

(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6月27日(27.06.2024)



(10) 国際公開番号

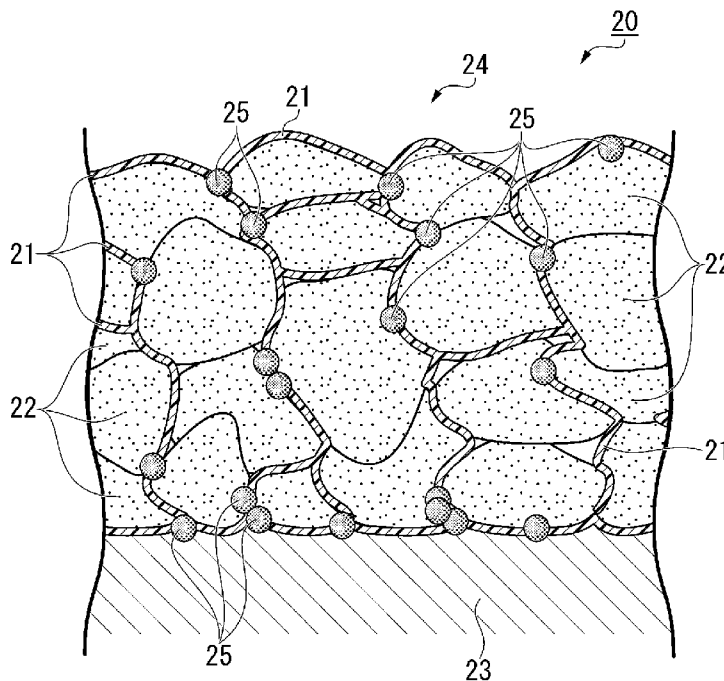
WO 2024/135437 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *C08L 33/00* (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
C08F 283/00 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
C08G 65/329 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/044228
- (22) 国際出願日: 2023年12月11日(11.12.2023)
- (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 2022-202379 2022年12月19日(19.12.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川原 勇汰 (KAWAHARA Yuta); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 池端 亮介 (IKEHATA Ryohsuke); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 堀越 秀雄 (HORIKOSHI Hideo); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 及川 周, 外 (OIKAWA Shu et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

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

(54) 発明の名称: 非水系二次電池用バインダー組成物および非水系二次電池電極

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a binder composition for nonaqueous secondary batteries, the composition containing a copolymer and a polyrotaxane, wherein: the copolymer has a first structural unit that is derived from a monomer (a1) and a second structural unit that is derived from a monomer (a2); the monomer (a1) is a nonionic compound that has only one ethylenically unsaturated bond; the monomer (a2) is a compound that has a carboxy group and only one ethylenically unsaturated bond; and the polyrotaxane has a cyclic molecule that has a cyclic skeleton, and a chain molecule that passes



WO 2024/135437 A1

(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, 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))

through the opening of the cyclic molecule, while having a stopper group at both ends.

(57) 要約: 共重合体と、ポリロタキサンと、を含む非水系二次電池用バインダー組成物であって、前記共重合体は、単量体(a 1)に由来する第1構造単位と、単量体(a 2)に由来する第2構造単位と、を有し、前記単量体(a 1)は、エチレン性不飽和結合を1個のみ有するノニオン性化合物であり、前記単量体(a 2)は、カルボキシ基を有し、エチレン性不飽和結合を1個のみ有する化合物であり、前記ポリロタキサンは、環状骨格を有する環状分子と、前記環状分子の開口部を貫通し、両末端にストップパー基をもつ鎖状分子とを有する、非水系二次電池用バインダー組成物とする。

明 細 書

発明の名称：非水系二次電池用バインダー組成物および非水系二次電池電極

技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池用バインダー組成物、非水系二次電池電極用スラリー、非水系二次電池電極、非水系二次電池に関する。

本願は、2022年12月19日に、日本に出願された特願2022-202379号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 非水系二次電池は、小型化および軽量化が可能であるため、ノート型パソコン、携帯電話、電動工具、電子・通信機器などの電源として広く使用されている。近年、非水系二次電池は、電気自動車、ハイブリッド自動車の電源などにも使用されている。非水系二次電池の代表例として、リチウムイオン二次電池が挙げられる。

[0003] 非水系二次電池は、金属酸化物などを活物質とした正極と、黒鉛などの炭素材料を活物質とした負極と、電解液とを含む。正極および負極は、集電体と、集電体上に形成された電極活物質層とを備える。電極活物質層には、通常、活物質同士、および活物質と集電体とを結着させて、電極活物質層を集電体上に固定するバインダーが含まれている。

従来、非水系二次電池に用いられるバインダーとしては、特許文献1および特許文献2に記載のものが知られている。

[0004] 特許文献1には、スチレンブタジエン共重合体ラテックス、及びアクリルエマルジョンからなる群より選択される少なくとも一種のポリマー水分散体100質量部と、非イオン系界面活性剤1～20質量部とを含有する二次電池電極用バインダー組成物が記載されている。

[0005] 特許文献2には、全エチレン性不飽和単量体に対して15～70質量%のスチレンとエチレン性不飽和カルボン酸エステルとエチレン性不飽和カルボン酸

および内部架橋剤を必須成分として含有するエチレン性不飽和単量体を界面活性剤の存在下、乳化重合して得られるガラス転移温度が30℃以下のリチウムイオン二次電池電極用バインダーが記載されている。

[0006] また、特許文献3には、建築外装塗料等に好適に用いることができる塗料用樹脂エマルションが記載されている。特許文献3には、塗料用樹脂エマルションを構成する樹脂が、ガラス転移温度が0℃以上であり、かつ変性ポリロタキサン由来の構成単位を0.01～4質量%含み、該変性ポリロタキサンが、環状分子と、環状分子の開口部を貫通し、両末端にストッパー基をもつ鎖状分子とを有するポリロタキサンの環状分子にラジカル重合性基をもつ官能基が結合した構造を有する塗料用樹脂エマルションが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特開2014-239070号公報（A）
特許文献2：日本国特開2011-243464号公報（A）
特許文献3：日本国特開2019-116594号公報（A）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 近年、非水系二次電池においては、高出力化、高容量化、長寿命化が強く求められている。非水系二次電池に用いられるバインダーにおいては、これを用いた電極を有する非水系二次電池のサイクル特性を向上できるものが要求されている。

[0009] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、サイクル特性に優れる非水系二次電池が得られる電極を形成できる非水系二次電池用バインダー組成物およびその製造方法、非水系二次電池電極用スラリー、サイクル特性に優れる非水系二次電池が得られる非水系二次電池電極、およびこれ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

[0010] 本発明は以下の態様を含む。

[1] 共重合体と、ポリロタキサンと、を含む非水系二次電池用バインダー組成物であって、

前記共重合体は、

単量体 (a 1) に由来する第 1 構造単位と、

単量体 (a 2) に由来する第 2 構造単位と、を有し、

前記単量体 (a 1) は、エチレン性不飽和結合を 1 個のみ有するノニオン性化合物であり、

前記単量体 (a 2) は、カルボキシ基を有し、エチレン性不飽和結合を 1 個のみ有する化合物であり、

前記ポリロタキサンは、環状骨格を有する環状分子と、前記環状分子の開口部を貫通し、両末端にストッパー基をもつ鎖状分子とを有する、非水系二次電池用バインダー組成物。

[0011] [2] 前記環状分子における環状骨格の少なくとも一種が、クラウンエーテル骨格、環状シロキサン骨格、又は環状オリゴ糖骨格である、[1] に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[3] 前記環状分子における環状骨格の少なくとも一種が、 α -シクロデキストリン骨格である、[1] または [2] に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[0012] [4] 前記ストッパー基の少なくとも一種が、ジニトロフェニル基、アダマンチル基、トリチル基、又はこれらのいずれかの基の誘導体基である、[1] ~ [3] のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[5] 前記ストッパー基の少なくとも一種が、アダマンチル基である、

[1] ~ [4] のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[0013] [6] 前記鎖状分子が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアクリル酸エステル、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、

ポリプロピレンから選ばれる少なくとも一種である、[1]～[5]のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[7] 前記鎖状分子の少なくとも一種が、ポリエチレングリコールである、[1]～[6]のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[8] 前記鎖状分子の重量平均分子量が5,000～50,000である、[1]～[7]のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

。

[0014] [9] 前記ポリロタキサンがエチレン性不飽和結合を有する、[1]～[8]のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[10] 前記環状骨格にエチレン性不飽和結合を含む基が結合し、

前記環状骨格に結合したエチレン性不飽和結合を含む基の少なくとも一種が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基、又はプロペニル基である、[9]に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[11] 前記環状骨格に結合したエチレン性不飽和結合を含む基の少なくとも一種が、(メタ)アクリロイル基である、[10]に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。 [12] 前記ポリロタキサンがエチレン性不飽和結合を有さない、[1]～[8]のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[0015] [13] 前記共重合体100質量部に対する前記ポリロタキサンの含有量が、0.10質量部以上50質量部以下である、[1]～[12]のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[14] 前記共重合体の全構造単位中における前記第2構造単位の含有率は、0.10質量%以上20質量%以下である、[1]～[13]のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[0016] [15] 前記共重合体が、単量体(a3)に由来する第3構造単位を有し、前記単量体(a3)は、独立した複数のエチレン性不飽和結合を有する化合物である、[1]～[14]のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[16] 前記共重合体の全構造単位中における前記第3構造単位の含有率は、0.010質量%以上10質量%以下である、[15]に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[0017] [17] さらに水性媒体を含有する、[1]～[16]のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[18] 前記共重合体を含む乳化粒子と、前記ポリロタキサンとが、前記水性媒体中に分散してなる、[17]に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[0018] [19] [17]に記載の非水系二次電池用バインダー組成物と、電極活物質と、を含む、非水系二次電池電極用スラリー。

[0019] [20] [1]～[18]のいずれかに記載の非水系二次電池用バインダー組成物の不揮発分を含む、非水系二次電池電極。

[21] [20]に記載の非水系二次電池電極を備える、非水系二次電池。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、サイクル特性に優れた非水系二次電池が得られる電極を形成できる非水系二次電池用バインダー組成物およびその製造方法を提供できる。

さらに、本発明によれば、サイクル特性に優れた非水系二次電池が得られる電極を形成できる非水系二次電池電極用スラリーを提供できる。

また、本発明によれば、サイクル特性に優れた非水系二次電池が得られる非水系二次電池電極、およびこれを備えるサイクル特性に優れた非水系二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の非水系二次電池用バインダー組成物を用いて製造した非水系二次電池電極の一例を示した概略断面図である。

[図2]本発明の非水系二次電池用バインダー組成物の原料として使用されるポリロタキサンを説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明者らは、上記課題を解決し、サイクル特性に優れる非水系二次電池が得られる非水系二次電池電極を形成できるバインダーを実現すべく、以下に示すように、鋭意研究した。

[0023] 図1は、本発明の非水系二次電池用バインダー組成物を用いて製造した非水系二次電池電極の一例を示した概略断面図である。

図1に示す非水系二次電池電極（以下、「電極」ということがある。）20は、銅箔などからなる集電体23と、集電体23上に形成された電極活物質層24とを含む。電極活物質層24は、一実施形態として電極活物質22と、増粘剤21と、バインダー25とを含む。バインダー25は、本発明の非水系二次電池用バインダー組成物の不揮発分からなる。

[0024] 電極20を備える非水系二次電池の放電容量は、非水系二次電池の使用、すなわち充放電に伴う電極活物質22の膨張収縮などに伴って、電極20の電極活物質層24が膨張収縮し、集電体23から剥離すると低下する。また、非水系二次電池の放電容量は、電極活物質層24が集電体23から剥離しなくても、電極活物質22の膨張収縮などに伴って、電極活物質22間、および電極活物質22と集電体23との間の結着性が不十分になると低下する。

このため、バインダー25としては、電極活物質22間、および電極活物質22と集電体23との間の結着性を長期に亘って保持でき、かつ電極活物質層24が集電体23から剥離しにくい電極20を形成できるものであることが好ましい。

[0025] しかしながら、従来の技術では、バインダーの靱性が不十分であるため、充放電に伴う電極活物質22の膨張収縮に対してバインダーが追従できなかった。

電極活物質層24に含まれる複数の電極活物質22は、膨張収縮する方向がランダムである。このため、電極活物質層24に含まれるバインダー25の多くは、異なる方向に膨張収縮する電極活物質22間、および異なる方向に膨張収縮する電極活物質22と集電体23との間に配置される。したがって、バ

インダー 25 が、バインダー 25 を介して接している、異なる方向に膨張収縮する複数の材料それぞれに対して、十分な追従性を有するものでなければ、良好な結着性は得られない。

