(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
2022年8月4日(04.08.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/163767 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 50/42* (2021.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 50/449* (2021.01)
H01M 10/05 (2010.01) *H01M 50/46* (2021.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/003135

(22) 国際出願日： 2022年1月27日(27.01.2022)

(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 2021-013981 2021年1月29日(29.01.2021) 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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, 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：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/163767 A1

(54) **Title:** NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 非水系二次電池

(57) **Abstract:** A nonaqueous secondary battery according to the present invention is provided with a positive electrode, a negative electrode, an electrolyte solution and a separator. The positive electrode is provided with a current collector and a positive electrode mix layer formed on the current collector. The positive electrode mix layer comprises a positive electrode active material, an electroconductive material, and a polymer A. The polymer A contains a nitrile-group-containing monomer unit and at least one of a conjugated diene monomer unit and an alkylene structure unit. The content of the polymer A in the positive electrode mix layer is 0.01 to 8% by mass inclusive. The separator is provided with a separator base and an adhesive layer formed on the separator base. The adhesive layer contains a polymer B, in which the rate of coating of the adhesive layer with the polymer B is 3 to 70% inclusive.

(57) 要約：本発明の非水系二次電池は、正極、負極、電解液、およびセパレータを備える。前記正極は、集電体と、前記集電体上に形成された正極合材層とを備える。前記正極合材層は、正極活物質と、導電材と、重合体Ａとを含む。前記重合体Ａは、ニトリル基含有単量体単位と、共役ジエン単量体単位およびアルキレン構造単位の少なくとも一方とを含む。前記正極合材層中の前記重合体Ａの含有量は０．０１質量％以上８質量％以下である。前記セパレータは、セパレータ基材と、前記セパレータ基材上に形成された接着層とを備える。前記接着層は重合体Ｂを含み、前記接着層の前記重合体Ｂの被覆率が３％以上７０％以下である。

明　細　書

発明の名称 ： 非水系二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、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は、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。そして、非水系二次電池は、一般に、電極（正極および負極）、並びに、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、非水系二次電池の電池部材としては、結着材を含み、任意に、電池部材に所望の機能を発揮させるために配合されている粒子（以下、「機能性粒子」という。）を含んでなる機能層を備える部材が使用されている。

具体的に、非水系二次電池のセパレータとしては、セパレータ基材の上に、結着材を含む接着層や、結着材と機能性粒子としての非導電性粒子とを含む多孔膜層を備えるセパレータが使用されている。また、非水系二次電池の電極としては、集電体の上に、結着材と機能性粒子としての電極活物質粒子とを含む電極合材層を備える電極や、集電体上に電極合材層を備える電極基材の上に、さらに上述の接着層や多孔膜層を備える電極が使用されている。

[0004] 例えば、特許文献１および２では、結着材として、コアシェル構造を有する粒子状重合体を含む接着層を基材上に備えるセパレータや、結着材としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）等の重合体を含み、機能性粒子として正極活物質粒子を含む正極合材層を集電体上に備える正極などを用いたリチウムイオン二次電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０１９／１３１３４８号

特許文献2：国際公開第２０１７／０９４２５２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、近年は非水系二次電池の更なる高性能化が求められている。そして、レート特性およびサイクル特性などの電池特性を向上させる観点から、非水系二次電池はセル内における電解液の移動性（以下、単に「電解液移動性」と称することある。）に優れることが求められている。

しかしながら、上記従来技術のセパレータや正極などの電池部材を用いた非水系二次電池は、電解液移動性に改善の余地があった。

[0007] また、安全性の観点から、非水系二次電池においては、電解液に浸漬された状態（即ち、電解液中）のセパレータが高い耐熱収縮性を有することが求められる。

しかしながら、上記従来技術のセパレータや正極などの電池部材を用いた非水系二次電池においては、セパレータの耐熱収縮性に改善の余地があった。

[0008] そこで、本発明は、電解液移動性およびセパレータの耐熱収縮性に優れた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

[0009] 本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、正極、負極、電解液、およびセパレータを備える非水系二次電池において、正極活物質と導電材と所定の重合体とを含む正極合材層を有する正極、および、重合体を含み、重合体の被覆率が所定の範囲内である接着層を有するセパレータを用いれば、非水系二次電池の電解液移動性およびセパレータの耐熱収縮性を向上させ得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] 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は、正極、負極、電解液、およびセパレータを備える非水系二次電池であって、前記正極が、集電体と、前記集電体上に形

