

(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
2017年6月1日(01.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/090242 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)
C09J 201/00 (2006.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/0587* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/004912
- (22) 国際出願日: 2016年11月17日(17.11.2016)
- (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 2015-232295 2015年11月27日(27.11.2015) 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: 浅井 一輝(ASAI, Kazuki); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2017/090242 A1

(54) Title: COMPOSITION FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY ADHESIVE LAYERS, ADHESIVE LAYER FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERIES, AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系二次電池接着層用組成物、非水系二次電池用接着層、及び非水系二次電池

(57) Abstract: This composition for nonaqueous secondary battery adhesive layers contains organic particles and a water-soluble polymer; and a 1% aqueous solution of the water-soluble polymer has a viscosity of from 500 mPa·s to 9,000 mPa·s (inclusive). This composition for nonaqueous secondary battery adhesive layers has a viscosity η_0 at a shear rate of 100 sec⁻¹ of from 10 mPa·s to 200 mPa·s (inclusive), while having a ratio of η_0 to the viscosity η_1 at a shear rate of 10,000 sec⁻¹ of from 1.5 to 5.0 (inclusive).

(57) 要約: 本発明の非水系二次電池接着層用組成物は、有機粒子及び水溶性高分子を含み、水溶性高分子の1質量%水溶液粘度が、500 mPa·s以上9000 mPa·s以下であり、さらに、せん断速度1000 sec⁻¹での粘度 η_0 が10 mPa·s以上200 mPa·s以下であると共にせん断速度10000 sec⁻¹での粘度 η_1 に対する η_0 の比が1.5以上5.0以下である。

明 細 書

発明の名称：

非水系二次電池接着層用組成物、非水系二次電池用接着層、及び非水系二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池接着層用組成物、非水系二次電池用接着層、及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、「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、さらに繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。そして二次電池は、一般に、正極、負極、及び、正極と負極とを隔離して正極と負極との間の短絡を防ぐセパレータなどの電池部材を備えている。

[0003] ここで、近年、二次電池においては、耐熱性や強度の向上を目的とした多孔膜層や、電池部材間の接着性の向上を目的とした接着層などを備える電池部材が使用されている。

具体的には、集電体上に電極合材層を設けてなる電極基材上にさらに接着層を形成してなる電極や、セパレータ基材上に接着層を形成してなるセパレータが電池部材として使用されている。そしてこの接着層は、通常、結着材成分と、水などの分散媒とを含有するスラリー状の非水系二次電池接着層用組成物（以下、「接着層用組成物」と略記する場合がある）を、電極基材またはセパレータ基材などの適切な基材上に供給し、乾燥することで形成される（例えば、特許文献1参照）。

[0004] 特許文献1では、電極合材層を有する電極基材とセパレータ基材とを接着層により接着して一体化し、充放電の繰り返しに伴うセルの膨らみや、極板間距離の拡大を抑制することにより、非水系二次電池の電気的特性を向上させる技術が提案されている。そして、特許文献1では、少量の接着剤で接着

層を形成することで、良好な電池特性を発揮することが試みられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-84985号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献1に接着層用組成物を用いて形成される接着層は、薄層性に優れるものの、接着層の接着性と、かかる接着層を備える非水系二次電池の低温出力特性をバランスよく向上させるという点において改善の余地があった。

[0007] そこで、本発明は、接着性に優れると共に、非水系二次電池の低温出力特性を向上させることが可能な接着層を形成することができる、非水系二次電池接着層用組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、接着性に優れ、非水系二次電池に優れた低温出力特性を発揮させる非水系二次電池用接着層を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、低温出力特性に優れ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] かかる点に鑑みて、本発明者は検討を重ね、接着層用組成物の粘性挙動が接着層の接着性及びかかる接着層を備える非水系二次電池の低温出力特性に大きな影響を及ぼすことに着目するに至った。具体的には、電池部材間におけるイオン拡散性の向上や低コスト化を目的として、従来から、上記特許文献1のように接着層の薄層化が検討されているが、本発明者は接着層用組成物を基材上に薄く塗布すべく接着層用組成物の粘度を単に低下させると、かかる接着層用組成物を用いて形成した接着層のイオン透過性を却って損なう虞があることを新たに見出した。このような問題に対し、本発明者は、低せん断条件（せん断速度 100 s e c^{-1} ）における粘度 η_0 を特定の範囲内とす

ることで、塗布後の接着層用組成物中での固形成分の流動性を低減しつつ、基材への塗布時には接着層用組成物に通常高いせん断がかかる点を考慮し、高せん断条件（せん断速度 10000 sec^{-1} ）における粘度 η_1 が塗布容易である範囲内となるような「 η_1 に対する η_0 の比（ η_0/η_1 ）」を設定することで、接着層の接着性及び二次電池の電池特性をさらに高めることが可能となることを新たに見出した。

[0009] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池接着層用組成物は、有機粒子及び水溶性高分子を含む非水系二次電池接着層用組成物であって、前記水溶性高分子の1質量%水溶液粘度が、 $500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $9000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、さらに、せん断速度 100 sec^{-1} での粘度 η_0 が $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であるとともに、せん断速度 10000 sec^{-1} での粘度 η_1 に対する前記 η_0 の比が1.5以上5.0以下であることを特徴とする。かかる性状を有する非水系二次電池接着層組成物は、接着性に富み、且つ二次電池に優れた低温出力特性を発揮させることができる接着層を形成することができる。

ここで、本明細書において高分子が「水溶性である」とは、 25°C において、その物質0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が1.0質量%未満であることをいう。なお、水のpHによって溶解性が変わる物質については、少なくともいずれかのpHにおいて上述した「水溶性」に該当するのであれば、その物質は「水溶性」であるとする。

ここで、水溶性高分子の「1質量%水溶液粘度」は、水溶性高分子の1質量%水溶液を調製し、pH8の条件の下、B型粘度計を用いて 25°C 、回転数60rpmで測定した時の値である。

また、接着層用組成物の「せん断速度 100 sec^{-1} での粘度 η_0 」及び「せん断速度 10000 sec^{-1} での粘度 η_1 」は、それぞれのせん断速度における測定温度 25°C での粘度であり、本明細書の実施例に記載の測定方法を用いて測定することができる。

[0010] そして、本発明の非水系二次電池接着層用組成物は、前記水溶性高分子が、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を20質量%以上70質量%以下含むことが好ましい。水溶性高分子におけるエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有割合がかかる特定範囲であれば、接着層の接着性及び二次電池の低温出力特性を一層バランスよく向上させることができる。

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

[0011] さらに、本発明の非水系二次電池接着層用組成物は、前記有機粒子が、酸基含有単量体単位を含むことが好ましい。有機粒子が酸基含有単量体単位を含んでいれば、非水系二次電池接着層用組成物の分散性及び塗工性を向上させるとともに、接着層の接着性を一層向上させうる。

[0012] さらに、本発明の非水系二次電池接着層用組成物は、前記有機粒子が、(メタ)アクリルアミド単量体単位を含むことが好ましい。有機粒子が(メタ)アクリルアミド単量体単位を含んでいれば、非水系二次電池接着層用組成物の分散性及び塗工性を向上させるとともに、接着層の接着性を一層向上させうる。また、有機粒子が(メタ)アクリルアミド単量体単位を含んでいれば、非水系二次電池接着層用組成物を用いて形成した接着層を有する二次電池の低温出力特性を一層向上させうる。

[0013] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池用接着層は、上述した非水系二次電池接着層用組成物を用いて形成したことを特徴とする。かかる、非水系二次電池用接着層は、接着性に優れると共に、二次電池の低温出力特性を向上させることができる。

[0014] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の非水系二次電池は、上述した非水系二次電池用接着層を備えることを特徴とするものである。このように、二次電池に本発明の接着層を設けることで、二次電池の低温出力特性を向上させることができる。

[0015] そして、本発明の非水系二次電池は、捲回型又は積層型であることが好ま

しい。二次電池を捲回型又は積層型に成形する際に、本発明の接着層により良好な接着性が発揮されることで、良好な低温出力特性を得ることができるからである。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、優れた接着性を発揮して、二次電池に優れた低温出力特性をもたらすことができる接着層を形成可能な非水系二次電池接着層用組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、接着性に優れ、非水系二次電池に優れた低温出力特性を発揮させる非水系二次電池用接着層を提供することができる。

さらに、本発明によれば、低温出力特性に優れた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

[0017] 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接着層用組成物は、セパレータ基材や電極基材等の電池部材を相互に接着させるための接着層を調製する際の材料として用いられる。

また、本発明の非水系二次電池用接着層は上記非水系二次電池接着層用組成物を用いて形成される。そして、本発明の非水系二次電池は、少なくとも本発明の非水系二次電池用接着層を備えるものである。

[0018] (非水系二次電池接着層用組成物)

