



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108352575 B

(45) 授权公告日 2022.09.27

(21) 申请号 201680067845.X

(22) 申请日 2016.11.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108352575 A

(43) 申请公布日 2018.07.31

(30) 优先权数据  
2015-233885 2015.11.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.05.21

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2016/004986 2016.11.28

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/094252 JA 2017.06.08

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社  
地址 日本东京

(72) 发明人 秋池纯之介 田中庆一郎  
浅井一辉 大浦庆

(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 赵曦 刘继富

(51) Int.Cl.  
H01M 10/058 (2010.01)  
C08F 265/08 (2006.01)  
C09J 7/00 (2018.01)  
C09J 11/08 (2006.01)  
H01M 50/414 (2021.01)  
H01M 50/443 (2021.01)  
H01M 50/449 (2021.01)  
H01M 4/13 (2010.01)  
C09J 201/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 2015041603 A, 2015.03.02  
WO 2015064411 A1, 2015.05.07  
审查员 崔新新

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

非水系二次电池粘接层用组合物、非水系二次电池用粘接层、层叠体以及非水系二次电池

(57) 摘要

本发明提供能够得到抑制了在高温下的经时粘接性降低的粘接层的非水系二次电池粘接层用组合物。本发明还提供能够抑制在高温下的经时粘接性降低的非水系二次电池粘接层。进而,本发明还提供能够抑制在高温下的经时粘接性降低的层叠体。此外,本发明也提供低温输出特性良好的非水系二次电池。本发明的非水系二次电池粘接层用组合物包含粒子状聚合物和粘结剂,粒子状聚合物包含5~50质量%的(甲基)丙烯腈单体单元和0.1~3.5质量%的交联性单体单元。本发明的非水系二次电池用粘接层是使用非水系二次电池粘接层用组合物而制作的。本发明的层叠体在基材的至少一面直接或经由其它层具有非水系二次电池用粘接层。本发明的二

次电池的正极、负极、间隔件中的至少1个具有非水系二次电池用粘接层。

1. 一种非水系二次电池粘接层用组合物, 包含具有核壳结构的粒子状聚合物、和粘结剂,

所述粒子状聚合物包含5~49质量%的(甲基)丙烯腈单体单元和0.1~3.5质量%的交联性单体单元,

所述(甲基)丙烯腈单体单元和所述交联性单体单元仅包含在所述粒子状聚合物的核部,

所述粒子状聚合物在电解液中的溶出量为0.1~10%。

2. 根据权利要求1所述的非水系二次电池粘接层用组合物, 其中, 所述粒子状聚合物的体积平均粒径为400~800nm。

3. 一种非水系二次电池用粘接层, 是使用权利要求1或2所述的非水系二次电池粘接层用组合物而制作的。

4. 一种层叠体, 在基材的至少一面直接或经由其它层具有权利要求3所述的非水系二次电池用粘接层。

5. 一种非水系二次电池, 具有正极、负极、间隔件及电解液,

所述正极、负极、间隔件中的至少1个具有权利要求3所述的非水系二次电池用粘接层。

6. 根据权利要求5所述的非水系二次电池, 为卷绕型或层叠型。

## 非水系二次电池粘接层用组合物、非水系二次电池用粘接层、层叠体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粘接层用组合物、非水系二次电池用粘接层、层叠体以及非水系二次电池。

### 背景技术

[0002] 近年来,笔记本电脑、手机、PDA(Personal Digital Assistant)等移动终端正在普及。在用作这些移动终端的电源的二次电池中,大多使用锂离子二次电池。

[0003] 在锂离子二次电池中通常设置有间隔件以防止正极和负极之间的短路。

[0004] 在锂离子二次电池的正极、负极和间隔件等构件中,要求构件彼此在电解液中具有高的粘接性。

[0005] 例如,在专利文献1中提出了在电解液中的粘接性优异、能够改善锂离子二次电池的低温输出特性的、锂离子二次电池的粘结剂用的粒子状聚合物以及包含该粒子状聚合物的粘接层等。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2015/064411号单行本。

### 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 本发明人进行了研究,结果明确了专利文献1中记载的粘接层虽然在电解液中的粘接性优异,但在电解液中、在高温下经过长时间(例如,30日)后的粘接性(以下,有时会将“在电解液中,在高温下经过长时间后的粘接性”简称为“在高温下的经时粘接性”)还有改善的余地。

[0011] 本发明人进一步进行了研究,结果明确了当在高温下的经时粘接性降低时,有时非水系二次电池的低温输出特性也降低。

[0012] 因此,本发明的目的在于提供能够得到抑制了在高温下的经时粘接性降低的粘接层的非水系二次电池粘接层用组合物。此外,本发明的另一个目的在于提供能够抑制在高温下的经时粘接性降低的非水系二次电池粘接层。此外,本发明的另一个目的在于提供能够抑制在高温下的经时粘接性降低的层叠体。此外,本发明的另一个目的在于提供低温输出特性良好的非水系二次电池。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明的非水系二次电池粘接层用组合物包含粒子状聚合物和粘结剂,上述粒子状聚合物包含5~50质量%的(甲基)丙烯腈单体单元和0.1~3.5质量%的交联性单体单元。通过组合物具有这样的组成,从而能够得到抑制了在高温下的经时粘接性降低的粘接层。

[0015] 本发明的非水系二次电池粘接层用组合物优选上述粒子状聚合物在电解液中的溶出量为0.1~10%。由此,能够提高粘接层的粘接性,得到抑制了在高温下的经时粘接性降低的粘接层,二次电池的低温输出特性也会提高。

[0016] 本发明的非水系二次电池粘接层用组合物优选上述粒子状聚合物的体积平均粒径为400~800nm。由此,能够提高粘接层的粘接性,此外能够提高二次电池的低温输出特性。

[0017] 本发明的非水系二次电池粘接层是使用上述的任一种非水系二次电池粘接层用组合物而制作的。由此,能够抑制粘接层在高温下的经时粘接性降低。

[0018] 本发明的层叠体在基材的至少一面直接或经由其它层具有上述非水系二次电池用粘接层。由此,能够抑制电池构件间在高温下的经时粘接性降低。

[0019] 本发明的非水系二次电池具有正极、负极、间隔件及电解液,上述正极、负极、间隔件中的至少1个具有上述的非水系二次电池用粘接层。由此,非水系二次电池的低温输出特性良好。

[0020] 本发明的非水系二次电池优选为卷绕型或层叠型。由此,具有能够提高二次电池的能量密度的效果。

[0021] 发明效果

[0022] 根据本发明,能够提供能够抑制了在高温下的经时粘接性降低的粘接层的非水系二次电池粘接层用组合物。根据本发明,能够提供能够抑制在高温下的经时粘接性降低的非水系二次电池粘接层。根据本发明,能够提供能够抑制在高温下的经时粘接性降低的层叠体。根据本发明,能够提供低温输出特性良好的非水系二次电池。