[0026] 例えば、バインダーを含み電極活物質 22 を含まない塗膜が、基材上に形成されている場合、塗膜中のバインダーは、基材の膨張収縮する方向にのみ追従できればよい。このことから、基材から剥離しにくい塗膜の材料として使用できるバインダーであっても、電極活物質 22 間、および電極活物質 22 と集電体 23 との間の結着性が十分に得られるだけの追従性を有するとは限らないし、このバインダーと電極活物質 22 とを含む電極活物質層 24 が集電体 23 から剥離しにくいとも限らない。

このため、従来の技術では、電極活物質 22 間、および電極活物質 22 と集電体 23 との間の結着性が良好であり、かつ電極活物質層 24 が集電体 23 から剥離しにくいバインダーを実現することは困難であった。

[0027] そこで、本発明者らは、銅箔などからなる集電体 23 から剥離しにくい電極活物質層 24 が得られやすい重合体として、エチレン性不飽和結合を 1 個のみ有するノニオン性化合物からなる単量体 (a1) と、カルボキシ基を有し、エチレン性不飽和結合を 1 個のみ有する化合物からなる単量体 (a2) とを共重合してなる共重合体 (P) に着目し、これを含む非水系二次電池用バインダー組成物について、鋭意検討した。

[0028] その結果、上記の単量体 (a1) と単量体 (a2) とを含む原料単量体 (a) を共重合してなる共重合体 (P) と、ポリロタキサンを含む、非水系二次電池用バインダー組成物を用いればよいことを見出した。

図 2 は、本発明の非水系二次電池用バインダー組成物の原料として使用されるポリロタキサンを説明するための模式図である。

図 2 に示すポリロタキサン 2 は、環状骨格を有する環状分子 51 と、環状分子 51 の開口部 55 を貫通し、両末端にストッパー基 52 をもつ鎖状分子 53 とを含む。図 2 において、符号 54 は修飾基を示す。ポリロタキサン 2 は、修飾基 54 を有していなくてもよい。

[0029] 上記の単量体 (a 1) と単量体 (a 2) とを含む原料単量体 (a) を共重合してなる共重合体 (P) と、図 2 に示すポリロタキサン 2 とを含む非水系二次電池用バインダー組成物を用いて製造した電極 20 に含まれるバインダー 25 では、ポリロタキサン 2 に含まれる環状分子 51 が、鎖状分子 53 に対して可動できる。このことから、バインダー 25 に応力が付与されると、バインダー 25 に含まれるポリロタキサン 2 の環状分子 51 が鎖状分子 53 に対して可動し (滑車効果)、応力が分散される。また、このバインダー 25 は、バインダー 25 に付与された応力によって、バインダー 25 中の環状分子 51 が可動して環状分子 51 同士の鎖状分子 53 上での距離が近接すると、環状分子 51 間の鎖状分子 53 上における距離を保とうとする空気バネ的效果を発現し、復元する。

[0030] これらのことから、上記のバインダー 25 は、非水系二次電池の使用に伴う電極活物質 22 の膨張収縮に対して、ポリロタキサン 2 に起因する追従性を有する。その結果、このバインダー 25 を含む電極活物質層 24 では、以下に示す<1><2>の機能が得られるものと推定される。

[0031] <1>ポリロタキサン 2 に起因する追従性によって、電極活物質層 24 の電極活物質 22 間、および電極活物質 22 と集電体 23 との間に存在するバインダー 25 による電極活物質 22 の保持力が高められ、電極活物質 22 が膨張収縮しても、電極活物質 22 間、および電極活物質 22 と集電体 23 との間の結着性が長期に亘って保持される。

<2>電極活物質 22 の膨張収縮などに伴って電極活物質層 24 が膨張収縮しても、ポリロタキサン 2 に起因する追従性によって、共重合体 (P) 中の単量体 (a 1) および単量体 (a 2) に由来する構造単位に起因する集電体 23 に対する密着性が効果的に発揮され、電極活物質層 24 が集電体 23 から剥離しにくいものになる。

[0032] さらに、本発明者らは、上記共重合体 (P) とポリロタキサン 2 とを含む非水系二次電池用バインダー組成物を用いて電極 20 を製造し、この電極 20 を

有する非水系二次電池のサイクル特性が優れることを確認し、本発明を想到した。

[0033] 以下、本発明の水系二次電池用バインダー組成物、非水系二次電池電極用スラリー、非水系二次電池電極、非水系二次電池、非水系二次電池用バインダー組成物の製造方法について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に示す実施形態のみに限定されるものではない。

[0034] ここで、本明細書において使用する下記の語句について説明する。

「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよびメタクリルの総称である。「

(メタ)アクリレート」とは、アクリレートおよびメタクリレートの総称である。

「エチレン性不飽和結合」とは、特に断りがない限り、ラジカル重合性を有するエチレン性不飽和結合を指す。

[0035] エチレン性不飽和結合を有する化合物を用いた重合体において、前記エチレン性不飽和結合を有する化合物に由来する構造単位とは、前記エチレン性不飽和結合を有する化合物中のエチレン性不飽和結合以外の部分の化学構造と、前記重合体中における前記構造単位のエチレン性不飽和結合に対応する部分以外の部分の化学構造とが、同じである構造単位を意味する。前記化合物のエチレン性不飽和結合は、重合体を形成する際に、単結合へと変化する。例えば、メチルメタクリレートの重合体において、メチルメタクリレート由来の構造単位は、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$ によって表される。

[0036] なお、イオン性の官能基を有し、かつエチレン性不飽和結合を有する化合物の重合体の場合、例えば、後述する第2構造単位のように、カルボキシ基のようなイオン性の官能基を有する構造単位については、前記官能基の一部がイオン交換されていても、またはイオン交換されていなくても、同じイオン性化合物に由来する構造単位とする。例えば、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COONa})-$ で表される構造単位も、メタクリル酸由来の構造単位と考えてよい。

[0037] また、独立した複数のエチレン性不飽和結合を有する化合物については、前記化合物の重合体の構造単位として、構造単位内部に1つ以上のエチレン性不

飽和結合が残っていてもよい。例えば、ジビニルベンゼンの重合体の場合、ジビニルベンゼン由来の構造単位は、エチレン性不飽和結合を有さない構造（ジビニルベンゼンの2つのエチレン性不飽和結合に対応する部分が両方とも重合体の鎖に取り込まれた形態）であってもよく、1個のエチレン性不飽和結合を有する構造（一方のエチレン性不飽和結合に対応する部分のみが重合体の鎖に取り込まれた形態）でもよい。ここで、独立した複数のエチレン性不飽和結合とは、互いに共役ジエンを形成しない複数のエチレン性不飽和結合を意味する。

[0038] 更に、重合後、重合体中のエチレン性不飽和結合に対応する鎖状構造以外の部分、例えばカルボキシ基等の官能基が、化学反応によりモノマーの化学構造と対応しなくなっている場合は、重合体の構造単位を、重合体中のエチレン性不飽和結合を有する化合物に由来する構造単位とする。例えば、酢酸ビニルを重合した後、けん化した場合においては、重合体の化学構造を基準に考えて、重合体の構造単位を、酢酸ビニル由来の構造単位ではなく、ビニルアルコール由来の構造単位とする。

[0039] 本実施形態において、化合物名に付す「類」とは、当該化合物構造を含む化合物群を意味し、置換基を有する当該化合物も含む。

[0040] <1. 非水系二次電池用バインダー組成物>

本実施形態の非水系二次電池用バインダー組成物（以下、「バインダー組成物」ということがある。）は、後述する第1構造単位および第2構造単位を有する共重合体（P）と、図2に示すポリロタキサン2と、を含む。本実施形態のバインダー組成物は、水性媒体を含むものであってもよく、共重合体（P）およびポリロタキサン2が、それぞれ後述する水性媒体中に分散されているものであることが好ましい。本実施形態のバインダー組成物は、水性媒体を含まず、第1構造単位および第2構造単位を有する共重合体（P）と、ポリロタキサン2とを含む不揮発分からなるものであってもよい。

[0041] 本実施形態のバインダー組成物は、第1構造単位および第2構造単位を有する共重合体（P）と、ポリロタキサン2とともに、その他の成分を含んでい

てもよい。具体的には、本実施形態のバインダー組成物は、その他の成分として、例えば、第1構造単位および／または第2構造単位を有さない重合体、界面活性剤、共重合体（P）の合成に用いた成分等を含んでいてもよい。

[0042] （共重合体（P））

本実施形態のバインダー組成物に含まれる共重合体（P）は、以下に示す単量体（a1）に由来する第1構造単位と、以下に示す単量体（a2）に由来する第2構造単位とを、少なくとも有する。

本実施形態のバインダー組成物に含まれる共重合体（P）は、第1構造単位および第2構造単位の他に、単量体（a1）または単量体（a2）に該当しない、独立した複数のエチレン性不飽和結合を有する化合物からなる単量体（a3）に由来する第3構造単位、および／または、単量体（a1）～単量体（a3）のいずれにも該当しない、その他の単量体（a4）に由来する第4構造単位を含んでいてもよい。

[0043] [第1構造単位]

本実施形態のバインダー組成物に含まれる共重合体（P）における第1構造単位は、単量体（a1）に由来する。

単量体（a1）は、エチレン性不飽和結合を1個のみ有するノニオン性化合物である。すなわち、単量体（a1）は、アニオン性官能基およびカチオン性官能基のいずれも有さない化合物である。ただし、シラン化合物は、単量体（a1）には含まれないものとする。単量体（a1）は、1種類の化合物のみであってもよく、2種類以上の化合物の組み合わせであってもよい。

[0044] 単量体（a1）として、（メタ）アクリル酸エステル、およびエチレン性不飽和結合を有する芳香族化合物のうち少なくとも一種を用いることが好ましく、両方の化合物の組み合わせを用いることがより好ましい。（メタ）アクリル酸エステルは、（メタ）アクリル酸アルキルエステルであることがより好ましい。（メタ）アクリル酸アルキルエステルにおけるアルキル基の炭素原子数は1～20が好ましい。この場合、後述する（メタ）アクリル酸アルキルエ

ステル、およびエチレン性不飽和結合を有する芳香族化合物以外の単量体（a 1）を併用してもよい。

[0045] 単量体（a 1）に用いられる（メタ）アクリル酸エステルに含まれる（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル等が挙げられる。これらの中でも、耐電解液性に優れる電極活物質層24を形成できるバインダー組成物となるため、アクリル酸2-エチルヘキシルを含むことが好ましい。

[0046] 単量体（a 1）に用いられるエチレン性不飽和結合を有する芳香族化合物としては、例えば、スチレン、t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、1,1-ジフェニルエチレン等が挙げられる。単量体（a 1）が芳香族ビニル化合物を含む場合、スチレン、 α -メチルスチレンの少なくとも一種を含むことがより好ましく、水性媒体への分散性に優れ、本実施形態のバインダー組成物を用いて製造した電極20を備える非水系二次電池が、より優れたサイクル特性を有するものとなるため、スチレンを含むことがさらに好ましい。

[0047] （メタ）アクリル酸エステル、およびエチレン性不飽和結合を有する芳香族化合物以外の単量体（a 1）としては、例えば、エチレン性不飽和結合および非イオン性の極性官能基を有する化合物、エチレン性不飽和結合を有する脂肪族炭化水素化合物、エチレン性不飽和結合を有する脂環式炭化水素化合物等が挙げられる。

[0048] 単量体（a 1）に用いられるエチレン性不飽和結合および極性官能基を有する化合物における極性官能基としては、ヒドロキシ基およびシアノ基のうち少なくとも一種を含むことが好ましく、ヒドロキシ基を含むことがより好ましい。

単量体 (a 1) に用いられるエチレン性不飽和結合および極性官能基を有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられ、共重合体 (P) を製造する際に良好な重合安定性が得られるため、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを含むことが好ましい。

[0049] [第2構造単位]

本実施形態のバインダー組成物に含まれる共重合体 (P) における第2構造単位は、単量体 (a 2) に由来する。

単量体 (a 2) は、エチレン性不飽和結合を1個のみ有し、かつカルボキシ基を有する化合物である。単量体 (a 2) は、1種類の化合物のみであってもよく、2種類以上の化合物の組み合わせであってもよい。

単量体 (a 2) としては、1分子中に、カルボキシ基を複数有する化合物を用いてもよい。すなわち、共重合体 (P) は、1つの構造単位中にカルボキシ基を複数含んでいてもよい。

[0050] カルボキシ基を有する単量体 (a 2) としては、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、単量体 (a 2) は、電極活物質22間、および電極活物質22と集電体23との間の結着性が良好な電極20を形成できるバインダー組成物となるため、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸のうち少なくとも1つを用いることが好ましい。