非水系二次電池接着層用組成物は、少なくとも有機粒子及び水溶性高分子を含有し、任意に、その他の成分を含有する、水などを分散媒としたスラリー組成物である。さらに、非水系二次電池接着層用組成物は、水溶性高分子の1質量%水溶液粘度が特定の範囲内であること、さらには、せん断速度100 sec⁻¹での粘度 η_0 、及びせん断速度10000 sec⁻¹での粘度 η_1 に対する前記 η_0 の比がそれぞれ特定の範囲内であることを特徴とする。

そして、本発明の非水系二次電池接着層用組成物を用いて形成される接着層は、接着層用組成物の粘性挙動の寄与により、優れた接着性を発揮し、さ

らには、二次電池に優れた電池特性をもたらすことができる。具体的には、本発明の非水系二次電池接着層用組成物は、水溶性高分子の1質量%水溶液粘度が、 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $9000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、さらに、せん断速度 100 sec^{-1} での粘度 η_0 が特定の範囲内であると共に、せん断速度 10000 sec^{-1} での粘度 η_1 に対する前記 η_0 の比が特定の範囲内であるため、接着層用組成物の基材への塗布性を確保しつつ塗布後の固形成分の流動を低減して、接着層の高密度化を抑制することができ、二次電池の低温出力特性を向上させることができる。

[0019] <有機粒子>

非水系二次電池接着層用組成物に含有される有機粒子は、非水系二次電池接着層用組成物を用いて形成された接着層に優れた接着性を発揮させる機能を担う。ここで、有機粒子は、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含みうる。さらに、有機粒子は、酸基含有単量体単位を含むことが好ましい。有機粒子が酸基含有単量体単位を含んでいれば、非水系二次電池接着層用組成物の分散性及び塗工性を向上させるとともに、接着層の接着性を一層向上させうる。さらに、有機粒子は、(メタ)アクリルアミド単量体単位を含むことが好ましい。有機粒子が(メタ)アクリルアミド単量体単位を含んでいれば、非水系二次電池接着層用組成物の分散性及び塗工性を向上させるとともに、接着層の接着性を一層向上させうる。また、有機粒子が(メタ)アクリルアミド単量体単位を含んでいれば、非水系二次電池接着層用組成物を用いて形成した接着層を有する二次電池の低温出力特性を一層向上させうる。なお、本明細書において(メタ)アクリルとは、アクリルおよび/またはメタクリルを意味する。

[0020] [(メタ)アクリル酸エステル単量体単位]

(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)アクリル酸ブチル、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル単量体が挙げられる。

[0021] 有機粒子における（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、有機粒子に含まれる全単量体単位を100質量%とした場合に、50.0質量%以上であることが好ましく、55.0質量%以上であることがより好ましく、65.0質量%以上であることが更に好ましく、99.0質量%以下であることが好ましく、95.0質量%以下であることがより好ましい。有機粒子における（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が上記下限値以上であれば、有機粒子のガラス転移温度が過剰に低下することを回避して、得られる接着層の耐ブロッキング性を向上させることができる。接着層の耐ブロッキング性が高ければ、接着層を形成したセパレータや電極を、接着層を介してスタッキングした状態で保管等した場合に、隣接するセパレータや電極同士が、相互に接着することを抑制することができる。

[0022] [酸基含有単量体単位]

酸基含有単量体単位を形成しうる酸基含有単量体としては、酸基を有する単量体、例えば、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、リン酸基を有する単量体、および、水酸基を有する単量体が挙げられる。

[0023] そして、カルボン酸基を有する単量体としては、例えば、モノカルボン酸、ジカルボン酸などが挙げられる。モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

また、スルホン酸基を有する単量体としては、例えば、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、（メタ）アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。

さらに、リン酸基を有する単量体としては、例えば、リン酸-2-（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-（メタ）アクリロイルオキシエチルなどが挙げ

られる。

また、水酸基を有する単量体としては、例えば、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピルなどが挙げられる。

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

[0024] 有機粒子における酸基含有単量体単位の含有割合は、有機粒子に含まれる全単量体単位を100質量%とした場合に、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1.0質量%以上であることが更に好ましく、4.5質量%以下であることが好ましく、4.0質量%以下であることがより好ましい。有機粒子中の酸基含有単量体単位の含有比率が上記下限値以上であれば、接着層の接着性を一層向上させることができる。また、有機粒子中の酸基含有単量体単位の含有比率が上記上限値以下であれば、接着層の密度が過剰に高まることを抑制して、得られる二次電池の低温出力特性を一層向上させうる。

[0025] [(メタ)アクリルアミド単量体単位]

(メタ)アクリルアミド単量体単位を形成し得る単量体としては、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド単量体が挙げられる。

[0026] 有機粒子における(メタ)アクリルアミド単量体単位の含有割合は、有機粒子に含まれる全単量体単位を100質量%とした場合に、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、10.0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い。有機粒子中の(メタ)アクリルアミド単量体単位の含有割合が上記下限値以上であれば、非水系二次電池接着層用組成物を用いて形成した接着層を有する二次電池の低温出力特性を一層向上させうる。有機粒子中の

(メタ) アクリルアミド単量体単位の含有割合が上記上限値以下であれば、非水系二次電池接着層用組成物を用いて形成した接着層を有する二次電池の低温出力特性を一層向上させるとともに、低せん断速度での粘度が過剰に低下することを抑制することができる。

[0027] [その他の単量体単位]

そして、有機粒子は、接着性を発揮しうる限りにおいて特に限定されることなく、上述した(メタ)アクリル酸エステル単量体単位、酸基含有単量体単位、及び(メタ)アクリルアミド単量体単位以外の単量体単位を含みうる。そのような単量体単位を形成し得る単量体としては、例えば、以下のような各種単量体が挙げられる。塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩化ビニル系単量体；酢酸ビニル等の酢酸ビニル系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、スチレンスルホン酸、ブトキシスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体；ビニルアミン等のビニルアミン系単量体；N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のビニルアミド系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の(メタ)アクリロニトリル単量体；2-(パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチルアクリレート等のフッ素含有(メタ)アクリレート単量体；マレイミド；フェニルマレイミド等のマレイミド誘導体；1,3-ブタジエン、イソプレン等のジエン系単量体；などが挙げられる。また、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。

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し、(メタ)アクリロニトリルとは、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。

[0028] さらに、有機粒子は、これらの単量体単位に加え、架橋性単量体単位を含んでいることが好ましい。架橋性単量体単位を形成しうる架橋性単量体とは、加熱またはエネルギー線の照射により、重合中または重合後に架橋構造を形成しうる単量体である。

[0029] 架橋性単量体としては、例えば、当該単量体に2個以上の重合反応性基を有する多官能単量体が挙げられる。このような多官能単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、アリルメタクリレート等のジビニル化合物；ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート等のジ(メタ)アクリル酸エステル化合物；トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のトリ(メタ)アクリル酸エステル化合物；アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を含有するエチレン性不飽和単量体；などが挙げられる。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。

[0030] なお、有機粒子を調製するにあたり、上記各種単量体の組合せ及び配合割合は、接着層用組成物の用途などに応じて任意に変更することができる。

[0031] 一有機粒子の構造一

なお、有機粒子はいかなる構造を有していてもよく、例えば、コア部とコア部の外表面を覆うシェル部とを備えるコアシェル構造を有していてもよい。また、シェル部は、コア部の外表面を部分的に覆っていてもよい。即ち、有機粒子のシェル部は、コア部の外表面を覆っているが、コア部の外表面の全体を覆ってはいない被覆態様であってもよい。

[0032] なお、有機粒子は、所期の効果を著しく損なわない限り、上述したコア部及びシェル部以外に任意の構成要素を備えていてもよい。具体的には、例えば、有機粒子は、コア部の内部に、コア部とは別の重合体で形成された部分を有していてもよい。具体例を挙げると、有機粒子をシード重合法で製造する場合に用いたシード粒子が、コア部の内部に残留していてもよい。

[0033] 一有機粒子のガラス転移温度一

有機粒子は、ガラス転移温度が30℃以上であることが好ましく、40℃以上であることがより好ましく、130℃以下であることが好ましく、120℃以下であることがより好ましく、110℃以下であることが更に好まし

い。有機粒子が上述したコアシェル構造を有する場合には、シェル部を形成する重合体のガラス転移温度が上記範囲内となることが好ましい。有機粒子のガラス転移温度が上記範囲内であれば接着層の耐ブロッキング性及び接着性を良好に両立することができる。

なお、有機粒子のガラス転移温度は、有機粒子の組成や分子量を変更することで、所望の温度に調節することができる。

また、特に、コアシェル構造を有する場合には、シェル部のガラス転移温度が耐ブロッキング性に強い影響を及ぼす。その一方で、接着層の接着性はコア部及びシェル部の両方のガラス転移温度によって定まるものである。