## 具体实施方式

[0023] 以下,对本发明的实施方式进行说明。这些记载只是本发明的一些示例,对本发明没有任何限定。

[0024] 在本说明书中,只要没有另外说明,数值范围包含该范围的下限值和上限值。例如,5~50质量%包含下限值5质量%和上限值50质量%,是5质量%以上且50质量%以下的意义。

[0025] 在本说明书中,(甲基)丙烯酸是选自丙烯酸、甲基丙烯酸及它们的组合中的1种以上的意思。在本说明书中,(甲基)丙烯酸酯是选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及它们的组合中的1种以上的意思。在本说明书中,(甲基)丙烯腈是选自丙烯腈、甲基丙烯腈及它们的组合中的1种以上的意思。在本说明书中,(甲基)丙烯酰胺是选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺及它们的组合中的1种以上的意思。

[0026] 在本说明书中,(甲基)丙烯腈单体单元是将(甲基)丙烯腈单体聚合而形成的结构单元的意思。在本说明书中,交联性单体单元是将交联性单体聚合而形成的结构单元的意思。交联性单体是指通过加热或能量线的照射可在聚合中或聚合后形成交联结构的单体。在本说明书中,(甲基)丙烯酸酯单体单元是将(甲基)丙烯酸酯单体聚合而形成的结构单元的意思。在本说明书中,含氟单体单元是将具有氟的单体聚合而形成的结构单元的意思。在本说明书中,含酸基单体单元是将具有酸基的单体聚合而形成的结构单元的意思。芳香族乙烯基单体单元是将芳香族乙烯基单体聚合而形成的结构单元的意思。

[0027] 在本发明中,粒子状聚合物在电解液中的溶出量的测定和粒子状聚合物的体积平均粒径的测定按照实施例中记载的方法进行。

[0028] 在本说明书中,某物质为水溶性是指在25℃将0.5g的该物质溶解在100g的水中时,不溶成分为0以上且小于1.0质量%。此外,某物质为非水溶性是指在25℃将0.5g的该物质溶解在100g的水中时,不溶成分为90~100质量%。

[0029] 在本说明书中,在将2种以上单体共聚而制造的聚合物中,将某单体聚合而形成的结构单元在上述聚合物中的比例只要没有另外说明,通常与该某单体的质量在用于聚合该聚合物的全部单体的质量中所占的比率(进料比)一致。

[0030] 在本说明书中,“单体组合物”不仅用作表示包含2种以上单体的组合物的用语,也用作表示1种单体的用语。

[0031] (非水系二次电池粘接层用组合物)

[0032] 本发明的非水系二次电池粘接层用组合物包含粒子状聚合物和粘结剂,上述粒子状聚合物包含5~50质量%的(甲基)丙烯腈单体单元和0.1~3.5质量%的交联性单体单元。通过组合物具有这样的组成,从而能够得到抑制了在高温下的经时粘接性降低的粘接层。

[0033] <粒子状聚合物>

[0034] 粒子状聚合物包含5~50质量%的(甲基)丙烯腈单体单元和0.1~3.5质量%的交联性单体单元。由此,能够抑制粘接层在高温下的经时粘接性降低。能够像这样抑制在高温下的经时粘接性降低的理由尚不明确,推测为通过粒子状聚合物具有上述的组成,从而抑制粒子状聚合物在电解液中的溶出,由此抑制在高温下的经时粘接性降低。

[0035] 粒子状聚合物只要包含规定量的上述单体单元则没有特别限定。粒子状聚合物可以具有核壳结构,该核壳结构具有核部和将该核部的外表面至少局部地被覆的壳部,也可以具有没有壳的结构(非核壳结构)。此外,作为粒子状聚合物,也可以组合使用核壳结构的粒子状聚合物和非核壳结构的粒子状聚合物。

[0036] 在本发明中,优选粒子状聚合物具有核壳结构。例如,如专利文献1中记载的那样,如果使用离子导电性优异的聚合物来形成核部、使用在电解液中的粘接性优异的聚合物来形成壳部,则能够有效地提高粒子状聚合物在电解液中的粘接性和二次电池的低温输出特性二者。

[0037] <具有核壳结构的粒子状聚合物>

[0038] 对具有核壳结构的粒子状聚合物进行示例说明。

[0039] <核部>

[0040] 作为构成核壳结构的粒子状聚合物的核部的单体单元没有特别限定。在一个例子中,核部包含选自(甲基)丙烯腈单体单元、交联性单体单元、(甲基)丙烯酸酯单体单元、含氟单体单元、含酸基单体单元以及芳香族乙烯基单体单元中的1种以上单元。在另一个例子中,核部包含(甲基)丙烯腈单体单元和交联性单体单元,还包含选自(甲基)丙烯酸酯单体单元、含氟单体单元、含酸基单体单元以及芳香族乙烯基单体单元中的1种以上单元。

[0041] 作为用于制造核壳结构的粒子状聚合物的核部的单体没有特别限定,优选使用(甲基)丙烯腈单体、交联性单体以及(甲基)丙烯酸酯单体。在(甲基)丙烯酸酯单体中含氟的单体作为后述的含氟单体进行处理,与(甲基)丙烯酸酯单体相区别。

[0042] 作为(甲基)丙烯酸单体没有特别限定,能够使用丙烯酸、甲基丙烯酸、其它(甲基)丙烯酸衍生物。

[0043] 作为交联性单体,可举出例如在单体中具有2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没有特别限定,可举出例如:二乙烯基苯等二乙烯基化合物;二甲基丙烯酸乙酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸-1,3-丁二醇酯等二(甲基)丙烯酸酯化合物;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)丙烯酸酯化合物;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等。在这些中,优选二甲基丙烯酸酯化合物和含有环氧基的烯属不饱和单体,更优选二甲基丙烯酸酯化合物。

[0044] 作为(甲基)丙烯酸酯单体没有特别限定,能够使用公知的单体。作为(甲基)丙烯酸酯单体,可举出例如:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸-2-乙基己酯等。

[0045] 核部可以包含含氟单体单元。通过使核部包含含氟单体单元,从而能够提高核部的离子电导性、能够有效地提高粒子状聚合物的离子电导度。

[0046] 作为含氟单体,可举出例如具有氟的(甲基)丙烯酸酯单体、具有氟的芳香族二烯单体等,其中优选含氟(甲基)丙烯酸酯单体。作为含氟(甲基)丙烯酸酯单体,可举出例如:通式(I)  $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COOR}^2$  (通式(I)中,  $\text{R}^1$ 表示氢原子或甲基,  $\text{R}^2$ 表示含有氟原子的烃基。)所表示的单体。 $\text{R}^2$ 的烃基的碳原子数在一个例子中为1~18个。 $\text{R}^2$ 含有的氟原子的个数为1个或2个以上。