[0051] 単量体 (a 2) に由来する構造単位の少なくとも一部は、塩基性物質との塩を形成していてもよい。塩を形成している単量体 (a 2) としては、例えば、単量体 (a 2) の金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。金属塩の金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属が挙げられる。具体的な化合物としては、(メタ)アクリル酸リチウム、イタコン酸リチウム、イタコン酸ジリチウム、(メタ)アクリル酸ナトリウム、イタコン酸ナトリウム、イタコン酸ジナトリウム、(メタ)アクリル酸アンモニウム、イタコン酸アンモニウム、イタコン酸ジアンモニウムなどが挙げられる。

[0052] [第3構造単位]

本実施形態のバインダー組成物に含まれる共重合体（P）は、任意構造単位として第3構造単位を有してもよい。当該第3構造単位は、単量体（a3）に由来する。単量体（a3）は、独立した複数のエチレン性不飽和結合を有する化合物である。「独立した」とは1,3-ブタジエンの有するような共役二重結合ではないことを意味する。したがって、単量体（a3）は、単量体（a1）および単量体（a2）とのラジカル重合において、架橋構造を形成可能な化合物である。単量体（a3）は、単量体（a1）、単量体（a2）のいずれにも該当しない。単量体（a3）としては、一種の化合物のみを用いてもよいし、異なる二種類以上の化合物を用いてもよい。

[0053] 単量体（a3）としては、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート等の2つのエチレン性不飽和結合を有する化合物、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の3つ以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物などが挙げられる。単量体（a3）は、共重合体（P）を製造する際に良好な重合安定性が得られ、共重合体（P）を含むバインダー組成物を用いて製造した電極20を備える非水系二次電池が、より内部抵抗が低く優れたサイクル特性を有するものとなるため、ジビニルベンゼンおよび、トリメチロールプロパントリアクリレートのうち少なくとも一種を用いることが好ましい。

[0054] [その他の単量体（a4）]

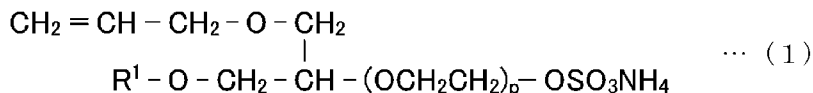
その他の単量体（a4）は、単量体（a1）～単量体（a3）のいずれにも該当しない単量体である。その他の単量体（a4）としては、エチレン性不飽和結合を1個のみ有し、かつスルホ基、リン酸基等のカルボキシ基以外のアニオン性官能基を有する化合物、エチレン性不飽和結合を有する界面活性剤（以下、「重合性界面活性剤」ということがある。）、エチレン性不飽和結合を有しシランカップリング剤としての機能を有する化合物等が挙げられるがこれらに限られない。

[0055] エチレン性不飽和結合を1個のみ有し、かつスルホ基を有する化合物としては、スルホ基を有する芳香族ビニル化合物、塩を形成しているスルホ基を有する芳香族ビニル化合物等が挙げられる。これらの中でも、ポリスチレンスルホン酸及びポリスチレンスルホン酸塩のうち少なくとも一種を用いることが好ましく、ポリスチレンスルホン酸塩を用いることがより好ましい。共重合体（P）を製造する際に良好な重合安定性が得られるため、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを用いることがさらに好ましい。

[0056] その他の単量体（a4）の一例である重合性界面活性剤としては、エチレン性不飽和結合を有し、かつ界面活性剤としての機能を有する化合物を用いることができる。

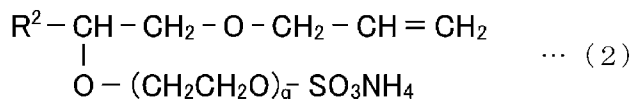
重合性界面活性剤としては、例えば、以下の化学式（1）～（4）で表される化合物等が挙げられる。

[0057] [化1]



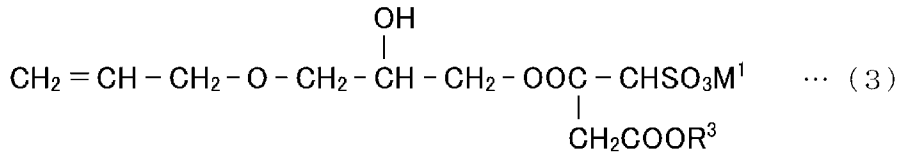
[0058] 式（1）中、 R^1 はアルキル基である。 p は10～40の整数である。 R^1 は炭素数10～40のアルキル基であることが好ましく、炭素数10～40の直鎖無置換アルキル基であることがより好ましい。

[0059] [化2]



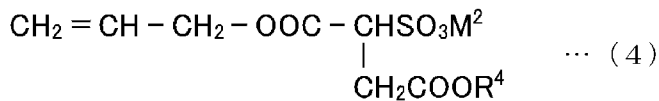
[0060] 式（2）中、 R^2 はアルキル基である。 q は10～12の整数である。 R^2 は炭素数10～40のアルキル基であることが好ましく、炭素数10～40の直鎖無置換アルキル基であることがより好ましい。式（2）で表される化合物としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩（第一工業製薬株式会社製、アクアロンKH-10）などが挙げられる。

[0061] [化3]



[0062] 式(3)中、 R^3 はアルキル基である。 M^1 は NH_4 または Na である。 R^3 は炭素数10~40のアルキル基であることが好ましく、炭素数10~40の直鎖無置換アルキル基であることがより好ましい。

[0063] [化4]



[0064] 式(4)中、 R^4 はアルキル基である。 M^2 は NH_4 または Na である。 R^4 は炭素数10~40のアルキル基であることが好ましく、炭素数10~40の直鎖無置換アルキル基であることがより好ましい。

[0065] その他の単量体(a4)の一例であるエチレン性不飽和結合を有し、シランカップリング剤としての機能を有する化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0066] [共重合体(P)中における各構造単位の含有率]

本実施形態のバインダー組成物に含まれる共重合体(P)中の各構造単位の含有率は、共重合体(P)の製造に使用した単量体成分の全量中における各単量体の含有率と同じであるとみなす。

[0067] (全構造単位中における第1構造単位の含有率)

共重合体(P)の全構造単位中における第1構造単位の含有率(言い換えると、共重合体(P)の製造に使用した単量体成分の全量中における単量体(a1)の含有率)は、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、75質量%以上であることがさらに好ましく、

80質量%以上であることが特に好ましい。共重合体（P）を製造する際により良好な重合安定性が得られるためである。全構造単位中における第1構造単位の含有率は、97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、94質量%以下であることがさらに好ましい。電極活物質22間、および電極活物質22と集電体23との間の結着性が良好な電極20を形成できるバインダー組成物となるためである。

[0068] 単量体（a1）の組成については、共重合体（P）のガラス転移点を調整するため、あるいは分子設計に応じた重合速度を調整するために、化合物の種類およびその量を適宜調整することが好ましい。

具体的には、単量体（a1）が、エチレン性不飽和結合を有する芳香族化合物を含む場合、全構造単位中におけるエチレン性不飽和結合を有する芳香族化合物に由来する構造単位の含有率は、36質量%以上であることが好ましく、41質量%以上であることがより好ましく、43質量%以上であることがさらに好ましい。共重合体（P）が水性媒体中に分散されたバインダー組成物を製造する場合に、分散性に優れる共重合体（P）となるためである。

[0069] （全構造単位中における第2構造単位の含有率）

共重合体（P）の全構造単位中における第2構造単位の含有率（言い換えると、共重合体（P）の製造に使用した単量体成分の全量中における単量体（a2）の含有率）は、0.10質量%以上であることが好ましく、1.0質量%以上であることがより好ましく、3.0質量%であることがさらに好ましく、4.0質量%以上であることが特に好ましい。電極活物質22間、および電極活物質22と集電体23との間の結着性が、より良好な電極20を形成できるバインダー組成物となるためである。全構造単位中における第2構造単位の含有率は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、10質量%以下であることがさらに好ましい。共重合体（P）を製造する際により良好な重合安定性が得られるためである。

[0070] （全構造単位中における第3構造単位の含有率）

本実施形態のバインダー組成物に含まれる共重合体（P）が第3構造単位を含む場合、共重合体（P）の全構造単位中における第3構造単位の含有率（言い換えると、共重合体（P）の製造に使用した単量体成分の全量中における単量体（a3）の含有率）は、0.010質量%以上であることが好ましく、0.020質量%以上であることがより好ましく、0.030質量%以上であることがより好ましい。単量体（a3）の内部架橋剤としての効果が顕著に得られ、共重合体（P）の劣化が抑制され、よりサイクル特性に優れた非水系二次電池が得られるバインダー組成物の材料として使用できる共重合体（P）となるためである。共重合体（P）の全構造単位中における第3構造単位の含有率は10質量%以下であることが好ましく、5.0質量%以下であることがより好ましく、1.0質量%以下であることがさらに好ましく、0.1質量%以下であることが特に好ましい。共重合体（P）のゲル化を抑制できるためである。

[0071]（全構造単位中における第4構造単位の含有率）

本実施形態のバインダー組成物に含まれる共重合体（P）がその他の単量体（a4）に由来する第4構造単位を含み、その他の単量体（a4）がエチレン性不飽和結合を1個のみ有し、かつスルホ基を有する化合物である場合、共重合体（P）の全構造単位中における第4構造単位の含有率（言い換えると、共重合体（P）の製造に使用した単量体成分の全量中における単量体（a4）の含有率）は、0.10質量%以上であることが好ましく、0.20質量%以上であることがより好ましく、0.30質量%以上であることがさらに好ましい。共重合体（P）を製造する際に良好な重合安定性が得られるためである。共重合体（P）の全構造単位中における第4構造単位の含有率は5.0質量%以下であることが好ましく、3.0質量%以下であることがより好ましく、1.0質量%以下であることがさらに好ましい。共重合体（P）の粒子径、粘度などを適切に調整できるためである。

[0072] 本実施形態の共重合体（P）がその他の単量体（a4）に由来する第4構造単位を含み、その他の単量体（a4）が重合性界面活性剤である場合、共重合

体（P）の全構造単位中における第4構造単位の含有率（言い換えると、共重合体（P）の製造に使用した単量体成分の全量中における単量体（a4）の含有率）は、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.08質量%以上であることがさらに好ましい。重合性界面活性剤を含むことによる効果が顕著となり、共重合体（P）を製造する際に良好な重合安定性が得られるためである。共重合体（P）の全構造単位中における第4構造単位の含有率は5.0質量%以下であることが好ましく、3.0質量%以下であることがより好ましく、1.0質量%以下であることがさらに好ましく、0.5質量%であることが特に好ましい。共重合体（P）の粒子径、粘度などを適切に調整できるためである。

[0073] [共重合体（P）のガラス転移温度（T_g）]

本実施形態のバインダー組成物に含まれる共重合体（P）のガラス転移温度（T_g）は、示差走査熱量（DSC；Differential Scanning Calorimetry）装置（日立ハイテクサイエンス社製 EXSTAR DSC/SS7020）を用いて、昇温速度10℃/分、窒素ガス雰囲気下でDSC測定を行い、DSCの温度微分として得られるDDSCチャートのピークトップ温度である。

[0074] 共重合体（P）のガラス転移温度（T_g）は、-30℃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い。共重合体（P）を含むバインダー組成物を用いて製造した電極20を備える非水系二次電池が、優れたサイクル特性を有するものとなるためである。

共重合体（P）のガラス転移温度（T_g）は、100℃以下であることが好ましく、50℃以下であることがより好ましく、40℃以下であることがさらに好ましい。バインダー組成物の成膜性が向上し、バインダー組成物を用いて製造した電極20を備える非水系二次電池が、より優れたサイクル特性を有するものとなるためである。

[0075] [共重合体（P）を含む乳化粒子の平均粒子径d₅₀]

本実施形態のバインダー組成物に含まれる共重合体（P）は、バインダー組成物が後述する水性媒体を含有する場合、共重合体（P）を含む乳化粒子（分散粒子）の状態であることが好ましい。本実施形態のバインダー組成物に含まれる共重合体（P）を含む乳化粒子の平均粒子径 d_{50} は、 $0.18\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.20\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。平均粒子径 d_{50} が $0.18\mu\text{m}$ 以上であると、集電体23から電極活物質層24がより一層剥離しにくい電極20を形成できるからである。

[0076] 共重合体（P）を含む乳化粒子の平均粒子径 d_{50} は、 $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.80\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.60\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.50\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。共重合体（P）を含む乳化粒子の平均粒子径 d_{50} が $1.0\mu\text{m}$ 以下であると、バインダー組成物を用いて電極20を製造するために、集電体23上に電極活物質層24が形成された電極シートをプレスする場合に、好適なプレス条件でプレスできる。その結果、電極活物質層24を集電体23により強固に結着させることができる。

