(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118476110 A
(43)申请公布日 2024.08.09

(21)申请号 202380015784.2
(22)申请日 2023.02.01
(30)优先权数据
2022-030463 2022.02.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/003271 2023.02.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/162605 JA 2023.08.31
(71)申请人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 梅里俊之
(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413
专利代理师 杨卫萍 刘继富
(51)Int.Cl.
H01M 50/414(2006.01)
H01M 4/13(2006.01)
H01M 10/058(2006.01)
H01M 50/403(2006.01)
H01M 50/443(2006.01)
H01M 50/449(2006.01)

权利要求书1页 说明书32页 附图3页

(54)发明名称

非水系二次电池黏合层用组合物、非水系二次电池用黏合层、非水系二次电池用电池构件及其制造方法、非水系二次电池用层叠体及其制造方法、以及非水系二次电池

(57)摘要

本发明的目的在于,提供一种能够确保喷墨喷出特性,并且对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性的非水系二次电池黏合层用组合物。本发明为一种非水系二次电池黏合层用组合物,其包含颗粒状聚合物、聚亚烷基二醇、以及水,上述聚亚烷基二醇包含环氧乙烷单元、环氧丙烷单元、或将它们组合的单元,在上述聚亚烷基二醇中,一侧的端基为羟基,另一侧的端基为羟基或碳原子数为1个以上且6个以下的烷氧基,上述聚亚烷基二醇的数均分子量为150以上且1200以下,上述聚亚烷基二醇的含量相对于100质量份的上述颗粒状聚合物为20质量份以上。

CN 118476110 A

1.一种非水系二次电池黏合层用组合物,其包含颗粒状聚合物、聚亚烷基二醇、以及水,

所述聚亚烷基二醇包含环氧乙烷单元、环氧丙烷单元、或将它们组合的单元,

在所述聚亚烷基二醇中,一侧的端基为羟基,另一侧的端基为羟基或碳原子数为1个以上且6个以下的烷氧基,

所述聚亚烷基二醇的数均分子量为150以上且1200以下,

所述聚亚烷基二醇的含量相对于100质量份的所述颗粒状聚合物为20质量份以上。

2.根据权利要求1所述的非水系二次电池黏合层用组合物,其中,

所述颗粒状聚合物为具有核壳结构的颗粒状聚合物,所述核壳结构具有核部和覆盖所述核部的外表面的至少一部分的壳部。

3.根据权利要求1或2所述的非水系二次电池黏合层用组合物,其中,

所述颗粒状聚合物含有玻璃化转变温度为40℃以上的聚合物。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的非水系二次电池黏合层用组合物,其中,所述非水系二次电池黏合层用组合物还包含水溶性聚合物作为分散剂。

5.一种非水系二次电池用黏合层,其是使用权利要求1～4中任一项所述的非水系二次电池黏合层用组合物而成的。

6.一种非水系二次电池用电池构件,其具有基材和在所述基材上设置的权利要求5所述的非水系二次电池用黏合层,

所述基材为电极基材或间隔件基材。

7.一种非水系二次电池用电池构件的制造方法,包括如下工序:

通过喷墨法将权利要求1～4中任一项所述的非水系二次电池黏合层用组合物涂覆在电极基材或间隔件基材上的工序;和

使在所述电极基材或所述间隔件基材上涂覆的所述非水系二次电池黏合层用组合物干燥的工序。

8.根据权利要求7所述的非水系二次电池用电池构件的制造方法,其中,

所述基材为电极基材,

在所述电极基材的电极复合材料层上涂覆所述非水系二次电池黏合层用组合物。

9.一种非水系二次电池用层叠体,其具有电极和间隔件,

所述电极和所述间隔件是经由权利要求5所述的非水系二次电池用黏合层黏合的。

10.一种非水系二次电池用层叠体的制造方法,包括如下工序:

向电极和间隔件中的至少一者的贴合面供给黏合材料的工序;和

经由供给了所述黏合材料的所述贴合面将所述电极和所述间隔件加压贴合的工序,

所述黏合材料是使用权利要求1～4中任一项所述的非水系二次电池黏合层用组合物而成的。

11.一种非水系二次电池,其具有权利要求9所述的非水系二次电池用层叠体。

非水系二次电池黏合层用组合物、非水系二次电池用黏合层、非水系二次电池用电池构件及其制造方法、非水系二次电池用层叠体及其制造方法、以及非水系二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水系二次电池黏合层用组合物、非水系二次电池用黏合层、非水系二次电池用电池构件及其制造方法、非水系二次电池用层叠体及其制造方法、以及非水系二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等非水系二次电池(以下也称为“二次电池”)具有小型、轻质,且能量密度高,还能够反复充放电的特性(以下也称为“循环特性”),被用于广泛的用途。而且,二次电池一般具有正极、负极、以及隔离正极与负极以防止正极与负极之间短路的间隔件等非水系二次电池用电池构件(以下也称为“电池构件”)。

[0003] 在二次电池中,使用设置有用于提高电池构件间的黏合性的黏合层的电池构件。具体而言,使用在将电极复合材料层设置在集流体上而成的电极基材上进一步形成黏合层而成的电极、在间隔件基材上形成黏合层而成的间隔件作为电池构件。该黏合层通常通过将含有黏结材料成分和水等溶剂的浆料状的非水系二次电池黏合层用组合物(以下也称为“黏合层用组合物”)向电极基材或间隔件基材等基材上供给并干燥而形成。

[0004] 在此,近年来,为了将电池构件彼此牢固地黏合,并且使二次电池发挥优异的电池特性,进而提高二次电池的制造效率,研究了通过喷墨法将黏合层用组合物作为细微的液滴从喷嘴喷出,形成黏合层(黏合材料)。

[0005] 例如,在专利文献1中,记载了用喷墨法涂覆包含规定的颗粒状聚合物、规定量的多元醇化合物、以及水的非水系二次电池用浆料。而且,在专利文献1中,报道了通过使用该非水系二次电池用浆料,即使在采用了喷墨法的情况下,也能够确保电池构件彼此的牢固的黏合和二次电池的优异的低温输出特性,并且对电池构件表面高效地赋予黏合材料。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2019/221056号。

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 然而,上述现有技术的黏合层用组合物能够通过喷墨法良好地涂覆在电池构件上,并且能够对二次电池的电池构件彼此赋予优异的黏合性,但在对二次电池赋予优异的循环特性的方面,仍有改善的余地。

[0011] 此外,从进一步提高输出特性的观点出发,也要求二次电池的电解液的注液性(以下也称为“电解液注液性”)优异。

[0012] 因此,本发明的目的在于,提供一种能够确保喷墨喷出特性,且对非水系二次电池

赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性的非水系二次电池黏合层用组合物。

[0013] 此外,本发明的目的在于,提供一种能够对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性的、非水系二次电池用黏合层、非水系二次电池用电池构件、以及非水系二次电池用层叠体。

[0014] 此外,本发明的目的在于,提供一种电解液注液性、电池构件彼此的黏合性、以及循环特性优异的非水系二次电池。

[0015] 此外,本发明的目的在于,提供一种能够对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性的、非水系二次电池用电池构件的制造方法和非水系二次电池用层叠体的制造方法。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人以解决上述问题为目的进行了深入研究。然后,本发明人发现,如果是包含颗粒状聚合物、规定的聚亚烷基二醇、以及水、并且聚亚烷基二醇的含量相对于100质量份的颗粒状聚合物为规定的数值以上的非水系二次电池黏合层用组合物,则能够解决上述问题,从而完成本发明。

[0018] 即,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明为一种非水系二次电池黏合层用组合物,其包含颗粒状聚合物、聚亚烷基二醇、以及水,上述聚亚烷基二醇包含环氧乙烷单元、环氧丙烷单元、或将它们组合的单元,在上述聚亚烷基二醇中,一侧的端基为羟基,另一侧的端基为羟基或碳原子数为1个以上且6个以下的烷氧基,上述聚亚烷基二醇的数均分子量为150以上且1200以下,上述聚亚烷基二醇的含量相对于100质量份的上述颗粒状聚合物为20质量份以上。如果是这样的非水系二次电池黏合层用组合物,则能够确保喷墨喷出特性,且对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性。

[0019] 在本说明书中,“数均分子量”能够使用本说明书的实施例中记载的方法进行测定。

[0020] 在本发明的非水系二次电池黏合层用组合物中,优选上述颗粒状聚合物为具有核壳结构的颗粒状聚合物,该核壳结构具有核部和覆盖上述核部的外表面的至少一部分的壳部。

[0021] 如果颗粒状聚合物为具有核壳结构的颗粒状聚合物,则能够使核部和壳部分别发挥各自的功能,并且能够提高喷墨喷出特性。

[0022] 在本发明的非水系二次电池黏合层用组合物中,优选上述颗粒状聚合物含有玻璃化转变温度为40℃以上的聚合物。

[0023] 如果颗粒状聚合物含有玻璃化转变温度为40℃以上的聚合物,则能够提高喷墨喷出特性。

[0024] 在本说明书中,“玻璃化转变温度”能够使用本说明书的实施例中记载的测定方法进行测定。

[0025] 本发明的非水系二次电池黏合层用组合物优选还包含水溶性聚合物作为分散剂。

[0026] 如果非水系二次电池黏合层用组合物还包含水溶性聚合物作为分散剂,则能够提高喷墨喷出特性、非水系二次电池的电极构件彼此的黏合性、非水系二次电池的电解液注液性、以及非水系二次电池的循环特性。

[0027] 此外,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明为一种非水系二次电池用黏合层,其是使用上述非水系二次电池黏合层用组合物而成的。如果是这样的非水系二次电池用黏合层,则能够对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性。

[0028] 此外,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明为一种非水系二次电池用电池构件,其具有基材和在上述基材上设置的上述非水系二次电池用黏合层,上述基材为电极基材或间隔件。如果是这样的非水系二次电池用电池构件,则能够对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性。

[0029] 此外,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明为一种非水系二次电池用电池构件的制造方法,包括如下工序:通过喷墨法将上述非水系二次电池黏合层用组合物涂覆在电极基材或间隔件基材上的工序;和使在上述电极基材或上述间隔件基材上涂覆的上述非水系二次电池黏合层用组合物干燥的工序。如果是这样的非水系二次电池用电池构件的制造方法,则能够得到能够对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性的非水系二次电池用电池构件。

[0030] 在本发明的非水系二次电池用电池构件的制造方法中,优选地,上述基材为电极基材,在上述电极基材的电极复合材料层上涂覆上述非水系二次电池黏合层用组合物。

[0031] 如果在电极基材的电极复合材料层上涂覆非水系二次电池黏合层用组合物,则能够得到能够使非水系二次电池发挥更优异的循环特性的非水系二次电池用电池构件。

[0032] 此外,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明为一种非水系二次电池用层叠体,其具有电极和间隔件,上述电极和上述间隔件是经由上述非水系二次电池用黏合层黏合的。如果是这样的非水系二次电池用层叠体,则能够对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性。

[0033] 此外,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明为一种非水系二次电池用层叠体的制造方法,包括如下工序:向电极和间隔件中的至少一者的贴合面供给黏合材料的工序;和经由供给了上述黏合材料的上述贴合面将上述电极和上述间隔件加压贴合的工序,上述黏合材料是使用上述非水系二次电池黏合层用组合物而成的。如果是这样的非水系二次电池用层叠体的制造方法,则能够得到能够对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性的非水系二次电池用层叠体。

[0034] 此外,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明为一种非水系二次电池,其具有上述非水系二次电池用层叠体。这样的非水系二次电池的电解液注液性、电池构件彼此的黏合性、以及循环特性优异。

[0035] 发明效果

[0036] 根据本发明,能够提供一种能够确保喷墨喷出特性,且对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性的非水系二次电池黏合层用组合物。

[0037] 此外,根据本发明,能够提供一种能够对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性的非水系二次电池用黏合层、非水系二次电池用电池构件、以及非水系二次电池用层叠体。

[0038] 此外,根据本发明,能够提供一种电解液注液性、电池构件彼此的黏合性、以及循环特性优异的非水系二次电池。

[0039] 此外,根据本发明,能够提供一种能够对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性的非水系二次电池用电池构件的制造方法和非水系二次电池用层叠体的制造方法。

附图说明

[0040] 图1为示意性地示出具有核壳结构的颗粒状聚合物的一个例子的结构的剖视图。

[0041] 图2为说明本发明的非水系二次电池用层叠体的制造过程的一个例子的图。

[0042] 图3为说明实施例和比较例中的非水系二次电池用层叠体的制造过程的图。

具体实施方式

[0043] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0044] 在此,本发明的非水系二次电池黏合层用组合物能够在形成本发明的非水系二次电池用黏合层(以下也称为“黏合层”)时使用。此外,本发明的非水系二次电池黏合层用组合物能够在制造本发明的非水系二次电池用电池构件和本发明的非水系二次电池用层叠体(以下也称为“层叠体”)时用于形成黏合层(黏合材料)。本发明的非水系二次电池用电池构件和非水系二次电池用层叠体能够在制造本发明的非水系二次电池时使用,能够通过例如本发明的非水系二次电池用电池构件的制造方法和非水系二次电池用层叠体的制造方法进行制造。

[0045] (非水系二次电池黏合层用组合物)

[0046] 本发明的非水系二次电池黏合层用组合物包含颗粒状聚合物、后述的规定的聚亚烷基二醇、以及水,能够任意地包含其它成分。作为其它成分,可举出例如黏结剂、低分子量多元醇化合物、分散剂、触变剂、除水之外的溶剂等。

[0047] 在此,黏合层用组合物为颗粒状聚合物在水中分散而成的浆料组合物。而且,本发明的黏合层用组合物所包含的颗粒状聚合物分散在水中,因此具有疏水性。

[0048] <聚亚烷基二醇>

[0049] 本发明的黏合层用组合物所包含的聚亚烷基二醇为直链状的分子,包含环氧乙烷单元(-CH_2CH_2O-)、环氧丙烷单元(-$CHCH_3CH_2O$-或-CH_2CHCH_3O-)、或将它们组合的单元。此外,在聚亚烷基二醇中,一侧的端基(以下也称为“端基A”)为羟基,另一侧的端基(以下也称为“端基B”)为羟基或碳原子数为1个以上且6个以下的烷氧基,数均分子量为150以上且1200

