$\text{O}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 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、 LiPF_6 、 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種類以上を任意の比率で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。

[0132] 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、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； γ -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、カーボネート類を用いることが好ましい。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することができる。

[0133] <セパレータ>

セパレータとしては、特に限定されることなく、例えば特開2012-204303号公報に記載のものを用いることができる。これらの中でも、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、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（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）の樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

[0134] そして、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。ここで、本発明の非水系二次電池では、正極および負極の少なくとも一方、好ましくは負極として、上述した非水系二次電池用電極を使用する。なお、本発明の非水系二次電池には、二次電池の内部の圧力上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。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

[0135] 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。

そして、実施例および比較例において、粒子状結着材の動的光散乱法により測定された平均粒子径 D_a 、レーザー回折散乱法により測定された体積平均粒子径 D_b 、バインダー組成物の粘度およびタック性、負極のピール強度、並びに、リチウムイオン二次電池の内部抵抗およびサイクル特性は、以下の方法で測定または評価した。

[0136] (測定または評価方法)

＜動的光散乱法により測定された粒子状結着材の平均粒子径 D_a ＞

バインダー組成物に対して塩酸または水酸化ナトリウムを必要に応じて添加し、バインダー組成物のpHを6.0または8.0に調整した。動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置（大塚電子株式会社製、型式「nano S A Q L A」）を用いて、上記で得られたpH調整後のバインダー組成物（粒子状結着材の水分散液）の粒度分布（体積基準）を測定し、測定された粒度分布において、小径側から計算した光散乱強度の累積度数が50%となる粒子径（ D_{50} ）を平均粒子径 D_a とした。なお、動的光散乱法の測定条件は以下の通りである。

分散媒：イオン交換水

測定温度：25 ± 1℃

測定濃度（固形分濃度）：0.5質量%

散乱角度：168.8°

光源レーザー波長：660nm

[0137] <レーザー回折散乱法により測定された粒子状結着材の体積平均粒子径D_b>

レーザー回折散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置（ベックマン・コールター、製品名「LS13320XR」）を用いて、得られたバインダー組成物（粒子状結着材の水分散液）の粒度分布（体積基準）を測定し、測定された粒度分布において、小径側から計算した累積体積が50%となる粒子径（D₅₀）を平均粒子径D_bとした。

[0138] <バインダー組成物の粘度>

水の添加または濃縮による水分除去により、得られたバインダー組成物の固形分濃度を30質量%に調整し、塩酸または水酸化ナトリウムを必要に応じて添加してpHを6.0または8.0に調整した後、B型粘度計（東機産業社製、製品名「TVB-10」、回転数：60rpm）を用いて、バインダー組成物の粘度を測定した。粘度測定時の温度は25℃であった。

[0139] <バインダー組成物のタック性>

バインダー組成物を銅箔上へ乾燥後のフィルム厚さが5μmとなるように塗布し、110℃で5分間乾燥させ、バインダーフィルムを作製した。作製したフィルムを30mm×20mmの寸法に切り出して試験片とした。当該試験片の一方の面に対し、SUS製プローブ（10mmφ）を、押付け速度3mm/s、押付け荷重：100gf、押付け保持時間1秒の条件にて、押付け動作を行い、次いで、引き上げ速度3mm/sにて、SUS製プローブを引き上げた際における、タック強度（N）を測定し、下記の基準により評価した。タック強度が低いほど、乾燥機等への付着が起こらず生産性が良好になる（タック強度が高くと、乾燥機の壁面や搬送機等に硬く付着し始め生

産効率が落ちるばかりでなく均一な品質が得られない等の問題も生じ好ましくない)。また、タック強度が低いほど、ロールにて加工した際におけるロールへの粘着性が低く、ロール加工性に優れると判断できる。