[0077] 共重合体（P）を含む乳化粒子の平均粒子径 d_{50} は、公知の方法で調整できる。例えば、共重合体（P）を乳化重合法で製造する際の界面活性剤の添加量、原料単量体の選択等により調整できる。乳化重合法によれば、共重合体（P）を含む乳化粒子を含有するバインダー組成物を容易に製造できる。

[0078] [共重合体（P）の製造方法]

本実施形態のバインダー組成物に含まれる共重合体（P）は、例えば、以下に示す方法により製造できる。

単量体（a1）と、単量体（a2）とを含み、必要に応じて、独立した複数のエチレン性不飽和結合を有する化合物からなる単量体（a3）、および／または、その他の単量体（a4）を含む原料単量体を共重合する（重合工程）ことにより製造できる。以下、共重合体（P）を合成するために用いられる単量体（（a1）～（a4）の成分）を、総称して原料単量体（a）と呼ぶことがある。

[0079] 原料単量体 (a) を共重合する方法としては、例えば、水性媒体 (b) 中で、原料単量体 (a) を乳化重合する乳化重合法が挙げられる。乳化重合法によって共重合体 (P) を製造する場合、原料単量体 (a) と水性媒体 (b) の他に、重合性を有さない界面活性剤 (c)、塩基性物質 (d)、ラジカル重合開始剤 (e)、連鎖移動剤 (f) 等の成分を用いることができる。

[0080] [水性媒体 (b)]

水性媒体 (b) は、水、親水性の溶媒、および水と親水性の溶媒とを含む混合物からなる群から選択される1つである。親水性の溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、およびN-メチルピロリドン等が挙げられる。水性媒体 (b) は、重合安定性の観点から、水であることが好ましい。水性媒体 (b) として、重合安定性を損なわない限り、水に親水性の溶媒を添加した混合物を用いてもよい。

[0081] [重合性を有さない界面活性剤 (c)]

乳化重合法によって共重合体 (P) を製造する場合、水性媒体 (b) と原料単量体 (a) とを含む溶液中に、重合性を有さない界面活性剤 (c) を含有させて乳化重合してもよい。重合性を有さない界面活性剤 (c) とは、すなわち化学構造中に重合性不飽和結合を有さない界面活性剤 (c) である。界面活性剤 (c) は、乳化重合中の溶液および／または重合後に得られる分散液 (エマルジョン) の分散安定性を向上させる。界面活性剤 (c) としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤を用いることが好ましい。

[0082] アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸塩が挙げられる。

ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルが挙げられる。

上記の界面活性剤（c）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0083] [塩基性物質（d）]

乳化重合法によって共重合体（P）を製造する場合、水性媒体（b）および原料単量体（a）を含む乳化重合させる溶液、および／または乳化重合後の分散液に、塩基性物質（d）を加えてもよい。塩基性物質（d）を加えることにより、原料単量体（a）に含まれる酸性成分が中和される。その結果、乳化重合中の溶液および／または乳化重合後の分散液のpHが適正な範囲となり、乳化重合中の溶液および／または乳化重合後の分散液の安定性が良好となる。

[0084] 乳化重合させる溶液および／または乳化重合後の分散液に添加する塩基性物質（d）としては、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。これらの塩基性物質（d）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0085] [ラジカル重合開始剤（e）]

乳化重合法によって共重合体（P）を製造する際に用いられるラジカル重合開始剤（e）としては、特に限定されるものではなく、公知のものを用いることができる。ラジカル重合開始剤（e）としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；アゾ化合物；tert-ブチルヒドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物などが挙げられる。

[0086] 本実施形態において、乳化重合法によって共重合体（P）を製造する際には、ラジカル重合開始剤（e）とともに、重亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、アスコルビン酸等の還元剤を併用して、レドックス重合してもよい。

[0087] ラジカル重合開始剤（e）の添加量（還元剤を併用する場合には、還元剤を含む）は、原料単量体（a）100質量部に対して、0.001質量部以上であることが好ましく、0.002質量部以上であることがより好ましい。乳化重合法によって共重合体（P）を製造する際に、原料単量体（a）の共重合体

(P) への転化率を高くできるためである。ラジカル重合開始剤 (e) の添加量は、原料単量体 (a) 100質量部に対して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。共重合体 (P) の分子量を高くすることができ、本実施形態のバインダー組成物を用いて製造した電極20の電解液に対する膨潤率を下げるができるためである。

[0088] [連鎖移動剤 (f)]

乳化重合法によって共重合体 (P) を製造する際に用いられる連鎖移動剤 (f) は、乳化重合によって得られる共重合体 (P) の分子量を調整するために用いられる。連鎖移動剤 (f) としては、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレート、2-メルカプトエタノール、 β -メルカプトプロピオン酸、メチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール、ベンジルアルコール等が挙げられる。

[0089] [乳化重合法]

共重合体 (P) を製造する際に用いられる乳化重合法としては、例えば、乳化重合に使用する各成分を反応容器内に連続供給しながら乳化重合する方法等が挙げられる。乳化重合の温度は、特に限定はされないが、例えば、30~90℃であり、50~85℃であることが好ましく、55~80℃であることがさらに好ましい。乳化重合は攪拌しながら行うことが好ましい。また、乳化重合中の溶液中における原料単量体 (a) およびラジカル重合開始剤 (e) の濃度が均一となるように、原料単量体 (a) およびラジカル重合開始剤 (e) を乳化重合中の溶液に連続供給することが好ましい。

[0090] (ポリロタキサン)

本実施形態のバインダー組成物に含まれるポリロタキサン2は、図2に示すように、環状骨格を有する環状分子51と、環状分子51の開口部55を貫通する鎖状分子53とを含む。鎖状分子53は、両末端にストッパー基52をもつ。ポリロタキサン2は、エチレン性不飽和結合を含むものであってもよいし、エチレン性不飽和結合を含まないものであってもよい。言い換えると、

ポリロタキサン2は、重合性を有するものであってもよいし、重合性を有さないものであってもよい。ポリロタキサン2は、1種のみ単独で使用してもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。ポリロタキサン2がエチレン性不飽和結合を含むものであっても、バインダー組成物中でポリロタキサン2同士が重合して重合体を形成することはない。

[0091] 本実施形態のバインダー組成物が、共重合体(P)とポリロタキサン2とが後述する水性媒体(B)中に分散してなるものである場合、例えば、共重合体内にポリロタキサン由来の構造単位を有する粒子、またはポリロタキサンを原料単量体と共に共重合した粒子、及び水性媒体を含有するバインダー組成物と比較して、容易に製造できるし、バインダー組成物中のポリロタキサン2の含有量の自由度が高いものとなるため、用途などに応じてポリロタキサン2の含有量を適宜変更できる。

[0092] ポリロタキサン2の有する環状分子51は、図2に示すように、鎖状分子53が貫通できる開口部55を有する。環状分子51は、鎖状分子53に貫通された状態で、鎖状分子53に沿って移動できる。1分子のポリロタキサン2の有する環状分子51の数は、特に限定されるものではなく、例えば、1個~500個とすることができ、5個~300個としてもよいし、10個~200個とすることもできる。環状分子51の数が複数である場合、ポリロタキサン2の有する環状分子51は、1種類のみであってもよいし、2種以上であってもよい。環状分子51の環状骨格には、図2に示すように、修飾基54が結合していてもよい。修飾基54は、図2に示すように全ての環状分子51に結合していてもよいし、一部の環状分子51のみに結合していてもよい。

[0093] 環状分子51の有する環状骨格の少なくとも一種は、クラウンエーテル骨格、環状シロキサン骨格、又は環状オリゴ糖骨格であることが好ましい。これらの中でも、環状骨格は、環状オリゴ糖骨格であることがより好ましい。エポキシ基を有する所定の化合物などと、環状骨格の有するヒドロキシ基を反応させる方法によって、容易に環状骨格に修飾基54を導入できるためである。環

状オリゴ糖骨格の中でも、より一層、修飾基 5 4 を容易に導入できるため、 α -シクロデキストリン骨格であることが特に好ましい。

[0094] 環状分子 5 1 の有する環状骨格に結合した修飾基 5 4 としては、各種有機基を挙げることができる。有機基としては、例えば、1 以上の置換基を有していてもよい炭素数 1 以上の炭化水素基が挙げられる。具体的には、例えば、アセチル基、ブチルエステル基、ヘキシルエステル基、オクタデシルエステル基、水酸基、アミノ基、アミド基、カルボキシ基、メルカプト基などが挙げられる。

[0095] ポリロタキサン 2 がエチレン性不飽和結合を有するものである場合、環状分子 5 1 の有する環状骨格に結合した修飾基 5 4 として、エチレン性不飽和結合を含む基を有することが好ましい。エチレン性不飽和結合を含む基の少なくとも一種は、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基、又はプロペニル基であることが好ましく、電極活物質 2 2 間、および電極活物質 2 2 と集電体 2 3 との間の結着性が、より良好な電極 2 0 を形成できるバインダー組成物となるため、(メタ)アクリロイル基であることよりが好ましく、アクリロイル基であることがさらに好ましい。

環状骨格に結合したエチレン性不飽和結合を含む基は、環状骨格に直接結合していてもよい。また、環状骨格に結合したエチレン性不飽和結合を含む基は、環状骨格に任意の連結基を介して結合していてもよい。

ポリロタキサン 2 はエチレン性不飽和結合を有さないものであってもよい。

[0096] ポリロタキサン 2 の有する鎖状分子 5 3 は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖状であってもよい。

鎖状分子 5 3 は、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアクリル酸エステル、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカプロラクトンから選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、ポリロタキサン 2 の環状分子 5 1 を包摂する機能が良好

な鎖状分子53となるため、ポリエチレングリコールであることがより好ましい。

[0097] 鎖状分子53の重量平均分子量は、5,000~50,000であることが好ましく、7,500~40,000であることがより好ましい。鎖状分子53の重量平均分子量が5,000以上であると、鎖状分子53の長さを十分に確保できる。このため、バインダー組成物中において、環状分子51が、鎖状分子53に対して可動できる距離が十分に長くなる。その結果、電極活物質22の膨張収縮に対して、より良好な追従性を有するバインダー組成物となる。鎖状分子53の重量平均分子量が50,000以下であると、バインダー組成物に含まれる共重合体(P)とポリロタキサン2との相溶性が良好となるため好ましい。

[0098] ポリロタキサン2の有するストッパー基52は、その嵩高さおよびイオン性などによって、環状分子51が鎖状分子53から抜けることを防止する機能を有する。鎖状分子53の両末端に配置されたストッパー基52は、同じであってもよいし、それぞれ異なってもよい。

[0099] 嵩高さにより環状分子51が鎖状分子53から抜けることを防止するストッパー基52としては、環構造を有する基が挙げられる。ストッパー基52の少なくとも一種は、ジニトロフェニル基、アダマンチル基、トリチル基、又はこれらのいずれかの基の誘導体基であることが好ましく、容易に製造できるポリロタキサン2となるため、アダマンチル基(1-アダマンチル基、2-アダマンチル基のいずれでもよい)であることがより好ましい。上記のストッパー基52は、1種または2種以上の置換基を有するものであってもよい。ストッパー基52が有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルキルオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン基、シアノ基、スルホニル基、カルボキシ基、アミノ基、フェニル基などが挙げられる。

[0100] ポリロタキサン2の重量平均分子量は、100,000~1,000,000であることが好ましく、150,000~900,000であることがより好ましい。ポリロタキサン2の重量平均分子量が100,000以上であると、複

合粒子（P）の弾性が好適なものとなるため好ましい。ポリロタキサン2の重量平均分子量が1,000,000以下であると、複合粒子（P）に含まれる共重合体とポリロタキサン2との相溶性が良好となるため好ましい。

[0101] ポリロタキサン2は、公知の方法を用いて製造できる。

ポリロタキサン2としては、市販されているものを用いてもよい。市販されているポリロタキサン2としては、例えば、アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社から市販されている、「セルム（登録商標）スーパーポリマーSH2400P」、「セルム（登録商標）スーパーポリマーSH3400P」、「セルム（登録商標）スーパーポリマーSH1300P」、「セルム（登録商標）スーパーポリマーSM3403P」、「セルム（登録商標）スーパーポリマーSM1313P」、「セルム（登録商標）スーパーポリマーSA3403P」、「セルム（登録商標）スーパーポリマーSA2403P」、「セルム（登録商標）スーパーポリマーSA1313P」、「セルム（登録商標）スーパーポリマーSM3405P」、「セルム（登録商標）キー・ミクスチャーSM3400C」、「セルム（登録商標）スーパーポリマーSA3405P」、「セルム（登録商標）スーパーポリマーSA2405P」、「セルム（登録商標）キー・ミクスチャーSA3400C」、「セルム（登録商標）キー・ミクスチャーSA2400C」、「セルム（登録商標）スーパーポリマーSA3405P」、および「セルム（登録商標）スーパーポリマーSA2405P」等が挙げられる。