成された正極合材層とを備え、前記正極合材層が、正極活物質と、導電材と、重合体Ａとを含み、前記重合体Ａが、ニトリル基含有単量体単位と、共役ジエン単量体単位およびアルキレン構造単位の少なくとも一方とを含み、前記正極合材層中の前記重合体Ａの含有量が０．０１質量％以上８質量％以下であり、前記セパレータが、セパレータ基材と、前記セパレータ基材上に形成された接着層とを備え、前記接着層が重合体Ｂを含み、前記接着層の前記重合体Ｂの被覆率が３％以上７０％以下であることを特徴とする。このように、正極活物質と導電材と所定の重合体とを含む正極合材層を有する正極、および、重合体を含み、重合体の被覆率が所定の範囲内である接着層を有するセパレータを少なくとも備える非水系二次電池は、電解液移動性およびセパレータの耐熱収縮性に優れている。

なお、本発明において、重合体が「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繰り返し単位が含まれている」ことを意味する。そして、本明細書において、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「単量体単位の含有割合」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。加えて、重合体中におけるそれぞれの「単量体単位の含有割合」は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ及び^{13}Ｃ－ＮＭＲなどの核磁気共鳴（ＮＭＲ）法を用いて測定することができる。

また、本発明において、接着層の重合体Ｂの被覆率は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

さらに、本明細書中において、「セパレータの耐熱収縮性」は、非水系二次電池内において電解液に浸漬された状態（即ち、電解液中）のセパレータの耐熱収縮性を指すものとする。

[0011] ここで、本発明の非水系二次電池は、前記重合体Ａ中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が１０質量％以上５０質量％以下であることが好ましい。重合体Ａ中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記所定の範囲内であれば、非水系二次電池のレート特性およびサイクル特性を向上させること

ができる。

[0012] また、本発明の非水系二次電池は、前記正極合材層の空隙率が１５％以上５０％以下であることが好ましい。正極合材層の空隙率が上記所定の範囲内であれば、非水系二次電池の電解液移動性を更に向上させつつ、非水系二次電池のエネルギー密度を十分に高く確保することができる。

なお、本発明において、正極合材層の空隙率は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0013] さらに、本発明の非水系二次電池は、前記重合体Ｂが、酸基含有単量体単位、ヒドロキシル基含有単量体単位、エポキシ基含有単量体単位、アミド基含有単量体単位、およびニトリル基含有単量体単位からなる群より選択される少なくとも１種の極性基含有単量体単位を合計で０．１質量％以上５０質量％以下含むことが好ましい。重合体Ｂの上記所定の極性基含有単量体単位の合計含有割合が上記所定の範囲内であれば、非水系二次電池の電解液移動性およびセパレータの耐熱収縮性を更に向上させることができる。

[0014] また、本発明の非水系二次電池は、前記重合体Ｂ中の前記極性基含有単量体単位の合計含有割合をＸとし、前記重合体Ａ中のニトリル基含有単量体単位の含有割合をＹとして、ＸとＹとの比Ｘ／Ｙが０．０５以上１．２以下であることが好ましい。重合体Ｂ中の上記所定の極性基含有単量体単位の合計含有割合Ｘと、重合体Ａ中のニトリル基含有単量体単位の含有割合Ｙの比Ｘ／Ｙが上記所定の範囲内であれば、非水系二次電池の電解液移動性およびセパレータの耐熱収縮性を更に向上させることができる。

[0015] さらに、本発明の非水系二次電池は、前記重合体Ｂが（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を５質量％以上８０質量％以下含むことが好ましい。重合体Ｂ中の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が上記所定の範囲内であれば、非水系二次電池の電解液移動性およびセパレータの耐熱収縮性を十分に高く確保しつつ、非水系二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

なお、本発明において、「（メタ）アクリル」とは、アクリルおよび／ま

たはメタクリルを意味する。

[0016] また、本発明の非水系二次電池は、前記重合体Ｂがフッ素含有単量体単位を含む重合体を含んでいてもよい。

[0017] さらに、本発明の非水系二次電池は、前記重合体Ａ中の１，２－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位および３，４－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位の合計含有割合が３０質量％以下であることが好ましい。重合体Ａ中の１，２－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位および３，４－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位の合計含有割合が上記所定値以下であれば、非水系二次電池のレート特性を向上させることができる。