以下。进而,相对于100质量份的颗粒状聚合物的聚亚烷基二醇的含量为20质量份以上。

[0050] 如果是上述黏合层用组合物,则能够确保喷墨喷出特性,且对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性。这推测是由于上述聚亚烷基二醇具有的保湿功能、分散稳定功能、增稠效果、表面活性能力等互相组合而得到的,但该理由不一定明确。然而,根据后述的实施例和比较例可明确,当使用相对于100质量份的颗粒状聚合物为20质量份以上的下述聚亚烷基二醇,该聚亚烷基二醇包含环氧乙烷单元、环氧丙烷单元、或将它们组合的单元,端基A为羟基,端基B为羟基或碳原子数为1个以上且6个以下的烷氧基,并且数均分子量为150以上且1200以下,此时,黏合层用组合物能够确保喷墨喷出特性,且对二次电池赋予优异的电解液注液性,对二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使二次电池发挥优异的循环特性。

[0051] 在此,作为端基B是碳原子数为1个以上且6个以下的烷氧基的聚亚烷基二醇,可举出三乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚、四乙二醇单甲醚等。其中,从能够提高二次电池的电池构件彼此的黏合性,并且能够提高二次电池的循环特性的方面出发,聚亚烷基二醇的端基B优选羟基。

[0052] 在聚亚烷基二醇包含环氧乙烷单元和环氧丙烷单元这两者的情况下,环氧乙烷单元和环氧丙烷单元的排列顺序可以是交替、无规以及嵌段中的任一种。在这些之中,环氧乙烷单元和环氧丙烷单元的排列顺序优选为嵌段。

[0053] 在聚亚烷基二醇包含环氧乙烷单元和环氧丙烷单元这两者的情况下,环氧乙烷单元相对于环氧丙烷单元的比例(环氧乙烷单元/环氧丙烷单元)以摩尔换算计为例如1/20以上,也可以为1/10以上,可以为例如20/1以下,也可以为10/1以下,也可以为1/1以下,也可以为1/3以下。

[0054] 聚亚烷基二醇中的环氧乙烷单元和环氧丙烷单元的合计含有比例以聚亚烷基二醇所包含的全部重复单元为100摩尔%,优选为70摩尔%以上,更优选为80摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,特别优选为100摩尔%,即聚亚烷基二醇仅由环氧乙烷单元和/或环氧丙烷单元构成。以下,也将仅由环氧乙烷单元构成的聚亚烷基二醇称作“聚乙二醇”,也将仅由环氧丙烷单元构成的聚亚烷基二醇称为“聚丙二醇”,也将仅由环氧乙烷单元和环氧丙烷单元构成的聚亚烷基二醇称为“聚氧乙烯聚氧丙烯二醇”。

[0055] 从能够提高喷墨喷出特性、二次电池的电解液注液性、以及二次电池的循环特性的方面出发,作为聚亚烷基二醇,优选聚乙二醇或聚丙二醇,更优选聚乙二醇。

[0056] 另外,在本说明书中,聚亚烷基二醇和聚合物中的各种单体单元的比例能够使用^{1}H-NMR、^{13}C-NMR等核磁共振(NMR)法进行测定。

[0057] 聚亚烷基二醇也可以包含除环氧乙烷单元和环氧丙烷单元之外的其它单体单元。作为其它单体单元,可举出例如环氧丁烷单元、环氧辛烷单元等。

[0058] 然而,从能够提高喷墨喷出特性、二次电池的电解液注液性、以及二次电池的循环特性的方面出发,聚亚烷基二醇中的其它单体单元的含有比例以聚亚烷基二醇所包含的全部重复单元为100摩尔%,优选为30摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下,特别优选为0摩尔%,即聚亚烷基二醇不包含其它单体单元。

[0059] 聚亚烷基二醇的数均分子量优选为300以上,更优选为400以上,进一步优选为500

以上,优选为1050以下,更优选为900以下,进一步优选为700以下,更进一步优选为600以下。

[0060] 如果聚亚烷基二醇的数均分子量为上述下限以上,则能够更加提高二次电池的循环特性。

[0061] 另一方面,如果聚亚烷基二醇的数均分子量为上述上限以下,则能够提高喷墨喷出特性。

[0062] 而且,如果聚亚烷基二醇的数均分子量在上述范围内,则能够提高二次电池的电极构件彼此的黏合性。

[0063] 聚亚烷基二醇的含量相对于100质量份的颗粒状聚合物需要为20质量份以上,优选为40质量份以上,更优选为50质量份以上,进一步优选为60质量份以上。

[0064] 如果上述聚亚烷基二醇的含量为上述下限以上,则能够提高喷墨喷出特性、二次电池的电极构件彼此的黏合性、二次电池的电解液注液性、以及二次电池的循环特性。

[0065] 另一方面,上述聚亚烷基二醇的含量相对于100质量份的颗粒状聚合物为例如150质量份以下,也可以为100质量份以下。

[0066] 黏合层用组合物中的聚亚烷基二醇的含有比例相对于黏合层用组合物整体(也包括后述的水等溶剂)优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0067] 如果黏合层用组合物中的聚亚烷基二醇的含有比例为上述上限以下,则能够提高喷墨喷出特性和二次电池的电极构件彼此的黏合性。

[0068] 另一方面,黏合层用组合物中的聚亚烷基二醇的含有比例相对于黏合层用组合物整体为例如0.1质量%以上,为0.5质量%以上。

[0069] <颗粒状聚合物>

[0070] 本发明的黏合层用组合物所包含的颗粒状聚合物是在使间隔件、电极等电池构件彼此黏合的黏合层中作为黏合材料发挥功能的成分。

[0071] 另外,黏合层用组合物可以仅包含一种颗粒状聚合物,此外,也可以包含两种以上颗粒状聚合物。

[0072] 黏合层用组合物中的颗粒状聚合物的含有比例相对于黏合层用组合物整体(也包括后述的水等溶剂)优选为1质量%以上,更优选为3质量%以上,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下。

[0073] 如果颗粒状聚合物的含有比例为上述下限以上,则能够提高二次电池的电极构件彼此的黏合性。

[0074] 另一方面,如果颗粒状聚合物的含有比例为上述上限以下,则能够提高喷墨喷出特性。

[0075] 颗粒状聚合物优选含有玻璃化转变温度为40℃以上的聚合物。如果颗粒状聚合物含有玻璃化转变温度为40℃以上的聚合物,则能够提高喷墨喷出特性。另外,颗粒状聚合物优选其表面的至少一部分由玻璃化转变温度为40℃以上的聚合物构成。

[0076] 在此,颗粒状聚合物能够含有的上述聚合物的玻璃化转变温度选为50℃以上,更优选为80℃以上,优选为200℃以下,更优选为120℃以下。

[0077] 如果上述聚合物的玻璃化转变温度为上述下限以上,则能够更加提高喷墨喷出特

性。

[0078] 另一方面,如果上述聚合物的玻璃化转变温度为上述上限以下,则颗粒状聚合物变得适度柔软,因此能够形成即使在常温常压下也会更加牢固地黏合电池构件彼此的黏合层。

[0079] 上述聚合物的玻璃化转变温度能够通过例如变更用于制备聚合物的单体的种类、比例进行调节。

[0080] 颗粒状聚合物的水接触角优选为10°以上,更优选为15°以上,优选为90°以下,更优选为80°以下。

[0081] 如果水接触角在上述范围内,则能够制成具有良好的疏水性的颗粒状聚合物,其结果,能够提高黏合层用组合物中的颗粒状聚合物的分散性。此外,能够与聚亚烷基二醇良好地相互作用。

[0082] 另外,“水接触角”能够向将颗粒状聚合物的水分散液涂覆在间隔件基材上得到的由颗粒状聚合物构成的层的表面滴加2微升的离子交换水,使用接触角仪(协和界面化学株式会社制,“PCA-1”)对1秒后的液滴进行测定。

[0083] 颗粒状聚合物的体积平均粒径优选为100nm以上,更优选为200nm以上,进一步优选为400nm以上,更进一步优选为500nm以上,优选为1500nm以下,更优选为900nm以下,进一步优选为800nm以下,更进一步优选为700nm以下。

[0084] 如果颗粒状聚合物的体积平均粒径为上述下限以上,则能够抑制因阻碍基材(电极或者间隔件)的锂离子的传输通路导致的二次电池的电阻上升所引起的电池特性的恶化。

[0085] 另一方面,如果颗粒状聚合物的体积平均粒径为上述上限以下,则能够进一步抑制在用喷墨法涂覆黏合层用组合物的情况下的喷嘴堵塞,其结果,能够提高喷墨喷出特性。

[0086] 在本说明书中,“体积平均粒径”表示在通过激光衍射法测定的体积基准的粒径分布中,从小径侧起计算的累积体积成为50%的粒径,能够使用本说明书的实施例记载的测定方法。

[0087] 在此,颗粒状聚合物可以是由单一的聚合物形成的颗粒,也可以是多个聚合物复合而成的颗粒(两个以上聚合物物理或化学上键合而形成的颗粒)。从能够发挥多个特性的观点出发,颗粒状聚合物尤其优选多个聚合物复合而成的颗粒,更优选:具有核部和覆盖核部的外表面的至少一部分的壳部的核壳结构的颗粒;两个以上的聚合物并列设置的结构的并排(side by side)结构的颗粒;中心部的聚合物的一部分在外壳部露出的结构的雪人结构的颗粒;在球状的聚合物颗粒的表面埋入其它种类的聚合物颗粒而一体化的结构的短蛸结构的颗粒,进一步优选核壳结构的颗粒。

[0088] 以下,作为一个例子,对具有核壳结构的颗粒状聚合物进行说明。

[0089] <<具有核壳结构的颗粒状聚合物>>

[0090] 具有核壳结构的颗粒状聚合物所具有的核壳结构具有核部和覆盖核部的外表面的壳部。通过使用具有核壳结构的颗粒状聚合物,能够提高喷墨喷出特性。

[0091] 在此,壳部可以覆盖核部的外表面的整体,也可以局部地覆盖核部的外表面。另外,即使在外观上看起来核部的外表面由壳部完全地覆盖的情况下,如果形成有连通壳部的内外的孔,则该壳部也是局部地覆盖核部的外表面的壳部。

[0092] 将具有核壳结构的颗粒状聚合物的一个例子的剖面结构示于图1。在图1中,颗粒状聚合物300具有核壳结构,该核壳结构具有核部310和壳部320。在此,核部310为在该颗粒状聚合物300中比壳部320靠内侧的部分。此外,壳部320是覆盖核部310的外表面310S的部分,通常为在颗粒状聚合物300中最外侧的部分。而且,在图1的例子中,壳部320没有覆盖核部310的外表面310S的整体,而是局部地覆盖核部310的外表面310S。

[0093] 另外,只要不明显损害期望的效果,颗粒状聚合物除了上述的核部和壳部以外也可以具有任意的构成要素。具体而言,例如,颗粒状聚合物也可以在核部的内部具有由与核部不同的聚合物形成的部分。当举出具体例时,在用种子聚合法制造颗粒状聚合物的情况下所使用的种子颗粒也可以残留在核部的内部。但是,从显著地发挥期望的效果的观点出发,颗粒状聚合物优选仅具有核部和壳部。

[0094] [核部]

[0095] -玻璃化转变温度(Tg)-

[0096] 颗粒状聚合物的核部的聚合物的玻璃化转变温度优选为-50℃以上,更优选为-45℃以上,优选为60℃以下,更优选为35℃以下,进一步优选为0℃以下,更进一步优选为-15℃以下。

[0097] 如果核部的聚合物的玻璃化转变温度为上述下限以上,则能够提高喷墨喷出特性。

[0098] 另一方面,如果核部的聚合物的玻璃化转变温度为上述上限以下,则核部的聚合物能够显现良好的黏合性,其结果,能够形成即使在常温常压下也会更加牢固地黏合电池构件彼此的黏合层。此外,如果核部的聚合物的玻璃化转变温度为上述上限以下,则能够充分抑制黏合层所包含的成分的脱落(所谓的掉粉)。

[0099] 另外,核部的聚合物的玻璃化转变温度能够通过例如变更用于制备核部的聚合物的单体的种类、比例进行调节。

[0100] -组成-

[0101] 作为用于制备核部的聚合物的单体,可举出例如:氯乙烯、偏氯乙烯等氯乙烯系单体;乙酸乙烯酯等乙酸乙烯酯系单体;苯乙烯、α-甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、丁氧基苯乙烯、乙烯基萘等芳香族乙烯基单体;乙烯胺等乙烯胺系单体;N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺等乙烯基酰胺系单体;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸环己酯等不含氟的(甲基)丙烯酸酯单体;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺单体;丙烯腈、甲基丙烯腈等(甲基)丙烯腈单体;甲基丙烯酸-2-(全氟己基)乙酯、丙烯酸-2-(全氟丁基)乙酯等含氟的(甲基)丙烯酸酯单体;马来酰亚胺;苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺衍生物等。这些可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0102] 另外,在本发明中,(甲基)丙烯酸的意思是丙烯酸和/或甲基丙烯酸,(甲基)丙烯腈的意思是丙烯腈和/或甲基丙烯腈。

[0103] 此外,在本发明中,将“不含氟的(甲基)丙烯酸酯单体”和“含氟的(甲基)丙烯酸酯单体”合称为“(甲基)丙烯酸酯单体”。

[0104] 在这些单体之中,从经由黏合层使电池构件彼此进一步牢固地黏合的观点出发,作为可用于制备核部的聚合物的单体,优选至少使用(甲基)丙烯酸酯单体,更优选并用(甲

基)丙烯酸酯单体和芳香族乙烯基单体,或并用(甲基)丙烯酸酯单体和(甲基)丙烯腈单体。即,核部的聚合物优选包含至少(甲基)丙烯酸酯单体单元,更优选包含(甲基)丙烯酸酯单体单元、还包含芳香族乙烯基单体单元或(甲基)丙烯腈单体单元。