A : タック強度が 4 N 以下

B : タック強度が 4 N より大きく 8 N 以下

C : タック強度が 8 N より大きい

[0140] <負極のピール強度>

作製した負極を長さ 100 mm、幅 10 mm の長方形に切り出して試験片とした。この試験片を、負極合材層の表面を下にして、負極合材層の表面にセロハンテープを貼り付けた。この際、セロハンテープとしては J I S Z 1522 に規定されるものを用いた。また、セロハンテープは試験台に固定しておいた。その後、集電体の一端を鉛直上方に引張り速度 50 mm / 分で引っ張って剥がしたときの応力を測定した。この測定を 3 回行い、その平均値を求め、当該平均値をピール強度として、下記の基準で評価した。

A : ピール強度が 10 N / m 以上

B : ピール強度が 7 N / m 以上 10 N / m 未満

C : ピール強度が 7 N / m 未満

[0141] <リチウムイオン二次電池の内部抵抗>

リチウムイオン二次電池の内部抵抗を評価するために、以下のようにして 1 V 抵抗を測定した。温度 25℃ で、電圧が 4.2 V となるまで 0.1 C の充電レートで充電し、10 分間休止した後、0.1 C の放電レートで 3.0 V まで定電流 (CC) 放電させる操作を 3 回繰り返すコンディショニング処理を施した。その後、-10℃ 雰囲気下で、1 C (C は定格容量 (mA) / 1 時間 (h) で表される数値) で 3.75 V まで充電した後、3.75 V を中心として 0.5 C、1.0 C、1.5 C、2.0 C で、20 秒間充電と 20 秒間放電とをそれぞれ行った。そして、それぞれの場合について、充電側における 15 秒後の電池電圧を電流値に対してプロットし、その傾きを 1 V 抵抗 (Ω) として求めた。得られた 1 V 抵抗の値 (Ω) について、比較例 1

の I V 抵抗と比較して、下記の基準により評価を行なった。なお、I V 抵抗の値が小さいほど、二次電池の内部抵抗が低いことを示す。

A : 比較例 1 の I V 抵抗に対し、80%以上85%未満

B : 比較例 1 の I V 抵抗に対し、85%以上95%未満

C : 比較例 1 の I V 抵抗に対し、95%以上105%未満

D : 比較例 1 の I V 抵抗に対し、105%以上

[0142] <リチウムイオン二次電池のサイクル特性>

実施例、比較例で作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度25℃で5時間静置した。次に、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.65Vまで充電し、その後、温度60℃で12時間エージング処理を行った。そして、温度25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧3.00Vまで放電した。その後、0.2Cの定電流法にて、定電流(CC)一定電圧(CV)充電(上限セル電圧4.20V)を行い、0.2Cの定電流法にて3.00VまでCC放電した。この0.2Cにおける充放電を3回繰り返し実施した。

その後、温度25℃の環境下、セル電圧4.20-3.00V、1.0Cの充放電レートにて充放電の操作を100サイクル行った。その際、第1回目のサイクルの放電容量をX1、第100回目のサイクルの放電容量をX2と定義した。該放電容量X1および放電容量X2を用いて、 $\Delta C' = (X2 / X1) \times 100 (\%)$ で示される容量変化率を求め、以下の基準により評価した。この容量変化率 $\Delta C'$ の値が大きいほど、サイクル特性に優れていることを示す。

A : $\Delta C'$ が93%以上

B : $\Delta C'$ が90%以上93%未満

C : $\Delta C'$ が87%以上90%未満

D : $\Delta C'$ が87%未満

[0143] (実施例1)

<第1の粒子状結着材を含む水分散液の調製>

まず、一段目の重合では、攪拌機付き 5 MP a 耐圧容器 A に、芳香族ビニル単量体としてスチレン 24.0 部、脂肪族共役ジエン単量体として 1,3-ブタジエン 73.0 部、乳化剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩 0.6 部、イオン交換水 143 部、連鎖移動剤として *tert*-ドデシルメルカプタン 0.1 部および重合開始剤として過硫酸カリウム 0.3 部を入れ、十分に攪拌した後、55℃に加温して重合を開始させ、10 時間反応させた。次いで 65℃に加温し、更に 6 時間反応させた。その後、二段目の重合として、メタクリル酸 3 部を添加し、85℃に加温し、更に 6 時間反応させた。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行い、老化防止剤として *Wingstay* L 分散物 1 部を添加して、第 1 の粒子状結着材を含む水分散液を得た。