[0102] これらの市販されているポリロタキサン2の中でも、電極活物質22間、および電極活物質22と集電体23との間の結着性が、より良好な電極20を形成できるバインダー組成物となるため、セルム（登録商標）スーパーポリマーSH2400P、および／またはセルム（登録商標）キー・ミクスチャーSA2400Cを用いることが好ましい。

[0103] セルム（登録商標）スーパーポリマーSH2400Pは、重量平均分子量が40万である。このポリロタキサン2は、 α -シクロデキストリン骨格からなる環状骨格を有する環状分子51と、両末端にストッパー基52であるアダマ

ンチル基をもつ重量平均分子量20000のポリエチレングリコールからなる鎖状分子53とを含み、エチレン性不飽和結合を有さない。

[0104] セルム（登録商標）キー・ミクスチャーSA2400Cは、エチレン性不飽和結合を有し、重量平均分子量が60万である。このポリロタキサン2は、 α -シクロデキストリン骨格からなる環状骨格を有する環状分子51と、両末端にストッパー基52であるアダマンチル基をもつ重量平均分子量20000のポリエチレングリコールからなる鎖状分子53とを含み、環状分子51の有する環状骨格に結合したアクリロイル基を有する。

[0105] [バインダー組成物中におけるポリロタキサン2の含有量]

本実施形態のバインダー組成物中の共重合体（P）量に対するポリロタキサン2の含有量は、共重合体（P）の製造に使用した単量体成分の全質量に対するポリロタキサン2の質量と同じであるとみなす。本実施形態では、ポリロタキサン2の含有量は、本実施形態のバインダー組成物に含まれる共重合体（P）（言い換えると、共重合体（P）の製造に使用した単量体成分）100質量部を基準として示す。

[0106] 共重合体（P）100質量部に対するポリロタキサン2の含有量が、0.10質量部以上であると、バインダー組成物がポリロタキサン2を含むことによる効果が顕著となり、その結果、電極活物質22間、および電極活物質22と集電体23との間の結着性が、より良好な電極20を形成できるバインダー組成物となるため、好ましい。上記観点からポリロタキサン2の含有量は、0.20質量部以上であることがより好ましく、0.30質量部以上であることがより好ましく、1.0質量部以上であることが特に好ましい。また、ポリロタキサン2の含有量は、3.0質量部以上であってもよく、5.0質量部以上であってもよい。

[0107] また、共重合体（P）100質量部に対するポリロタキサン2の含有量が、50質量部以下であると、バインダー組成物中における共重合体（P）の含有量を十分に確保でき、バインダー組成物を含む電極20を備える非水系二次電池が、より内部抵抗の低いものとなるため、好ましい。上記観点からポリロタ

キサン2の含有量は、30質量部以下であることがより好ましく、15質量部以下であることがさらに好ましく、10質量部以下であることが特に好ましい。

[0108] まとめると、ポリロタキサン2の含有量は、本実施形態のバインダー組成物に含まれる共重合体(P)（言い換えると、共重合体(P)の製造に使用した単量体成分）100質量部に対して、0.10質量部以上50質量部以下であることが好ましく、0.20質量部以上30質量部以下であることがより好ましく、0.30質量部以上15質量部以下がさらに好ましい。

[0109] 本実施形態のバインダー組成物は、一形態として、共重合体(P)と、ポリロタキサン2と、水性媒体(B)と、を含有する組成物であってもよい。共重合体(P)とポリロタキサン2が、それぞれ水性媒体中(B)に分散してなる組成物、すなわち分散液であってもよい。

[0110] [水性媒体(B)]

水性媒体(B)は、水性媒体(b)として説明したものと同様である。水性媒体(B)は、共重合体(P)の合成に用いた水性媒体(b)と同じであってもよいし、異なってもよい。

[0111] 本実施形態のバインダー組成物が、乳化重合法を用いて共重合体(P)を製造することによって得られた乳化粒子を含む場合、水性媒体(B)は、共重合体(P)の合成に用いた水性媒体(b)であってもよい。また、水性媒体(B)は、共重合体(P)の合成に用いた水性媒体(b)に、新たな水性媒体を添加したものであってもよい。また、水性媒体(B)は、乳化重合法によって共重合体(P)を製造することにより得られた分散液に含まれる水性媒体(b)の一部または全部を、新たな水性溶媒に置き換えたものであってもよい。この場合に使用する新たな水性媒体は、共重合体(P)の合成に用いた水性媒体(b)と同じ組成であってもよいし、異なる組成であってもよい。

[0112] 本実施形態のバインダー組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、適宜公知の添加剤を含有していてもよい。

[0113] [バインダー組成物の不揮発分濃度]

本実施形態のバインダー組成物を用いて製造した電極 20 に含まれるバインダー 25 は、後述する非水系二次電池の製造方法において、加熱を伴う工程を行っても揮発せずに残る成分（不揮発分）からなる。具体的には、バインダー 25 を構成する成分は、バインダー組成物を 1 g 秤量し、直径 5 cm のアルミニウム皿上に載置して乾燥機内に入れ、乾燥機内の空気を循環させながら、1 気圧（1013 hPa）、温度 105℃で 1 時間乾燥させた後に残る成分である。

[0114] 本実施形態のバインダー組成物の不揮発分濃度は、20 質量%以上であることが好ましく、25 質量%以上であることがより好ましく、30 質量%以上であることがさらに好ましい。バインダー組成物中に含まれる有効成分の量を十分に多くするためである。バインダー組成物の不揮発分濃度は、バインダー組成物に含まれる水性媒体（B）の含有量によって調整できる。

バインダー組成物の不揮発分濃度は、80 質量%以下であることが好ましく、70 質量%以下であることがより好ましく、60 質量%以下であることがさらに好ましい。バインダー組成物の粘度の上昇が抑制されて、非水系二次電池電極用スラリーが作製しやすくなるためである。

[0115] 本実施形態のバインダー組成物の不揮発分中に含まれる共重合体（P）と、ポリロタキサン 2 の合計の含有率は、80 質量%以上であることが好ましく、90 質量%以上であることがより好ましく、95 質量%以上であることがさらに好ましく、98 質量%以上であることがさらに好ましい。バインダー組成物が、共重合体（P）と、ポリロタキサン 2 とを含むことによる効果が顕著となるためである。

[0116] <2. 非水系二次電池用バインダー組成物の製造方法>

次に、本実施形態のバインダー組成物の製造方法について説明する。本実施形態のバインダー組成物の製造方法は、一形態として、上述した共重合体（P）を合成する合成工程と、得られた共重合体（P）と、上述したポリロタキサン 2 とを混合する混合工程とを含む。本実施形態のバインダー組成物の

製造方法は、別の形態として、上述した共重合体（P）を用意し、共重合体（P）と、上述したポリロタキサン2とを混合する混合工程とを含む。

[0117] 本実施形態の混合工程において、共重合体（P）とポリロタキサン2とを混合する方法としては、公知の方法を用いることができ、特に限定されない。例えば、共重合体（P）とポリロタキサン2とを混合する方法としては、攪拌式、回転式、振とう式等の混合装置を使用する方法が挙げられる。

[0118] 本実施形態のバインダー組成物として、共重合体（P）およびポリロタキサン2が、それぞれ水性媒体（B）中に分散されているものを製造する場合には、例えば、乳化重合法によって共重合体（P）を製造することによって得られた分散液と、ポリロタキサン2と、必要に応じて添加してもよい水性媒体（B）とを混合する方法、乳化重合法以外の方法によって得られた共重合体（P）と、ポリロタキサン2と、水性媒体（B）とを混合する方法などを用いることができる。

[0119] 共重合体（P）として、乳化重合法以外の方法によって得られた共重合体（P）を用いる場合、共重合体（P）を水性媒体（B）中に分散させる方法としては、界面活性剤を用いる方法など公知の方法を用いることができる。界面活性剤としては、乳化重合法によって共重合体（P）を製造する際に使用できる重合性を有さない界面活性剤（c）として例示した界面活性剤と同じものなどが挙げられる。

[0120] ポリロタキサン2を水性媒体（B）中に分散させる方法としては、公知の方法を用いることができる。

[0121] また、ポリロタキサン2として、（メタ）アクリロイル基を有する修飾基54が環状骨格に結合した環状分子51を含むポリロタキサン2など、水性媒体（B）中に分散しにくいものを用いる場合には、界面活性剤を用いる方法など公知の方法を用いて、ポリロタキサン2を水性媒体（B）中に分散させることができる。界面活性剤としては、乳化重合法によって共重合体（P）を製造する際に使用できる重合性を有さない界面活性剤（c）として例示した界面活性剤と同じものなどが挙げられる。

[0122] <3. 非水系二次電池電極用スラリー>

次に、本実施形態の非水系二次電池電極用スラリーについて詳述する。非水系二次電池電極用スラリーは、共重合体（P）、ポリロタキサン2水性媒体（B）を含有するバインダー組成物と、電極活物質と、を含む。非水系二次電池電極用スラリーに含まれる電極活物質は、水性媒体中に分散していることが好ましい。非水系二次電池電極用スラリーは、共重合体（P）と、ポリロタキサン2と、電極活物質と、水性媒体の他に、増粘剤、導電助剤などの添加剤、バインダー組成物の製造に使用した上記の成分等を含んでいてもよい。

[0123] [共重合体（P）と、ポリロタキサン2の合計の含有量]

非水系二次電池電極用スラリーに含まれる共重合体（P）と、ポリロタキサン2の合計の含有量は、電極活物質100質量部に対して、0.50質量部以上であることが好ましく、1.0質量部以上であることがより好ましい。本実施形態のバインダー組成物を含むことによる効果を十分に発現させるためである。

非水系二次電池電極用スラリーに含まれる共重合体（P）と、ポリロタキサン2の合計の含有量は、電極活物質100質量部に対して、5.0質量部以下であることが好ましく、4.0質量部以下であることがより好ましく、3.0質量部以下であることがさらに好ましい。非水系二次電池電極用スラリーに含まれる電極活物質の含有量を多くできるためである。

[0124] [電極活物質]

非水系二次電池電極用スラリーに含まれる電極活物質は、リチウムイオン等の電荷キャリアとなるイオンを、挿入（*I n t e r c a r a t i o n*）／脱離（*D e i n t e r c a l a t i o n*）可能な材料である。電荷キャリアとなるイオンは、アルカリ金属イオンであることが好ましく、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンであることがより好ましく、リチウムイオンであることがさらに好ましい。

[0125] 非水系二次電池電極用スラリーを用いて製造する非水系二次電池電極が負極である場合、電極活物質は負極活物質である。負極活物質としては、炭素

材料、ケイ素を含む材料、チタンを含む材料のうち、少なくとも一種を含むことが好ましい。負極活物質として用いられる炭素材料としては、例えば、石油コークス、ピッチコークス、石炭コークス等のコークス、有機高分子の炭素化合物、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛が挙げられる。負極活物質として用いられるケイ素を含む材料としては、例えば、ケイ素単体、酸化ケイ素等のケイ素化合物が挙げられる。負極活物質として用いられるチタンを含む材料としては、例えば、チタン酸リチウム等が挙げられる。これらの負極活物質として用いられる材料は、単独で使用してもよいし、混合あるいは複合化して使用してもよい。

[0126] 負極活物質は、炭素材料、ケイ素を含む材料のうち、少なくとも一種を含むことが好ましく、炭素材料を含むことがより好ましい。非水系二次電池電極用スラリーに含まれる共重合体（P）およびポリロタキサン2による負極活物質（電極活物質）22間、および負極活物質22と集電体23との間の結着性を向上させる効果が大きいものとなるためである。

[0127] 非水系二次電池電極用スラリーを用いて製造する非水系二次電池電極が正極である場合、電極活物質は正極活物質である。正極活物質としては、負極活物質よりも標準電極電位が貴な物質を用いる。具体的には、正極活物質として、Ni-Co-Mn系のリチウム複合酸化物、Ni-Mn-Al系のリチウム複合酸化物、Ni-Co-Al系のリチウム複合酸化物などのニッケルを含むリチウム複合酸化物、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、スピネル型マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）、オリビン型磷酸鉄リチウム、 TiS_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 等のカルコゲン化合物等が挙げられる。これらの正極活物質として用いられる物質は、1種のみ単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0128] [水性媒体]

本実施形態の非水系二次電池電極用スラリーに含まれる水性媒体は、水性媒体（b）として説明したものと同様である。水性媒体は、共重合体（P）

の合成に用いた水性媒体（b）と同じであってもよいし、異なってもよい。

[0129] 本実施形態の非水系二次電池電極用スラリーに含まれる水性媒体は、バインダー組成物に含まれる水性媒体（B）のみであってもよい。また、バインダー組成物に含まれる水性媒体（B）に、新たな水性媒体を添加したものであってもよい。また、バインダー組成物に含まれる水性媒体（B）の一部または全部を、新たな水性溶媒に置き換えたものであってもよい。本実施形態の非水系二次電池電極用スラリーは、適宜添加剤を用いてもよい。例えば、以下に例示する材料が挙げられる。