なお、本発明において、重合体Ａ中の１，２－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位および３，４－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位の合計含有割合は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0018] また、本発明の非水系二次電池は、前記正極合材層と前記接着層とが接することが好ましい。本発明の非水系二次電池内において正極合材層と接着層とが接していれば、非水系二次電池の電解液移動性を更に向上させることができる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、電解液移動性およびセパレータの耐熱収縮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

[0020] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0021] （非水系二次電池）

本発明の非水系二次電池は、正極、負極、電解液、およびセパレータを備える。そして、正極は、集電体と、集電体上に形成された正極合材層とを備え、正極合材層は、正極活物質と、導電材と、所定の重合体Ａとを含む正極合材層を有する。ここで、正極合材層中の重合体Ａの含有量が所定の範囲内

である。また、セパレータは、セパレータ基材と、セパレータ基材上に形成された接着層とを備え、接着層は、重合体Ｂを含む。さらに、接着層の重合体Ｂの被覆率が所定の範囲内である。

本発明の非水系二次電池は、上記正極合材層を備える正極と、上記接着層を備えるセパレータとを備えているため、電解液移動性に優れている。特に、本発明の非水系二次電池は、高容量化等の目的で電極合材層（正極合材層および負極合材層）を高密度化した場合であっても、優れた電解液移動性を発揮することができる。そして、本発明の非水系二次電池は、電解液移動性に優れているため、優れたサイクル特性およびレート特性（例えば、低温レート特性）を発揮することができる。また、本発明の非水系二次電池は、上記接着層を有するセパレータを備えているため、セパレータと、例えば正極等の他の電池部材とが良好に接着されている。そして、セパレータと他の電池部材とを良好に接着させることにより、非水系二次電池内におけるセパレータの耐熱収縮性を向上させると共に、非水系二次電池の電解液移動性を高めることができる。

[0022] ここで、本発明の非水系二次電池が備える正極、負極、およびセパレータなどの電池部材は、通常、セパレータの一方の面側に正極が、セパレータの他方の面側に負極が位置するように配置される。より具体的には、例えば、セパレータの一方の面側と正極の正極合材層側とが対向するように配置され、セパレータの他方の面側と負極の負極合材層側とが対向するように配置される。

[0023] なお、以下では、一例として非水系二次電池がリチウムイオン二次電池である場合について説明するが、本発明は下記の一例に限定されるものではない。

[0024] ＜正極＞

本発明の非水系二次電池が備える正極は、集電体と、集電体上に形成された正極合材層とを備えている。

[0025] ＜＜集電体＞＞

ここで、集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などの金属材料からなる集電体を用い得る。なお、前記の材料は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。中でも、正極の作製に用いる集電体としては、アルミニウムからなる薄膜（アルミニウム箔）を用いることが好ましい。

[0026] ＜＜正極合材層＞＞

集電体上に形成された正極合材層は、正極活物質と、導電材と、所定の重合体Ａとを含んでいる。そして、正極合材層中の重合体Ａの含有量が所定の範囲内である。なお、正極合材層は、任意で、正極活物質、導電材、および重合体Ａ以外の成分（その他の成分）を更に含んでいてもよい。

[0027] 〔正極活物質〕

正極活物質としては、特に限定されることなく、リチウム含有コバルト酸化物（ＬｉＣｏO_2）、マンガン酸リチウム（ＬｉＭｎ$_2O_4$）、リチウム含有ニッケル酸化物（ＬｉＮｉO_2）、Ｃｏ－Ｎｉ－Ｍｎのリチウム含有複合酸化物（Ｌｉ（Ｃｏ Ｍｎ Ｎｉ）O_2）、Ｎｉ－Ｍｎ－Ａｌのリチウム含有複合酸化物、Ｎｉ－Ｃｏ－Ａｌのリチウム含有複合酸化物、オリビン型リン酸鉄リチウム（ＬｉＦｅＰO_4）、オリビン型リン酸マンガンリチウム（ＬｉＭｎＰO_4）、Li_2MnO_3－ＬｉＮｉO_2系固溶体、$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$（０＜Ｘ＜２）で表されるリチウム過剰のスピネル化合物、Ｌｉ［$Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}$］$O_2$、ＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｍｎ$_{1.5}O_4$等の既知の正極活物質が挙げられる。