[0144] <第 2 の粒子状結着材を含む水分散液の調製>

まず、一段目の重合では、攪拌機を備えた反応器 B 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 76.5 部、酸性官能基含有単量体(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 1.0 部、不飽和カルボン酸アミド単量体として *N*-メチロールアクリルアミド 1.5 部、架橋性単量体単位(不飽和カルボン酸エポキシ単量体)としてアリルグリシジルエーテル 1.5 部、その他の単量体 2 としてアクリロニトリル 1.5 部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.3 部、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 0.5 部、イオン交換水 300 部を入れ、十分に攪拌した後、70℃に加温して 4 時間反応を進行させた。次いで、二段目の重合では、芳香族ビニル単量体としてスチレン 15.0 部を、添加時間 1 時間以内に重合系内に添加した。添加終了後、80℃に加温して 2 時間反応を進行させた。その後、三段目の重合では、酸性官能基含有単量体(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 3.0 部を添加し、更に 4 時間反応させた。こうして得られた重合生成物を含んだ水分散液を 30℃以下まで冷却した。以上により、一段目の重合で形成された重合体を含むコア部と二段目の重合で形成された重合体を含むシェル部とを有するコア

シェル粒子の表層部に、三段目の重合で形成された重合体を含む構造を有する第2の粒子状結着材を含む水分散液を得た。

[0145] <水分散液の混合によるバインダー組成物の調製>

第1の粒子状結着材を含む水分散液と第2の粒子状結着材を含む水分散液とを混合して、リチウムイオン二次電池負極用バインダー組成物を得た。バインダー組成物に含まれる粒子状結着材の質量比は、第1の粒子状結着材が80%、第2の粒子状結着材が20%の配合割合であった。

得られたバインダー組成物を用いて、粒子状結着材の動的光散乱法により測定されたpH6.0および8.0での平均粒子径 D_a 、レーザー回折散乱法により測定された体積平均粒子径 D_b 、およびバインダー組成物のタック性を測定または評価した。結果を表1に示す。

[0146] <非水系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、負極活物質としての人造黒鉛（タップ密度： 0.85 g/cm^3 、容量： 360 mAh/g ）100部、導電材としてのカーボンプラック（TIMCAL社製、製品名「SuperC65」）1部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（ダイセル社製、製品名「DaiCel 2200」）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、上述で調製されたバインダー組成物を固形分相当量で2.0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、流動性の良い負極用スラリー組成物を得た。

[0147] <負極の形成>

得られた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 $15\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の上に、 1.2 m/min の速度（通常速度）で、乾燥後の目付が 10.5 mg/cm^2 になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、

銅箔を 1.2 m/min の速度で 120°C のオーブン内を1分間、 130°C のオーブンを1分間かけて搬送することにより行った。

得られた負極原反をロールプレスで圧延して、負極合材層の密度が 1.70 g/cm^3 の負極（通常塗工速度による負極）を得た。そして、負極のピール強度を評価した。結果を表1に示す。さらに、スラリー組成物を銅箔上に塗布する際の速度を 1.2 m/min から 3.6 m/min （高速）に変更すると共に、乾燥の際の搬送速度も 1.2 m/min から 3.6 m/min に変更して、 120°C のオーブン内を20秒間、 150°C のオーブンを20秒間かけて搬送したこと以外は上記と同様の操作を行い、高速塗工で製造した場合の負極を得た。そして、高速塗工で製造した場合の負極のピール強度を評価した。結果を表1に示す。

[0148] <正極の形成>

正極活物質としてのメディアン径 $12\text{ }\mu\text{m}$ の LiCoO_2 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、正極用スラリー組成物を得た。