本明細書において、有機粒子の「ガラス転移温度」は、本明細書の実施例に記載の測定方法を用いて測定することができる。

[0034] 一有機粒子の調製方法一

有機粒子は、特に限定されることなく、既知の重合方法により調製することができる。重合様式は、特に限定されず、例えば溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの様式も用いることができる。重合方法としては、例えばイオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの方法も用いることができる。また、乳化重合においては、シード粒子を用いるシード重合を採用してもよい。さらに、コアシェル構造を有する有機粒子を調製する場合には、段階的な重合法であって、先の段階で形成された重合体を後の段階で形成される重合体で順次被覆させるような、連続した多段階懸濁重合法及び多段階懸濁重合法を採用することができる。

[0035] そして、重合に使用される乳化剤、分散剤、重合開始剤、重合助剤などは、一般に用いられるものを使用することができ、その使用量も、一般に使用される量とすることができる。

[0036] <水溶性高分子>

非水系二次電池接着層用組成物に含有される水溶性高分子は、非水系二次電池接着層用組成物の粘度を所望の範囲に調節する機能を担う。好ましくは、水溶性高分子は接着性及び耐電解液性を備え、二次電池中において、接着

層中の各成分同士及び電池部材同士の接着を補助する役割を果たす。

[0037] 一水溶性高分子の粘度一

具体的には、水溶性高分子は、1質量%水溶液粘度が500 mPa・s以上9000 mPa・s以下である必要がある。さらに、水溶性高分子の1質量%水溶液粘度は、3000 mPa・s以上であることが好ましく、4000 mPa・s以上であることがより好ましく、8000 mPa・s以下であることが好ましく、7000 mPa・s以下であることがより好ましい。

1質量%水溶液粘度がかかる範囲内となる水溶性高分子を配合することで、非水系二次電池接着層用組成物の濃度を上述した特定の範囲に容易に調節することが可能となり、得られた接着層の接着性を一層向上させると共に、かかる接着層を備える二次電池の低温出力特性を一層向上させることができる。具体的には、水溶性高分子の粘度を上記下限値以上とすることで、非水系二次電池接着層用組成物に適度な構造粘性を発現させることが可能となり、基材上に塗布された接着層用組成物中における固形成分の流動が抑制され、接着層が過度に高密度化するのを防ぐことができる。さらに具体的には、固形成分の流動が抑制されることで、固形成分の沈降が抑制され、例えば、セパレータ基材などの空隙を有する基材を目詰まりさせにくくすることができる。このようにして、接着層自体の高密度化を抑制すると共に、接着層を備えるセパレータなどの電池部材の空隙を確保することができ、これにより、イオン拡散性が高まるので、低温出力特性などの電池特性を向上させることができる。一方、水溶性高分子の粘度を上記上限値以下とすることで、非水系二次電池接着層用組成物のレベリング性を向上させることができると共に、得られる接着層における過度な空隙の増加を抑制することができ、接着層の接着性が確保されるため、低温出力特性を向上させることができる。

[0038] 一水溶性高分子の種類一

ここで、水溶性高分子としては、1質量%水溶液粘度が上記範囲内である水溶性の高分子であれば、特に限定されることなく、例えば、天然高分子、半合成高分子及び合成高分子を挙げることができる。

[0039] [天然高分子]

天然高分子としては、例えば、植物または動物由来の多糖類及び蛋白質、並びにこれらの微生物等による発酵処理物、これらの熱処理物が挙げられる。

そしてこれらの天然高分子は、植物系天然高分子、動物系天然高分子及び微生物産出天然高分子等に分類することができる。

植物系天然高分子としては、例えば、アラビアガム、トラガカントガム、ガラクトン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、カンナン、クインスシード（マルメロ）、アルケコロイド（ガッソウエキス）、澱粉（コメ、トウモロコシ、馬鈴薯、小麦等に由来するもの）、グリチルリチンが挙げられる。動物系天然高分子としては、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチンが挙げられる。微生物産生天然高分子としては、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、ブルランが挙げられる。

[0040] [半合成高分子]

半合成高分子としては、セルロース系半合成高分子が挙げられる。そしてセルロース系半合成高分子は、ノニオン性セルロース系半合成高分子、アニオン性セルロース系半合成高分子及びカチオン性セルロース系半合成高分子に分類することができる。

[0041] ノニオン性セルロース系半合成高分子としては、例えば、メチルセルロース、メチルエチルセルロース、エチルセルロース、マイクロクリスタリンセルロース、等のアルキルセルロース類；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースステアロキシエーテル、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、アルキルヒドロキシエチルセルロース、ノノキシニルヒドロキシエチルセルロース等のヒドロキシアルキルセルロース類が挙げられる。

[0042] アニオン性セルロース系半合成高分子としては、上記のノニオン性セルロース系半合成高分子を各種誘導基により置換した置換体及びその塩（ナトリウム塩、アンモニウム塩など）が挙げられる。具体的には、セルロース硫酸ナトリウム、メチルセルロース、メチルエチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）及びそれらの塩が挙げられる。

[0043] カチオン性セルロース系半合成高分子としては、例えば、低窒素ヒドロキシエチルセルロースジメチルジアリルアンモニウムクロリド（ポリクオタニウム-4）、塩化O-[2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]ヒドロキシエチルセルロース（ポリクオタニウム-10）、塩化O-[2-ヒドロキシ-3-(ラウリルジメチルアンモニオ)プロピル]ヒドロキシエチルセルロース（ポリクオタニウム-24）が挙げられる。

[0044] [合成高分子]

合成高分子としては、エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩の少なくとも一方よりなるエチレン性不飽和カルボン酸化合物を所定の割合で含有する単量体組成物を重合して得られる、合成高分子が挙げられる。そして、当該合成高分子を水溶性高分子として使用した場合には、二次電池の内部抵抗を一層低減することができる。

ここで、エチレン性不飽和カルボン酸化合物としては、エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩の少なくとも一方を用いることができる。そして、エチレン性不飽和カルボン酸としては、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などが挙げられる。また、エチレン性不飽和カルボン酸塩としては、エチレン性不飽和カルボン酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが挙げられる。

なお、エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0045] ここで、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、クロトン酸などが挙げられる。そして、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-アリアルオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -エ-メトキシアクリル酸、 β -ジアミノアクリル酸などが挙げられる。

また、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、イタコン酸などが挙げられる。そして、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、ジアクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。さらに、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、などが挙げられる。

[0046] そして、合成高分子の調製に用いる単量体組成物は、上述したエチレン性不飽和カルボン酸化合物が占める割合が、20質量%以上が好ましく、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く、70質量%以下であることが好ましく、65質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることがさらに好ましい。かかる単量体組成物より調製された合成高分子におけるエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の含有割合を上記範囲内とすることで、かかる合成高分子を本発明において水溶性高分子として用いた場合の、水溶性高分子の1質量%水溶液濃度の粘度を上述したような範囲にすることができるからである。

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

[0047] さらに、上記単量体組成物は、エチレン性不飽和カルボン酸化合物と共重合可能なその他の化合物を含有しうる。具体的には、その他の化合物としては、(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 *t*-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸 *n*-テトラデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキルエチル、(メタ)アクリル酸フェニル、などの(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、グリシジルメタクリレート、2-ビニルピリジン、等が挙げられる。

[0048] なかでも、単量体組成物は、(メタ)アクリル酸エステルの含有割合が15質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、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い。(メタ)アクリル酸エステルの含有割合が上記下限値以上であれば、かかる単量体組成物を用いて得られた合成高分子を含有する接着剤層用組成物を用いて形成した接着層を備える二次電池の低温出力特性を一層向上させることができる。また、(メタ)アクリル酸エステルの含有割合が上記上限値以下であれば、かかる単量体組成物を用いて得られた合成高分子を含有する接着剤層用組成物の粘度を用いて形成した接着層の密度の過剰な高まりを抑制するとともに、接着性を向上させることができる。

[0049] ここで、合成高分子の調製に用いる単量体組成物に配合する添加剤としては、エチレングリコールジメタクリレート等の架橋剤や、過硫酸カリウム等の重合開始剤や、テトラメチルエチレンジアミン等の重合促進剤などの重合反応に使用し得る既知の添加剤が挙げられる。なお、添加剤の種類および配合量は、重合方法等に応じて任意に選択することができる。

[0050] また、合成高分子の調製に用いる単量体組成物に配合する重合溶媒としては、重合方法等に応じて、前述した単量体を溶解または分散可能な既知の溶媒を用いることができる。中でも、重合溶媒としては、水を用いることが好ましい。なお、重合溶媒としては、任意の化合物の水溶液や、少量の有機媒体と水との混合溶液などを用いてもよい。

[0051] そして、合成高分子は、上述した単量体、架橋剤、添加剤および重合溶媒を既知の方法で混合して得た単量体組成物を、例えばラジカル重合させることで得られる。なお、上記単量体組成物を重合して得られる、合成高分子と重合溶媒とを含む溶液は、そのままの状態では接着層用組成物の調製に使用してもよいし、溶媒置換や任意の成分の添加などを行なった後に接着層用組成物の調製に使用してもよい。