なお、正極活物質の粒子径は、特に限定されることなく、従来使用されている正極活物質と同様とすることができる。

[0028] －正極合材層中の含有量－

正極合材層中の正極活物質の含有量は、本発明の所望の効果が得られる範囲内であれば、特に限定されることはないが、８２質量％以上であることが好ましく、８８質量％以上であることがより好ましく、９２質量％以上であ

ることが更に好ましく、９９質量％以下であることが好ましい。正極合材層中の正極活物質の含有量が上記下限以上であれば、非水系二次電池のエネルギー密度を向上させることができる。一方、正極合材層中の正極活物質の含有量が上記上限以下であれば、正極合材層中に後述する導電材および重合体Ａなどを十分に含有させることができるため、非水系二次電池のレート特性を十分に高く確保することができる。

[0029]〔導電材〕

導電材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボン繊維、カーボンナノチューブ等の導電性カーボン；黒鉛などの炭素粉末；各種金属のファイバー及び箔；などが挙げられる。中でも、導電材としては、アセチレンブラック、カーボンナノチューブを用いることが好ましく、カーボンナノチューブを用いることがより好ましい。なお、カーボンナノチューブとしては、単層カーボンナノチューブおよび多層カーボンナノチューブのいずれを用いることもできる。

[0030]－含有量－

正極合材層中の導電材の含有量は、本発明の所望の効果が得られる範囲内であれば、特に限定されることはないが、０．０２質量％以上であることが好ましく、０．１質量％以上であることがより好ましく、０．２質量％以上であることが更に好ましく、１０質量％以下であることが好ましく、８質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが更に好ましく、２質量％以下であることが一層好ましい。正極合材層中の導電材の含有量が上記下限以上であれば、非水系二次電池のレート特性を向上させることができる。一方、正極合材層中の導電材の含有量が上記上限以下であれば、正極合材層中に上述した正極活物質を十分に含有させることができるため、非水系二次電池のエネルギー密度を十分に高く確保することができる。

[0031]〔重合体Ａ〕

正極合材層に含まれる重合体Ａは、ニトリル基含有単量体単位と、共役ジ

エン単量体単位およびアルキレン構造単位の少なくとも一方とを含む。そして、正極合材層中の上記重合体Ａの含有量は所定の範囲内である。このように、所定量の上記重合体Ａを用いることにより、重合体Ａが正極合材層の形成に用いるスラリー組成物中で上述した導電材に良好に吸着することができる。これにより、当該スラリー組成物および当該スラリー組成物を用いて形成される正極合材層中に重合体を導電材と共に良好に分散させることができる。そして、正極合材層中に重合体Ａが良好に分散されることにより、正極合材層の電解液に対する親和性（電解液親和性）が高まるため、非水系二次電池の電解液移動性を向上させることができる。特に、非水系二次電池の高容量化等の目的で正極合材層を高密度化した場合であっても、正極合材層が所定量の重合体Ａを含むことにより、非水系二次電池は優れた電解液移動性を発揮することができる。また、上述のように、正極合材層中に導電材を良好に分散させることができるため、非水系二次電池のレート特性を向上させることができる。さらに、正極合材層が所定量の上記重合体Ａを含むことにより、正極合材層の柔軟性が高まるため、非水系二次電池のセル捲回性を向上させることができる。

なお、重合体Ａは、本発明の所望の効果が得られる範囲内で、ニトリル基含有単量体単位、共役ジエン単量体単位、およびアルキレン構造単位以外の構造単位を含んでいてもよい。

[0032] －ニトリル基含有単量体単位－

ニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、α，β－エチレン性不飽和ニトリル単量体が挙げられる。そして、α，β－エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有するα，β－エチレン性不飽和化合物であれば特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル；α－クロロアクリロニトリル、α－ブロモアクリロニトリルなどのα－ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、α－エチルアクリロニトリルなどのα－アルキルアクリロニトリル；などが挙げられる。これらの中でも、非水系二次電池のレート特性を更に向上させる観点から、ニトリル

基含有単量体としては、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが好ましく、アクリロニトリルがより好ましい。