得られた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 $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔の上に、乾燥後の目付が 23 mg/cm^2 になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、アルミ箔を 0.5 m/分 の速度で 60°C のオーブン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、 120°C にて2分間加熱処理して、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、正極合材層の密度が 4.0 g/cm^3 の正極を得た。

[0149] <セパレータの準備>

セパレータ基材よりなるセパレータとして、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」）を準備した。

[0150] <リチウムイオン二次電池の作製>

上述の通り作製したプレス後のリチウムイオン二次電池用正極とプレス後のリチウムイオン二次電池用負極（通常塗工速度による負極）とを、セパレータ（厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製微多孔膜）を、セパレータ／正極／セパレータ／負極となるように介在させることにより、積層体を得た。次に、電極およびセパレータの積層体を、直径 20 mm の芯に対して捲回することにより、正極、セパレータ、および負極を備える捲回体を得た。続いて、得られた捲回体を、 10 mm/秒 の速度で、厚さ 4.5 mm になるまで一方向から圧縮することにより扁平体を得た。なお、得られた扁平体は平面視楕円形をしており、その長径と短径との比（長径／短径）は 7.7 であった。また、非水系電解液（濃度 1.0 M の LiPF_6 溶液、溶媒：エチレンカーボネート（EC）／エチルメチルカーボネート（EMC）＝ $3/7$ （質量比）の混合溶媒に、添加剤としてビニレンカーボネート（VC） 2 体積％を更に添加）を準備した。

次に、上記扁平体を、上記非水系電解液とともにアルミニウム製のラミネートケース内に收容した。そして、負極リードおよび正極リードを所定の箇所へ接続した後に、ラミネートケースの開口部を熱で封口することにより、非水系二次電池としてのラミネート型リチウムイオン二次電池を製造した。なお、得られた二次電池は、幅 35 mm × 高さ 48 mm × 厚さ 5 mm のパウチ形であり、公称容量は 700 mAh であった。

そして、このリチウムイオン二次電池の内部抵抗およびサイクル特性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0151]（実施例 2）

水分散液の混合によるバインダー組成物の調製の際に、バインダー組成物に含まれる粒子状結着材の質量比を、第 1 の粒子状結着材が 50% 、第 2 の粒子状結着材が 50% の配合割合に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、バインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作製または準備し、測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0152] (実施例3)

第2の粒子状結着材を含む水分散液の調製の際に、一段目の重合で用いた(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレートの添加量を76.5部から74.5部に変更し、三段目の重合で用いたエチレン性不飽和カルボン酸単量体としてのメタクリル酸の添加量を3.0部から5.0部に変更したこと以外は、実施例2と同様にして、バインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作製または準備し、測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0153] (実施例4)

第2の粒子状結着材を含む水分散液の調製の際に、一段目の重合で用いた(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレートの添加量を76.5部から75.5部に変更し、三段目の重合で用いたエチレン性不飽和カルボン酸単量体としてのメタクリル酸の添加量を3.0部から20.0部に変更したこと以外は、実施例2と同様にして、バインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作製または準備し、測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0154] (実施例5)

第2の粒子状結着材を含む水分散液の調製の際に、一段目の重合で用いた単量体の組成を、(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79.5部、酸性官能基含有単量体(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1.0部、その他の単量体としてアクリロニトリル1.5部に変更したこと以外は、実施例2と同様にして、バインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作製または準備し、測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0155] (実施例6)

第2の粒子状結着材を含む水分散液の調製の際に、一段目の重合で用いた単量体の組成を、(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78.0部、酸性官能基含有単量体(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 1.0部、不飽和カルボン酸アミド単量体としてN-メチロールアクリルアミド 1.5部、その他の単量体としてアクリロニトリル 1.5部に変更したこと以外は、実施例2と同様にして、バインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作製または準備し、測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0156] (実施例7)