[0052] ここで、合成高分子の重合方法としては、水溶液重合、スラリー重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の重合法が挙げられるが、溶媒の除去操作が不要であり、溶媒の安全性が高く、且つ、界面活性剤の混入の問題が無いことから、重合溶媒として水を使用した水溶液重合が好ましい。なお、水溶液重合は、単量体組成物を所定の濃度に調整し、反応系内の溶存酸素を不活性ガスで十分に置換した後、ラジカル重合開始剤を添加し、必要により、加熱や紫外線などの光照射をすることによって重合反応を行う方法である。

[0053] なお、重合溶媒として水を使用し、上述した単量体組成物を水中で重合して合成高分子を含む水溶液を調製する場合には、重合後に水溶液のpHを8以上9以下に調整することが好ましい。

[0054] 一水溶性高分子の配合比率一

非水系二次電池接着層用組成物における水溶性高分子の配合比率は、有機粒子100質量部に対して、0.05質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましく、0.5質量部以上であることが更に好ましく、5質量部以下であることが好ましく、3質量部以下であることがより好ましい。上述したとおり、水溶性重合体は接着層用組成物に粘度を付与して、接着層の接着性を向上させるように機能するものの、過剰に添加すれば、接着層の柔軟性やイオン拡散性を損なう虞があり、二次電池の低温出力特性を劣化させる虞があるからである。

[0055] <その他の成分>

非水系二次電池接着層用組成物は、上述した有機粒子、水溶性高分子以外にも任意のその他の成分を含んでいてもよい。これらのその他の成分として

は、例えば、上述した有機粒子とは異なる任意の接着層用結着材や、濡れ剤、粘度調整剤、電解液添加剤などの既知の添加剤が挙げられる。これらのその他の成分は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。接着層用結着材を用いることにより、有機粒子等の成分が接着層から脱落するのを抑制することができる。

[0056] ー接着層用結着材ー

本発明の非水系二次電池接着層用組成物に含有させうる接着層用結着材としては、非水溶性で、水などの分散媒中に分散可能な既知の結着材、例えば、熱可塑性エラストマーが挙げられる。そして、熱可塑性エラストマーとしては、共役ジエン系重合体及びアクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体がより好ましい。

ここで、共役ジエン系重合体とは、共役ジエン単量体単位を含む重合体を指し、共役ジエン系重合体の具体例としては、スチレンーブタジエン共重合体（SBR）などの、芳香族ビニル単量体単位及び脂肪族共役ジエン単量体単位を含む重合体や、アクリルゴム（NBR）（アクリロニトリル単位及びブタジエン単位を含む重合体）などが挙げられる。また、アクリル系重合体とは、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含む重合体を指す。ここで、（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、有機粒子を調製するために用いる単量体と同様のものを用いることができる。

なお、これらの接着層用結着材は、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。

[0057] さらに、接着層用結着材としてのアクリル系重合体は、（メタ）アクリロニトリル単量体単位を含むことがさらに好ましい。これにより、接着層の強度を高めることができる。

[0058] 接着層用結着材は、ガラス転移温度が -50°C 以上であることが好ましく、 -40°C 以上であることがより好ましく、 10°C 以下であることが好ましい。接着層用結着材のガラス転移温度が上記範囲内であれば、接着層の接着

性を一層高めることができる。なお、本明細書において、接着層用結着材の「ガラス転移温度」は、本明細書の実施例に記載の測定方法を用いて測定することができる。

[0059] 接着層用結着材の製造方法としては、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などが挙げられる。中でも、水中で重合をすることができ、粒子状の接着層用結着材を含む水分散液をそのまま接着層用組成物の材料として好適に使用できるので、乳化重合法及び懸濁重合法が好ましい。また、接着層用結着材としての重合体を製造する際、その反応系は分散剤を含むことが好ましい。接着層用結着材は、通常、実質的にそれを構成する重合体により形成されるが、重合に際して用いた添加剤等の任意の成分を同伴していてもよい。

[0060] なお、非水系二次電池接着層用組成物に接着層用結着材を配合する場合の接着層用結着材の配合量は、有機粒子100質量部に対して、10質量部以上50質量部以下であることが好ましい。

[0061] <非水系二次電池接着層用組成物の製造方法>

接着層用組成物の製造方法は、有機粒子と、1質量%水溶液粘度が、500 mPa·s以上9000 mPa·s以下である水溶性高分子と、分散媒としての水と、必要に応じて用いられるその他の成分とを混合する工程を含む。混合方法は特に制限されないが、各成分を効率よく分散させるため、通常は混合装置として分散機を用いて混合を行う。

分散機は、上記成分を均一に分散及び混合できる装置が好ましい。例を挙げると、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーなどが挙げられる。また、分散時に高いせん断力を加えることができる観点から、ビーズミル、ロールミル、フィルミックス等の高分散装置も挙げられる。

[0062] <非水系二次電池接着層用組成物の性状>

ここで、得られる非水系二次電池接着層用組成物のせん断速度100 sec⁻¹での粘度 η_0 は、10 mPa·s以上200 mPa·s以下であることが

必要であり、好ましくは $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、より好ましくは $60\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、また好ましくは $150\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。 η_0 が前記範囲の下限值以上であることで、基材上に塗布された接着層用組成物中にて固形成分を流動しにくくして、接着層が高密度化することを抑制することができる。また、固形成分が流動しにくくなることで固形成分の沈降が抑制され、基材の目詰まりを防ぐことができる。よって、得られるセパレータなどの電池部材の空隙を確保することができ、イオン拡散性が高まり、低温出力特性を向上させることができる。また、 η_0 が前記範囲の上限值以下であることで、接着層用組成物のレベリング性が向上して得られる接着層の表面を平坦化することができるとともに、得られる接着層における過度な空隙の増加を抑制することができ、電解液中での接着層の接着性が確保されるため、二次電池の低温出力特性を向上させることができる。

[0063] また、非水系二次電池接着層用組成物の、せん断速度 10000 sec^{-1} での粘度 η_1 に対するせん断速度 100 sec^{-1} での粘度 η_0 の比(η_0/η_1)は、 1.5 以上 5.0 以下である必要があり、好ましくは 2.0 以上であり、さらに好ましくは 2.5 以上であり、好ましくは 4.0 以下である。 η_0/η_1 が前記範囲の下限值以上であることで、高せん断条件における高粘度化が抑制され、接着層用組成物の塗工時において、いわゆる「タレ」や「ムラ」が発生しにくくなり、基材上への接着層用組成物の塗布性が確保される。また、 η_0/η_1 が前記範囲の上限值以下であることで、得られる接着層における過度な空隙の増加を抑制することができ、電解液中での接着層の接着性が確保されるため、低温出力特性を向上させることができる。

[0064] なお η_0 、 η_1 および η_0/η_1 は、接着層用組成物中の有機粒子および水溶性高分子の含有量や、水溶性高分子の粘度や水溶性高分子の組成などを調節することにより、適宜調整することができる。

[0065] (非水系二次電池用接着層)

上述した非水系二次電池接着層用組成物を用い、適切な基材上に接着層を形成することができる。具体的には、非水系二次電池接着層用組成物を適切

な基材上で乾燥することにより、非水系二次電池用接着層を形成することができる。即ち、本発明の非水系二次電池用接着層は、上述した非水系二次電池接着層用組成物の乾燥物よりなり、通常、上記有機粒子及び上記接着層用結着材を含有し、任意に、上記その他の成分を含有する。なお、上述した有機粒子中の重合体及び／または接着層用結着材が架橋性単量体単位を含む場合には、有機粒子中の重合体及び／または接着層用結着材は、スラリー組成物の乾燥時、または、乾燥後に任意に実施される熱処理時に架橋されていてもよい（即ち、非水系二次電池用接着層は、上述した有機粒子及び／または接着層用結着材の架橋物を含んでいてもよい）。なお、非水系二次電池用接着層中に含まれている各成分の好適な存在比は、非水系二次電池接着層用組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。

また、非水系二次電池接着層用組成物中において粒子として存在する有機粒子は、接着層中においてもとの粒子形状を維持していても良いし変形していてもよい。また、接着層用組成物中においてコアシェル構造を有する有機粒子を配合した場合には、有機粒子全体としての形状は元の粒子形状から変化している場合であっても、コアシェル構造自体は維持されていることが好ましい。

そして、本発明の非水系二次電池用接着層は、高い接着性を発揮でき、非水系二次電池の低温出力特性を向上させることができる。

[0066] <基材>

接着層を形成する基材としては、特に限定されず、例えばセパレータの一部を構成する部材として接着層を使用する場合には、基材としてはセパレータ基材を用いることができ、また、電極の一部を構成する部材として接着層を使用する場合には、基材としては集電体上に電極合材層を形成してなる電極基材を用いることができる。また、基材上に形成した接着層の用法に特に制限は無く、例えばセパレータ基材等の上に接着層を形成してそのままセパレータ等の電池部材として使用してもよいし、電極基材上に接着層を形成して電極として使用してもよいし、離型基材上に形成した接着層を基材から一