[0105] 在此,能够用于制备核部的聚合物的(甲基)丙烯酸酯单体优选为不含氟的(甲基)丙烯酸酯单体。即,核部的聚合物所能够包含的(甲基)丙烯酸酯单体单元优选为不含氟的(甲基)丙烯酸酯单体单元。

[0106] 另外,在本发明中,“包含单体单元”的意思是“在使用该单体得到的聚合物中包含来自单体的重复单元”。

[0107] 此外,在本发明中,“(甲基)丙烯酸酯单体”是指仅具有一个聚合反应性基团的单官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0108] 从经由黏合层使电池构件彼此进一步牢固地黏合的观点出发,以颗粒状聚合物(在为仅由核部和壳部构成的颗粒状聚合物的情况下为核部的聚合物和壳部的聚合物)中的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,核部的聚合物中的(甲基)丙烯酸酯单体单元的比例优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,特别优选为20质量%以上,优选为98质量%以下,更优选为96质量%以下。

[0109] 在核部的聚合物包含(甲基)丙烯酸酯单体单元和芳香族乙烯基单体单元的情况下,从经由黏合层使电池构件彼此进一步牢固地黏合的观点出发,以颗粒状聚合物(在为仅由核部和壳部构成的颗粒状聚合物的情况下为核部的聚合物和壳部的聚合物)中的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,核部的聚合物中的(甲基)丙烯酸酯单体单元的比例优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,特别优选为20质量%以上,优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为70质量%以下,此外,以颗粒状聚合物(在为仅由核部和壳部构成的颗粒状聚合物的情况下为核部的聚合物和壳部的聚合物)中的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,核部的聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的比例优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上,特别优选为25质量%以上,优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下,特别优选为70质量%以下。

[0110] 在核部的聚合物包含(甲基)丙烯酸酯单体单元和(甲基)丙烯腈单体单元的情况下,从经由黏合层使电池构件彼此进一步牢固地黏合的观点出发,以颗粒状聚合物(在为仅由核部和壳部构成的颗粒状聚合物的情况下为核部的聚合物和壳部的聚合物)中的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,核部的聚合物中的(甲基)丙烯酸酯单体单元的比例优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,特别优选为85质量%以上,优选为98质量%以下,更优选为96质量%以下,此外,以颗粒状聚合物(在为仅由核部和壳部构成的颗粒状聚合物的情况下为核部的聚合物和壳部的聚合物)中的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,核部的聚合物中的(甲基)丙烯腈单体单元的比例优选为1质量%以上,更优选为1.5质量%以上,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。

[0111] 核部的聚合物能够包含含酸性基团单体单元。在此,作为含酸性基团单体,可举出具有酸性基团的单体,例如具有羧酸基的单体、具有磺酸基的单体、具有磷酸基的单体。

[0112] 作为具有羧酸基的单体,可举出例如单羧酸、二羧酸等。作为单羧酸,可举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等。作为二羧酸,可举出例如马来酸、富马酸、衣康酸等。

[0113] 此外,作为具有磺酸基的单体,可举出例如乙烯基磺酸、甲基乙烯基磺酸、(甲基)

烯丙基磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺酸乙酯、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸等。

[0114] 进而,作为具有磷酸基的单体,可举出例如磷酸-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸甲基-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸乙基-(甲基)丙烯酰氧基乙酯等。

[0115] 另外,在本发明中,(甲基)烯丙基"指的是烯丙基和/或甲基烯丙基,"(甲基)丙烯酰基"指的是丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。

[0116] 在这些之中,作为含酸性基团单体,优选具有羧酸基的单体,尤其优选单羧酸,更优选(甲基)丙烯酸。

[0117] 此外,含酸性基团单体可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0118] 以颗粒状聚合物(在为仅由核部和壳部构成的颗粒状聚合物的情况下为核部的聚合物和壳部的聚合物)中的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,核部的聚合物中的含酸性基团单体单元的比例优选为0.1质量%以上,更优选为1质量%以上,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下。通过将含酸性基团单体单元的比例控制在上述范围,能够在制备颗粒状聚合物时提高核部的聚合物的分散性,容易在核部的聚合物的外表面形成局部地覆盖核部的外表面的壳部。

[0119] 核部的聚合物优选除了上述单体单元之外还包含交联性单体单元。交联性单体是指能够通过加热或照射能量射线而在聚合中或聚合后形成交联结构的单体。

[0120] 作为交联性单体,可举出例如在该单体中具有两个以上聚合反应性基团的多官能单体。作为这样的多官能单体,可举出例如:二乙烯基苯、1,3-丁二烯、异戊二烯、甲基丙烯酸烯丙酯等二乙烯基单体;亚乙基二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯等二(甲基)丙烯酸烷基酯单体;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等三(甲基)丙烯酸酯单体;烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的烯属不饱和单体;γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-羟甲基丙烯酰胺等。在这些之中,更优选二(甲基)丙烯酸酯单体。此外,这些可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0121] 以颗粒状聚合物(在为仅由核部和壳部构成的颗粒状聚合物的情况下为核部的聚合物和壳部的聚合物)中的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,核部的聚合物中的交联性单体单元的比例优选为0.05质量%以上,更优选为0.1质量%以上,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,特别优选为3质量%以下。通过将交联性单体单元的比例控制在上述范围,能够经由黏合层使电池构件彼此进一步牢固地黏合。

[0122] [壳部]

[0123] -玻璃化转变温度(Tg)-

[0124] 颗粒状聚合物的壳部的聚合物的玻璃化转变温度优选为40℃以上,更优选为50℃以上,进一步优选为80℃以上,优选为200℃以下,更优选为120℃以下。

[0125] 如果壳部的聚合物的玻璃化转变温度为上述下限以上,则能够更加提高喷墨喷出特性。

[0126] 另一方面,如果壳部的聚合物的玻璃化转变温度为上述上限以下,则颗粒状聚合物变得适度柔软,因此能够形成即使在常温常压下也会更加牢固地黏合电池构件彼此的黏

合层。

[0127] 壳部的聚合物的玻璃化转变温度能够通过例如变更用于制备壳部的聚合物的单体的种类、比例进行调节。

[0128] 而且,从保持电池构件彼此黏合后的颗粒状聚合物的形状,抑制电阻增大的观点出发,壳部的聚合物的玻璃化转变温度优选比上述的核部的聚合物的玻璃化转变温度高25℃以上。

[0129] -组成-

[0130] 作为用于制备壳部的聚合物,可举出例如与作为能够用于制造核部的聚合物的单体所示例的单体同样的单体。此外,这样的单体可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0131] 在这些单体之中,从经由黏合层使电池构件彼此进一步牢固地黏合的观点出发,作为可用于制备壳部的聚合物的单体,更优选使用(甲基)丙烯酸酯单体、芳香族乙烯基单体、(甲基)丙烯腈单体单元以及含酸性基团单体的至少任一种。即,壳部的聚合物优选包含(甲基)丙烯酸酯单体单元、芳香族乙烯基单体单元、(甲基)丙烯腈单体单元以及含酸性基团单体单元中的至少任一种。

[0132] 而且,从经由黏合层使电池构件彼此更进一步牢固地黏合的观点出发,以颗粒状聚合物(在为仅由核部和壳部构成的颗粒状聚合物的情况下为核部的聚合物和壳部的聚合物)中的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,壳部的聚合物中的(甲基)丙烯酸酯单体单元的比例优选为1质量%以上,更优选为1.5质量%以上,优选为10质量%以下,更优选为6质量%以下。

[0133] 从经由黏合层使电池构件彼此更进一步牢固地黏合的观点出发,以颗粒状聚合物(在为仅由核部和壳部构成的颗粒状聚合物的情况下为核部的聚合物和壳部的聚合物)中的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,壳部的聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的比例优选为2质量%以上,更优选为3质量%以上,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。

[0134] 以颗粒状聚合物(在为仅由核部和壳部构成的颗粒状聚合物的情况下为核部的聚合物和壳部的聚合物)中的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,壳部的聚合物中的(甲基)丙烯腈单体单元的比例优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,优选为2质量%以下,更优选为1质量%以下,进一步优选为0.5质量%以下。

[0135] 以颗粒状聚合物(在为仅由核部和壳部构成的颗粒状聚合物的情况下为核部的聚合物和壳部的聚合物)中的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,壳部的聚合物中的含酸性基团单体的比例优选为0.01质量%以上,更优选为0.03质量%以上,优选为1质量%以下,更优选为0.5质量%以下,进一步优选为0.2质量%以下。

[0136] [壳部在核部和壳部的合计中所占的质量比例]

[0137] 在颗粒状聚合物中,壳部在核部和壳部的合计中所占的质量比例优选为2质量%以上,优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为10质量%以下,特别优选为5质量%以下。

[0138] 如果壳部的质量比例为上述下限以上,则能够更加提高喷墨喷出特性。

[0139] 另一方面,如果壳部的质量比例为上述上限以下,则能够形成即使在常温常压下

也会更加牢固地黏合电池构件彼此的黏合层。

[0140] 在此,壳部在核部和壳部的合计中所占的质量比例由后述的核部和壳部的厚度的比率和颗粒状聚合物的比重算出。

[0141] [壳部的平均厚度相对于体积平均粒径的比率]

[0142] 颗粒状聚合物的壳部的平均厚度相对于体积平均粒径的比率优选为0.1%以上,更优选为0.5%以上,优选为15%以下,更优选为10%以下。

[0143] 如果壳部的平均厚度为上述下限以上,则能够进一步提高喷墨喷出特性。

[0144] 另一方面,如果壳部的平均厚度为上述上限以下,则能够在将电池构件以常温加压时,使电池构件彼此进一步牢固地黏合。

[0145] 在此,颗粒状聚合物的壳部的平均厚度通过使用透射型电子显微镜(TEM)观察颗粒状聚合物的剖面结构而求出。具体而言,使用TEM测定颗粒状聚合物的剖面结构中的壳部的最大厚度,将任意选择的20个以上颗粒状聚合物的颗粒的壳部的最大厚度的平均值作为壳部的平均厚度。其中,壳部由聚合物的颗粒构成,并且在颗粒状聚合物的颗粒的径向,构成壳部的颗粒彼此不重叠,这些聚合物的颗粒以单层构成壳部,在此情况下,将构成壳部的颗粒的数均粒径作为壳部的平均厚度。

[0146] [具有核壳结构的颗粒状聚合物的制备方法]

[0147] 而且,上述的颗粒状聚合物能够通过例如如下方式制备:使用核部的聚合物的单体和壳部的聚合物的单体,随时间改变这些单体的比率,阶段性地进行聚合。具体而言,颗粒状聚合物能够通过在后阶段的聚合物依次覆盖在前阶段的聚合物这样的连续的多阶段乳液聚合法和多阶段悬浮聚合法来制备。

[0148] 在此,以下示出通过多阶段乳液聚合法得到上述颗粒状聚合物的情况的一个例子。

[0149] 在聚合时,按照通常方法,作为乳化剂,能够使用例如:十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠等阴离子性表面活性剂;聚氧化乙烯壬基苯基醚、山梨糖醇酐单月桂酸酯等非离子性表面活性剂;或十八烷基胺乙酸盐等阳离子性表面活性剂。此外,作为聚合引发剂,能够使用例如叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、过硫酸钾、过氧化枯烯等过氧化物,2,2′-偶氮双(2-甲基-N-(2-羟基乙基)-丙酰胺)、2,2′-偶氮双(2-脒基丙烷)盐酸盐等偶氮化合物。

[0150] 而且,作为聚合步骤,首先,混合形成核部的单体和乳化剂,一次性地进行乳液聚合,由此得到构成核部的颗粒状的聚合物。进而,通过在该构成核部的颗粒状的聚合物的存在下进行形成壳部的单体的聚合,能够得到上述的颗粒状聚合物。

[0151] 此时,在制备通过壳部局部地覆盖核部的外表面的颗粒状聚合物的情况下,优选形成壳部的聚合物的单体分批为多次或连续地供给至聚合体系。通过将形成壳部的聚合物的单体分批或连续地供给至聚合体系,构成壳部的聚合物形成为颗粒状,通过该颗粒与核部结合,能够形成局部地覆盖核部的壳部。

[0152] 在此,在上述中,作为一个例子,对具有核壳结构的颗粒状聚合物进行了说明,上述的核部的聚合物和壳部的聚合物也可以用作构成具有除核壳结构之外的结构的颗粒状聚合物的聚合物。即,由单一的聚合物构成的颗粒状聚合物可以由作为核部的聚合物而记载的聚合物构成,也可以由作为壳部的聚合物而记载的聚合物构成。此外,多个聚合物复合而成的具有除核壳结构之外的结构的颗粒状聚合物也可以是作为核部的聚合物而记载的

聚合物和作为壳部的聚合物而记载的聚合物复合而成的。

[0153] 〈溶剂〉

[0154] 本发明的黏合层用组合物包含水作为溶剂，也可以任意地包含除水之外的溶剂。作为除水之外的溶剂，可举出例如：环戊烷、环己烷等环状脂肪族烃类；甲苯、二甲苯等芳香族烃类；甲乙酮、环己酮等酮类；乙酸乙酯、乙酸丁酯、γ-丁内酯、ε-己内酯等酯类；乙腈、丙腈等腈类；四氢呋喃等醚类；甲醇、乙醇、异丙醇等醇类等有机溶剂。

[0155] 〈黏结剂〉

[0156] 本发明的黏合层用组合物也可以包含黏结剂。黏结剂防止黏合层所包含的成分脱落。

[0157] 在此，黏结剂可以由溶于溶剂的聚合物构成，也可以由不溶于溶剂的聚合物构成。另外，不溶于溶剂的聚合物能够在黏合层用组合物中以颗粒状黏结剂的形态存在。

[0158] -玻璃化转变温度(Tg)-

[0159] 作为黏结剂的聚合物的玻璃化转变温度优选为25℃以下，更优选为10℃以下，进一步优选为0℃以下。

[0160] 如果聚合物的玻璃化转变温度为25℃以下，则能够充分地抑制黏合层所包含的成分的脱落，并且能够提高二次电池的电池构件彼此的黏合性。

[0161] -组成-

[0162] 作为用于制备作为黏结剂的聚合物的单体，可举出与作为能够用于制造上述的颗粒状聚合物的核部的聚合物的单体所示例的单体相同的单体。例如，作为用于制备作为黏结剂的聚合物的单体，能够使用(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯腈单体、芳香族乙烯基单体单元、含酸性基团单体、(甲基)丙烯酰胺单体、以及交联性单体等。