[0130] 〔増粘剤〕

非水系二次電池電極用スラリーに含まれてもよい増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース類、セルロース類のアンモニウム塩、セルロース類のアルカリ金属塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。増粘剤は、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩のうち少なくとも一種を含むことが好ましい。非水系二次電池電極用スラリー中の電極活物質が分散しやすくなるためである。

[0131] 非水系二次電池電極用スラリーに含まれる増粘剤の含有量は、電極活物質100質量部に対して0.50質量部以上であることが好ましく、0.80質量部以上であることがより好ましい。非水系二次電池電極用スラリーを用いて作製した非水系二次電池電極に含まれる電極活物質22間、および電極活物質22と集電体23との間の結着性が良好となるためである。

非水系二次電池電極用スラリーに含まれる増粘剤の含有量は、電極活物質100質量部に対して3.0質量部以下であることが好ましく、2.0質量部以下であることがより好ましく、1.5質量部以下であることがさらに好ましい。非水系二次電池電極用スラリーの塗工性が良好となるためである。

[0132] 〔導電助剤〕

本実施形態の非水系二次電池電極用スラリーに含まれてもよい導電助剤としては、カーボンブラック、炭素繊維等が挙げられる。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、デンカブラック（登録商標）（デンカ株式会社製）、ケッチェンブラック（登録商標）（ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製）等が挙げられる。炭素繊維としては、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等が挙げられる。カーボンナノチューブとしては、気相法炭素繊維であるV G C F（登録商標、昭和電工株式会社製）が好ましい例として挙げられる。

[0133] [非水系二次電池電極用スラリーの製造方法]

本実施形態の非水系二次電池電極用スラリーを製造する方法としては、例えば、共重合体（P）およびポリロタキサン2が、それぞれ水性媒体（B）中に分散されているバインダー組成物と、電極活物質と、必要に応じて含有される増粘剤と、必要に応じて含有される導電助剤と、必要に応じて含有されるその他の成分とを混合する方法が挙げられる。非水系二次電池電極用スラリーの原料である各成分の混合順序は、特に限定されるものではなく、適宜決定できる。各成分を混合する方法としては、攪拌式、回転式、振とう式等の混合装置を使用する方法が挙げられる。

[0134] <5. 非水系二次電池電極>

次に、本実施形態の非水系二次電池電極について詳述する。本実施形態の電極20は、本実施形態のバインダー組成物の不揮発分を含む。本実施形態の電極20は、図1に示すように、集電体23と、集電体23上に形成された電極活物質層24と、を備える。本実施形態の電極20の形状としては、例えば、積層体、捲回体などが挙げられ、特に限定されない。

集電体23上における電極活物質層24の形成範囲は、特に限定されず、集電体23上の全面に電極活物質層24が形成されていてもよいし、集電体23上の一部の面にのみ電極活物質層24が形成されていてもよい。集電体23が板、箔等の形状である場合、電極活物質層24は、集電体23の両面に形成されていてもよいし、片面のみに形成されていてもよい。

[0135] 〔集電体〕

集電体 23 は、厚さ 0.001 mm 以上 0.5 mm 以下の金属シートであることが好ましい。金属シートを形成している金属としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス等が挙げられる。本実施形態の電極 20 が、リチウムイオン二次電池の負極である場合、集電体 23 は、銅箔であることが好ましい。

[0136] 〔電極活物質層〕

電極活物質層 24 は、本実施形態のバインダー組成物の不揮発分であるバインダー 25 および電極活物質 22 を含む。電極活物質層 24 は、導電助剤、増粘剤 21 等を含んでいてもよい。電極活物質 22、導電助剤、増粘剤 21 は、いずれも、非水系二次電池電極用スラリーの成分として例示したものと同一ものを使用できる。

[0137] 〔非水系二次電池電極の製造方法〕

本実施形態の電極 20 は、例えば、以下に示す方法により製造できる。まず、集電体 23 上に、本実施形態の非水系二次電池電極用スラリーを塗布する。続いて、非水系二次電池電極用スラリーを乾燥させる。このことにより、集電体 23 上に、本実施形態のバインダー組成物の不揮発分であるバインダー 25 を含む電極活物質層 24 を形成し、電極シートとする。その後、必要に応じて、電極シートを適当な大きさに切断する。以上の工程を行うことにより、本実施形態の電極 20 が得られる。

[0138] 非水系二次電池電極用スラリーを集電体 23 上に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、リバーロール法、ダイレクトロール法、ドクターブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法、スクイーズ法等が挙げられる。これらの塗布方法の中でも、非水系二次電池電極用スラリーの粘性等の諸物性および乾燥性を考慮すると、ダイレクトロール法、ドクターブレード法、ナイフ法、またはエクストルージョン法から選ばれるいずれかの方法を用いることが好ましい。表

面が滑らかで、厚さのばらつきが小さい電極活物質層 24 が得られるためである。

[0139] 非水系二次電池電極用スラリーを集電体 23 の両面に塗布する場合、片面ずつ逐次塗布してもよいし、両面同時に塗布してもよい。また、非水系二次電池電極用スラリーは、集電体 23 上に連続的に塗布してもよいし、間欠的に塗布してもよい。

非水系二次電池電極用スラリーの塗布量は、電池の設計容量、および非水系二次電池電極用スラリーの組成などに応じて適宜決定できる。

[0140] 集電体 23 上に塗布した非水系二次電池電極用スラリーを乾燥させる方法としては、特に限定されないが、例えば、熱風、減圧あるいは真空環境、（遠）赤外線、低温風から選ばれる方法を単独あるいは組み合わせて用いることができる。

非水系二次電池電極用スラリーを乾燥させる際の乾燥温度および乾燥時間は、非水系二次電池電極用スラリー中の不揮発分濃度、集電体 23 への塗布量等によって適宜調整できる。乾燥温度は、40℃以上350℃以下であることが好ましく、生産性の観点から、60℃以上100℃以下であることがより好ましい。乾燥時間は、1分以上30分以下であることが好ましい。

[0141] 集電体 23 上に電極活物質層 24 が形成された電極シートは、電極 20 として適当な大きさおよび形状にするために切断されてもよい。電極シートの切断方法は、特に限定されるものではなく、例えば、スリット、レーザー、ワイヤーカット、カッター、トムソン等を用いることができる。

[0142] 本実施形態においては、電極シートを切断する前または後に、必要に応じて電極シートをプレスしてもよい。それにより、電極活物質 22 を集電体 23 により強固に結着させることができるとともに、電極 20 の厚みが薄くなることにより非水系二次電池を小型化できる。

電極シートのプレス方法としては、一般的な方法を用いることができる。

プレス方法としては、特に、金型プレス法またはロールプレス法を用いることが好ましい。

金型プレス法を用いる場合、プレス圧は、特に限定されないが、 0.5 t/cm^2 以上 5 t/cm^2 以下とすることが好ましい。

ロールプレス法を用いる場合、プレス荷重は、特に限定されないが、 0.5 t/cm 以上 8 t/cm 以下とすることが好ましい。プレスによる上記効果を得つつ、電極活物質 22 へのリチウムイオン等の電荷キャリアの挿入および脱離容量の低下を抑制できるためである。

[0143] <6. 非水系二次電池>

次に、本実施形態にかかる非水系二次電池の好ましい一例として、リチウムイオン二次電池について説明する。なお、本発明の非水系二次電池の構成は、以下に示す例に限定されるものではない。

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解液と、必要に応じて備えられるセパレータ等の公知の部品とが、外装体に收容されたものである。

リチウムイオン二次電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角型、扁平型等、いずれの形状であってもよい。

[0144] [正極・負極]

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正極および負極のうち的一方または両方が、本実施形態のバインダー組成物の不揮発分であるバインダー 25 を含む電極活物質層 24 を備える。本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正極および負極のうち、少なくとも負極が、バインダー組成物の不揮発分であるバインダー 25 を含む電極活物質層 24 を備えることが好ましい。

[0145] 本実施形態のリチウムイオン二次電池が、正極および負極のうち一方の電極のみが本実施形態のバインダー組成物の不揮発分を含む電極活物質層 24 を備えるものである場合、本実施形態のバインダー組成物の不揮発分を含まない電極として、本実施形態のバインダー組成物に代えて、ポリフッ化ビニリデンなど公知のバインダーを用いて製造したものを備える。

[0146] [電解液]

電解液としては、イオン伝導性を有する非水系の液体を使用する。電解液としては、電解質を有機溶媒に溶解させた溶液、イオン液体等が挙げられ、前者が好ましい。製造コストが低く、内部抵抗の低いリチウムイオン二次電池が得られるためである。

[0147] 電解質としては、アルカリ金属塩を用いることができ、電極活物質の種類等に応じて適宜選択できる。電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、脂肪族カルボン酸リチウム等が挙げられる。また、電解質として、その他のアルカリ金属塩を用いることもできる。

[0148] 電解質を溶解する有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、ビニレンカーボネート（VC）等の炭酸エステル化合物、アセトニトリル等のニトリル化合物、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピルなどのカルボン酸エステルが挙げられる。これらの有機溶媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中でも、有機溶媒として、直鎖カーボネート系溶媒を組合せたものを用いることが好ましい。

[0149] 〔外装体〕

外装体としては、例えば、アルミニウム箔と樹脂フィルムとからなるアルミラミネート材で形成されたものなどを適宜使用でき、これに限られない。

実施例

[0150] 以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明の内容の理解をより容易にするためのものである。本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

以下の実施例では、本発明の非水系二次電池電極の一例としてリチウムイオン二次電池の負極を作製し、非水系二次電池の一例としてリチウムイオン二次電池を作製し、比較例にかかるリチウムイオン二次電池の負極、およびリチウムイオン二次電池と比較して、本発明の効果を確認した。

また、以下の実施例および比較例で用いられる水は、特に断りがなければ、イオン交換水である。

[0151] <1. 非水系二次電池用バインダー組成物の製造>

(実施例1～実施例5)

表1および表2示す原料単量体(a)を、表1および表2に示す質量比で水性媒体(b)としての水200質量部と混合し、乳化させることにより、単量体乳化液を作製した。次いで、表1および表2に示すラジカル重合開始剤(e)を表1および表2に示す量で、それぞれ水50質量部に溶解した水溶液を作製した。

[0152] 冷却管、温度計、攪拌機、滴下ロートを有するセパラブルフラスコに、水150質量部を入れて、75℃に昇温した。このセパラブルフラスコに、上記単量体乳化液と、上記ラジカル重合開始剤(e)が溶解した水溶液とを、それぞれ3時間かけて75℃で攪拌しながら連続供給することにより乳化重合し、エマルジョンを得た。

[0153] 得られたエマルジョンを室温まで冷却した。その後、エマルジョンに水133質量部と、表1および表2に示す量の25質量%のアンモニア水(アンモニア17質量部、水51質量部)とを添加した。このことにより、実施例1～実施例5の共重合体(P)を含む乳化粒子が水中に分散しているエマルジョンを得た。

[0154] 実施例1～実施例5の共重合体(P)を含む乳化粒子が、水中に分散しているエマルジョンと、表1および表2に示すポリロタキサンとを、表1および表2に示す質量比でホモディスパーを用いて混合し、共重合体(P)、ポリロタキサン及び水含有している実施例1～実施例5の非水系二次電池用バインダー組成物を製造した。

実施例1～実施例5の非水系二次電池用バインダー組成物では、組成物中の共重合体（P）を含む乳化粒子およびポリロタキサンが凝集するなどの分散異常は観察されず、分散が維持された。

[0155]（比較例1）

実施例1において製造した共重合体（P）を含む乳化粒子のみが水中に分散しているエマルジョンを、比較例1の非水系二次電池用バインダー組成物として用いた。

[0156] [表1]