これらは一種単独で、または、２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0033] そして、重合体Ａ中のニトリル基含有単量体単位の含有割合は、重合体Ａ中の全繰り返し単位（構造単位と単量体単位との合計）を１００質量％とした場合に、１０質量％以上であることが好ましく、２０質量％以上であることがより好ましく、２５質量％以上であることが更に好ましく、５０質量％以下であることが好ましく、４５質量％以下であることがより好ましく、４０質量％以下であることが更に好ましい。重合体Ａ中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記下限以上であれば、非水系二次電池のレート特性を更に向上させることができる。また、重合体Ａ中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記下限以上であれば、例えば、非水系二次電池内で正極の正極合材層と後述するセパレータの接着層とが接する場合において、正極とセパレータとの接着性を向上させることができる。一方、重合体Ａ中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記上限以下であれば、重合体Ａの電解液膨潤度が過度に高まることを抑制することにより、非水系二次電池のレート特性およびサイクル特性を更に向上させることができる。

[0034] －共役ジエン単量体単位－

共役ジエン単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、例えば、１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－エチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエンなどの炭素数４以上の共役ジエン化合物が挙げられる。

中でも、重合体Ａの電解液膨潤度が過度に高まることを抑制して非水系二次電池のレート特性およびサイクル特性を向上させる観点から、共役ジエン単量体としては、１，３－ブタジエンを用いることが好ましい。

[0035] －アルキレン構造単位－

ここで、アルキレン構造単位は、一般式：－C_nH_{2n}－［但し、ｎは２以上

の整数］で表わされるアルキレン構造のみで構成される繰り返し単位である。

なお、アルキレン構造単位は、直鎖状であっても分岐状であってもよいが、アルキレン構造単位は直鎖状、すなわち直鎖アルキレン構造単位であることが好ましい。また、アルキレン構造単位の炭素数は４以上である（即ち、上記一般式のｎが４以上の整数である）ことが好ましい。

そして、重合体へのアルキレン構造単位の導入方法は、特に限定はされないが、例えば以下の（１）または（２）の方法：

（１）共役ジエン単量体を含む単量体組成物から重合体を調製し、当該重合体に水素添加することで、共役ジエン単量体単位をアルキレン構造単位に変換する方法

（２）１－オレフィン単量体を含む単量体組成物から重合体を調製する方法

が挙げられる。これらの中でも、（１）の方法が重合体の製造が容易であり好ましい。

[0036] すなわち、アルキレン構造単位は、共役ジエン単量体単位を水素化して得られる構造単位（共役ジエン水素化物単位）であることが好ましく、１，３－ブタジエン単位を水素化して得られる構造単位（１，３－ブタジエン水素化物単位）であることがより好ましい。

なお、１－オレフィン単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセンなどが挙げられる。

これらの共役ジエン単量体や１－オレフィン単量体は、単独で、または、２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0037] そして、重合体Ａ中の共役ジエン単量体単位およびアルキレン構造単位の合計含有割合は、重合体Ａ中の全繰り返し単位（構造単位と単量体単位との合計）を１００質量％とした場合に、５０質量％以上であることが好ましく、５５質量％以上であることがより好ましく、６０質量％以上であることが更に好ましく、９０質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることが好ましく、７５質量％以下であることが更に好ましい。

[0038] －１，２－結合または３，４－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位－

なお、重合体Ａ中において、共役ジエン単量体単位は、共役ジエン単量体が１，２－結合で重合（１，２－付加重合）した構造を有していてよいし、共役ジエン単量体が３，４－結合で重合（３，４－付加重合）した構造を有していてもよいし、共役ジエン単量体が１，４－結合で重合（１，４－付加重合）した構造を有していてもよい。

そして、重合体Ａ中の１，２－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位および３，４－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位の合計含有割合は、３０質量％以下であることが好ましく、２０質量％以下であることがより好ましく、１０質量％以下であることが更に好ましい。重合体Ａ中の１，２－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位および３，４－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位の合計含有量が上記上限以下であれば、重合体Ａ中に側鎖構造が過剰に形成されることを抑えて、重合体Ａの電解液膨潤度が過度に高まることを抑制できるため、非水系二次電池のレート特性およびサイクル特性を向上させることができる。

また、重合体Ａ中の１，２－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位および３，４－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位の合計含有割合の下限は、特に限定されることなく、０質量％であってもよく、１質量％以上であってもよいし、５質量％以上であってもよい。