[0163] 此外，作为用于制备作为黏结剂的聚合物的单体，也能够使用例如(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯等具有极性基团的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0164] 另外，上述单体可以单独使用一种，也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0165] 在一个实施方式中，作为用于制备作为黏结剂的聚合物的单体，可以组合(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯腈单体、含酸性基团单体、(甲基)丙烯酰胺单体以及交联性单体，或者也可以组合芳香族乙烯基单体、含酸性基团单体、具有极性基团的(甲基)丙烯酸酯单体以及交联性单体。即，作为黏结剂的聚合物可以包含(甲基)丙烯酸酯单体单元、(甲基)丙烯腈单体单元、含酸性基团单体单元、(甲基)丙烯酰胺单体单元以及交联性单体单元，或者也可以包含芳香族乙烯基单体单元、含酸性基团单体单元、具有极性基团的(甲基)丙烯酸酯单体单元以及交联性单体单元。

[0166] 在此，能够用于制备作为黏结剂的聚合物的(甲基)丙烯酸酯单体优选为不含氟的(甲基)丙烯酸酯单体。即，作为黏结剂的聚合物所能够包含的(甲基)丙烯酸酯单体单元优选为不含氟的(甲基)丙烯酸酯单体单元。

[0167] 作为黏结剂的聚合物中的(甲基)丙烯酸酯单体单元的比例没有特别限定，以该聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%，可以为例如40质量%以上，也可以为50质量%以上，也可以为60质量%以上，可以为例如90质量%以下，也可以为85质量%以下。

[0168] 作为黏结剂的聚合物中的(甲基)丙烯腈单体单元的比例没有特别限定，以该聚合

物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,可以为例如1质量%以上,也可以为5质量%以上,也可以为10质量%以上,可以为例如20质量%以下,也可以为15质量%以下。

[0169] 作为黏结剂的聚合物中的含酸性基团单体单元的比例没有特别限定,以该聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,可以为例如0.5质量%以上,也可以为1质量%以上,也可以为2质量%以上,可以为例如10质量%以下,也可以为7质量%以下,也可以为5质量%以下。

[0170] 作为黏结剂的聚合物中的(甲基)丙烯酰胺单体单元的比例没有特别限定,以该聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,可以为例如0.1质量%以上,也可以为0.5质量%以上,也可以为1质量%以上,可以为例如5质量%以下,也可以为4质量%以下,也可以为2质量%以下。

[0171] 作为黏结剂的聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的比例没有特别限定,以该聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,可以为例如20质量%以上,也可以为40质量%以上,也可以为55质量%以上,可以为例如80质量%以下,也可以为70质量%以下,也可以为65质量%以下。

[0172] 作为黏结剂的聚合物中的具有极性基团的(甲基)丙烯酸酯单体单元没有特别限定,以该聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,可以为例如0.1质量%以上,也可以为0.5质量%以上,可以为例如3质量%以下,也可以为1.5质量%以下。

[0173] 作为黏结剂的聚合物中的交联性单体单元的比例没有特别限定,以该聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,可以为例如1质量%以上,也可以为2质量%以上,也可以为3质量%以上,可以为例如50质量%以下,也可以为40质量%以下,也可以为35质量%以下。

[0174] 在作为黏结剂的聚合物包含交联性单体单元和(甲基)丙烯腈单体单元的情况下,聚合物中的交联性单体单元的比例没有特别限定,以该聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,可以为例如1质量%以上,也可以为2质量%以上,也可以为3质量%以上,可以为例如6质量%以下,也可以为5质量%以下,也可以为4质量%以下。

[0175] 在作为黏结剂的聚合物包含交联性单体单元(甲基)和芳香族乙烯基单体单元的情况下,聚合物中的交联性单体单元的比例没有特别限定,以该聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%,可以为例如10质量%以上,也可以为20质量%以上,也可以为30质量%以上,可以为例如50质量%以下,也可以为40质量%以下,也可以为35质量%以下。

[0176] 在此,在使用颗粒状黏结剂作为黏结剂的情况下,颗粒状黏结剂的体积平均粒径优选为50nm以上,更优选为100nm以上,进一步优选为200nm以上,优选为600nm以下,更优选为500nm以下,进一步优选为400nm以下。如果颗粒状黏结剂的体积平均粒径在上述范围内,则能够经由黏合材料使电池构件彼此进一步牢固地黏合。

[0177] 黏结剂的配合量没有特别限定,相对于100质量份的颗粒状聚合物,优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,优选为20质量份以下,更优选为15质量份以下。如果黏结剂的配合量在上述范围内,则能够充分防止黏合层所包含的成分的脱落,并且提高二次电池的循环特性。

[0178] 另外,黏合层用组合物也可以不包含黏结剂。如果不含有黏结剂,则能够抑制内阻的上升,进一步提高循环特性。

[0179] 此外,作为黏结剂的聚合物的水接触角优选为10°以上,更优选为15°以上,优选为90°以下,更优选为80°以下。

[0180] 如果水接触角在上述范围内,则能够制成具有良好的疏水性的颗粒状黏结剂,其结果,能够提高黏合层用组合物中的颗粒状黏结剂的分散性。此外,该颗粒状黏结剂能够与聚亚烷基二醇良好地相互作用。

[0181] 另外,“水接触角”能够向将黏结剂的水分散液或水溶液涂覆在间隔件基材上得到的由作为黏结剂的聚合物构成的层的表面滴加2微升的离子交换水,使用接触角计(协和界面化学株式会社制,“PCA-1”)对1秒后的液滴进行测定。

[0182] [作为黏结剂的聚合物的制造方法]

[0183] 作为黏结剂的聚合物能够没有特别限定地通过例如将包含上述的单体的单体组合物在例如水等水系溶剂中聚合而制备。在此,单体组合物中的各单体的比例通常与聚合物中的各单体单元的比例相同。而且,作为聚合方法和聚合反应,没有特别限定,能够使用公知的聚合方法和聚合反应。

[0184] <低分子量多元醇化合物>

[0185] 低分子量多元醇化合物是指分子量小于150并且在一个分子内具有两个以上羟基(-OH)的化合物。通过黏合层用组合物包含低分子量多元醇化合物,能够提高喷墨喷出特性。其理由尚未确定,但认为是因为,通过在一个分子内具有多个羟基的低分子量多元醇化合物作为润湿剂发挥功能,能够抑制黏合层用组合物中的水在喷嘴内汽化(特别是在暂时中断供给时的放置时间中,水在喷嘴内汽化),结果能够抑制颗粒状聚合物等黏合材料的析出。

[0186] 在此,作为低分子量多元醇化合物,可举出例如丙二醇、乙二醇、甘油、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇等。在这些之中,优选甘油。这些可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0187] 低分子量多元醇化合物的含量相对于100质量份的颗粒状聚合物优选为20质量份以上,更优选为40质量份以上,进一步优选为50质量份以上,更进一步优选为55质量份以上,优选为400质量份以下,更优选为300质量份以下,进一步优选为250质量份以下,更进一步优选为200质量份以下。

[0188] 如果上述低分子量多元醇化合物的含量为上述下限以上,则能够更加提高喷墨喷出特性。

[0189] 另一方面,如果上述低分子量多元醇化合物的含量为上述上限以下,则能够抑制黏合层用组合物的过度的黏度上升,其结果,能够更加提高喷墨喷出特性。

[0190] 低分子量多元醇化合物的含量相对于100质量份的水优选为1质量份以上,更优选为2质量份以上,进一步优选为3质量份以上,优选为80质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为29质量份以下。

[0191] 如果上述低分子量多元醇化合物的含量为上述下限以上,则能够更加提高喷墨喷出特性。

[0192] 另一方面,如果上述低分子量多元醇化合物的含量为上述上限以下,则能够抑制

黏合层用组合物的过度的黏度上升,其结果,能够更加提高喷墨喷出特性。

[0193] <分散剂>

[0194] 本发明的黏合层用组合物优选还包含水溶性聚合物作为分散剂。如果黏合层用组合物包含水溶性聚合物作为分散剂,则能够提高喷墨喷出特性、二次电池的电极构件彼此的黏合性、二次电池的电解液注液性、以及二次电池的循环特性。另外,本发明的黏合层用组合物也可以包含除水溶性聚合物之外的分散剂。

[0195] 在本说明书中,聚合物为“水溶性”是指,在25℃将0.5g的聚合物溶解于100g的水时,不溶成分小于1.0质量%。另外,对于溶解性根据水的pH而变化的物质,如果在至少任一个pH下符合上述的“水溶性”,则该物质是“水溶性”。

[0196] 作为水溶性聚合物,没有特别限定,可举出:丙烯酸铵系聚合物、聚丙烯酸钠等聚丙烯酸盐;聚乙烯醇;聚乙烯吡咯烷酮;丙烯酸或丙烯酸盐与乙烯醇的共聚物;马来酸酐或马来酸或者富马酸与乙酸乙烯酯的共聚物的完全或部分皂化物;改性聚乙烯醇;改性聚丙烯酸;聚羧酸;乙烯-乙烯醇共聚物;乙酸乙烯酯聚合物;导入了羧酸基和/或氰基的丙烯酰胺聚合物等。在这些之中,优选丙烯酸铵系聚合物、聚丙烯酸钠等聚丙烯酸盐。

[0197] 分散剂的含量相对于100质量份的颗粒状聚合物优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,优选为5质量份以下,更优选为2质量份以下。

[0198] 如果上述分散剂的含量为上述下限以上,则能够提高黏合层用组合物中的颗粒状聚合物的分散性。

[0199] 另一方面,如果上述分散剂的含量为上述上限以下,则能够提高喷墨喷出特性。

[0200] <触变剂>

[0201] 触变剂是对黏合层用组合物赋予黏性的成分。进而,触变剂具有黏合性和耐电解液性,因此能够在二次电池中实现辅助黏合层用组合物中的各成分彼此和电池构件彼此的黏合的作用。另外,触变剂通常是数均分子量为10000以上的高分子。

[0202] 作为触变剂,没有特别限定,能够使用例如天然高分子、半合成高分子以及合成高分子等公知的触变剂。在这些之中,触变剂优选羧甲基纤维素(CMC)及其盐、纤维素纳米纤维(CNF)。

[0203] 从确保二次电池的良好的电池特性的观点出发,触变剂的含量相对于100质量份的颗粒状聚合物优选为0.05质量份以上,优选为5质量份以下,更优选为1质量份以下,进一步优选为0.4质量份以下。

[0204] <非水系二次电池黏合层用组合物的制备方法>

[0205] 本发明的非水系二次电池黏合层用组合物的制备方法没有特别限定,例如,能够在溶剂的存在下搅拌并混合颗粒状聚合物、聚亚烷基二醇、以及任意的其它成分来进行制备。在此,搅拌混合方法没有特别限定,能够用已知的方法进行。具体而言,能够使用通常的搅拌容器、球磨机、砂磨机、珠磨机、颜料分散机、超声波分散机、磨碎机、均化器、行星式搅拌机、Filmix等。混合条件没有特别限定,通常以室温以上且80℃以下的范围进行10分钟以上且数小时以下。

[0206] (非水系二次电池用黏合层)

[0207] 本发明的非水系二次电池用黏合层是使用本发明的非水系二次电池黏合层用组合物而得到的。此外,本发明的非水系二次电池用黏合层作为使非水系二次电池中使用的

电池构件彼此黏合的黏合材料发挥功能。而且,本发明的非水系二次电池用黏合层能够通过例如后述的本发明的非水系二次电池用黏合层的制造方法而得到。

[0208] 在此,本发明的非水系二次电池用黏合层是将本发明的非水系二次电池黏合层用组合物干燥而成的干燥物。因此,本发明的非水系二次电池用黏合层至少包含上述的颗粒状聚合物和聚亚烷基二醇,任意地包含上述的其它成分。

[0209] 本发明的非水系二次电池用黏合层使用本发明的非水系二次电池黏合层用组合物,因此能够对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性。

[0210] 颗粒状聚合物在黏合层用组合物中以颗粒形状存在,但在黏合层中,可以为颗粒形状,也可以为其它任意的形状。

[0211] 黏合层的形状没有特别限定,能够形成为条纹状、点状、网格状等任意的俯视形状。从降低二次电池的电阻的观点出发,黏合层尤其优选形成为点状。点状的黏合层能够使用例如后述的涂覆机(图2的51～54),通过喷墨法得到。

[0212] 排列为点状的图案的黏合层的点的直径优选为10μm以上,更优选为20μm以上,优选为300μm以下,更优选为200μm以下。

[0213] 如果黏合层的点的直径为上述下限以上,则能够提高电池构件彼此的黏合力。

[0214] 另一方面,如果黏合层的点的直径为上述上限以下,则能够抑制二次电池的输出特性降低。

[0215] 排列为点状的图案的黏合层的点的厚度优选为5μm以上。如果黏合层的点的厚度为上述下限以上,则能够提高电池构件彼此的黏合力。

[0216] 黏合层的单位面积质量优选为0.02g/m^2以上,优选为1.0g/m^2以下,更优选为0.35g/m^2以下。

[0217] 如果黏合层的单位面积质量为上述下限以上,则能够充分确保电池构件彼此的黏合力。

[0218] 另一方面,如果黏合层的单位面积质量为上述上限以下,则能够确保二次电池的输出特性充分地高。

[0219] 黏合层的被覆率优选为1%以上,更优选为5%以上,优选为50%以下,更优选为30%以下。

[0220] 如果黏合层的被覆率为上述下限以上,则能够确保电池构件彼此的黏合力。

[0221] 另一方面,如果黏合层的被覆率为上述上限以下,则能够确保二次电池的输出特性充分地高。

[0222] 在此,某个面或区域中的“黏合层的被覆率”是指,被黏合层被覆的部分的面积在该面或区域的整体的面积中所占的比例[(被黏合层被覆的部分的面积/面或区域整体的面积)×100(%)]。