[0047] 作为通式(I)所表示的含氟(甲基)丙烯酸酯单体的例子,可举出:(甲基)丙烯酸氟化烷基酯、(甲基)丙烯酸氟化芳基酯以及(甲基)丙烯酸氟化芳烷基酯等。在一个例子中,含氟(甲基)丙烯酸酯单体为(甲基)丙烯酸氟化烷基酯。作为这样的单体的具体例子,可举出:(甲基)丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸- $\beta$ -(全氟辛基)乙酯、(甲基)丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸-2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、(甲基)丙烯酸-1H,1H,9H-全氟-1-壬酯、(甲基)丙烯酸-1H,1H,11H-全氟十一烷基酯、(甲基)丙烯酸全氟辛酯、(甲基)丙烯酸全氟乙酯、(甲基)丙烯酸三氟甲酯、(甲基)丙烯酸-3[4[1-三氟甲基-2,2-双[双(三氟甲基)氟甲基]乙炔氧基]苯甲酰基]-2-羟丙酯等((甲基)丙烯酸全氟烷基酯)。

[0048] 核部可以包含含酸基单体单元。作为含酸基单体,可举出例如具有羧酸基的单体、具有磺酸基的单体、具有磷酸基的单体以及具有羟基的单体等。

[0049] 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。

[0050] 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-芳氧基-2-羟基丙磺酸等。

[0051] 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。

[0052] 作为具有羟基的单体,可举出例如:丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯等。

[0053] 在这些中,优选具有羧酸基的单体,其中优选单羧酸,其中优选(甲基)丙烯酸。

[0054] 核部可以包含芳香族乙烯基单体。作为芳香族乙烯基单体,可举出例如:苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、丁氧基苯乙烯、乙烯基萘等。

[0055] 核部可以包含其它任意的结构单元。作为这样的任意的结构单元的例子,可举出:氯乙烯、偏氯乙烯等氯乙烯系单体;醋酸乙烯酯等醋酸乙烯酯系单体;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;(甲基)丙烯酸衍生物;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺单体;不饱和二羧酸单体;马来酸酐等不饱和羧酸酐;马来酰亚胺;苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺衍生物;1,3-丁二烯、异戊二烯等二烯系单体等。

[0056] 上述单体可以分别单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0057] 核部的玻璃化转变温度没有特别限定,例如为0℃以上、或10℃以上、或20℃以上、或30℃以上、或60℃以上,例如为150℃以下、或130℃以下、或110℃以下、或100℃以下、或90℃以下、或80℃以下。

[0058] 核部的直径相对于粒子状聚合物的体积平均粒径100%例如为50%以上、或60%以上、或70%以上、或80%以上,例如为99%以下、或98.5%以下、或98%以下。

[0059] 核部的直径能够在粒子状聚合物的制造过程中得到的形成壳部之前的粒子状的聚合物(核部)的体积平均粒径的形式而测定。此外,体积平均粒径表示在采用激光衍射法所测定的粒径分布中从小径侧开始计算的累积体积为50%的粒径。

[0060] <壳部>

[0061] 壳部至少局部地覆盖核部的外表面。在一个例子中,局部地覆盖核部的外表面。即使是在外观上看起来核部的外表面被壳部完全地覆盖的情况,但如果形成连通壳部内外的孔,则作为该壳部局部地覆盖核部的外表面来处理。在另外的例子中,完全地覆盖核部的外表面。

[0062] 在壳部局部地覆盖核部的外表面的情况下,电解液中的离子能够容易地进入粒子状聚合物的核部。因此,在核部具有高的离子电导度的情况下,能够有效地利用该高的离子电导度。

[0063] 作为构成壳部的单体单元,没有特别限定。在一个例子中,壳部包含选自(甲基)丙烯腈单体单元、交联性单体单元、(甲基)丙烯酸酯单体单元、含氟单体单元、含酸基单体单元以及芳香族乙烯基单体单元中的1种以上单元。在另一个例子中,壳部包含芳香族乙烯基单体单元。

[0064] 壳部没有特别限定,优选包含芳香族乙烯基单体单元。通过使构成壳部的聚合物包含芳香族乙烯基单体单元,从而能够在电解液中浸渍的情况下,使粒子状聚合物显现高的粘接性。

[0065] 作为芳香族乙烯基单体,可举出例如:苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、丁氧基苯乙烯、乙烯基萘等。其中,更优选苯乙烯和苯乙烯磺酸等苯乙烯衍生物。

[0066] 壳部可以包含上述核部的单体单元的1种或2种以上。

[0067] 壳部的玻璃化转变温度没有特别限定,例如为50℃以上、或60℃以上、或70℃以上,例如为200℃以下、或180℃以下、或150℃以下、或120℃以下。

[0068] 核部的外表面被壳部局部地覆盖的平均比例没有特别限定,例如为10%以上、或30%以上、或40%以上、或60%以上,例如为99.9%以下、或98%以下、或95%以下、或90%

以下、或85%以下。通过使核部的外表面被壳部覆盖的平均比例处于上述范围,从而能够使离子电导度和在电解液中的粘接性的平衡良好。

[0069] 核部的外表面被壳部覆盖的平均比例能够根据粒子状聚合物的剖面结构的观察结果而测定。例如能够通过专利文献1中记载的方法而测定。

[0070] <具有非核壳结构的粒子状聚合物>

[0071] 作为具有非核壳结构的粒子状聚合物,可举出例如:包含(甲基)丙烯腈单体单元和交联性单体单元、除此以外还包含上述的(甲基)丙烯酸酯单体单元、含氟单体单元、含酸基单体单元以及芳香族乙烯基单体单元等且具有单一组成的粒子状聚合物等。

[0072] <粒子状聚合物的体积平均粒径>

[0073] 粒子状聚合物的体积平均粒径能够适当调节。例如为10nm以上、或100nm以上、或300nm以上、或400nm以上、或420nm以上、或450nm以上、或480nm以上、或550nm以上,例如为1000nm以下、或800nm以下、或780nm以下、或750nm以下、或600nm以下、或550nm以下。通过将粒子状聚合物的体积平均粒径设为上述范围的下限值以上,从而能够使粒子状聚合物的分散性良好。此外,通过设为上限值以下,从而能够提高粒子状聚合物在电解液中的粘接性。

[0074] 上述粒子状聚合物的体积平均粒径优选为400~800nm,更优选为450~750nm。通过将粒子状聚合物的体积平均粒径设在上述范围内,从而能够提高粘接层的粘接性,此外能够提高二次电池的低温输出特性。