度剥離し、他の基材に貼り付けて電池部材として使用してもよい。

しかし、接着層から離型基材を剥がす工程を省略して電池部材の製造効率を高める観点からは、基材としてセパレータ基材又は電極基材を用いることが好ましい。

[0067] [セパレータ基材]

接着層を形成するセパレータ基材としては、特に限定されることなく、例えば特開2012-204303号公報に記載のものを用いることができる。これらの中でも、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。

なお、セパレータ基材に対して、接着層以外の、所期の機能を発揮し得る任意の層を適用することも可能である。

[0068] [電極基材]

接着層を形成する電極基材（正極基材及び負極基材）としては、特に限定されないが、集電体上に電極合材層が形成された電極基材が挙げられる。

ここで、集電体、電極合材層中の成分（例えば、電極活物質（正極活物質、負極活物質）及び電極合材層用結着材（正極合材層用結着材、負極合材層用結着材）など）、並びに、集電体上への電極合材層の形成方法は、既知のものを用いることができ、例えば特開2013-145763号公報に記載のものを用いることができる。

なお、電極基材は、接着層以外の、所期の機能を有する任意の層をその一部に含んでいてもよい。

[0069] [離型基材]

接着層を形成する離型基材としては、特に限定されず、既知の離型基材を用いることができる。

[0070] <非水系二次電池用接着層の形成方法>

上述したセパレータ基材、電極基材などの基材上に接着層を形成する方法

としては、以下の方法が挙げられる。：

- 1) 接着層用組成物をセパレータ基材または電極基材の表面（電極基材の場合は電極合材層側の表面、以下同じ）に塗布し、次いで乾燥する方法；
- 2) 接着層用組成物にセパレータ基材または電極基材を浸漬後、これを乾燥する方法；
- 3) 接着層用組成物を、離型基材上に塗布、乾燥して接着層を製造し、得られた接着層をセパレータ基材または電極基材の表面に転写する方法。

これらの中でも、前記1)の方法が、接着層の膜厚制御をしやすいことから特に好ましい。該1)の方法は、詳細には、接着層用組成物をセパレータ基材または電極基材上に塗布する工程（塗布工程）と、セパレータ基材または電極基材上に塗布された接着層用組成物を乾燥させて接着層を形成する工程（乾燥工程）を備える。

[0071] 塗布工程において、接着層用組成物をセパレータ基材または電極基材上に塗布する方法は、特に制限は無く、例えば、スプレーコート法、ドクターブレード法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。なかでも、より薄い接着層を形成する点から、グラビア法が好ましい。

また乾燥工程において、基材上の接着層用組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥条件は特に限定されないが、乾燥温度は好ましくは30～80℃で、乾燥時間は好ましくは30秒～10分である。

[0072] なお、基材上に形成された接着層の厚みは、好ましくは0.1 μm以上、より好ましくは0.3 μm以上、さらに好ましくは0.5 μm以上であり、好ましくは3.0 μm以下、より好ましくは1.5 μm以下、さらに好ましくは1.0 μm以下である。接着層の厚みが、前記範囲の下限値以上であることで、接着層の強度を十分に確保することができ、前記範囲の上限値以下であることで、接着層のイオン拡散性を確保し二次電池の低温出力特性をさ

らに向上させることができる。

[0073] (非水系二次電池)

本発明の非水系二次電池は、上述した本発明の非水系二次電池用接着層を備えるものである。より具体的には、本発明の非水系二次電池は、正極、負極、及びセパレータの少なくとも一つの上に、或いは、これらの電池部材と電池容器との間に、本発明の非水系二次電池用接着層を備える。

本発明の非水系二次電池は、本発明の非水系二次電池用接着層を備えているので、低温出力特性に優れる。

特に、本発明の非水系二次電池は、捲回型又は積層型であることが好ましい。二次電池を捲回型又は積層型に成形する際に、例えば、熱プレス工程を実施することで、本発明の接着層により良好な接着性が発揮されることで、良好な低温出力特性を得ることができるからである。

[0074] <正極及び負極>

本発明の二次電池は、上述したように、正極、負極、及びセパレータの少なくとも一つ、或いは、これらの電池部材と電池容器との間に、接着層を有する。すなわち、集電体上に電極合材層を形成してなる電極基材の上に接着層を設けてなる電極を用いることができる。なお、電極基材及びセパレータ基材としては、「非水系二次電池用接着層」の項で挙げたものと同様のものを用いることができる。

また、接着層を有さない正極及び負極としては、特に限定されることなく、上述した電極基材よりなる電極を用いることができる。

[0075] <電解液>

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

、溶媒に溶けやすく高い解離度を示すので、 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。

[0076] 電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えばリチウムイオン二次電池においては、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、メチルエチルカーボネート（MEC）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が好ましい。通常、用いる溶媒の粘度が低いほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、溶媒の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

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

[0077] <非水系二次電池の製造方法>

非水系二次電池は、例えば、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、得られた正極-セパレーター-負極の積層体を、そのまま、或いは、必要に応じて、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で製造し得る。ここで、電池容器には、必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をしてもよい。電池の形状は、例えば、コイン型、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

[0078] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

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

実施例及び比較例において、各種ガラス転移温度、水溶性高分子の1質量%粘度、接着層用組成物の粘度及び塗工性、接着層の密度及び接着性、並びに二次電池の低温出力特性は、下記の方法で測定及び評価した。

[0079] <ガラス転移温度>

[測定用試料の準備]

実施例、比較例にて調製した、コアシェル構造を有する有機粒子1、3～7については、シェル部を構成する重合体の配合比率と同じ配合比率の重合体を別途調製し、ガラス転移温度測定用試料とした。また、実施例にて調製したコアシェル構造を有さない有機粒子2、8、及び接着層用結着材については、得られた水分散液から溶媒を除去し、固形分を乾燥させてガラス転移温度測定用試料とした。

[ガラス転移温度の測定]

有機粒子及び接着層用結着材のガラス転移温度は、示差熱分析測定装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、EXSTAR DSC 6220)を用い、JIS K 6240に従ってDSC曲線を測定した。具体的には、乾燥させた測定試料10mgをアルミパンに計量し、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲-100℃～200℃の間で、昇温速度20℃/分で、DSC曲線を測定した。この昇温過程における、微分信号(DDSC)の吸熱ピークの温度を求め、有機粒子及び接着層用結着材のガラス転移温度とした。

[0080] <水溶性高分子の1質量%粘度>

実施例、比較例で用いた水溶性高分子を、イオン交換水により1質量%水溶液に調整した。得られた1質量%水溶液を、1%水酸化ナトリウム水溶液でpH8に調整し、B型粘度計（東機産業社製、「TVB-10M」）にて、pH8、25℃、60rpmでの粘度を測定した。使用するローターは粘度に合わせて適宜変更した。

[0081] <接着層用組成物の粘度>

常温常湿下（JIS Z 8703）にて、レオメーター（アントンパール社製、「MCR302」）を用いて、温度25℃におけるせん断速度100 sec^{-1} での粘度 η_0 及び温度25℃におけるせん断速度10000 sec^{-1} での粘度 η_1 をそれぞれ測定した。そして得られた η_0 、 η_1 の値を用いて、 η_1 に対する η_0 の比（ η_0/η_1 ）を算出した。

<接着層用組成物の塗工性>

実施例、比較例で得られた接着層を、接着層が塗布された基材側から光を当てて、目視にて観察した。ここで、接着層に「スジ」や「ムラ」がある場合は透過する光量に目視で判別可能な程度の差が生じる。ここで、本明細書にて、「スジ」とは、上述した η_0/η_1 の値が大きい場合に主として生じうる、接着層用組成物を塗工する際に用いたアプリケーションの影響などにより生じる表面の凹凸である。また、「ムラ」とは、上述した η_0/η_1 の値が小さい場合に主として生じうる、塗工された接着層の層厚のばらつきである。透過する光量の分布パターンに応じて、観察対象の接着層において「スジ」又は「ムラ」のいずれが生じているのかを目視にて判別できる。光が均一に透過可能な接着層の形成に用いた接着層用組成物は塗工性が良好であり、「スジ」又は「ムラ」が生じた接着層の形成に用いた接着層用組成物は塗工性に劣っている。従って、接着層用組成物の塗工性の評価は、以下の基準に従った。