[0223] 另外,在使用包含颗粒状聚合物、聚亚烷基二醇、以及水的黏合层用组合物的情况下,“黏合层的被覆率”中的“黏合层”是指黏合层用组合物的干燥物。

[0224] 黏合层的被覆率能够通过变更在该各区域配置(涂覆)的黏合层的排列的图案来调节。具体而言,在某个区域中,在黏合层排列成点状的图案而配置(涂覆)的情况下,通过变更黏合层的点的半径和中心间距离,能够调节该区域中的黏合层的被覆率。例如,在以在

正交的两个方向分别以恒定的间隔形成点而成的点状的图案而配置(涂覆)黏合层的区域中,黏合层的被覆率能够使用点的中心间距离(间距)x和y、以及点的半径r通过下述式(1)来求出。

[0225] 黏合层的被覆率＝{$\pi r^2/(x \cdot y)$}×100(%)・・・(1)

[0226] (非水系二次电池用电池构件)

[0227] 本发明的非水系二次电池用电池构件具有基材和在该基材上设置的本发明的非水系二次电池用黏合层,该基材为电极基材或间隔件基材。本发明的非水系二次电池用电池构件能够通过例如后述的本发明的非水系二次电池用电池构件的制造方法而得到。

[0228] 本发明的非水系二次电池用电池构件具有本发明的非水系二次电池用黏合层,因此能够对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性。

[0229] <电极基材>

[0230] 电极基材具有集流体和在该集流体上设置的电极复合材料层。例如,作为电极基材,能够使用由在集流体的单面或两面形成电极复合材料层而成的电极基材构成的电极、或在电极基材的电极复合材料层上进一步形成多孔膜层而成的电极。

[0231] 另外,作为集流体、电极复合材料层以及多孔膜层,没有特别限定,能够使用例如日本特开2013-145763号公报记载的那些等能够在二次电池领域中使用的任意的集流体、电极复合材料层以及多孔膜层。

[0232] <间隔件基材>

[0233] 作为间隔件基材,没有特别限定,能够使用有机间隔件基材等已知的间隔件。有机间隔件基材是由有机材料构成的多孔性构件。有机间隔件基材的例子包括:包含聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂、芳香族聚酰胺树脂等的微多孔膜或无纺布等,因为强度优异,所以优选聚乙烯制的微多孔膜、无纺布。此外,从安全性的观点出发,优选在上述间隔件上涂覆陶瓷的耐热间隔件。

[0234] 此外,间隔件基材也可以在单面或两面形成多孔膜层。多孔膜层是指例如日本特开2013-145763号公报记载的那样的包含非导电性颗粒的层。

[0235] (非水系二次电池用电池构件的制造方法)

[0236] 本发明的非水系二次电池用电池构件的制造方法包括:通过喷墨法将本发明的非水系二次电池黏合层用组合物涂覆在电极基材或间隔件基材上的工序(涂覆工序);和使在电极基材或间隔件基材上涂覆的非水系二次电池黏合层用组合物干燥的工序(干燥工序)。

[0237] <涂覆工序>

[0238] 在涂覆工序中,将本发明的黏合层用组合物的液滴经由喷墨方式的涂覆机的喷嘴涂覆在电极基材或间隔件基材上。喷墨方式的涂覆机能够使用现有公知的涂覆机,能够使用例如后述的涂覆机(图2的51～54)进行涂覆。从制造效率的观点出发,黏合层用组合物优选涂覆在电极基材或间隔件基材上,从容易进行干燥工序的观点出发,黏合层用组合物优选涂覆在电极基材上。而且,黏合层用组合物更优选涂覆在电极基材的电极复合材料层上。这是因为,本发明的黏合层用组合物通过聚亚烷基二醇提高增稠性,因此即使将黏合层用组合物涂覆在电极基材的电极复合材料层上,也会抑制黏合层用组合物向电极复合材料层中含浸。

[0239] 基于喷墨法的涂覆条件只要能够将黏合层用组合物涂敷在基材上则没有特别限定,能够根据得到的黏合层的期望的形态(俯视形状、点的直径、点的厚度、点的间距、被覆率、单位面积质量等)适当调节。

[0240] <<电极基材和间隔件基材>>

[0241] 作为电极基材和间隔件基材,没有特别限定,能够使用已知的电极基材和间隔件基材。能够使用例如“非水系二次电池用电池构件”项中所述的电极基材和间隔件基材。

[0242] <干燥工序>

[0243] 在干燥工序中,将在基材上涂覆的黏合层用组合物干燥,将由黏合层用组合物的干燥物构成的黏合层形成在基材上。作为干燥方法,没有特别限定,能够使用公知的方法,作为干燥方法的例子,可举出使用了加热器、烘干机、加热辊等加热装置的干燥法。干燥条件没有特别限定,干燥温度优选为50℃以上且90℃以下,干燥时间优选为1秒以上且120秒以下。

[0244] (非水系二次电池用层叠体)

[0245] 本发明的非水系二次电池用层叠体具有电极和间隔件,电极和间隔件经由本发明的非水系二次电池用黏合层黏合。本发明的非水系二次电池用层叠体的电极和间隔件经由本发明的非水系二次电池用黏合层黏合,因此能够对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性。

[0246] 在此,与间隔件贴合而构成层叠体的电极可以仅为正极,也可以仅为负极,也可以为正极和负极两者。此外,在将正极和负极两者与间隔件贴合而得到层叠体的情况下,层叠体具有的正极、负极以及间隔件的数量分别可以为一个,也可以为两个以上。也就是说,本发明的层叠体的结构可以为下述(1)~(6)中的任一项。

[0247] (1)正极/间隔件

[0248] (2)负极/间隔件

[0249] (3)正极/间隔件/负极

[0250] (4)正极/间隔件/负极/间隔件

[0251] (5)间隔件/正极/间隔件/负极

[0252] (6)多个正极和负极经由间隔件交替层叠的结构(例如,“间隔件/负极/间隔件/正极/间隔件/负极……间隔件/正极”等)

[0253] <电极>

[0254] 作为电极,没有特别限定,能够使用已知的电极,能够使用例如“非水系二次电池用电池构件”项中所述的电极。

[0255] <间隔件>

[0256] 作为间隔件,没有特别限定,能够使用已知的间隔件,能够使用例如“非水系二次电池用电池构件”项中所述的间隔件。

[0257] <黏合层>

[0258] 黏合电极和间隔件的黏合层为本发明的非水系二次电池用黏合层用组合物的干燥物。即,该干燥物至少包含来自颗粒状聚合物的聚合物和来自聚亚烷基二醇的聚合物,任意地包含上述的其它成分。

[0259] 此外,黏合层的优选的方式(点的直径、点的厚度、点的间距、被覆率、单位面积质量等)与“非水系二次电池用黏合层”项中说明的方式相同。

[0260] 进而,颗粒状聚合物在黏合层用组合物中以颗粒形状存在,但在层叠体中的黏合层中,可以为颗粒形状,也可以为其它任意的形状。

[0261] (非水系二次电池用层叠体的制造方法)

[0262] 本发明的非水系二次电池用层叠体的制造方法包括:向电极和间隔件中的至少一者的贴合面(即形成黏合材料(黏合层)的面)供给黏合材料的工序(供给工序);和经由供给了黏合材料的贴合面将电极和间隔件加压而贴合的工序(贴合工序)。此外,本发明的非水系二次电池用层叠体的制造方法也可以在贴合工序之后,包括将得到的贴合体切断的工序(切断工序)。

[0263] <供给工序>

[0264] 在供给工序中,向电极(正极、负极)和间隔件中的至少一者的贴合面供给黏合材料。黏合材料的供给没有特别限定,能够通过例如利用喷墨法涂覆本发明的黏合层用组合物并干燥而进行。或者,黏合材料的供给也可以通过将从离型基材剥离得到的黏合层转印(层叠)在贴合面上而进行。

[0265] 另外,作为离型基材,没有特别限定,能够使用公知的离型基材。

[0266] 喷墨法的条件只要能够涂覆黏合层用组合物则没有特别限定,能够根据得到的黏合材料的期望的形态(俯视形状、点的直径、点的厚度、点的间距、被覆率、单位面积质量等)适当调节。

[0267] 在通过喷墨法涂覆黏合层用组合物的情况下,能够不使其它构件与供给了黏合层用组合物的贴合面接触而将电极和间隔件运送到贴合开始位置,并且在运送中使黏合层用组合物干燥。如果不使其它构件与供给了黏合层用组合物的贴合面接触,则不会产生粘连等问题,能够高效地制造层叠体。在供给从离型基材剥离得到的黏合层的情况下,可以不进行干燥。

[0268] 另外,在本说明书中,“贴合开始位置”是指在将电极与间隔件贴合时,使电极的贴合面与间隔件的贴合面抵接的位置。

[0269] 电极和间隔件的运送没有特别限定,能够使用例如辊、带式输送机、机械手、吸附带等任意的运送机构进行。从进一步提高层叠体的制造效率的观点出发,尤其优选使用辊运送电极和间隔件中的至少一者。

[0270] 此外,黏合层用组合物的干燥没有特别限定,能够使用加热器、烘干机、加热辊等加热装置进行。供给了黏合层用组合物的电极和/或间隔件的干燥时的温度没有特别限定,优选为50℃以上且90℃以下。此外,干燥时间没有特别限定,优选为1秒以上且120秒以下。

[0271] <贴合工序>

[0272] 在贴合工序中,将电极与间隔件经由贴合面进行贴合。贴合通过对经由贴合面重叠的电极与间隔件的层叠体进行加压而进行。

[0273] 层叠体的加压温度只要是能够贴合电极和间隔件的温度则没有特别限定,优选为0℃以上,更优选为10℃以上,进一步优选为20℃以上,优选为35℃以下,更优选为30℃以下,进一步优选为25℃以下。

[0274] 如果层叠体的加压温度为上述下限以上,则能够提高电池构件彼此的黏合性。

[0275] 另一方面,如果层叠体的加压温度为上述上限以下,则能够提高层叠体的制造效率。

[0276] 层叠体的加压优选为以0.1MPa以上的压强进行,更优选为以0.5MPa以上的压强进行,优选以5MPa以下的压强进行。

[0277] 如果层叠体的加压以上述下限以上的压强进行,则能够提高电池构件彼此的黏合性。

[0278] 另一方面,如果层叠体的加压以上述上限以下的压强进行,则能够有效地抑制层叠体的变形(电极复合材料层、间隔件的压坏等)。

[0279] 层叠体的加压时间优选为20秒以下,更优选为15秒以下。

[0280] 如果层叠体的加压时间为上述上限以下,则能够提高层叠体的制造效率。

[0281] <切断工序>

[0282] 切断工序是将在贴合工序中得到的贴合体切断成期望的尺寸的工序。切断能够使用例如利用切断刀从贴合体的厚度方向两侧夹着贴合体并切断的切断机等能够在二次电池的制造领域中使用的任意切断机。

[0283] <<电极和间隔件>>

[0284] 作为电极和间隔件,没有特别限定,能够使用已知的电极和间隔件。能够使用例如“非水系二次电池用黏合层的制造方法”项中所述的电极和间隔件。

[0285] <<黏合材料>>

[0286] 黏合电极和间隔件的黏合材料为本发明的非水系二次电池用黏合层用组合物的干燥物。即,该干燥物至少包含来自颗粒状聚合物的聚合物和来自聚亚烷基二醇的聚合物,任意地包含上述的其它成分。

[0287] 此外,黏合材料的优选的方式(点的直径、点的厚度、点的间距、被覆率、单位面积质量等)与“非水系二次电池用黏合层”项中说明的方式相同。

[0288] 进而,颗粒状聚合物在非水系二次电池黏合层用组合物中以颗粒形状存在,但在加压后的层叠体中的黏合材料(黏合层)中,可以为颗粒形状,也可以为其它任意的形状。

[0289] 以下,参考图2说明本发明的非水系二次电池用层叠体的制造过程的一个例子。

[0290] 参考图2,经由从涂覆机51供给的黏合材料,将从第一间隔件原材料卷送出的长条的第一间隔件原材料10A贴合在由从负极原材料卷送出的长条的负极原材料20A构成的负极材料的一侧表面。并且,经由从涂覆机52供给的黏合材料,将从第二间隔件原材料卷送出的长条的第二间隔件原材料30A贴合在由负极原材料20A构成的负极材料另一侧的表面。另外,能够使用例如压接辊61、62进行贴合。然后,经由从涂覆机53供给的黏合材料,将正极40以规定的配置间距贴合在第一间隔件原材料10A的与负极原材料20A侧为相反侧的表面,得到具有正极的贴合体。另外,在图2中,从涂覆机54向第二间隔件原材料30A的与负极原材料20A侧为相反侧的表面供给黏合材料,以使得在将贴合体在长度方向上相邻的正极40之间切断而得到的层叠体重叠而制作重叠体时,能够使层叠体彼此良好地黏合。然后,使用切断机70切断贴合体,得到层叠体。

[0291] (非水系二次电池)

[0292] 本发明的非水系二次电池具有本发明的非水系二次电池用层叠体。本发明的非水系二次电池具有例如电极(正极和负极)、电解液、以及间隔件。而且,将正极和负极中的至

少一者与间隔件经由本发明的非水系二次电池用黏合层贴合,形成本发明的非水系二次电池用层叠体。本发明的非水系二次电池具有本发明的非水系二次电池用层叠体,因此电解液注液性、电池构件彼此的黏合性、以及循环特性优异。

[0293] 〈电极〉

[0294] 作为用于本发明的二次电池的电极,没有特别限定,能够使用已知的电极,能够使用例如“非水系二次电池用电池构件”项中所述的电极。

[0295] 〈间隔件〉

[0296] 作为用于本发明的二次电池的间隔件,没有特别限定,能够使用已知的间隔件,能够使用例如“非水系二次电池用电池构件”项中所述的间隔件。

[0297] 〈电解液〉

[0298] 作为用于本发明的二次电池的电解液,通常可使用在有机溶剂中溶解有支持电解质的有机电解液。例如,在非水系二次电池为锂离子二次电池的情况下,作为支持电解质,可使用锂盐。作为锂盐,可举出例如$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、$LiClO_4$、CF_3SO_3Li、$C_4F_9SO_3Li$、CF_3COOLi、$(CF_3CO)_2NLi$、$(CF_3SO_2)_2NLi$、$(C_2F_5SO_2)NLi$等。由于易溶于溶剂且显示高的解离度,因此尤其优选$LiPF_6$、$LiClO_4$、CF_3SO_3Li,特别优选$LiPF_6$。另外,电解质可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。通常,存在使用解离度越高的支持电解质则锂离子电导率越高的倾向,因此能够根据支持电解质的种类调节锂离子电导率。