[0075] <粒子状聚合物的制造方法>

[0076] 粒子状聚合物的制造方法只要是粒子状聚合物包含5~50质量%的(甲基)丙烯腈单体单元和0.1~3.5质量%的交联性单体单元的制造方法则没有特别限定,为任意的制造方法。例如,具有核壳结构的粒子状聚合物能够通过使用构成核部的聚合物的单体和构成壳部的聚合物的单体,随时间改变这些单体的比率而逐步地进行聚合来制造。具体而言,如专利文献1中记载的那样,能够通过在后阶段的聚合物依次被覆在先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而制造。

[0077] 例如,在制造相对于具有核壳结构的粒子状聚合物的合计质量,核部包含40质量%的(甲基)丙烯腈单体单元、1质量%的交联性单体单元、27质量%的(甲基)丙烯酸酯单体单元、2质量%的(甲基)丙烯酸单体单元,且壳部包含30质量%的芳香族乙烯基单体单元的核壳结构的粒子状聚合物的情况下,以上述比例使用上述4种单体作为构成核部的单体,以上述比例使用芳香族乙烯基单体作为构成壳部的单体,逐步地进行聚合即可。

[0078] 具有非核壳结构的粒子状聚合物的制造方法没有特别限定,只要以粒子状聚合物包含5~50质量%的(甲基)丙烯腈单体单元和0.1~3.5质量%的交联性单体单元的方式将(甲基)丙烯腈单体、交联性单体以及其它单体、聚合引发剂等其它成分合并进行聚合即可。聚合方式能够使用例如溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法、乳液聚合法等中的任何一种方式。作为聚合方法,能够使用例如离子聚合、自由基聚合、活性自由基聚合等中的任何一种方法。此外,在乳液聚合中,可以采用使用种子粒子的种子聚合。

[0079] <单体单元的比例>

[0080] 在粒子状聚合物具有核壳结构的情况下,粒子状聚合物相对于粒子状聚合物的总质量(即,核部和壳部的合计质量),只要包含5~50质量%的(甲基)丙烯腈单体单元和0.1~3.5质量%的交联性单体单元即可。在一个例子中,粒子状聚合物的核部包含5~50质

量%的(甲基)丙烯腈单体单元和0.1~3.5质量%的交联性单体单元,壳部不包含这些单体单元。在另一个例子中,粒子状聚合物的壳部包含5~50质量%的(甲基)丙烯腈单体单元和0.1~3.5质量%的交联性单体单元,核部不包含这些单体单元。进而在另一个例子中,壳部和核部二者包含(甲基)丙烯腈单体单元和交联性单体单元,壳部和核部的合计包含5~50质量%的(甲基)丙烯腈单体单元和0.1~3.5质量%的交联性单体单元。

[0081] 核壳结构或非核壳结构中的任一个、进而在核壳结构中将上述的5~50质量%的(甲基)丙烯腈单体单元和0.1~3.5质量%的交联性单体单元仅在核部中包含的情况、仅在壳部中包含的情况、在核部和壳部中均包含的情况中的任一个,粒子状聚合物的(甲基)丙烯腈单体单元相对于粒子状聚合物的合计质量或质量(非核壳结构的情况)为5质量%以上、或10质量%以上、或15质量%以上、或20质量%以上、或25质量%以上、或40质量%以上、或42质量%以上,为50质量%以下、或48质量%以下、或46质量%以下、或42质量%以下、或20质量%以下。通过(甲基)丙烯腈单体单元的比例为5质量%以上,从而可提高粒子状聚合物的强度,得到粘接层的优异的粘接性。通过(甲基)丙烯腈单体单元为50质量%以下,从而能够抑制在高温下的经时粘接性降低。

[0082] 核壳结构或非核壳结构中的任一个、进而在核壳结构中将上述的5~50质量%的(甲基)丙烯腈单体单元和0.1~3.5质量%的交联性单体单元仅在核部中包含的情况、仅在壳部中包含的情况、在核部和壳部中均包含的情况中的任一个,粒子状聚合物的交联性单体单元相对于粒子状聚合物的合计质量或质量(非核壳结构的情况)为0.1质量%以上、或0.15质量%以上、或0.2质量%以上、或0.3质量%以上、或0.7质量%以上,或3.5质量%以下、或3质量%以下、或0.7质量%以下。通过交联性单体单元的比例为0.1质量%以上,从而能够抑制在高温下的经时粘接性降低。通过交联性单体单元为3.5质量%以下,从而能够提高在电解液中的粘接层的粘接性。

[0083] 粒子状聚合物的(甲基)丙烯酸酯单体单元的比例只要适当调节即可,没有特别限定,相对于粒子状聚合物的合计质量或质量(非核壳结构的情况),例如为15质量%以上、或17.5质量%以上、或21质量%以上、或24质量%以上、或30质量%以上、或45质量%以上,例如为60质量%以下、或57质量%以下、或50质量%以下、或47质量%以下、或26质量%以下、或25质量%以下。

[0084] 粒子状聚合物的(甲基)丙烯酸单体单元的比例只要适当调节即可,没有特别限定,相对于粒子状聚合物的合计质量或质量(非核壳结构的情况),例如为0.1质量%以上、或1质量%以上、或2质量%以上、或2.5质量%以上、或3质量%以上、或5质量%以上,例如为20质量%以下、或15质量%以下、或10质量%以下、或5质量%以下、或3质量%以下。

[0085] 粒子状聚合物的芳香族乙烯基单体单元的比例只要适当调节即可,没有特别限定,相对于粒子状聚合物的合计质量或质量(非核壳结构的情况),例如为1质量%以上、或5质量%以上、或10质量%以上,例如为35质量%以下、或30质量%以下、或20质量%以下、或15质量%以下。

[0086] <粒子状聚合物在电解液中的溶出量>

[0087] 本发明的非水系二次电池粘接层用组合物优选上述粒子状聚合物在电解液中的溶出量为0.1~10%。由此,能够得到抑制了在高温下的经时粘接性降低的粘接层。上述溶出量更优选为0.15%以上,进一步优选为0.2%以上,更优选为8%以下,进一步优选为6%

以下。当溶出量为0.1%以上时,能够防止在电解液中极其难以溶胀的现象,可维持粘接层的粘接性。此外,通过溶出量为10%以下,从而可抑制在高温下的经时粘接性降低,此外二次电池的低温输出特性也提高。

[0088] 粒子状聚合物在非水系二次电池粘接层用组合物中以粒子形状存在,但在使用该组合物而制作的粘接层中,形状没有特别限定,可以是粒子形状,也可以是其它任意的形状。

[0089] <粘结剂>

[0090] 作为粘结剂没有特别限定,能够适当选择在非水系二次电池中所使用的粘结剂或作为粘结剂公知的粘结剂来使用。通过使用粘结剂,从而能够提高粘接层的机械强度。此外,通过粘接层从而能够使粘接层的粘接性提高。