[0039] ここで、重合体Ａ中における「１，２－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位」および「３，４－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位」は、水素化されていてもよい。即ち、「１，２－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位」には、共役ジエン単量体が１，２－結合で重合した後に水素化されて形成されたアルキレン構造単位が含まれ、「３，４－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位」には、共役ジエン単量体が３，４－結合で重合した後に水素化されて形成さ

れたアルキレン構造単位が含まれるものとする。

[0040] また、共役ジエン単量体が１，３－ブタジエンである場合、上述した「重合体Ａ中の１，２－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位および３，４－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位の合計含有割合」は、「重合体Ａ中の１，２－結合で重合した共役ジエン単量体（１，３－ブタジエン）に由来する構造単位の含有割合」を意味する。

[0041] さらに、重合体Ａ中の１，２－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位および３，４－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位の合計含有割合は、重合体Ａを調製する際の重合条件（例えば、重合温度や単量体単位の供給方法、使用する分子量調整剤の種類および量）などによって調節することができる。

[0042] －重合体Ａの調製方法－

なお、上述した重合体Ａの調製方法は特に限定されないが、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を重合して重合体を得た後、必要に応じて、得られた重合体を水素化（水素添加）することで調製することができる。

ここで、重合体の調製に用いる単量体組成物中の各単量体の含有割合は、重合体中の各繰り返し単位の含有割合に準じて定めることができる。

また、重合に使用される乳化剤、分散剤、重合開始剤、重合助剤、分子量調整剤などの添加剤は、一般に用いられるものを使用しうる。これらの添加剤の使用量も、一般に使用される量としうる。重合条件は、重合方法および重合開始剤の種類などに応じて適宜調整しうる。

そして、重合様式は、特に制限なく、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方法も用いることができる。また、重合反応としては、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反応も用いることができる。

水素化は、油層水素化法または水層水素化法等の既知の水素化方法を用いて行うことができる。また、水素化に用いる触媒としては、公知の選択的水素化触媒であれば限定なく使用でき、パラジウム系触媒やロジウム系触媒を

用いることができる。これらは２種以上併用してもよい。

[0043] －ヨウ素価－

重合体Ａのヨウ素価は、１００ｍｇ／１００ｍｇ以下とすることができ、８０ｍｇ／１００ｍｇ以下であることが好ましく、６０ｍｇ／１００ｍｇ以下であることがより好ましく、４０ｍｇ／１００ｍｇ以下であることが更に好ましい。重合体Ａのヨウ素価が上記上限以下であれば、重合体Ａの導電材への吸着性が向上し、正極合材層中の導電材を更に良好に分散させることができるため、非水系二次電池のレート特性を更に向上させることができる。

なお、重合体Ａのヨウ素価の下限は、特に限定されないが、例えば、１ｍｇ／１００ｍｇ以上であってもよいし、５ｍｇ／１００ｍｇ以上であってもよいし、１０ｍｇ／１００ｍｇ以上であってもよい。

なお、重合体Ａのヨウ素価は、ＪＩＳ　Ｋ６２３５（２００６）に準拠する方法により測定することができる。

[0044] －重量平均分子量（Ｍｗ）－

重合体Ａの重量平均分子量（Ｍｗ）は、５００，０００以下であることが好ましく、３００，０００以下であることがより好ましく、１７０，０００以下であることが更に好ましく、１００，０００以下であることが一層好ましく、５，０００以上であることが好ましい。重合体Ａの重量平均分子量（Ｍｗ）が上記上限以下であれば、重合体Ａの導電材への吸着性が向上し、正極合材層中の導電材を更に良好に分散させることができるため、非水系二次電池のレート特性を更に向上させることができる。一方、重合体Ａの重量平均分子量（Ｍｗ）が上記下限以上であれば、重合体Ａの電解液中への溶出を抑制することができるため、非水系二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

なお、重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0045] －正極合材層中の含有量－

正極合材層中の重合体Ａの含有量は、０．０１質量％以上であることが必

要であり、０．０５質量％以上であることが好ましく、０．０８質量％以上であることがより好ましく、８質量％以下であることが必要であり、４質量％以下であることが好ましく、３質量％以下であることがより好ましい。正極合材層中の重合体Ａの含有量が上記下限以上であれば、正極合材層の電解液親和性を十分に高めて、非水系二次電池の電解液移動性を向上させることができる。また、正極合材層中の重合体Ａの含有量が上記下限以上であれば、正極合材層中に導電材を良好に分散させることができるため、非水系二次電池のレート特性を向上させることができる。さらに、正極合材層中の重合体Ａの含有量が上記下限以上であれば、正極合材層の柔軟性を十分に高めて、非水系二次電池のセル捲回性を向上させることができる。一方、正極合材層中の重合体Ａの含有量が上記上限以下であれば、電解液の移動が過剰量の重合体Ａにより妨げられることを抑制し、非水系二次電池の電解液移動性を十分に高く確保することができる。