[0299] 此外,作为用于电解液的有机溶剂,只要能够溶解支持电解质则没有特别限定,可优选使用例如:碳酸二甲酯(DMC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸甲乙酯(EMC)等碳酸酯类;γ-丁内酯、甲酸甲酯等酯类;1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃等醚类;环丁砜、二甲基亚砜等含硫化合物类等。此外,也可使用这些溶剂的混合液。由于介电常数高、稳定的电位区域宽,因此尤其优选使用碳酸酯类,进一步优选使用碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的混合物。

[0300] 此外,在电解液中也可以添加已知的添加剂,例如碳酸亚乙烯酯(VC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、乙基甲基砜等。

[0301] (非水系二次电池的制造方法)

[0302] 本发明的非水系二次电池能够通过例如以下方式制造,将层叠体重叠而得到重叠体,根据需要按照电池形状将该重叠体卷绕、折叠等放入设备容器(电池容器),在设备容器中注入电解液进行封口,由此制造。另外,作为重叠体,可以使用层叠体本身,也可以重叠多个层叠体而制造。此外,重叠体也可以重叠层叠体和追加的电池构件(电极和/或间隔件等)而制造。此外,在本发明的二次电池中,为了防止内部的压力上升、过充放电的发生等,可以根据需要设置保险丝、PTC元件等防过电流元件、多孔金属网、导板等。二次电池的形状可以为例如硬币形、纽扣形、片形、圆筒形、方形、扁平形等任一种。

[0303] 实施例

[0304] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限定于这些实施例。另外,在以下的说明中,只要没有特别说明,表示量的“%”和“份”为质量基准。

[0305] 此外,只要没有特别说明,在将多种单体共聚制造的聚合物中,将某单体聚合而形成的单体单元在上述聚合物中的比例通常与该某单体在用于该聚合物的聚合的全部单体中所占的比率(加入比)一致。

[0306] 实施例和比较例中的各种测定和评价通过以下的方法进行。

[0307] <玻璃化转变温度>

[0308] 通过将在实施例和比较例中制备的颗粒状聚合物或颗粒状黏结剂的水分散液分别在温度130℃干燥1小时,制成测定试样。在铝盘中称量10mg的测定试样,用差示热分析测定装置(精工电子纳米科技有限公司制"EXSTAR DSC6220"),在测定温度范围-100℃～200℃之间,以升温速度10℃/分钟在JIS Z8703所规定的条件下实施测定,得到差示扫描量热分析(DSC)曲线。另外,使用空的铝盘作为参照。求出在该升温过程中微分信号(DDSC)成为0.05mW/分钟/mg以上的DSC曲线的吸热峰即将出现前的基线与在吸热峰后最先出现的拐点处的DSC曲线的切线的交点,作为玻璃化转变温度(℃)。

[0309] <体积平均粒径>

[0310] 在实施例和比较例中制备的颗粒状聚合物和颗粒状黏结剂的体积平均粒径用激光衍射法测定。具体而言,将包含制备的颗粒状聚合物或颗粒状黏结剂的水分散溶液(固体成分浓度0.1质量%)作为试样,在通过激光衍射式粒径分布测定装置(贝克曼库尔特公司制,产品名"LS-13 320")得到的粒度分布(体积基准)中,求出从小粒径侧起计算的累计体积成为50%的粒径,作为体积平均粒径D50(nm)。

[0311] <数均分子量>

[0312] 用水稀释在实施例和比较例中使用的聚亚烷基二醇,将浓度调节至0.05%。接下来,用PTFE制0.45μm膜过滤器进行过滤,得到试样。通过以下的条件的凝胶渗透色谱分析该试样,求出聚亚烷基二醇的数均分子量。

[0313] 装置:凝胶渗透色谱GPC(安捷伦公司制,产品名"1260In Finity II HPLC")

[0314] 检测器:差示折光检测器RI(安捷伦公司制,产品名"1260Infinity II RI检测器")

[0315] 柱:TSKgel GMPWXL 2根(φ7.8mm×30cm,东曹制)

[0316] 溶剂:0.1M Tris缓冲液(pH9,添加0.1M氯化钾)

[0317] 流速:0.7mL/分钟

[0318] 柱温度:40℃

[0319] 注入量:0.2mL

[0320] 标准试样:东曹和西格玛奥德里奇制,单分散聚环氧乙烷

[0321] <喷墨喷出特性>

[0322] 对于在各实施例和比较例中制造的非水系二次电池黏合层用组合物,使用搭载了高性能玻璃喷头(IJHD-100,小滴喷射(microjet)有限公司制)的喷出实验套件(IJK-200S,小滴喷射(microjet)有限公司制)实施喷出试验。然后,用以下基准评价喷出特性。

[0323] A:静置时间为15分钟以上也能够再喷出

[0324] B:静置时间为10分钟以上能够再喷出且小于15分钟不能再喷出。

[0325] C:静置时间为5分钟以上能够再喷出且小于10分钟不能再喷出。

[0326] D:静置时间小于5分钟不能再喷出。

[0327] <电极与间隔件的黏合力(干黏合强度)>

[0328] 在与各实施例和比较例同样的条件下,将在单面涂覆了黏合层(黏合材料)的负极和间隔件以温度25℃、压强1MPa的压制条件压制10秒,收集贴合后的层叠体(即一片负极和

一片间隔件经由黏合材料贴合而成的层叠体),作为试验片。

[0329] 将该试验片以负极的集流体侧的面朝下,在负极的集流体侧的表面粘贴透明胶带。此时,使用JIS Z1522规定的透明胶带作为透明胶带。此外,透明胶带固定在水平的试验台。然后,以拉伸速度为50mm/分钟向铅直上方拉伸间隔件的一端,测定剥离时的应力。

[0330] 该测定总共进行6次,求出应力的平均值作为剥离强度,按照下述标准评价负极和间隔件的黏合性。剥离强度越大,表示电极(负极)与间隔件的黏合性越高。

[0331] A:剥离强度为5.0N/m以上

[0332] B:剥离强度为3.0N/m以上且小于5.0N/m

[0333] C:剥离强度为1.0N/m以上且小于3.0N/m

[0334] D:剥离强度小于1.0N/m

[0335] <电解液注液性>

[0336] 用作为电池的外包装的铝包装材料外包装对在各实施例和比较例中制作的非水系二次电池用层叠体进行包装,改变注液时间并且以不残留空气的方式注入电解液(溶剂:碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯/碳酸亚乙烯酯=68.5/30/1.5(体积比),电解质:浓度为1M的$LiPF_6$)。

[0337] 然后,求出注液时电解液不会喷出的最短的注液时间,通过下述基准评价。最短的注液时间越短,则表示电解液注液性越优异。

[0338] A:最短的注液时间小于100秒

[0339] B:最短的注液时间为100秒以上且小于300秒

[0340] C:最短的注液时间为300秒以上且小于500秒

[0341] D:最短的注液时间为500秒以上

[0342] <循环特性>

[0343] 首先,将在各实施例和比较例中制作的锂离子二次电池在温度25℃的环境下,恒电流恒电压(CCCV)充电至4.3V,准备电池单元。将准备好的电池单元在温度-10℃的环境下,通过0.2C和1C的恒电流法放电至3.0V,求出电容量。然后,求出由电容量的比(=(1C时的电容量/0.2C时的电容量)×100(%))表示的放电容量保持率。对五个电池单元的锂离子二次电池进行这些测定,求出所求出的放电容量保持率的平均值,作为输出特性。

[0344] 接下来,以1MPa的表面压强的方式用加压夹具紧固锂离子二次电池,然后实施45℃下的循环试验。循环试验条件为1C CC+CV充电(4.3V、1/50C截止)、1C CC放电(3.0V截止),重复500次充放电循环。然后,在保持加压夹具紧固的状态下降温至25℃,与上述同样地测定输出特性。计算循环前后的电阻保持率(%)(=循环试验后的放电容量保持率/循环试验前的放电容量保持率×100),用下述的基准评价。循环前后的电阻保持率越大,则表示循环试验中的电阻上升越小,即循环特性越优异。

[0345] A:电阻保持率为80%以上

[0346] B:电阻保持率为60%以上且小于80%

[0347] C:电阻保持率为40%以上且小于60%

[0348] D:电阻保持率小于40%

[0349] (实施例1)

[0350] <颗粒状聚合物的制备>

[0351] 在具有搅拌器的反应器中分别供给100份的离子交换水、0.1份的过硫酸铵,用氮气置换气相部,温度升温至80℃。另一方面,在另一个容器中混合40份的离子交换水、0.2份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、91.1份的作为不含氟的(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸正丁酯、1.9份的作为含酸性基团单体的甲基丙烯酸、以及0.1份的作为交联性单体的乙二醇二甲基丙烯酸酯、1.9份的作为(甲基)丙烯腈单体的丙烯腈,得到核部形成用单体组合物。将该核部形成用单体组合物历经3小时连续地添加到上述反应器中,以温度80℃进行聚合反应。使聚合继续至聚合转化率成为95%,由此得到包含构成核部的颗粒状的聚合物的水分散液。接下来,历经60分钟向该水分散液中连续地供给包含4.75份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯和0.25份的作为含酸性基团单体的甲基丙烯酸的壳部形成用单体组合物,继续聚合。在聚合转化率成为98%的时刻冷却,终止反应,由此制备包含颗粒状聚合物的水分散液。

[0352] 测定得到的颗粒状聚合物的体积平均粒径和玻璃化转变温度。结果示于表1。

[0353] 此外,通过使用透射型电子显微镜(TEM)观测颗粒状聚合物的剖面结构,确认了颗粒状聚合物具有壳部局部地覆盖核部的外表面的核壳结构。

[0354] <非水系二次电池黏合层用组合物的制备>

[0355] 在以固体成分相当量计为100份的颗粒状聚合物的水分散液中添加60份的作为聚亚烷基二醇的聚乙二醇600(数均分子量:600)、60份的作为低分子量多元醇的甘油、以及以固体成分相当量计为1份的作为分散剂(水溶性聚合物)的丙烯酸铵系聚合物(东亚合成株式会社制,ARON(注册商标)A-6114),进而加入1779份的离子交换水,得到非水系二次电池黏合层用组合物。

[0356] 然后,使用得到的非水系二次电池黏合层用组合物评价喷墨喷出特性和干黏合性。结果示于表1。

[0357] <负极原材料的制作>

[0358] 在带有搅拌器的5MPa耐压容器中加入33份的1,3-丁二烯、3.5份的衣康酸、63.5份的苯乙烯、0.4份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、150份的离子交换水、以及0.5份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,充分搅拌之后,温度加热至50℃,引发聚合。在聚合转化率成为96%的时刻冷却,终止反应,得到包含负极复合材料层用黏结材料(SBR)的混合物。在包含上述负极复合材料层用黏结材料的混合物中添加5%氢氧化钠水溶液,将pH调节至8后,进行加热减压蒸馏,由此除去未反应单体。然后,温度冷却至30℃以下,得到包含期望的负极复合材料层用黏结材料的水分散液。

[0359] 接着,混合100份的作为负极活性物质的人造石墨(体积平均粒径:15.6μm)、以固体成分相当量计为1份的作为黏度调节剂的羧甲基纤维素钠盐(日本制纸株式会社制,产品名“MAC350HC”)的2%水溶液、以及离子交换水,将固体成分浓度调节为68%后,在温度25℃进一步混合60分钟。进而,在通过离子交换水将固体成分浓度调节为62%之后,在温度25℃进一步混合15分钟。在得到的混合液中加入以固体成分相当量计为1.5份的上述的包含负极复合材料层用黏结材料的水分散液、以及离子交换水,将最终的固体成分浓度调节为52%,进一步混合10分钟。在减压下对其进行脱泡处理,得到流动性良好的非水系二次电池负极用浆料组合物。

[0360] 使用缺角轮涂布机将得到的非水系二次电池负极用浆料组合物以干燥后的膜厚

为150μm左右的方式涂敷在作为集流体的厚度为20μm的铜箔的两面上,使其干燥。该干燥通过在温度60℃的烘箱内以0.5m/分钟的速度历经2分钟运送铜箔来进行。然后,在温度120℃进行2分钟加热处理,得到压制前的负极原材料。通过辊压机对该压制前的负极原材料进行压延,得到负极复合材料层的厚度为80μm的压制后的负极原材料。

[0361] <正极原材料的制作>

[0362] 混合100份的作为正极活性物质的体积平均粒径为12μm的$LiCoO_2$、2份的作为导电材料的乙炔黑(电化株式会社制,产品名"HS-100")、以固体成分相当量计为2份的作为黏结材料的聚偏氟乙烯(吴羽株式会社制,产品名"#7208")以及作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮,使总固体成分浓度为70%。通过行星式搅拌机将它们混合,得到非水系二次电池正极用浆料组合物。

[0363] 使用缺角轮涂布机将得到的非水系二次电池正极用浆料组合物以干燥后的膜厚为150μm左右的方式涂敷在作为集流体的厚度为20μm的铝箔的两面上,使其干燥。该干燥通过在温度60℃烘箱内以0.5m/分钟的速度历经2分钟运送铝箔来进行。然后,在温度120℃进行2分钟加热处理,得到正极原材料。

[0364] 然后,通过使用辊压机对得到的正极原材料进行压延,得到具有正极复合材料层的压制后的正极原材料。

[0365] <间隔件原材料的准备>

[0366] 准备聚乙烯(PE)制的间隔件原材料(产品名旭化成制"ND412")。

[0367] <非水系二次电池用层叠体的制造>

[0368] 使用制作的非水系二次电池黏合层用组合物、负极原材料、正极原材料以及间隔件原材料,如图3所示地制作层叠体。另外,在图3中,附图标记91表示运送辊,附图标记92表示加热辊。