第2の粒子状結着材を含む水分散液の調製の際に、一段目の重合で用いた単量体の組成を、(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 7.8部、酸性官能基含有単量体(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 1.0部、架橋性単量体単位(不飽和カルボン酸エポキシ単量体)としてアリルグリシジルエーテル 1.5部、その他の単量体としてアクリロニトリル 1.5部に変更したこと以外は、実施例2と同様にして、バインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作製または準備し、測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0157] (実施例8)

第1の粒子状結着材を含む水分散液の調製の際に、一段目の重合で用いた単量体の組成を、芳香族ビニル単量体としてスチレン 1.9部、脂肪族共役ジエン単量体として1,3-ブタジエン 6.8部、その他の単量体1としてブチルアクリレート 1.0部に変更したこと以外は、実施例2と同様にして、バインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作製または準備し、測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0158] (実施例9)

第1の粒子状結着材を含む水分散液の調製の際に、一段目の重合で用いたその他の単量体1を、ブチルアクリレートからアクリロニトリルに変更したこと以外は、実施例8と同様にして、バインダー組成物、非水系二次電池負

極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作製または準備し、測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0159] (実施例 10)

第 2 の粒子状結着材を含む水分散液の調製の際に、一段目の重合で用いた単量体の組成を、(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 82.5 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 1.0 部、その他の単量体としてアクリロニトリル 1.5 部に変更し、三段目の重合を行わなかったこと以外は、実施例 2 と同様にして、バインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作製または準備し、測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0160] (実施例 11)

第 1 の粒子状結着材を含む水分散液の調製の際に、一段目の重合で用いた単量体の組成を、芳香族ビニル単量体としてスチレン 59.0 部、脂肪族共役ジエン単量体として 1,3-ブタジエン 39.0 部、酸性官能基含有単量体(エチレン性不飽和カルボン酸単量体)としてイタコン酸 2.0 部に変更し、二段目の重合を行わなかったこと以外は、実施例 3 と同様にして、バインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作製または準備し、測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0161] (比較例 1)

第 1 の粒子状結着材を含む水分散液を、そのままバインダー組成物(第 1 の粒子状結着材 100%)とした以外は、実施例 11 と同様にして、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作製または準備し、測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0162] (比較例 2)

第 2 の粒子状結着材を含む水分散液を、そのままバインダー組成物(第 2 の粒子状結着材 100%)とした以外は、実施例 10 と同様にして、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作

製または準備し、測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0163] (比較例 3)

第 2 の粒子状結着材を含む水分散液の調製の際に、一段目の重合で用いた (メタ) アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレートの添加量を 76.5 部から 79.5 部に変更し、三段目の重合を行わず、このようにして得られた第 2 の粒子状結着材を含む水分散液を、そのままバインダー組成物 (第 2 の粒子状結着材 100%) とした以外は、実施例 1 と同様にして、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作製または準備し、測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0164] (比較例 4)

第 2 の粒子状結着材を含む水分散液の調製の際に、一段目の重合で用いた単量体の組成を、(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 81.5 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 1.0 部、その他の単量体としてアクリロニトリル 1.5 部に変更し、二段目の重合で用いた単量体の組成を、芳香族ビニル単量体としてスチレン 15.0 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 1.0 部に変更し、三段目の重合を行わなかったこと以外は、実施例 11 と同様にして、バインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作製または準備し、測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0165] (比較例 5)

第 2 の粒子状結着材を含む水分散液の調製の際に、一段目の重合で用いた (メタ) アクリル酸エステル単量体としてのブチルアクリレートの添加量を 74.5 部から 79.5 部に変更し、三段目の重合を行わず、水分散液の混合によるバインダー組成物の調製の際に、ポリカルボン酸であるアロン T-50 (東亜合成株式会社製) を添加し、バインダー組成物の組成比を、第 1 の粒子状結着材が 47.5%、第 2 の粒子状結着材が 47.5%、ポリカルボン酸であるアロン T-50 が 5.0% となる配合割合に変更したこと以外