	成分	化合物名	実施例1		実施例2		実施例3		
				※1		※1		※1	
バインダー組成物の作製に用いた成分の使用量(質量部)	原料単量体(a)	単量体(a1)	スチレン	188	48.6%	188	48.6%	188	48.6%
			アクリル酸2-エチルヘキシル	164	42.4%	164	42.4%	164	42.4%
			メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	7.5	1.9%	7.5	1.9%	7.5	1.9%
		単量体(a2)	アクリル酸	15	3.9%	15	3.9%	15	3.9%
			イタコン酸	8.0	2.1%	8.0	2.1%	8.0	2.1%
		単量体(a3)	ジビニルベンゼン	0.2	0.05%	0.2	0.05%		
		単量体(a4)	p-スチレンスルホン酸ナトリウム	2.5	0.65%	2.5	0.65%	2.5	0.65%
			ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩	1.7	0.43%	1.7	0.43%	1.7	0.43%
		ラジカル重合開始剤(e)	過硫酸カリウム	1.0		1.0		1.0	
		ロンガリットSFS	0.6		0.6		0.6		
	塩基性物質(d)	アンモニア	17		17		17		
	水性媒体(b)	水	583		583		583		
	ポリロタキサン	SH2400P	7.0	1.81					
SA2400C				7.0	1.81	7.0	1.81		
評価	バインダー組成物	不揮発分濃度(質量%)	40		40		40		
	共重合体	ガラス転移温度(°C)	15		15		15		
		粒子径(d50)(μm)	0.27		0.27		0.27		
	電池	内部抵抗(DCR)(Ω)	25		25		27		
		500サイクル後の放電容量維持率(%)	81		81		80		

※1:原料単量体(a)の右欄の数値は、原料単量体(a)の合計量を100質量部とした場合の各単量体の含有率(質量%)
 ポリロタキサンの右側の数値は、原料単量体(a)の合計量を100質量部とした場合のポリロタキサンの質量部数

[0157] [表2]

	成分	化合物名	実施例4		実施例5		比較例1		
			※1	※1	※1	※1			
バインダー組成物の作製に用いた成分の使用量(質量部)	原料単量体(a)	単量体(a1)	スチレン	188	48.6%	188	48.6%	188	48.6%
			アクリル酸2-エチルヘキシル	164	42.4%	164	42.4%	164	42.4%
			メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	7.5	1.9%	7.5	1.9%	7.5	1.9%
		単量体(a2)	アクリル酸	15	3.9%	15	3.9%	15	3.9%
			イタコン酸	8.0	2.1%	8.0	2.1%	8.0	2.1%
		単量体(a3)	ジビニルベンゼン	0.2	0.05%	0.2	0.05%	0.2	0.05%
	単量体(a4)	p-スチレンスルホン酸ナトリウム	2.5	0.65%	2.5	0.65%	2.5	0.65%	
		ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩	1.7	0.43%	1.7	0.43%	1.7	0.43%	
	ラジカル重合開始剤(e)	過硫酸カリウム	1.0		1.0		1.0		
		ロンガリットSFS	0.6		0.6		0.6		
	塩基性物質(d)	アンモニア	17		17		17		
	水性媒体(b)	水	583		583		583		
ポリロタキサン	SH2400P	15.0	3.88	25.0	6.46				
	SA2400C								
評価	バインダー組成物	不揮発分濃度(質量%)	40		40		40		
	共重合体	ガラス転移温度(°C)	15		15		15		
		粒子径(d50)(μm)	0.27		0.27		0.23		
	電池	内部抵抗(DCR)(Ω)	25		25		25		
		500サイクル後の放電容量維持率(%)	82		83		75		

※1:原料単量体(a)の右欄の数値は、原料単量体(a)の合計量を100質量部とした場合の各単量体の含有率(質量%)
 ポリロタキサンの右側の数値は、原料単量体(a)の合計量を100質量部とした場合のポリロタキサンの質量部数

[0158] 表1および表2に示す単量体(a4)のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩(第一工業製薬株式会社製、アクアロンKH-10)は、重合性界面活性剤である。

重合開始剤(e)におけるロンガリットSFSは、住友精化株式会社製のロンガリットの商品名である。

[0159] 表1および表2に示すポリロタキサンのSH2400Pは、セルム(登録商標)スーパーポリマーSH2400P(アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社製)である。

表1および表2に示すポリロタキサンのSA2400Cは、セルム（登録商標）キー・ミクスチャーSA2400C（アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社製）である。

[0160] 表1および表2に示す塩基性物質（d）としてのアンモニアの量は、アンモニア水に含まれるアンモニアの量（質量部）である。

表1および表2に示す水性媒体（b）としての水の量は、非水系二次電池用バインダー組成物に含まれる水の全量（質量部）である。

[0161] <2. 共重合体（P）、非水系二次電池用バインダー組成物の評価>

実施例1～実施例5、比較例1の共重合体（P）を含む乳化粒子が水中に分散しているエマルジョン中の共重合体（P）について、それぞれ以下に示す方法により、ガラス転移温度（T_g）および粒子径（d₅₀）を測定した。その結果を表1および表2に示す。

また、実施例1～実施例5、比較例1の非水系二次電池用バインダー組成物について、それぞれ以下に示す方法により、不揮発分濃度を測定した。その結果を表1および表2に示す。

[0162] [共重合体（P）のガラス転移温度（T_g）]

共重合体（P）を含む乳化粒子が水中に分散しているエマルジョンを、離型PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム上に塗布し、50℃で5時間乾燥させる方法により、共重合体（P）からなる厚み2mmのフィルムを得た。

得られたフィルムから縦2mm、横2mmの正方形の試験片を切り出した。試験片をアルミパンに密封し、示差走査熱量計（日立ハイテクサイエンス社製 EXSTAR DSC/SS7020）を用いて、窒素ガス雰囲気下、昇温速度10℃/分で、上記試験片の示差走査熱量（DSC）測定を行った。DSC測定の温度範囲は-40℃～200℃とした。そして、DSCの温度微分として得られるDDSCチャートのピークトップ温度を測定し、この温度を共重合体（P）のガラス転移温度T_g（℃）とした。

[0163] [共重合体（P）を含む乳化粒子の粒子径（d₅₀）]

共重合体（P）を含む乳化粒子が水中に分散しているエマルジョンを、室温にてNANOTORAC WAVE 11（マイクロトラック・ベル株式会社製）を用いて、動的光散乱法（DLS）により測定することにより、共重合体（P）を含む乳化粒子の粒子径（ d_{50} ）を、粒子屈折率を使用した体積基準で測定した。

[0164] [非水系二次電池用バインダー組成物の不揮発分濃度]

共重合体（P）、ポリロタキサン及び水を含有する非水系二次電池用バインダー組成物を1g秤量し、直径5cmのアルミニウム皿上に載置し、乾燥機内に入れた。乾燥機内の空気を循環させながら、1気圧（1013hPa）、温度105℃で1時間乾燥させ、残った成分の質量を測定した。乾燥前の非水系二次電池用バインダー組成物の質量（1g）に対する、乾燥後に残った上記成分の質量割合（質量%）を算出し、不揮発分濃度（質量%）とした。

[0165] <3. 非水系二次電池の製造>

実施例1～実施例5、比較例1の非水系二次電池用バインダー組成物をそれぞれ用いて、以下に示す方法により、負極を作製し、それを用いて実施例1～実施例5、比較例1の非水系二次電池であるリチウムイオン二次電池を作製した。

[0166] [正極の作製]

正極活物質としての $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 94質量部と、導電助剤としてのアセチレンブラック3質量部と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合し、混合物を得た。得られた混合物に、N-メチルピロリドン50質量部を加えてさらに混合し、正極スラリーを得た。

[0167] 正極集電体として、厚さ15 μm のアルミニウム箔を用意した。正極集電体の両面に、正極スラリーを、ダイレクトロール法により塗布した。正極集電体への正極スラリーの塗布量は、後述するロールプレス処理後の厚さが片面当たり125 μm となるように調整した。

正極集電体上に塗布された正極スラリーを、120℃で5分間乾燥し、ロールプレス（サンクメタル社製、プレス荷重5t/cm、ロール幅7cm）

を用いてロールプレス法によりプレスを行うことにより、正極集電体の両面に正極活物質層を有する正極シートを得た。得られた正極シートを縦50mm、横40mmの長方形に切り出し、導電タブをつけて正極とした。

[0168] [負極（非水系二次電池電極）の作製]

負極活物質としての人造黒鉛（G49、江西紫宸科技有限公司製）96.9質量部と、実施例1～実施例5、比較例1において製造したいずれかの非水系二次電池用バインダー組成物3.6質量部（不揮発分1.4質量部）と、CMC（カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、日本製紙ケミカル株式会社製、サンローズ（登録商標）MAC500LC）の2質量%水溶液60質量部とを混合し、さらに水16質量部を添加し、自転公転ミキサー（ARE-310、株式会社シンキー製）を用いて混合し、負極スラリー（非水系二次電池電極用スラリー）を得た。

[0169] 負極集電体として、厚さ10 μ mの銅箔を用意した。負極集電体の両面に、負極スラリーを、ダイレクトロール法により塗布した。負極集電体への負極スラリーの塗布量は、後述するロールプレス処理後の負極活物質層の厚さが片面当たり170 μ mとなるように調整した。

負極集電体上に塗布された負極スラリーを、90 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥させ、ロールプレス（サンクメタル社製、プレス荷重8t/cm、ロール幅7cm）を用いて、ロールプレス法によりプレスを行った。このことにより、負極集電体の両面に負極活物質層を有する負極シートを得た。得られた負極シートを縦52mm、横42mmの長方形に切り出し、導電タブをつけて負極とした。

[0170] [非水系二次電池の作製]

正極と負極との間にポリオレフィン系の多孔性フィルムからなるセパレータ（ポリエチレン製、厚み25 μ m）を介在させて、正極活物質層と負極活物質層とが互いに対向するように積層し、アルミラミネート材からなる外装体（電池パック）の中に収納した。その後、外装体中に電解液を注液し、真空含浸を行い、真空ヒートシーラーでパッキングすることにより、リチウムイオン二次電池を得た。

電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とジエチルカーボネート（DEC）とを体積比でEC：EMC：DEC＝30：50：20の割合で含有する混合溶媒に、1.0mol/Lの濃度でLiPF₆を溶解させた溶液99質量部と、ビニレンカーボネート（VC）1質量部とを混合したものをを用いた。

[0171] <4. 非水系二次電池の評価>

実施例1～実施例5、比較例1のリチウムイオン二次電池について、それぞれ以下に示す方法により、内部抵抗および500サイクル後の放電容量維持率を評価した。その結果を表1および表2に示す。

[0172] [内部抵抗（DCR）]

25℃の条件下で、以下に示す手順で、リチウムイオン二次電池の内部抵抗（DCR（Ω））を測定した。すなわち、レストポテンシャルから電圧3.6Vになるまで0.2Cで定電流充電し、充電状態を初期容量の50%（SOC50%）にした。その後、0.2C、0.5C、1Cおよび2Cの各電流値で60秒間放電を行った。これらの4種の電流値（1秒間での値）と電圧の関係からSOC50%での内部抵抗DCR（Ω）を決定した。

[0173] [500サイクル後の放電容量維持率]

45℃の条件下で、以下に示す工程（i）～（iv）の一連の操作1回分を1サイクルとして、充放電を行った。工程（i）および（ii）における、電流の時間積分値を充電容量とし、工程（iv）における、電流の時間積分値を放電容量とした。そして、1サイクル目の放電容量、および500サイクル目の放電容量を測定し、下記の式により、500サイクル後の放電容量維持率を算出した。

放電容量維持率（%）＝100×（500サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量）

[0174] （i）電圧4.2Vになるまで、電流1Cで充電する（定電流（CC）充電）。

(i i) 電圧4.2 Vで、電流0.05 Cになるまで充電する(定電圧(C V)充電)。(i i i) 30分静置する。

(i v) 電圧2.75 Vになるまで電流1 Cで放電する(定電流(CC)放電)。

[0175] <5. 評価結果>

表1および表2に示すように、実施例1～実施例5のリチウムイオン二次電池は、比較例1のリチウムイオン二次電池と比較して、いずれも容量維持率が高いことが確認できた。これは、実施例1～実施例5のリチウムイオン二次電池の負極に含まれる非水系二次電池用バインダー組成物の不揮発分が、表1および表2に示す単量体(a1)、単量体(a2)に由来する構造単位を含む共重合体(P)と、表1および表2に示すポリロタキサンとを含むことによるものと推定される。

[0176] より詳細には、比較例1では、実施例1と同じ共重合体(P)を含む乳化粒子が水中に分散している、ポリロタキサンを含まない非水系二次電池用バインダー組成物を用いて負極を製造した。このため、比較例1のリチウムイオン二次電池では、電極活物質間、および電極活物質と集電体との間の結着性が不十分となり、容量維持率が劣る結果になったものと推定される。

[0177] また、表1および表2に示すように、実施例1～実施例5、比較例1のリチウムイオン二次電池は、いずれも副次的な効果である内部抵抗の観点では、実用上十分に低い値であることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0178] サイクル特性に優れた非水系二次電池が得られる電極を形成できる非水系二次電池用バインダー組成物およびその製造方法を提供できる。