[0369] 具体而言,以10m/分钟的速度运送从负极原材料卷送出的负极原材料20A,并且从喷墨方式的涂覆机52(柯尼卡制,KM1024(剪切模式型(shear-mode type)))的喷墨头向负极原材料20A的一侧表面上供给非水系二次电池黏合层用组合物,使用压接辊61、62贴合从间隔件原材料卷送出的第二间隔件原材料30A和负极原材料20A。此外,从喷墨方式的涂覆机51(柯尼卡制,KM1024(剪切模式型))的喷墨头向负极原材料20A的另一侧表面上供给非水系二次电池黏合层用组合物,使用压接辊61、62贴合从间隔件原材料卷送出的第一间隔件原材料10A与负极原材料20A和第二间隔件原材料30A的层叠体。进而,从喷墨方式的涂覆机53(柯尼卡制,KM1024(剪切模式型))的喷墨头向第一间隔件原材料10A的与负极原材料20A侧为相反侧的表面供给黏合层用组合物,载置了预先切断的正极40之后,使用压接辊61、62贴合第一间隔件原材料10A、负极原材料20A以及第二间隔件原材料30A的层叠体与正极40。然后,从喷墨方式的涂覆机54(柯尼卡制,KM1024(剪切模式型))的喷墨头向正极40上供给黏合层用组合物,之后使用切断机70切断,得到依次层叠有第二间隔件、负极、第一间隔件、正极而成的层叠体。在此,在正极40和负极原材料20A的各个集流体的端部设置有未形成电极复合材料层(正极复合材料层或负极复合材料层)的部分,预先以形成期望的尺寸的极耳的方式进行冲压,以在电极与间隔件的贴合面X、Y的同一边缘侧配置正极极耳和负极极耳的方式进行层叠。

[0370] 使用得到的层叠体来评价电解液注液性。结果示于表1。

[0371] 另外,使用压接辊61、62的贴合在温度25℃、压强2MPa进行。

[0372] 进而,供给的黏合层用组合物通过将加热辊92用于运送辊91的一部分来进行干燥(干燥温度:70℃、干燥时间:1秒)。

[0373] 在此,黏合层用组合物从涂覆机51～54的供给以黏合层用组合物成为均匀的点状的图案的方式进行。点尺寸为直径100μm,其间隔为400μm间距。黏合材料的单位面积质量为0.2g/m^2。此外,对被覆率进行测定,其结果为6.5%。

[0374] <二次电池的制造>

[0375] 此外,重叠五个在上述中制作的层叠体,制作在温度25℃、压强2MPa压制10秒而得到的重叠体,用作为外包装的铝包装材料外包装进行包装,注入电解液(溶剂:碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯/碳酸亚乙烯酯=68.5/30/1.5(体积比),电解质:浓度1M的$LiPF_6$)。然后,通过温度150℃的热封将铝包装材料外包装的开口封闭,制作容量为800mAh的层叠型锂离子二次电池。使用得到的二次电池来评价循环特性。结果示于表1。

[0376] (实施例2)

[0377] 作为包含颗粒状聚合物的水分散液,使用通过以下的制备方法得到的水分散液,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定以及评价。结果示于表1。

[0378] <颗粒状聚合物的制备>

[0379] 在具有搅拌器的反应器中分别供给100份的离子交换水、0.3份的过硫酸铵,用氮气置换气相部,温度升温至80℃。另一方面,在另一个容器中混合40份的离子交换水、0.2份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、27.3份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯、64.6份的作为不含氟的(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸-2-乙基己酯、3份的作为含酸性基团单体的甲基丙烯酸、以及0.1份的作为交联性单体的乙二醇二甲基丙烯酸酯,得到核部形成用单体组合物。将该核部形成用单体组合物历经3小时连续地添加到上述反应器中,以温度80℃进行聚合反应。使聚合继续至聚合转化率成为95%,由此得到包含构成核部的颗粒状的聚合物的水分散液。接下来,历经60分钟向该水分散液中连续地供给包含4.75份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯和0.25份的作为含酸性基团单体的甲基丙烯酸的壳部形成用单体组合物,继续聚合。在聚合转化率成为98%的时刻冷却,终止反应,由此制备包含具有核壳结构的颗粒状聚合物的水分散液。

[0380] (实施例3)

[0381] 作为非水系二次电池黏合层用组合物,使用通过以下的制备方法得到的非水系二次电池黏合层用组合物,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定以及评价。结果示于表1。

[0382] <颗粒状聚合物的制备>

[0383] 在具有搅拌器的反应器中分别供给100份的离子交换水、0.3份的过硫酸铵,用氮气置换气相部,温度升温至80℃。另一方面,在另一个容器中混合40份的离子交换水、0.2份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、43.9份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯、48份的作为不含氟的(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸-2-乙基己酯、3份的作为含酸性基团单体的甲基丙烯酸、以及0.1份的作为交联性单体的乙二醇二甲基丙烯酸酯,得到核部形成用单体组合物。将该核部形成用单体组合物历经3小时连续地添加到上述反应器中,以温度80℃进行聚合反应。使聚合继续至聚合转化率成为95%,由此得到包含构成核部的颗粒状的聚合物的

水分散液。接下来,历经60分钟向该水分散液中连续地供给包含4.7份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯、0.05份的作为含酸性基团单体的甲基丙烯酸、以及0.25份的作为(甲基)丙烯腈单体的丙烯腈的壳部形成用单体组合物,继续聚合。通过在聚合转化率成为98%的时刻冷却,终止反应,制备包含具有核壳结构的颗粒状聚合物的水分散液。

[0384] <颗粒状黏结剂的制备>

[0385] 在具有搅拌器的反应器中分别供给90份的离子交换水、0.05份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠(花王化学株式会社,"NEOPELEX G-15")和0.23份的过硫酸铵,用氮气置换气相部,升温至70℃。

[0386] 另一方面,在另一个容器中混合50份的离子交换水、0.1份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、2.3份的作为含酸性基团单体的甲基丙烯酸、12.5份的作为(甲基)丙烯腈单体的丙烯腈、79.9份的作为不含氟的(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸正丁酯、3.8份的作为交联性单体的N-羟甲基丙烯酰胺、以及1.5份的作为(甲基)丙烯酰胺单体的丙烯酰胺(AAm),得到单体组合物。将该单体组合物历经4小时连续地添加到上述反应器中,进行聚合。在添加中,在80℃进行反应。添加结束后,进一步在80℃搅拌3小时,结束反应,制备包含不具有核壳结构的颗粒状黏结剂的水分散液。

[0387] <非水系二次电池黏合层用组合物的制备>

[0388] 在以固体成分相当量计为100份的颗粒状聚合物的水分散液中添加以固体成分相当量计为10份的颗粒状黏结剂的水分散液、60份的作为聚亚烷基二醇的聚乙二醇600、60份的作为低分子量的多元醇的甘油、以及以固体成分相当量计为1份的作为分散剂(水溶性聚合物)的丙烯酸铵系聚合物(东亚合成株式会社制,ARON(注册商标)A-6114),进而加入1769份的离子交换水,得到非水系二次电池黏合层用组合物。

[0389] (实施例4)

[0390] 作为包含颗粒状黏结剂的水分散液,使用通过以下的制备方法得到水分散液,除此以外,与实施例3同样地进行各种操作、测定以及评价。结果示于表1。

[0391] <颗粒状黏结剂的制备>

[0392] 在带有搅拌器的5MPa耐压容器A中加入3.15份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯、1.66份的作为交联性单体的1,3-丁二烯、0.2份的作为乳化剂的十二烷基硫酸钠、20份的离子交换水、以及0.03份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,充分搅拌之后,加热至60℃引发聚合,反应6小时得到种子颗粒。

[0393] 在上述的反应后加热至75℃,在另一容器B中加入59.05份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯、31.34份的作为交联性单体的1,3-丁二烯、3.8份的作为含酸性基团单体的衣康酸、0.25份的作为链转移剂的叔十二烷基硫醇、0.35份的作为乳化剂的十二烷基硫酸钠,开始从该容器B将上述物质的混合物添加到耐压容器A中。在开始该添加的同时,开始向耐压容器A添加1份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,从而引发第二阶段的聚合。

[0394] 此外,从第二阶段的聚合引发起4小时后(添加全部单体组合物之中的70%后),历经一个半小时向耐压容器A中添加1份的作为具有极性基团的(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸-2-羟基乙酯(2-羟基乙基丙烯酸酯)。

[0395] 即,作为单体组合物整体,使用62.2份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯、33份的作为交联性单体的1,3-丁二烯、3.8份的作为含酸性基团单体的衣康酸、1份的作为具有极

性基团的(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸-2-羟基乙酯。

[0396] 从第二阶段的聚合引发起5个半小时后,完成包含这些单体组合物的混合物的全部量的添加,其后,进一步加热至85℃使其反应6小时。

[0397] 在聚合转化率成为97%的时刻冷却,终止反应。向包含该聚合物的混合物中添加5%氢氧化钠水溶液,将pH调节至8。然后,进行加热减压蒸馏,由此除去未反应单体。进而,然后进行冷却,制备包含不具有核壳结构的颗粒状黏结剂的水分散液。

[0398] (实施例5)

[0399] 在非水系二次电池黏合层用组合物的制备中,使用数均分子量为200的聚乙二醇200代替聚乙二醇600,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定以及评价。结果示于表1。

[0400] (实施例6)

[0401] 在非水系二次电池黏合层用组合物的制备中,使用数均分子量为400的聚丙二醇400代替聚乙二醇600,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定以及评价。结果示于表1。

[0402] (实施例7)

[0403] 在非水系二次电池黏合层用组合物的制备中,使用数均分子量为1000的聚乙二醇1000代替聚乙二醇600,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定以及评价。结果示于表1。

[0404] 在非水系二次电池黏合层用组合物的制备中,使用数均分子量为1102的聚氧乙烯聚氧丙烯二醇(株式会社艾迪科制,ADEKA(注册商标)Pluronic L-31)代替聚乙二醇600,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定以及评价。结果示于表1。

[0405] (实施例9)

[0406] 在非水系二次电池黏合层用组合物的制备中,使用四乙二醇单丁醚代替聚乙二醇600,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定以及评价。结果示于表1。

[0407] (实施例10)

[0408] 在非水系二次电池黏合层用组合物的制备中,将聚乙二醇600的使用量变更为20份,将水的使用量变更为1817部,使用2份的作为触变剂的羧甲基纤维素,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定以及评价。结果示于表1。

[0409] (比较例1)

[0410] 在非水系二次电池黏合层用组合物的制备中,使用二乙二醇代替聚乙二醇600,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定以及评价。结果示于表1。

[0411] (比较例2)

[0412] 在非水系二次电池黏合层用组合物的制备中,使用数均分子量为2000的聚乙二醇2000代替聚乙二醇600,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定以及评价。结果示于表1。

[0413] (比较例3)

[0414] 在非水系二次电池黏合层用组合物的制备中,将聚乙二醇600的使用量变更为10份,将甘油的使用量变更为110份,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定以及评价。结果示于表1。

[0415] 在下述表1中，

[0416] “BA”表示丙烯酸丁酯，

[0417] “MAA”表示甲基丙烯酸，

[0418] “AN”表示丙烯腈，

[0419] “2EHA”表示丙烯酸-2-乙基已酯，

[0420] “St”表示苯乙烯，

[0421] “EDMA”表示乙二醇二甲基丙烯酸酯，

[0422] “PEG”表示聚乙二醇，

[0423] “PPG”表示聚丙二醇，

[0424] “EO-PO”表示聚氧乙烯聚氧丙烯二醇，

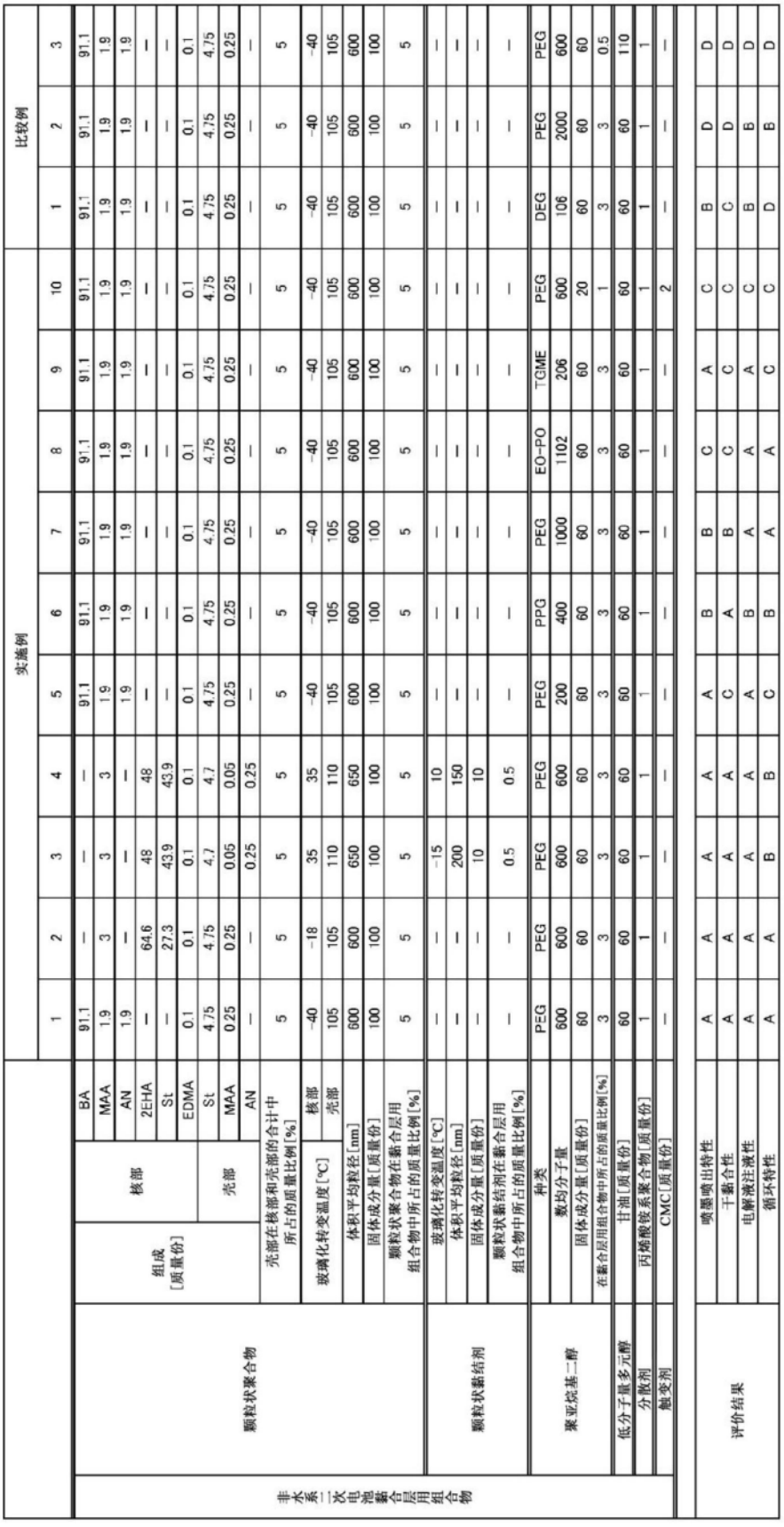
[0425] “TGME”表示四乙二醇单丁醚，

[0426] “DEG”表示二乙二醇，

[0427] “CMC”表示羧甲基纤维素。

[0428] [表1]