は、実施例 1 1 と同様にして、バインダー組成物、非水系二次電池負極用スラリー組成物、負極、正極、リチウムイオン二次電池を作製または準備し、測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0166] なお、表 1 中、

「S t」は、スチレンを示し、

「B D」は、1, 3-ブタジエンを示し、

「I A」は、イタコン酸を示し、

「B A」は、ブチルアクリレートを示し、

「A N」は、アクリロニトリルを示し、

「M A A」は、メタクリル酸を示し、

「N M A」は、N-メチロールアクリルアミドを示し、

「A G E」は、アリルグリシジルエーテルを示し、

「乳化剤」は、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを示す。

[0167]

[0168] 表 1 より、本発明の範囲内である実施例 1 ～ 11 で作製したバインダー組成物を用いれば、ピール強度に優れた非水系二次電池用電極を形成可能であり、且つ、良好なタック性を有する非水系二次電池電極用バインダー組成物を提供することができることがわかる。

産業上の利用可能性

[0169] 本発明によれば、ピール強度に優れた非水系二次電池用電極を形成可能であり、且つ、良好なタック性を有する非水系二次電池電極用バインダー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、ピール強度に優れた非水系二次電池用電極を形成可能な非水系二次電池電極用スラリー組成物を提供することができる。

さらに、本発明によれば、ピール強度に優れた非水系二次電池用電極、および、当該非水系二次電池用電極を備える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] 粒子状結着材と、水とを含む非水系二次電池電極用バインダー組成物であって、
- レーザー回折散乱法により測定された前記粒子状結着材の体積平均粒子径 D_b に対する、 $pH 8.0$ で動的光散乱法により測定された前記粒子状結着材の平均粒子径 $D_{a(pH 8.0)}$ の比 $(D_{a(pH 8.0)} / D_b)$ が 1.00 以上であり、
- 非水系二次電池電極用バインダー組成物は、温度 $25^\circ C$ 、固形分濃度 30.0 質量%、 $pH 6.0$ にした際の粘度を η_1 、温度 $25^\circ C$ 、固形分濃度 30.0 質量%、 $pH 8.0$ にした際の粘度を η_2 とした場合に、下記式 (1) :
- $$\text{粘度増加率} = \{ (\eta_2 - \eta_1) / \eta_1 \} [\text{倍}] \quad \cdots (1)$$
- で算出される粘度増加率が 1 倍以上である、
- 非水系二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項2] 前記粒子状結着材は、第1の粒子状結着材と、前記第1の粒子状結着材とは組成が異なる第2の粒子状結着材とを含む、請求項1に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項3] レーザー回折散乱法により測定された体積平均粒子径が、前記第1の粒子状結着材は 70 nm 以上 200 nm 以下であり、前記第2の粒子状結着材は 150 nm 以上 500 nm 以下である、請求項2に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項4] 前記第1の粒子状結着材は、コア部と、前記コア部の外表面の少なくとも一部を覆うシェル部とを備えるコアシェル構造を有し、
- 前記第2の粒子状結着材は、表層部と、前記表層部の内側に位置してコア部および前記コア部の外表面の少なくとも一部を覆うシェル部を備えるコアシェル粒子とを有する、請求項2に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物。
- [請求項5] 前記第1の粒子状結着材のシェル部および前記第2の粒子状重合体

の表層部は、それぞれ、酸性官能基含有単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含む、請求項4に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物。

[請求項6] 前記第1の粒子状結着材のコア部は、芳香族ビニル単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体単位を含有する重合体を含み、

前記第1の粒子状結着材のシェル部は、酸性官能基含有単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含む、請求項4に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物。

[請求項7] 前記第2の粒子状結着材のコア部は、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含み、

前記第2の粒子状結着材のシェル部は、芳香族ビニル単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含み、

前記第2の粒子状結着材の表層部は、酸性官能基含有単量体単位を80質量%以上の割合で含有する重合体を含む、請求項4に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物。

[請求項8] 前記第2の粒子状結着材中で前記コア部が占める割合が、50質量%以上95質量%以下である、請求項7に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物。