[0091] 作为粘结剂通常使用非水溶性的聚合物。作为粘结剂可举出例如:苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、(甲基)丙烯酸酯聚合物等热塑性弹性体等。此外,也可以使用专利文献1中记载的粘接层用粘结剂。

[0092] 粘结剂的量只要适当调节即可,例如相对于100质量份的粒子状聚合物为0.1质量份以上、或0.2质量份以上,例如为30质量份以下、或20质量份以下。

[0093] <其它成分>

[0094] 非水系二次电池粘接层用组合物可以包含公知的其它成分作为粘接层用组合物。例如非水系二次电池粘接层用组合物可以包含溶剂;羧甲基纤维素及其盐等水溶性聚合物;纤维素纤维等非导电性纤维;氧化铝等非导电性粒子;异噻唑啉系化合物;螯合物;硫氧吡啶化合物;分散剂;流平剂;抗氧化剂;增稠剂;消泡剂;润湿剂;以及具有抑制电解液分解的功能的电解液添加剂等。

[0095] 作为溶剂能够从水和有机溶剂中适当选择而使用。作为溶剂,优选使用水。作为有机溶剂,可举出例如:环戊烷、环己烷等环状脂肪族烃化合物;甲苯、二甲苯等芳香族烃化合物;丙酮、甲乙酮、环己酮等酮化合物;醋酸乙酯、醋酸丁酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\epsilon$ -己内酯等酯化合物;乙腈、丙腈等腈化合物;四氢呋喃、乙二醇二乙醚等醚化合物;甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、乙二醇单甲醚等醇化合物;N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺化合物等。溶剂可以单独使用1种,也可将2种以上组合使用。在一个例子中溶剂为水。

[0096] 粘接层的每单位面积的量没有特别限定,只要适当调节即可,优选为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上,优选为 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0097] 粘接层的厚度没有特别限定,只要适当调节即可,优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,特别优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $4\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $3\mu\text{m}$ 以下。

[0098] <非水系二次电池粘接层用组合物的制备方法>

[0099] 非水系二次电池粘接层用组合物的制备方法没有特别限定,能够例如使粒子状聚合物、粘结剂以及其它任意成分在溶剂中溶解或分散而制备。具体而言,使用球磨机、砂磨机、颜料分散机、切碎机、超声波分散机、均质器、行星式搅拌机、珠磨机、辊磨机、filmix等分散机,使粒子状聚合物、粘结剂以及其它任意成分在溶剂中分散或溶解而制备非水系二次电池粘接层用组合物。

[0100] (非水系二次电池用粘接层)

[0101] 本发明的非水系二次电池用粘接层使用上述的非水系二次电池粘接层用组合物

而制作。由此,能够抑制粘接层在高温下的经时粘接性的降低。本发明的非水系二次电池用粘接层只要为至少具有粘接性的层即可,除粘接性以外,还可以具有抗粘连性、耐热性、离子扩散性等功能。

[0102] 本发明的非水系二次电池用粘接层在基材(例如间隔件、电极)的至少一面经由或未经由其它层设置,从而形成具有粘接层的电池构件(层叠体)。粘接层将具有粘接层的电池构件和其它电池构件粘接。在此情况下,其它电池部件可以具有粘接层,也可以不具有粘接层。

[0103] 按照二次电池的结构,粘接层可以仅在间隔件、电极的一面经由或未经由其它层而设置,也可以在两面经由或未经由其它层而设置。例如,在使用间隔件作为基材的情况下,优选在间隔件的两面形成粘接层,在使用电极作为基材的情况下,优选在一面特别是在电极复合材料层上形成。

[0104] 非水系二次电池用粘接层可以用于电池构件和铝包材外包装等电池容器(外包装体)的粘接。

[0105] <非水系二次电池用粘接层的形成方法>

[0106] 本发明的非水系二次电池用粘接层能够通过例如将上述的非水系二次电池粘接层用组合物涂敷在以电极、间隔件作为基材的该基材的至少一面,并使其干燥而形成。

[0107] (层叠体)

[0108] 本发明的层叠体为在基材的至少一面直接或经由其它层具有上述非水系二次电池用粘接层的层叠体。由此,能够抑制电池构件间在高温下的经时粘接性降低。

[0109] 层叠体的基材没有特别限定,能够根据二次电池的电池构件的基材适当选择。可举出例如间隔件、电极及电池容器等。

[0110] 作为间隔件基材,可举出:聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚氯乙烯)及它们的混合物、以及由包含这些的共聚物等的树脂形成的多孔性基材;由包含聚对苯二甲酸乙酯、聚环烯烃、聚醚砜、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰亚胺酰胺、聚芳酰胺、尼龙、聚四氟乙烯、纤维素等的树脂形成的多孔性基材;纺织上述的树脂纤维的纺织物;上述的树脂纤维的无纺布;绝缘性粒子的集合体;它们的组合等。

[0111] 作为电极能够举出例如后述的电极。

[0112] 作为电池容器可举出例如铝包材外包装等。

[0113] 作为能够在基材和粘接层之间任意设置的其它层没有特别限定,能够适当选择公知的层而使用。可举出例如多孔膜、耐热层等。

[0114] <层叠体的形成方法>

[0115] 本发明的层叠体能够通过例如将上述的非水系二次电池粘接层用组合物直接或经由其它层涂敷在以电极、间隔件作为基材的该基材的至少一面,并使其干燥而形成。

[0116] (非水系二次电池)

[0117] 本发明的非水系二次电池具有正极、负极、间隔件及电解液,上述正极、负极、间隔件中的至少1个具有上述的非水系二次电池用粘接层。由此,非水系二次电池的低温输出特性良好。

[0118] 本发明的非水系二次电池在一个例子中,在间隔件基材的一面或两面经由或未经由其它层具有上述非水系二次电池用粘接层。在一个例子中,经由非水系二次电池用粘接

层,正极和间隔件被粘接而一体化。在另一个例子中,经由非水系二次电池用粘接层,负极和间隔件被粘接而一体化。进而在另一个例子中,经由非水系二次电池用粘接层,正极、间隔件以及负极被粘接而一体化。