「良好」：形成された接着層が光を均一に透過する。

「スジ」：形成された接着層にライン状の透過光量が明瞭に変化する領域

が生じる。

「ムラ」：形成された接着層に不規則的に透過光量に変化する、境界が不明瞭である領域が生じる。

[0082] <接着層の密度>

実施例、比較例で得られた接着層を有する基材から、幅10cm、長さ10cmの試験片を10枚切り出し、切り出した試験片の質量の平均値 W_1 (g) を測定した。また、各試験片の4隅と中心の計5か所にて、試験片の厚みをそれぞれ測定し、その平均値を各試験片の厚さ T_1 (μm) とした。また、実施例、比較例にてそれぞれ使用した、接着層を塗布する前の各基材も同様に切り出し、同様の測定方法にて各質量 W_0 (g) 及び厚さ T_0 (μm) を測定した。得られた数値から接着層の密度 ρ は次の式に従い計算した。算出した密度 ρ の値について、以下の基準に従って評価した。

$$\rho = (W_1 - W_0) / (T_1 - T_0) \times 100$$

A：接着層密度が $0.6 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満

B：接着層密度が $0.6 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上 $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満

C：接着層密度が $0.8 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上

<接着層の接着性>

実施例、比較例で作製したセパレータ（実施例8以外）又は電極（実施例8）を、幅10mm、長さ50mmに切り出し、セパレータが接着層を有する場合（実施例8以外）は電極合材層が形成されてなる正極又は負極基材と積層させ、電極が接着層を有する場合にはセパレータ基材と積層させ（実施例8）、温度 80°C 、荷重 $10 \text{ kN} / \text{m}$ でロールプレスし、試験片とした。得られた試験片を、電極（正極又は負極）の集電体側の面を下にし、予め水平な試験台上に接着面を上側にして固定しておいたセロハンテープ（JIS Z 1522）の接着面に対して貼り付けた。そして、試験片のセパレータ側の一端を鉛直上方に引張速度 $50 \text{ mm} / \text{分}$ で引っ張って剥がしたときの応力を測定した。かかる測定を、セパレーター正極、セパレーター負極の構造を有する各試験片について3回ずつ、合計6回実施し、得られた測定結果の平

均値をピール強度とした。ピール強度が高いほど、セパレーター正極／負極間の接着性が高いことを示す。接着性を以下の基準に従って評価し、結果を表1に示す。

A：ピール強度が10N/m以上

B：ピール強度が5N/m以上10N/m未満

C：ピール強度が5N/m未満

<低温出力特性>

製造した800mAh巻回型リチウムイオン二次電池を、25℃の環境下で24時間静置した。その後、25℃の環境下で、0.1Cの充電レートで5時間の充電操作を行い、充電操作後の電圧 V_0 を測定した。

次に、-10℃環境下で、1Cの放電レートにて放電操作を行い、放電開始から15秒後の電圧 V_1 を測定した。そして、電圧変化 ΔV を、 $\Delta V = V_0 - V_1$ の式にて計算した。当該電圧変化 ΔV の値が小さいほど、二次電池の低温出力特性が優れていることを示す。二次電池の低温出力特性を以下の基準に従って評価し、結果を表1に示す。

SA：電圧変化 ΔV が250mV未満

A：電圧変化 ΔV が250mV以上350mV未満

B：電圧変化 ΔV が350mV以上500mV未満

C：電圧変化 ΔV が500mV以上

[0083] (実施例1)

<有機粒子の作製>

有機粒子として、コアシェル構造を有する有機粒子1を調製した。まず、コア部を形成するために、攪拌機付き5MPa耐圧容器に対して、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのメタクリル酸メチル単量体38.5部及びアクリル酸ブチル28.63部；酸基含有単量体単位としてのメタクリル酸単量体2.8部；架橋性単量体としてのアリルメタクリレート0.07部を添加した。さらに、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、イオン交換水150部、及び、重合開始剤として過硫酸カリウム0.

5部を添加し、十分に攪拌した後、容器内を60℃に加温して重合を開始させた。重合転化率が96%になった時点で、続いて、シェル部を形成するために、上記容器に対して、スチレン29.7部、メタクリル酸単量体0.3部を連続添加し、容器内を70℃に加温して重合を継続させ、重合転化率が96%になった時点で、冷却し反応を停止させた。これにより、有機粒子1を含む水分散液を得た。得られた有機粒子1について上述の方法に従ってガラス転移温度を測定した。結果を表1に示す。

[0084] <接着層用結着材の作製>

攪拌機を備えた反応器に対して、イオン交換水70部、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム（花王ケミカル社製、製品名「エマール2F」）0.15部、及び過流酸アンモニウム0.5部を、それぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、反応器内を60℃に昇温した。

一方、別の容器にイオン交換水50部、分散剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、並びに、重合性単量体として、アクリル酸ブチル94部、アクリロニトリル2部、メタクリル酸2部、N-メチロールアクリルアミド1部、及びアリルグリシジルエーテル1部を添加し混合して、単量体混合物を得た。この単量体混合物を4時間かけて上述した反応器に連続的に添加して、重合反応を行った。添加中は、60℃にて反応を継続させた。添加終了後、反応器内を70℃に昇温して攪拌しつつ3時間にわたり反応を継続し、冷却により反応を終了させた。これにより、接着層用結着材として（メタ）アクリル系重合体を含む水分散液を製造した。得られた接着層用結着材のガラス転移温度は上記方法に従って測定したところ、-38℃であった。

[0085] <水溶性高分子の調製>

水溶性高分子として、合成水溶性高分子1（合成WP1）を調製した。攪拌機付き5MPa耐圧容器に、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34部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてアクリル酸エチル65部、架橋性単量体としてエチレングリコールジメタクリレート1.

0部、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム1.0部、イオン交換水150部、及び重合開始剤として過硫酸カリウム0.5部を添加し、十分に攪拌した後、容器内を60℃に加温して重合を開始した。重合転化率が96%になった時点で冷却し反応を停止して、水溶性高分子を含む水分散液を得た。

次に、イオン交換水を投入した、攪拌機を備える容器に対して、上記水溶性高分子を含む水分散液と、5質量%水酸化ナトリウム水溶液とを、得られる溶液のpHが8となるとともに、得られる溶液内の水溶性高分子の濃度が1質量%となるように配合を調節して投入し、十分に攪拌して水溶性高分子を溶解させた。このようにして、水溶性高分子水溶液を調製した。

[0086] <非水系二次電池接着層用組成物の作製>

攪拌器付き容器に対して、有機粒子100質量部、水溶性高分子水溶液2質量部（固形分相当）、及び接着層用結着材22質量部（固形分相当）を添加し、混合した。ここに、表面張力調整剤（エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体）1部を添加し、さらにイオン交換水により希釈し、固形分濃度30質量%の接着層用組成物を得た。

[0087] <非水系二次電池用接着層の形成>

上述のようにして得られた接着層用組成物を、セパレータ基材（ポリプロピレン製、セルガード2500）上に塗布し、50℃で3分間乾燥させた。この操作をセパレータ基材の両面に施し、片面厚み1μmずつの接着層を備えるセパレータを得た。得られた接着層を備えるセパレータについて、上述の通りに密度及び接着性を評価した。結果を表1に示す。

[0088] <負極の作製>

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、1,3-ブタジエン33部、イタコン酸3.5部、スチレン63.5部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部、イオン交換水150部及び重合開始剤として過硫酸カリウム0.5部を入れ、十分に攪拌した後、容器内を50℃に加温して重合を開始した。重合転化率が96%になった時点で冷却し反応を停止して、粒

子状結着材（SBR）を含む混合物を得た。上記粒子状結着材を含む混合物に対して、5質量%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH8に調整後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った後、30℃以下まで冷却し、粒子状結着材を含む水分散液を得た。

人造黒鉛（平均粒子径：15.6 μ m）100部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（日本製紙社製「MAC350HC」）の2%水溶液を固形分相当で1部、イオン交換水で固形分濃度68質量%に調整した後、25℃で60分間混合した。さらにイオン交換水で固形分濃度62質量%に調整した後、さらに25℃で15分間混合した。得られた混合液に、上述した粒子状結着材を固形分相当量で1.5部添加し、さらにイオン交換水を投入して、最終固形分濃度が52質量%となるように調整し、さらに10分間混合した。これを減圧下で脱泡処理して流動性の良い負極用スラリー組成物を得た。

上記で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20 μ mの銅箔の上に、乾燥後の膜厚が150 μ m程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、銅箔を0.5m/分の速度で60℃のオーブン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、120℃にて2分間加熱処理してプレス前の負極原反を得た。このプレス前の負極原反をロールプレスで圧延して、負極活物質層の厚みが80 μ mのプレス後の負極を得た（片面負極）。

[0089] <正極の作製>

正極活物質として体積平均粒子径12 μ mのLiCoO₂100部、導電材としてアセチレンブラック（電気化学工業社製「HS-100」）2部、及びバインダーとしてPVDF（クレハ社製、#7208）2部（固形分相当）と、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）とを混合し、全固形分濃度を70質量%に調整した。これらをプラネタリーミキサーにより混合し、正極用スラリー組成物を調製した。

上述のようにして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 $20\ \mu\text{m}$ のアルミ箔の上に、乾燥後の膜厚が $150\ \mu\text{m}$ 程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、銅箔を $0.5\ \text{m}/\text{分}$ の速度で 60°C のオープン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、 120°C にて2分間加熱処理して、プレス前の正極原反を得た。このプレス前の正極原反をロールプレスで圧延して、正極活物質層の厚みが $80\ \mu\text{m}$ のプレス後正極を得た（片面正極）。