[請求項9] pHが6.0以上10.0以下である、請求項1に記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物。

[請求項10] 電極活物質と、請求項1～9のいずれかに記載の非水系二次電池電極用バインダー組成物とを含む、非水系二次電池電極用スラリー組成物。

[請求項11] 請求項10に記載の非水系二次電池電極用スラリー組成物を用いて形成した電極合材層を備える、非水系二次電池用電極。

[請求項12] 正極、負極、セパレータおよび電解液を有し、
前記正極および前記負極の少なくとも一方が請求項11に記載の非水系二次電池用電極である、非水系二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/027653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i; **C08F 267/06**(2006.01)i; **C08F 279/02**(2006.01)i; **C08F 285/00**(2006.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i;
H01M 4/139(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0566**(2010.01)i
 FI: H01M4/62 Z; C08F267/06; C08F279/02; C08F285/00; H01M4/13; H01M4/139; H01M10/052; H01M10/0566

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; C08F267/06; C08F279/02; C08F285/00; H01M4/13; H01M4/139; H01M10/052; H01M10/0566

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	JP 2017-69062 A (NIPPON ZEON CO) 06 April 2017 (2017-04-06)	1-12
A	WO 2016/035286 A1 (NIPPON ZEON CO) 10 March 2016 (2016-03-10)	1-12
A	JP 2012-182012 A (PANASONIC CORP) 20 September 2012 (2012-09-20)	1-12



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

11 October 2023

Date of mailing of the international search report

24 October 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/027653

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2017-69062	A	06 April 2017	US	2018/0261845	A1
				WO	2017/056489	A1
				EP	3358661	A1
				CN	108140838	A
				KR	10-2018-0063078	A

WO	2016/035286	A1	10 March 2016	US	2017/0256800	A1
				CN	106663813	A
				KR	10-2017-0053615	A

JP	2012-182012	A	20 September 2012	(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/62(2006.01)i; C08F 267/06(2006.01)i; C08F 279/02(2006.01)i; C08F 285/00(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i FI: H01M4/62 Z; C08F267/06; C08F279/02; C08F285/00; H01M4/13; H01M4/139; H01M10/052; H01M10/0566														
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）） H01M4/62; C08F267/06; C08F279/02; C08F285/00; H01M4/13; H01M4/139; H01M10/052; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-69062 A（日本ゼオン株式会社）06.04.2017（2017 - 04 - 06）</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/035286 A1（日本ゼオン株式会社）10.03.2016（2016 - 03 - 10）</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-182012 A（パナソニック株式会社）20.09.2012（2012 - 09 - 20）</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2017-69062 A（日本ゼオン株式会社）06.04.2017（2017 - 04 - 06）	1-12	A	WO 2016/035286 A1（日本ゼオン株式会社）10.03.2016（2016 - 03 - 10）	1-12	A	JP 2012-182012 A（パナソニック株式会社）20.09.2012（2012 - 09 - 20）	1-12
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 2017-69062 A（日本ゼオン株式会社）06.04.2017（2017 - 04 - 06）	1-12												
A	WO 2016/035286 A1（日本ゼオン株式会社）10.03.2016（2016 - 03 - 10）	1-12												
A	JP 2012-182012 A（パナソニック株式会社）20.09.2012（2012 - 09 - 20）	1-12												
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 11.10.2023		国際調査報告の発送日 24.10.2023												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 福井 晃三 4X 1192 電話番号 03-3581-1101 内線 3435												

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/027653

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2017-69062	A	06.04.2017	US	2018/0261845	A1	
				WO	2017/056489	A1	
				EP	3358661	A1	
				CN	108140838	A	
				KR	10-2018-0063078	A	

WO	2016/035286	A1	10.03.2016	US	2017/0256800	A1	
				CN	106663813	A	
				KR	10-2017-0053615	A	

JP	2012-182012	A	20.09.2012	(ファミリーなし)			