サイクル特性に優れた非水系二次電池が得られる電極を形成できる非水系二次電池電極用スラリーを提供できる。

サイクル特性に優れた非水系二次電池が得られる非水系二次電池電極、およびこれを備えるサイクル特性に優れた非水系二次電池を提供できる。

符号の説明

- [0179] 2 ポリロタキサン
 - 2 0 電極
 - 2 1 増粘剤
 - 2 2 電極活物質
 - 2 3 集電体
 - 2 4 電極活物質層
 - 2 5 バインダー
- 5 1 環状分子
- 5 2 ストッパー基
- 5 3 鎖状分子
- 5 4 修飾基
- 5 5 開口部

請求の範囲

- [請求項1] 共重合体と、ポリロタキサンと、を含む非水系二次電池用バインダー組成物であって、
前記共重合体は、
単量体（a 1）に由来する第1構造単位と、
単量体（a 2）に由来する第2構造単位と、を有し、
前記単量体（a 1）は、エチレン性不飽和結合を1個のみ有するノニオン性化合物であり、
前記単量体（a 2）は、カルボキシ基を有し、エチレン性不飽和結合を1個のみ有する化合物であり、
前記ポリロタキサンは、環状骨格を有する環状分子と、前記環状分子の開口部を貫通し、両末端にストッパー基をもつ鎖状分子とを有する、非水系二次電池用バインダー組成物。
- [請求項2] 前記環状分子における環状骨格の少なくとも一種が、クラウンエーテル骨格、環状シロキサン骨格、又は環状オリゴ糖骨格である、請求項1に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。
- [請求項3] 前記環状分子における環状骨格の少なくとも一種が、 α -シクロデキストリン骨格である、請求項1に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。
- [請求項4] 前記ストッパー基の少なくとも一種が、ジニトロフェニル基、アダマンチル基、トリチル基、又はこれらのいずれかの基の誘導体基である、請求項1に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。
- [請求項5] 前記ストッパー基の少なくとも一種が、アダマンチル基である、請求項1に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。
- [請求項6] 前記鎖状分子が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアクリル酸エステル、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリプロピレンから選ばれる少なくとも

も一種である、請求項1に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[請求項7] 前記鎖状分子の少なくとも一種が、ポリエチレングリコールである、請求項1に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[請求項8] 前記鎖状分子の重量平均分子量が5,000~50,000である、請求項1に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[請求項9] 前記ポリロタキサンのエチレン性不飽和結合を有する、請求項1に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[請求項10] 前記環状骨格にエチレン性不飽和結合を含む基が結合し、
前記環状骨格に結合したエチレン性不飽和結合を含む基の少なくとも一種が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基、又はプロペニル基である、請求項9に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[請求項11] 前記環状骨格に結合したエチレン性不飽和結合を含む基の少なくとも一種が、(メタ)アクリロイル基である、請求項10に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[請求項12] 前記ポリロタキサンがエチレン性不飽和結合を有さない、請求項1に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[請求項13] 前記共重合体100質量部に対する前記ポリロタキサンの含有量が、0.10質量部以上50質量部以下である、請求項1に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[請求項14] 前記共重合体の全構造単位中における前記第2構造単位の含有率は、0.10質量%以上20質量%以下である、請求項1に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[請求項15] 前記共重合体が、単量体(a3)に由来する第3構造単位を有し、

前記単量体（a 3）は、独立した複数のエチレン性不飽和結合を有する化合物である、請求項 1 に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[請求項16] 前記共重合体の全構造単位中における前記第3構造単位の含有率は、0.010質量%以上10質量%以下である、請求項15に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[請求項17] さらに水性媒体を含有する、
請求項1に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

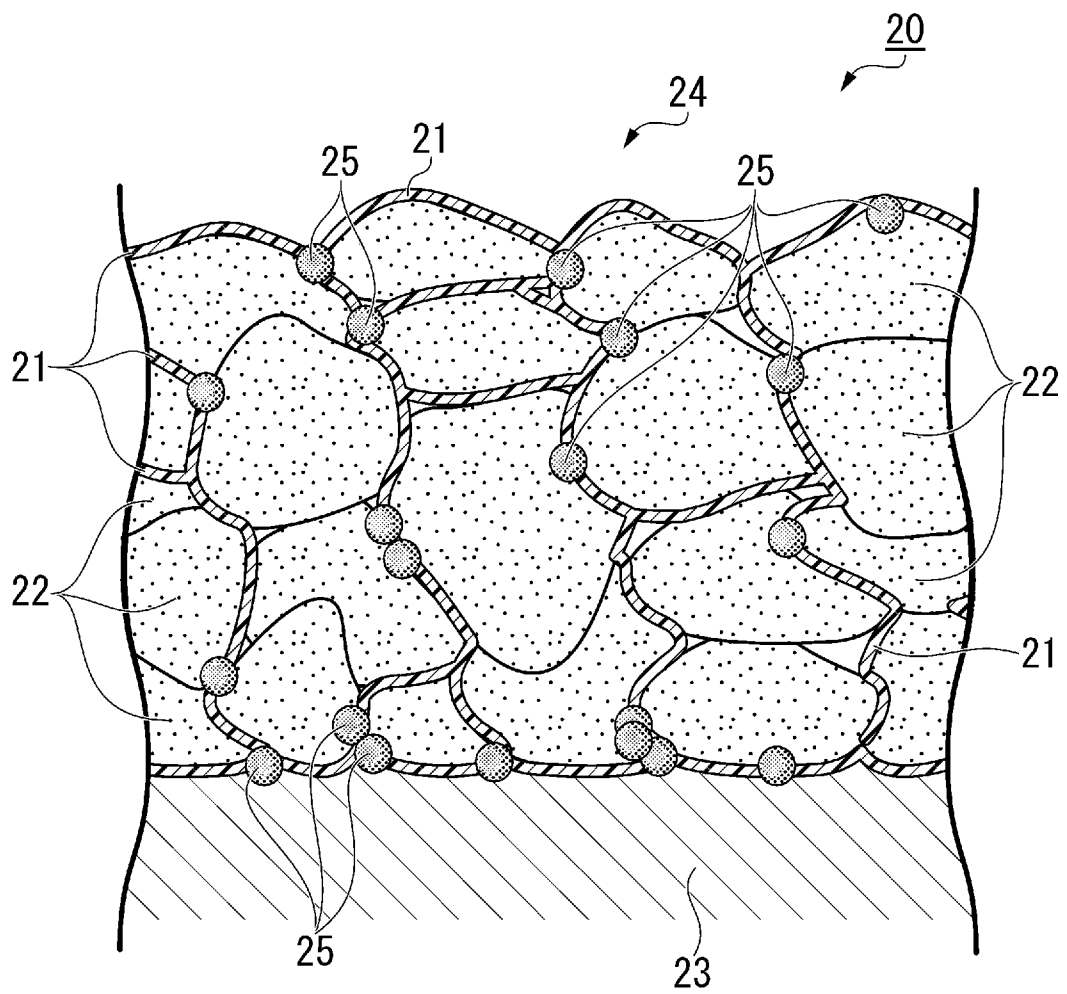
[請求項18] 前記共重合体を含む乳化粒子と、前記ポリロタキサンとが、前記水性媒体中に分散してなる、請求項17に記載の非水系二次電池用バインダー組成物。

[請求項19] 請求項17に記載の非水系二次電池用バインダー組成物と、電極活物質と、を含む、非水系二次電池電極用スラリー。

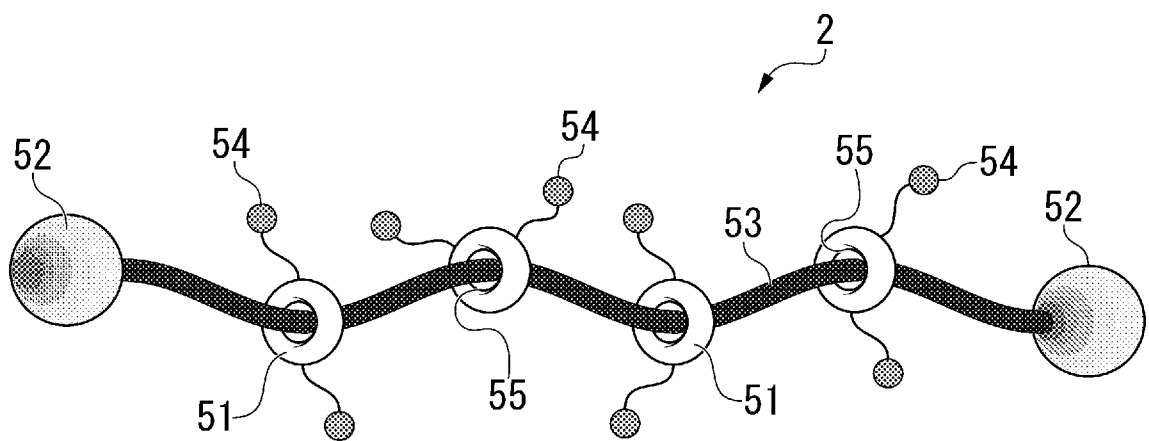
[請求項20] 請求項1～請求項18のいずれか一項に記載の非水系二次電池用バインダー組成物の不揮発分を含む、非水系二次電池電極。

[請求項21] 請求項20に記載の非水系二次電池電極を備える、非水系二次電池。

[図 1]



[図 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/26</i> (2006.01)i; <i>C08F 283/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 65/329</i> (2006.01)i; <i>C08L 33/00</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/139</i> (2010.01)i FI: H01M4/62 Z; C08F220/26; C08F283/00; C08G65/329; C08L33/00; H01M4/13; H01M4/139		
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; C08F220/26; C08F283/00; C08G65/329; C08L33/00; H01M4/13; H01M4/139		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-195521 A (NIPPON ZEON CO.) 14 July 2000 (2000-07-14) claims, paragraph [0056]	1-21
Y	KR 10-1816048 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21 February 2018 (2018-02-21) claims, paragraphs [0005], [0050]-[0076]	1-21
Y	WO 2015/147282 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 01 October 2015 (2015-10-01) claims, paragraph [0064]	5, 9-11
A	JP 2012-185947 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 27 September 2012 (2012-09-27) claims	1-21
A	JP 2011-243464 A (SHOWA DENKO K.K.) 01 December 2011 (2011-12-01) claims	1-21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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 08 February 2024		Date of mailing of the international search report 27 February 2024
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/JP2023/044228

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2000-195521	A	14 July 2000	KR 10-2000-0048387	A
KR	10-1816048	B1	21 February 2018	US 2020/0112027	A1
				claims, paragraphs [0002]-[0004], [0058]-[0063]	
				WO 2018/124527	A2
WO	2015/147282	A1	01 October 2015	(Family: none)	
JP	2012-185947	A	27 September 2012	(Family: none)	
JP	2011-243464	A	01 December 2011	US 2013/0119318	A1
				claims	
				CN 102934269	A
				KR 10-2013-0040206	A
WO	98/014519	A1	09 April 1998	US 2002/0068783	A1
				claims	
				KR 10-2000-0048774	A

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 220/26(2006.01)i; C08F 283/00(2006.01)i; C08G 65/329(2006.01)i; C08L 33/00(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i FI: H01M4/62 Z; C08F220/26; C08F283/00; C08G65/329; C08L33/00; H01M4/13; H01M4/139		
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; C08F220/26; C08F283/00; C08G65/329; C08L33/00; H01M4/13; H01M4/139 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
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
Y	JP 2000-195521 A (日本ゼオン株式会社) 14.07.2000 (2000 - 07 - 14) 特許請求の範囲, [0056]	1-21
Y	KR 10-1816048 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21.02.2018 (2018 - 02 - 21) 特許請求の範囲, [0005], [0050]-[0076]	1-21
Y	WO 2015/147282 A1 (富士フイルム株式会社) 01.10.2015 (2015 - 10 - 01) 請求の範囲, [0064]	5, 9-11
A	JP 2012-185947 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 27.09.2012 (2012 - 09 - 27) 特許請求の範囲	1-21
A	JP 2011-243464 A (昭和電工株式会社) 01.12.2011 (2011 - 12 - 01) 特許請求の範囲	1-21
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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	08.02.2024	国際調査報告の発送日 27.02.2024
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） 佐溝 茂良 4X 5275 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/JP2023/044228

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2000-195521 A	14.07.2000	KR 10-2000-0048387 A	
KR 10-1816048 B1	21.02.2018	US 2020/0112027 A1 claims, [0002]-[0004], [0058]-[0063]	
		WO 2018/124527 A2	
WO 2015/147282 A1	01.10.2015	(ファミリーなし)	
JP 2012-185947 A	27.09.2012	(ファミリーなし)	
JP 2011-243464 A	01.12.2011	US 2013/0119318 A1 claims	
		CN 102934269 A	
		KR 10-2013-0040206 A	
WO 98/014519 A1	09.04.1998	US 2002/0068783 A1 claims	
		KR 10-2000-0048774 A	