[0090] <リチウムイオン二次電池の製造>

上述のようにして得られたプレス後の正極を $4\ \text{cm}$ 四方の正方形に切り出した。また、上述のようにして得られた非水系二次電池用接着層を有するセパレータを $5\ \text{cm}$ 四方の正方形片に切り出した。そして、切り出した正極の正方形片の正極合材層側の面上に、セパレータの正方形片を配置した。さらに上述のようにして作製したプレス後の負極を $4.2\ \text{cm}$ 四方の正方形片に切り出し、これをセパレータの正方形片上に負極合材層側の表面が対向するように、さらに配置した。次いで、得られた積層体を温度 60°C 、 $0.5\ \text{MPa}$ にてプレスし、接着させた。

続いて接着させた積層体を、電池の外装としてのアルミ包材外装で包み、電解液（溶媒：エチレンカーボネート（EC）／ジエチルカーボネート（DEC）／ビニレンカーボネート（VC）（体積比）＝ $68.5/30/1.5$ 、電解質：濃度 $1\ \text{M}$ の LiPF_6 ）を空気が残らないように注入した。そして、 150°C で、当該アルミ包材外装の開口をヒートシールし、アルミ包材外装を密封閉口し、 $40\ \text{mAh}$ の積層型リチウムイオン二次電池を製造した。

得られた積層型リチウムイオン二次電池について、上述の通りに低温出力特性を評価した。結果を表1に示す。

[0091] （実施例2～3）

水溶性高分子の配合を表1に示す通りに変更し、それぞれ合成水溶性高分子2（合成WP2）、合成水溶性高分子3（合成WP3）を調製した以外は実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0092] (実施例4)

水溶性高分子として、カルボキシメチルセルロースCMC 1 (日本製紙製、「MAC800LC」) をイオン交換水により濃度が0.8質量%となるように調整した水溶性高分子水溶液を用い、かかる水溶性高分子水溶液を有機粒子100質量部に対して0.5質量部(固形分相当)配合した以外は実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0093] (実施例5~6)

水溶性高分子として、カルボキシメチルセルロースCMC 2 (日本製紙社製、「MAC350HC」) (実施例5) 又はキサントガム(三晶株式会社製「KELZAN」) (実施例6) を用いた以外は実施例4と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0094] (実施例7)

有機粒子として、下記のようにして作製した有機粒子2を用いた以外は、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

<有機粒子2の作製>

攪拌機付き5MPa耐圧容器に対して、メタクリル酸メチル単量体65.0部、アクリル酸ブチル30.0部、メタクリル酸単量体4.0部、架橋性単量体としてエチレングリコールジメタクリレート1.0部を添加した、さらに、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、イオン交換水150部、及び、重合開始剤として過硫酸カリウム0.5部を添加し、十分に攪拌した後、容器内を60℃に加熱して重合を開始させた。重合転化率が96%になった時点で、冷却し反応を停止させた。これにより、コアシェル構造を有さない有機粒子2を含む水分散液を得た。

[0095] (実施例8)

実施例1と同様にして、有機粒子及び水溶性高分子を調製して、非水系二次電池接着層用組成物を調製した。そして、リチウムイオン二次電池の製造時に、接着層を形成することなくセパレータ基材をそのままセパレータとして使用し、負極及び正極として、接着層を備える負極、接着層を備える正極

を使用した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。そして、上述の通りに各種測定及び評価を行った。なお、接着層を備える負極及び接着層を備える正極の作製方法は、それぞれ以下に従った。

[0096] <接着層を備える負極／正極の作製>

実施例1と同様にして、集電体上に厚さ80 μ mの負極／正極合材層を形成し、電極基材を得た後、負極／負極合材層側の面に、接着層用組成物を塗布し、50 $^{\circ}$ Cで3分間乾燥させた。これにより、厚さ1 μ mの接着層を片面に備える負極／正極を作製した。

[0097] (実施例9)

有機粒子として、下記のようにして作製した有機粒子3を用いた以外は、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

<有機粒子3の作製>

まず、コア部を形成するために、攪拌機付き5MPa耐圧容器に対して、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのメタクリル酸メチル単量体41.1部、アクリル酸ブチル28.63部；酸基含有単量体単位としてのメタクリル酸単量体0.2部；架橋性単量体としてのアリルメタクリレート0.07部を添加した。さらに、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、イオン交換水150部、及び、重合開始剤として過硫酸カリウム0.5部を添加し、十分に攪拌した後、容器内を60 $^{\circ}$ Cに加熱して重合を開始させた。重合転化率が96%になった時点で、続いて、シェル部を形成するために、上記容器に対して、スチレン29.7部、メタクリル酸単量体0.3部を連続添加し、容器内を70 $^{\circ}$ Cに加熱して重合を継続させ、重合転化率が96%になった時点で、冷却し反応を停止させた。これにより、有機粒子3を含む水分散液を得た。

[0098] (実施例10)

有機粒子として、下記のようにして作製した有機粒子4を用いた以外は、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

<有機粒子4の作製>

まず、コア部を形成するために、攪拌機付き5 MP a 耐圧容器に対して、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのメタクリル酸メチル単量体37.1部、アクリル酸ブチル28.63部；酸基含有単量体単位としてのメタクリル酸単量体4.2部；架橋性単量体としてのアリルメタクリレート0.07部を添加した。さらに、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、イオン交換水150部、及び、重合開始剤として過硫酸カリウム0.5部を添加し、十分に攪拌した後、容器内を60℃に加温して重合を開始させた。重合転化率が96%になった時点で、続いて、シェル部を形成するために、上記容器に対して、スチレン29.7部、メタクリル酸単量体0.3部を連続添加し、容器内を70℃に加温して重合を継続させ、重合転化率が96%になった時点で、冷却し反応を停止させた。これにより、有機粒子4を含む水分散液を得た。

[0099] (実施例11)

有機粒子として、下記のようにして作製した有機粒子5を用いた以外は、実施例1と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

<有機粒子5の作製>

まず、コア部を形成するために、攪拌機付き5 MP a 耐圧容器に対して、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのメタクリル酸メチル単量体38.3部、アクリル酸ブチル28.63部；アクリルアミド単量体0.2部、酸基含有単量体単位としてのメタクリル酸単量体2.8部；架橋性単量体としてのアリルメタクリレート0.07部を添加した。さらに、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、イオン交換水150部、及び、重合開始剤として過硫酸カリウム0.5部を添加し、十分に攪拌した後、容器内を60℃に加温して重合を開始させた。重合転化率が96%になった時点で、続いて、シェル部を形成するために、上記容器に対して、スチレン29.7部、メタクリル酸単量体0.3部、を連続添加し、容器内を70℃に加温して重合を継続させ、重合転化率が96%になった時点で、冷却し反応を停止させた。これにより、有機粒子5を含む水分散液を得た。

[0100] (実施例 1 2 ~ 1 3)

有機粒子の調製にあたり、メタクリル酸メチル単量体及びアクリルアミド単量体の仕込み量を表 1 に示す通りに変更した以外は実施例 1 1 と同様にして、実施例 1 2 にて有機粒子 6 を、実施例 1 3 にて有機粒子 7 をそれぞれ調製した。そして、実施例 1 と同様にして各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0101] (実施例 1 4)

有機粒子として、下記のようにして作製した有機粒子 8 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

<有機粒子 8 の作製>

攪拌機付き 5 MP a 耐圧容器に対して、メタクリル酸メチル単量体 6 4 . 0 部、アクリル酸ブチル 3 0 . 0 部、メタクリル酸単量体 4 . 0 部、アクリルアミド 1 . 0 部、架橋性単量体としてエチレングリコールジメタクリレート 1 . 0 部を添加した、さらに、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 部、イオン交換水 1 5 0 部、及び、重合開始剤として過硫酸カリウム 0 . 5 部を添加し、十分に攪拌した後、容器内を 6 0 ° C に加温して重合を開始させた。重合転化率が 9 6 % になった時点で、冷却し反応を停止させた。これにより、コアシェル構造を有さない有機粒子 8 を含む水分散液を得た。

[0102] (比較例 1)

水溶性高分子としてカルボキシメチルセルロース CMC 3 (ダイセル工業製、「D 1 2 2 0」) を使用し、かかる水溶性高分子を有機粒子 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 質量部配合した以外は実施例 1 と同様にして、各種測定及び評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0103] (比較例 2)

非水系二次電池接着層用組成物の作製において水溶性高分子水溶液を有機粒子 1 0 0 質量部に対して固形分相当で 3 質量部使用した以外は実施例 4 と同様にして、各種測定・評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0104] (比較例3)

非水系二次電池接着層用組成物の作製において水溶性高分子水溶液を有機粒子100質量部に対して固形分相当で10質量部使用した以外は実施例5と同様にして、各種測定・評価を行った。結果を表1に示す。