[0429]



				实施例										比较例		
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
非水系二次电池黏合层用组合物	颗粒状聚合物	组成[质量份]	核部	BA	91.1	—	—	—	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1
				MAA	1.9	3	3	3	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
				AN	1.9	—	—	—	1.9	1.9	1.9	—	1.9	—	—	—
				2EHA	—	64.6	48	48	—	—	—	—	—	—	—	—
				St	—	27.3	43.9	43.9	—	—	—	—	—	—	—	—
			壳部	EDMA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
				St	4.75	4.75	4.7	4.7	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75
				MAA	0.25	0.25	0.05	0.05	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
				AN	—	—	0.25	0.25	—	—	—	—	—	—	—	—
		壳部在核部和壳部的合计中所占的质量比例[%]		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		玻璃化转变温度[℃]	核部	-40	-18	35	35	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40
			壳部	105	105	110	110	105	105	105	105	105	105	105	105	105
		体积平均粒径[nm]		600	600	650	650	600	600	600	600	600	600	600	600	600
		固体成分量[质量份]		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		颗粒状聚合物在黏合层用组合物中所占的质量比例[%]		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	颗粒状黏结剂	玻璃化转变温度[℃]		—	—	-15	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		体积平均粒径[nm]		—	—	200	150	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		固体成分量[质量份]		—	—	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		颗粒状黏结剂在黏合层用组合物中所占的质量比例[%]		—	—	0.5	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚亚烷基二醇	种类		PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PPG	PEG	EO-PO	TGME	PEG	DEG	PEG	PEG
		数均分子量		600	600	600	600	200	400	1000	1102	206	600	106	2000	600
		固体成分量[质量份]		60	60	60	60	60	60	60	60	60	20	60	60	60
		在黏合层用组合物中所占的质量比例[%]		3	3	3	3	3	3	3	3	3	1	3	3	0.5
	低分子量多元醇	甘油[质量份]		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	110
	分散剂	丙烯酸铵系聚合物[质量份]		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	触变剂	CMC[质量份]		—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—
评价结果		喷墨喷出特性		A	A	A	A	A	B	B	C	A	C	B	D	D
		干黏合性		A	A	A	A	C	A	B	C	C	C	C	D	D
		电解液注液性		A	A	A	A	A	B	A	A	A	C	B	B	D
		循环特性		A	A	B	B	C	B	A	A	C	C	D	B	D

[0430] 由表1可知,实施例1～10的黏合层用组合物能够确保喷墨喷出特性,并且对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合

性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性。

[0431] 产业上的可利用性

[0432] 根据本发明,能够提供一种能够确保喷墨喷出特性,且对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性的非水系二次电池黏合层用组合物。

[0433] 此外,根据本发明,能够提供一种能够对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性的非水系二次电池用黏合层、非水系二次电池用电池构件、以及非水系二次电池用层叠体。

[0434] 此外,根据本发明,能够提供一种电解液注液性、电池构件彼此的黏合性、以及循环特性优异的非水系二次电池。

[0435] 此外,根据本发明,能够提供一种能够对非水系二次电池赋予优异的电解液注液性,对非水系二次电池赋予电池构件彼此的优异的黏合性,并且使非水系二次电池发挥优异的循环特性的非水系二次电池用电池构件的制造方法和非水系二次电池用层叠体的制造方法。

[0436] 附图标记说明

[0437] 10A:第一间隔件原材料

[0438] 20A:负极原材料

[0439] 30A:第二间隔件原材料

[0440] 40:正极

[0441] 50:液滴

[0442] 51~54:涂覆机(喷头)

[0443] 61、62:压接辊

70:切断机

91:运送辊

92:加热辊

300:颗粒状聚合物

310:核部

310S:核部的外表面

320:壳部

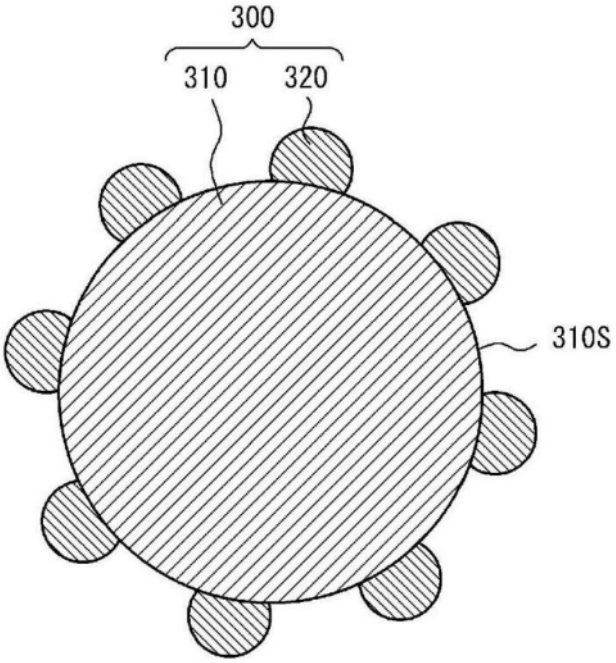


图1

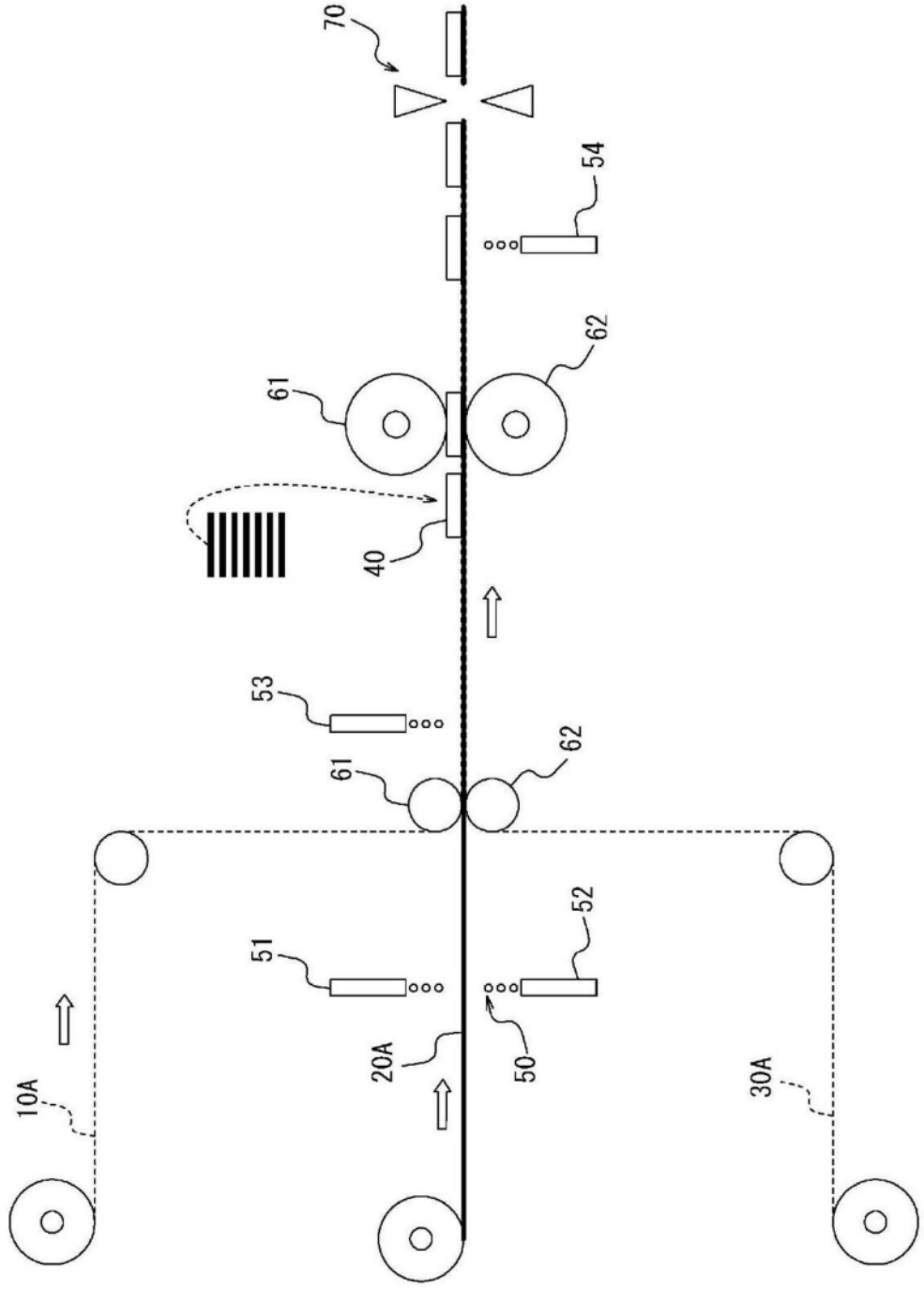


图2

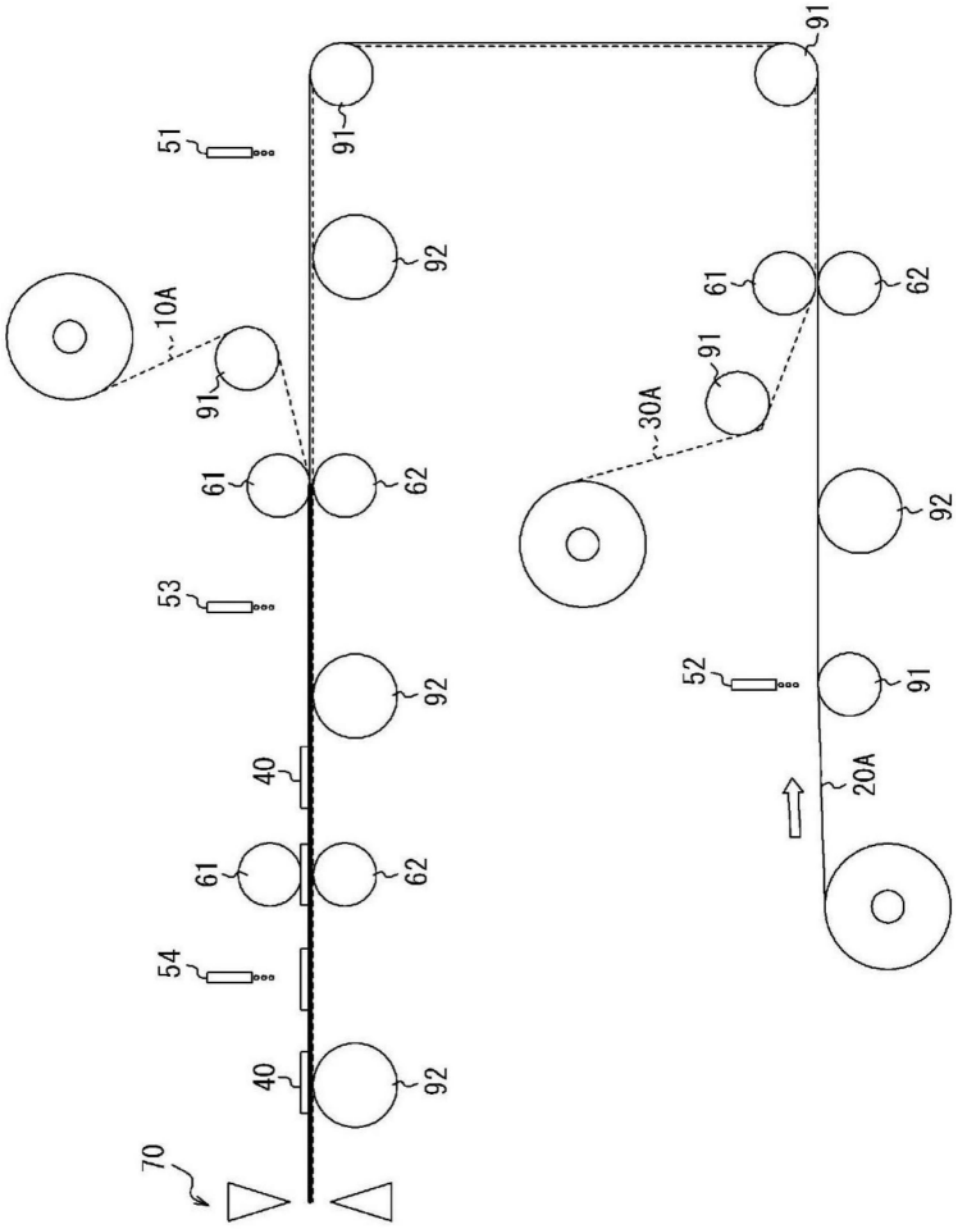

91
51
91
92
10A
61
62
91
30A
91
61
62
92
53
52
91
92
40
20A
61
62
54
40
92
70

图3