[0119] 作为非水系二次电池中使用的正极、负极、间隔件及电解液没有特别限定,能够适当选择在非水系二次电池中使用的正极、负极、间隔件及电解液来使用。

[0120] 作为电极(正极和负极),能够使用例如在集流体上形成电极复合材料层而成的电极。

[0121] 作为集流体,能够使用例如由铁、铜、铝、镍、不锈钢、钛、钽、金、铂等金属材料所形成的集流体。

[0122] 作为负极用的集流体,优选使用由铜形成的集流体。

[0123] 作为正极用的集流体,优选使用由铝形成的集流体。

[0124] 作为电极复合材料层,能够使用例如包含电极活性物质和粘结剂的层。

[0125] 作为正极的电极活性物质(正极活性物质),可举出例如:过渡金属氧化物、锂和过渡金属的复合氧化物、过渡金属硫化物等无机化合物;聚乙炔、聚对苯撑等导电性聚合物等有机化合物。作为上述过渡金属,可使用例如Fe、Co、Ni、Mn等。作为正极活性物质所使用的无机化合物的具体例子,可举出:LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、LiFeVO<sub>4</sub>等含锂复合金属氧化物;TiS<sub>2</sub>、TiS<sub>3</sub>、非晶质MoS<sub>2</sub>等过渡金属硫化物;Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、非晶质V<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>等过渡金属氧化物等。正极活性物质可以单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0126] 负极活性物质可举出例如非晶质碳、石墨、天然石墨、中间相碳微球、沥青系碳纤维等碳质材料;聚并苯等导电性聚合物等。此外,硅、锡、锌、锰、铁及镍等金属以及它们的合金;上述金属或合金的氧化物;上述金属或合金的硫酸盐等。此外,可以使用金属锂;Li-Al、Li-Bi-Cd、Li-Sn-Cd等锂合金;锂过渡金属氮化物;有机硅等。进而,电极活性物质可以使用通过机械改性法从而使表面附着导电材料的电极活性物质。负极活性物质可以单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0127] 作为间隔件没有特别限定,能够使用公知的间隔件。可举出例如:包含聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚氯乙烯等聚烯烃树脂或芳香族聚酰胺树脂的微多孔膜、多孔膜或无纺布;包含无机陶瓷粉末的多孔质的树脂层;由聚对苯二甲酸乙酯、聚环烯烃、聚醚砜、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰亚胺酰胺、聚芳酰胺、尼龙、聚四氟乙烯等树脂形成的微多孔膜或者纺织聚烯烃系的纤维的纺织物或其无纺布、绝缘性物质粒子的集合体;它们的组合等。

[0128] 作为电解液没有特别限定,能够适当选择公知的电解液而使用。作为电解液,通常可使用在溶剂(有机溶剂)中溶解了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<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>COOLi、(CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>NLi、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi、(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi等。其中,LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li由于易溶于溶剂而显示高的解离度,因此优选,特别优选LiPF<sub>6</sub>。

[0129] 电解质(支持电解质)可以单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0130] 作为电解液中使用的溶剂,只要是能够溶解支持电解质的溶剂则没有特别限定,能够适当选择而使用。作为溶剂,可举出例如: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。

[0131] 在一个例子中,溶剂为选自碳酸二甲酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯及碳酸甲乙酯中的1种以上碳酸酯类,在另外的例子中,溶剂为EC和EMC的混合液,进而在另外的例子中,溶剂为EC、EMC及DEC的混合液。这些混合液的混合比例只要适当调节即可。

[0132] 在电解液中,可以添加例如碳酸亚乙烯酯(VC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、甲乙砜等公知的添加剂。

[0133] 二次电池的形状没有特别限定,能够适当选择。可举出例如:硬币型、纽扣型、片型、圆筒形、方形、扁平型等。本发明的非水系二次电池优选为卷绕型或层叠型。由此,具有能够使二次电池的能量密度提高的效果。

[0134] <非水系二次电池的制造方法>

[0135] 在本发明的非水系二次电池的制造方法中,在正极、负极、间隔件中的至少1个使用上述的非水系二次电池用粘接层,除此之外没有特别限定,能够使用公知的非水系二次电池。

[0136] 能够通过例如以下方式而制造:使正极和负极经由间隔件重叠,根据需要对应于电池形状对其进行卷绕、折叠等,放入电池容器中,在电池容器中注入电解液,进行封口。此外,根据需要可以设置保险丝、PTC元件等防过电流元件、多孔金属网、导板等。

[0137] 实施例

[0138] 以下举出实施例对本发明进一步详细说明,但这些实施例只是本发明的示例,对本发明没有任何限定。只要没有特别说明,配合量表示质量份。

[0139] 将使用分别包含后述的粒子状聚合物1~10的非水系二次电池粘接层用组合物的粘接层和具有该粘接层的非水系二次电池分别作为实施例1~10。此外,将使用分别包含后述的粒子状聚合物比较1~比较5的非水系二次电池粘接层用组合物的粘接层和具有该粘接层的非水系二次电池分别作为比较例1~5。

[0140] 各粒子状聚合物的体积平均粒径D50通过以下的方法而测定。

[0141] 对于各粒子状聚合物,在使用激光衍射式粒径分布测定装置(Beckman Coulter公司制造,产品名“LS-230”)对调节为固体成分浓度0.1质量%的水分散溶液进行测定的粒度分布(体积标准)中,求得从小径侧开始计算的累积体积为50%的粒径(nm),作为体积平均粒径D50。

[0142] 实施例和比较例的粘接层的粘接性(正极和粘接层之间的粘接性)、经时粘接性、实施例和比较例的二次电池的低温输出特性使用以下的方法进行测定和评价。其结果如表1所示。

[0143] <粘接性>

[0144] 将使用后述的方法制备的正极和间隔件(一面涂敷的涂敷间隔件)分别切成宽度10mm,以间隔件的粘接层和正极的正极复合材料层相向的方式一张接一张进行重叠,作为层叠体试验片。将该层叠体试验片在电解液中在温度60℃浸渍3日。这时,作为电解液,使用在电解液(组成:碳酸亚乙酯:碳酸甲乙酯:碳酸二乙酯=30:20:50(体积比))中以相对于溶剂为1mol/L的浓度溶解了作为支持电解质的LiPF<sub>6</sub>而成的电解液。然后取出层叠体试验片,

擦去附着在表面的电解液。然后,将该层叠体试验片以正极的集流体侧表面向下的方式,在正极的表面粘贴玻璃纸胶带。这时,玻璃纸胶带使用JIS Z1522所规定的玻璃纸胶带。此外,预先将玻璃纸胶带固定在水平的试验台上。然后,测定将间隔件的一端铅直向上以50mm/分钟的拉伸速度进行拉伸而剥离时的应力。进行3次该测定,求得应力的平均值,将该平均值作为剥离强度P。评价A表示粘接性最优异。