[0105] なお、以下に示す表1中、

「MMA」はメタクリル酸メチルを示し、

「BA」はアクリル酸ブチルを示し、

「ST」は、スチレンを示し、

「MA」は、メタクリル酸を示し、

「AAm」は、アクリルアミドを示し、

「AMA」は、アリルメタクリレートを示し、

「EDMA」は、エチレングリコールジメタクリレートを示し、

「MAA」は、メタクリル酸を示し、

「EA」は、アクリル酸エチルを示し、

「WP」は、水溶性高分子を示し、

「CMC1」は、日本製紙社製 MAC800LCを示し、

「CMC2」は、日本製紙社製 MAC350HCを示し、

「CMC3」は、ダイセル工業製 D1220を示す。

[0106]

[表1]

種類	実施例														比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3
有機粒子	有機粒子1	有機粒子1	有機粒子1	有機粒子1	有機粒子1	有機粒子1	有機粒子2	有機粒子1	有機粒子3	有機粒子4	有機粒子5	有機粒子6	有機粒子7	有機粒子8	有機粒子1	有機粒子1	有機粒子1
MMA[質量%]	38.5	38.5	38.5	38.5	38.5	38.5	65.0	38.5	41.1	37.1	38.3	37.5	29.0	64.0	38.5	38.5	38.5
BA[質量%]	28.63	28.63	28.63	28.63	28.63	28.63	30.0	28.63	28.63	28.63	28.63	28.63	28.63	30.0	28.63	28.63	28.63
ST[質量%]	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	-	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	-	29.7	29.7	29.7
MA[質量%]	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	4.0	3.1	0.5	4.5	3.1	3.1	3.1	4.0	3.1	3.1	3.1
AAm[質量%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	1.0	9.5	1.0	-	-	-
AMA[質量%]	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	-	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	-	0.07	0.07	0.07
EDMA[質量%]	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
配合量[質量部]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ガラス転移温度 [°C]	105	105	105	105	105	105	60	105	105	105	105	105	105	80	105	105	105
種類	合成WP1	合成WP2	合成WP3	CMC1	CMC2	キシランタンガム	合成WP1	合成WP1	合成WP1	合成WP1	合成WP1	合成WP1	合成WP1	合成WP1	CMC3	CMC1	CMC2
水溶性高分子	34	62	25	-	-	-	34	34	34	34	34	34	34	34	-	-	-
MAA[質量%]	65	37	74	-	-	-	65	65	65	65	65	65	65	65	-	-	-
EA[質量%]	1	1	1	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-
EDMA[質量%]	4500	7500	1200	5000	3000	3500	4500	4500	4500	4500	4500	4500	4500	4500	1000	5000	3000
1質量%水溶液粘度[mPa·s]	2	2	2	0.5	0.5	0.5	2	2	2	2	2	2	2	2	0.5	3	10
配合量[質量部]	90	180	40	80	40	50	90	110	150	190	100	80	50	80	8	200	220
η_0 [mPa·s]	3.0	4.5	2.0	2.7	1.6	2.0	3.0	2.7	5.0	2.0	2.5	3.0	4.6	4.0	1.5	5.5	3.5
η_0/η_1	セパレータ	セパレータ	セパレータ	セパレータ	セパレータ	セパレータ	セパレータ	電極	セパレータ	セパレータ	セパレータ	セパレータ	セパレータ	セパレータ	セパレータ	セパレータ	セパレータ
接着層形成部	良好	少しスジ発生	少しムラ発生	良好	少しムラ発生	少しムラ発生	良好	良好	少しスジ発生	少しムラ発生	良好	良好	少しスジ発生	良好	ムラ発生	少しスジ発生	スジ発生
塗工性	A	A	B	A	B	B	A	A	A	B	A	A	B	A	C	A	B
接着層密度	A	A	B	A	B	B	A	A	B	B	A	A	A	A	C	A	B
接着層接着性	A	A	B	A	B	B	A	A	B	B	A	A	A	A	C	A	B
二次電池低温出力特性	A	B	A	A	A	A	A	A	B	B	A	SA	B	SA	B	C	C

[0107] 実施例 1～14 によれば、有機粒子及び水溶性高分子を含む非水系二次電池接着層用組成物であって、水溶性高分子の 1 質量%水溶液粘度が、500 mPa・s 以上 9000 mPa・s 以下であり、さらに、せん断速度 100 s^ec⁻¹での粘度 η_0 が 10 mPa・s 以上 200 mPa・s 以下であるとともに、せん断速度 10000 s^ec⁻¹での粘度 η_1 に対する η_0 の比が 1.5 以上 5.0 以下である非水系二次電池接着層用組成物は、塗工性に富み、かかる組成物を用いて形成した接着層は低密度化されていると共に接着性に富み、さらにかかる接着層を備える二次電池の低温出力特性が十分に向上されていることが分かる。一方、かかる二次電池接着層用組成物がかかる特性を満たさない比較例 1～3 では、接着層要素生物の塗工性、接着層の密度及び接着性、並びに二次電池の低温出力特性をバランスよく向上させることができなかったことが分かる。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明によれば、優れた接着性を発揮して、二次電池に優れた低温出力特性をもたらすことができる接着層を形成可能な非水系二次電池接着層用組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、接着性に優れ、非水系二次電池に優れた低温出力特性を発揮させうる非水系二次電池用接着層を提供することができる。

さらに、本発明によれば、低温出力特性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 有機粒子及び水溶性高分子を含む非水系二次電池接着層用組成物であって、
前記水溶性高分子の1質量%水溶液粘度が、 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $9000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、さらに、
せん断速度 100 sec^{-1} での粘度 η_0 が $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であるとともに、せん断速度 10000 sec^{-1} での粘度 η_1 に対する前記 η_0 の比が 1.5 以上 5.0 以下である、非水系二次電池接着層用組成物。
- [請求項2] 前記水溶性高分子が、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を 20 質量%以上 70 質量%以下含む、請求項1に記載の非水系二次電池接着層用組成物。
- [請求項3] 前記有機粒子が、酸基含有単量体単位を含む、請求項1又は2に記載の非水系二次電池接着層用組成物。
- [請求項4] 前記有機粒子が、(メタ)アクリルアミド単量体単位を含む、請求項1～3の何れかに記載の非水系二次電池接着層用組成物。
- [請求項5] 請求項1～4の何れかに記載の非水系二次電池接着層用組成物を用いて形成した非水系二次電池用接着層。
- [請求項6] 請求項5に記載の非水系二次電池用接着層を備える、非水系二次電池。
- [請求項7] 捲回型又は積層型である、請求項6に記載の非水系二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/004912

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-96809 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), paragraphs [0002], [0003], [0121] (Family: none)	1-7
Y	JP 2015-141773 A (Toyota Motor Corp.), 03 August 2015 (03.08.2015), paragraphs [0007], [0008], [0018] (Family: none)	1-7
Y	WO 2013/172415 A1 (Konica Minolta, Inc.), 21 November 2013 (21.11.2013), paragraphs [0003], [0008] to [0017], [0044] to [0049] & US 2015/0132499 A1 paragraphs [0003], [0008] to [0017], [0047] to [0052] & CN 104321149 A	1-7
Y	JP 2001-181590 A (Nippon NSC Ltd.), 03 July 2001 (03.07.2001), paragraphs [0005], [0050] to [0057] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, C09J201/00(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/058(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i, H01M10/0587(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/13, C09J201/00, H01M2/16, H01M10/058, H01M10/0585, H01M10/0587

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-88253 A（日本ゼオン株式会社）2015.05.07, 特許請求の範囲、[0031][0044][0088][0096][0102][0106] - [0108][0124] - [0126]、実施例（ファミリーなし）	1-7

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	の日の後に公表された文献
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 04.01.2017	国際調査報告の発送日 17.01.2017
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 小川 知宏 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2015/005145 A1 (日本ゼオン株式会社) 2015. 01. 15, 請求の範囲、 [0036][0051][0107][0109][0126]-[0128][0134]-[0136]、実施例 & US 2016/0141581 A1:Claims, [0085][0104][0187][0190] [0210]-[0212][0223][0225][0226], Examples & CN 105324868 A & KR 10-2016-0030891 A	1-7
Y	JP 2006-96809 A (富士写真フイルム株式会社) 2006. 04. 13, [0002][0003][0121] (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2015-141773 A (トヨタ自動車株式会社) 2015. 08. 03, [0007][0008][0018] (ファミリーなし)	1-7
Y	WO 2013/172415 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2013. 11. 21, [0003][0008]-[0017][0044]-[0049] & US 2015/0132499 A1:[0003][0008]-[0017][0047]-[0052] & CN 104321149 A	1-7
Y	JP 2001-181590 A (日本エヌエスシー株式会社) 2001. 07. 03, [0005][0050] - [0057] (ファミリーなし)	1-7