[0145] 评价A:  $20\text{N/m} \leq P$

[0146] 评价B:  $15\text{N/m} \leq P < 20\text{N/m}$

[0147] 评价C:  $10\text{N/m} \leq P < 15\text{N/m}$

[0148] 评价D:  $P < 10\text{N/m}$

[0149] <经时粘接性>

[0150] 将层叠体试验片在电解液中在温度60℃浸渍30日,除此之外,与上述粘接性测定同样地进行3次层叠体试验片的制备和应力的测定。求得应力的平均值,将该平均值作为剥离强度p。根据该剥离强度p和上述剥离强度P、T(经时粘接性) =  $p \div P$ 求得经时粘接性T。剥离强度p与剥离强度P的差越小,T的值越大,经时粘接性越高。评价A表示经时粘接性最优异。

[0151] 评价A:  $0.8 \leq T$

[0152] 评价B:  $0.5 \leq T < 0.8$

[0153] 评价C:  $0.3 \leq T < 0.5$

[0154] 评价D:  $T < 0.3$

[0155] <在电解液中的溶出量测定>

[0156] 准备包含使用后述的方法制备的粒子状聚合物的水分散液。使该水分散液在50%湿度、100℃的环境下干燥,制作厚度 $3 \pm 0.3\text{mm}$ 的膜。将制作的膜切割为5mm见方而准备膜片。精密称量约1g的这些膜片。将精密称量的膜片的质量设为W0。将该膜片在60℃浸渍于100g的电解液(组成:碳酸亚乙酯:碳酸甲乙酯:碳酸二乙酯=30:20:50(体积比))中24小时。然后从电解液中捞起膜片。使用甲醇清洗捞起的膜片,在105℃真空干燥3小时,测量其重量(不溶成分的质量)W1。然后,按照下式,算出粒子状聚合物在电解液中的溶出量(%)。

[0157] 电解液溶出量(%) =  $100 - (W1/W0) \times 100$

[0158] <低温输出特性>

[0159] 在25℃的环境下使通过后述的方法制造的800mAh卷绕型的锂离子二次电池静置24小时后,在25℃的环境下,进行4.4V、0.1C、5小时的充电操作,测定此时的电压V0。然后,在-10℃的环境下,以1C的放电倍率进行放电操作,测定从放电开始15秒后的电压V1。低温输出特性以 $\Delta V = V0 - V1$ 所示的电压变化进行评价,该值越小低温输出特性越优异。评价A表示低温输出特性最优异。

[0160] 评价A:  $500 \leq \Delta V (\text{mV})$

[0161] 评价B:  $500 < \Delta V (\text{mV}) \leq 700$

[0162] 评价C:  $700 < \Delta V (\text{mV}) \leq 900$

[0163] 评价D:  $900 \leq \Delta V (\text{mV})$

[0164] <粒子状聚合物1~9和粒子状聚合物比较1~比较5的制备>

[0165] 使用表1所示的配合的核部的单体组合物、乳化剂及壳部的单体组合物,按照以下

的步骤制备粒子状聚合物1~9和粒子状聚合物比较1~比较5。

[0166] 在带有搅拌机的5MPa耐压容器中加入核部的单体组合物;乳化剂;150质量份的离子交换水;以及0.5质量份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,充分地搅拌。然后,加热到60℃开始聚合。使其继续聚合直到聚合转化率达到96%,由此得到包含构成核部的粒子状聚合物的水分散液。接着,将该水分散液加热到70℃。在该水分散液中历时30分钟连续供给壳部的单体组合物,继续聚合。在聚合转化率达到96%的时刻冷却,终止反应,由此制备包含粒子状聚合物的水分散液。观察得到的粒子状聚合物的剖面,结果是壳部由聚合物的粒子构成。

[0167] <粒子状聚合物10的制备>

[0168] 相对于实施例1,制备非核壳结构的粒子状聚合物。具体而言,在带有搅拌机的5MPa耐压容器中,如表2所示那样加入实施例1的核部的单体组合物、壳部的单体组合物;乳化剂;150质量份的离子交换水;以及0.5质量份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,充分地搅拌。然后,加热到60℃开始聚合。使其继续聚合直到聚合转化率达到96%。接着,冷却而终止反应,由此制备包含粒子状聚合物的水分散液。

[0169] [表1]

[0170]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
配合的核部 单体组合物 (质量份)	42 0.7 0 24.5 2.8	20 0.7 22 24.5 2.8	10 0.7 32 24.5 2.8	49 0.7 0 17.5 2.8	42 3.5 0 21.7 2.8	42 0.15 0 25.05 2.8	42 0.7 0 24.5 2.8	42 0.7 0 24.5 2.8	42 0.7 0 24.5 2.8	60 0.7 0 6.5 2.8	3 0.7 0.39 24.5 2.8	42 0.05 0 25.05 2.8	42 4.5 0 20.7 2.8	42 6 0 19.2 2.8
核部乳化剂 (质量份)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	1.0	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
配合的壳部 单体组合物 (质量份)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
粒子状聚合物 体积平均粒径 (nm)	550	550	550	550	550	550	480	420	780	550	550	550	550	550
评价项目	电液液溶出量 (%)	1	0.18	9	0.19	9.5	1	1	1	12	1	15	0.11	0.05
	粘接性	A	B	C	A	B	A	C	C	A	D	A	D	D
	经时粘接性	A	A	A	B	A	A	A	A	D	B	D	C	D
	低温输出特性	A	A	A	C	A	C	B	A	D	B	C	A	A

[0171] [表2]

		实施例10	
[0172]	配合的 单体 组合物 (质量份)	丙烯腈	42
		二甲基丙烯酸乙酯	0.7
		甲基丙烯酸甲酯	0
		丙烯酸丁酯	24.5
		甲基丙烯酸	2.8
		十二烷基苯磺酸钠	0.3
	苯乙烯	30	
	粒子状聚合物 体积平均粒径 (nm)	550	
评价项目	电解液溶出量 (%)	0.8	
	粘接性	B	
	经时粘接性	B	
	低温输出特性	B	

[0173] <粘接层用粘结剂的制备>

[0174] 在装有搅拌机的反应器中,分别供给70质量份的离子交换水、0.15质量份的作为乳化剂的月桂基硫酸钠(Kao Chemical公司制造、产品名“Emal 2F”)以及0.5份的过硫酸铵,用氮气置换气相部,升温到60℃。另一方面,在另外的容器中将50质量份的离子交换水,0.5质量份的作为分散剂的十二烷基苯磺酸钠、以及95质量份的作为(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸丁酯、2质量份的丙烯腈、2质量份的甲基丙烯酸、1质量份的N-羟甲基丙烯酰胺混合,得到单体混合物。将该单体混合物历时4小时连续地添加到上述反应器中,在60℃进行聚合。添加完毕后,在70℃进一步搅拌3小时,终止反应,制备包含粘接层用粘结剂的水分散液。

[0175] <非水系二次电池粘接层用组合物的制备>

[0176] 相对于以固体成分换算为100质量份的制备的包含粒子状聚合物的水分散液,将以固体成分换算为14质量份的制备的包含粘接层用粘结剂的水分散液、以固体成分换算为2质量份的作为粘度调节剂的环氧乙烷-环氧丙烷共聚物(固体成分浓度70质量%,聚合比:5/5(质量比))以及以固体成分换算为0.0005质量份的1,2-苯并异噻唑-3-酮(固体成分浓度5.0质量%)进行混合,进而混合离子交换水使得固体成分浓度为15质量%,制备浆状的非水系二次电池粘接层用组合物。

[0177] <间隔件的制备>

[0178] 作为二次电池的低温输出特性评价用的间隔件,准备聚乙烯制的多孔基材(厚度16μm,葛尔莱值210s/100cc)作为间隔件基材。在该间隔件基材的两面上使用喷涂法涂敷制备的非水系二次电池粘接层用组合物,在50℃使其干燥1分钟。由此,在间隔件基材的两面形成1层的厚度为1μm的粘接层,得到涂敷间隔件。此外,作为粘接性评价用和经时粘接性评价用的间隔件,得到仅在间隔件的基材的一面同样地形成粘接层的涂敷间隔件。

[0179] <负极的制备>

[0180] 在带有搅拌机的5MPa的耐压容器中,加入33.5质量份的1,3-丁二烯、3.5质量份的衣康酸、62质量份的苯乙烯、1质量份的丙烯酸-2-羟基乙酯、0.4质量份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、150质量份的离子交换水以及0.5质量份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,充分地搅拌后,加热到50℃开始聚合。在聚合转化率达到96%的时刻冷却而终止反应,得到包含粒子状粘结剂(SBR)的混合物。在该包含粒子状粘结剂的混合物中添加5%氢氧化钠水溶液,调节至pH8后,通过加热减压蒸馏从混合物中除去未反应的单体。然后将该混合物冷

却至30℃以下,得到包含粒子状粘结剂的水分散液。

[0181] 接着,加入100质量份的作为负极活性物质的人造石墨(体积平均粒径D50:15.6 $\mu$ m)、以固体成分换算为1质量份的作为增稠剂的羧甲基纤维素钠盐(日本制纸公司制“MAC350HC”)的2%水溶液、以及离子交换水,调节成固体成分浓度为68%后,在25℃混合60分钟,得到混合液。在该混合液中加入离子交换水,调节成固体成分浓度为62%后,进而在25℃混合15分钟。接着,在该混合液中,加入以固体成分换算为1.5质量份的制备的包含粒子状粘结剂的水分散液,进而加入离子交换水,调节成最终固体成分浓度为52%,进而混合10分钟。在减压下对其进行脱泡处理,得到流动性好的二次电池负极用组合物。

[0182] 使用缺角轮涂敷机,在作为集流体的厚20 $\mu$ m的铜箔上以干燥后的膜厚为150 $\mu$ m左右的方式涂敷该二次电池负极用组合物,并使其干燥。该干燥通过将铜箔以0.5m/分钟的速度在60℃的烘箱内运送2分钟而进行。然后,在120℃加热处理2分钟得到压制前的负极卷料。使用辊式压制机对该负极卷料进行压延,得到厚度80 $\mu$ m的具有负极复合材料层的负极。

[0183] <正极的制备>

[0184] 将100质量份的作为正极活性物质的LiCoO<sub>2</sub>(体积平均粒径D50:12 $\mu$ m)、2质量份的作为导电材料的乙炔炭黑(电气化学工业公司制造,产品名“HS-100”)以及以固体成分换算为2质量份的作为粘结剂的聚偏氟乙烯(KUREHA公司制造,产品名“#7208”)进行混合,在其中加入N-甲基吡咯烷酮使得全部固体成分浓度为70%。使用行星式搅拌机对这些进行混合,得到二次电池正极用组合物。

[0185] 使用缺角轮涂敷机,在作为集流体的厚20 $\mu$ m的铝箔上以干燥后的膜厚为150 $\mu$ m左右的方式涂敷该二次电池正极用组合物,并使其干燥。该干燥通过将铝箔以0.5m/分钟的速度在60℃的烘箱内运送2分钟而进行。然后,在120℃加热处理2分钟得到压制前的正极卷料。使用辊式压制机对该正极卷料进行压延,得到厚度80 $\mu$ m的具有正极复合材料层正极。

[0186] <非水系二次电池的制造>

[0187] 将制备的正极、涂敷间隔件及负极分别切成49cm $\times$ 5cm、55cm $\times$ 5.5cm、50cm $\times$ 5.2cm。接着,以正极复合材料层面向间隔件的两面中的一面的粘结层、负极复合材料层面向间隔件的两面中的另一面的粘接层的方式配置正极与负极,得到正极/间隔件/负极的层叠体。接着,使用卷绕机将该层叠体进行卷绕,得到卷绕体。在70℃、1.0Mpa对该卷绕体压制8秒,制成扁平体。使用作为电池的外包装的铝包材外包装对该扁平体进行包装,以空气无残留的方式注入电解液(组成:碳酸亚乙酯:碳酸甲乙酯:碳酸二乙酯=30:20:50(体积比),电解质浓度1M的LiPF<sub>6</sub>)。进而,为了密封铝包材的开口,进行150℃的热封,将铝外包装封口。由此,制造放电容量800mAh的卷绕型锂离子二次电池。

[0188] 根据表1,在比较例1和比较例3中,虽然粘接性良好但经时粘接性低。这推测是由以下导致的:在比较例1中,虽然粒子状聚合物的交联性单体单元适量,但(甲基)丙烯腈单体单元多,在高温下粘接层的粒子状聚合物在电解液中较多溶出。同样地,推测是由以下导致的:在比较例3中,虽然(甲基)丙烯腈单体单元适量,但交联性单体单元少,在高温下粒子状聚合物在电解液中较多溶出。根据表1的实施例可知,电解液溶出量越小(特别是1%以下的情况)越能得到优异的经时粘接性。根据表2的实施例10可知,非核壳结构的粒子状聚合物也能得到良好的经时粘接性。在比较例4和比较例5中,可推测虽然电解液溶出量少,但由于初期的粘接性低,所以当在电解液中在高温经过长时间时,粘接性的降低的程度大,经时

粘接性也变低。在使用实施例1等具有优异的经时粘接性的粘接层的二次电池中,可得到低温输出特性也良好的结果。

[0189] 产业上的可利用性

[0190] 根据本发明,能够提供能够得到抑制了在高温下的经时粘接性降低的粘接层的非水系二次电池粘接层用组合物。根据本发明,能够提供能够抑制在高温下的经时粘接性降低的非水系二次电池粘接层。根据本发明,能够提供能够抑制在高温下的经时粘接性降低的层叠体。根据本发明,能够提供低温输出特性良好的非水系二次电池。