[0046] 〔その他の成分〕

正極合材層は、上述した成分以外に、任意で、その他の成分を含んでいてもよい。

その他の成分としては、上述した重合体Ａとは組成の異なる重合体、特開２０１３－１７９０４０号公報に記載されたような既知の添加剤等を用いることができる。

上述した重合体Ａとは組成の異なる重合体としては、例えば、フッ素系重合体を用いることができる。ここで、フッ素系重合体は、フッ素含有単量体単位を含む重合体である。そして、フッ素系重合体の具体例としては、例えば、特開２０１８－１７４１５０号公報に記載のポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ）等が挙げられる。

重合体Ａとは組成の異なる重合体としてフッ素系重合体を用いる場合、正極合材層中のフッ素系重合体の含有量は、本発明の所望の効果が得られる範囲内で調整することができる。

[0047]〔密度〕

正極合材層の密度は、正極合材層に含まれる正極活物質の種類に応じて適宜調整することができる。正極合材層の密度を上げることで、非水系二次電池のエネルギー密度を向上させることができる。一方、正極合材層の密度を下げることで、非水系二次電池の電解液移動性を更に向上させることができる。また、正極合材層の密度を下げることで、非水系二次電池のセル捲回性およびレート特性を更に向上させることができる。

なお、正極合材層の密度は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

また、正極合材層の密度は、例えば、正極合材層に含まれる正極活物質等の成分の種類や配合量、および正極の製造方法におけるプレスの条件などによって調節することができる。

[0048]〔目付量〕

正極合材層の目付量は、正極合材層に含まれる正極活物質の種類に応じて適宜調整することができる。正極合材層の目付量を上げることで、非水系二次電池を高容量化することができる。一方、正極合材層の目付量を下げることで、正極合材層からのリチウムイオンの出し入れが容易になり、高出力化することができる。

なお、正極合材層の目付量は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

また、正極合材層の目付量は、例えば、正極合材層に含まれる正極活物質等の成分の種類や配合量、および後述する正極の製造方法における正極合材層用スラリー組成物の集電体上への塗布量などによって調節することができる。

[0049]〔空隙率〕

正極合材層の空隙率は、１５％以上であることが好ましく、２１％以上であることがより好ましく、２４％以上であることが更に好ましく、２８％以上であることが一層好ましく、５０％以下であることが好ましく、４５％以

下であることがより好ましく、４０％以下であることが更に好ましく、３７％以下であることが一層好ましい。正極合材層の空隙率が上記下限以上であれば、非水系二次電池の電解液移動性を更に向上させることができる。また、正極合材層の空隙率が上記下限以上であれば、非水系二次電池のセル捲回性およびレート特性を更に向上させることができる。また、正極合材層の空隙率が上記上限以下であれば、非水系二次電池のエネルギー密度を十分に高く確保することができる。

なお、正極合材層の空隙率は、例えば、正極合材層に含まれる正極活物質等の成分の種類や配合量、および正極の製造方法におけるプレスの条件などによって調節することができる。

[0050] ＜＜正極の製造方法＞＞

本発明の非水系二次電池が備える正極は、特に限定されないが、例えば、上述した正極活物質、導電材、重合体Ａ、および任意で用い得るその他の成分を含む正極合材層用スラリー組成物を集電体上に塗布する工程（塗布工程）と、集電体上に塗布されたスラリー組成物を乾燥して集電体上に正極合材層を形成する工程（乾燥工程）とを経て製造される。

[0051] 〔正極合材層用スラリー組成物〕

ここで、正極合材層用スラリー組成物は、例えば、上述した正極活物質、導電材、重合体Ａ、および任意で用い得るその他の成分を溶媒中に溶解または分散させることにより調製することができる。

具体的には、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどの混合機を用いて上記各成分と溶媒とを混合することにより、正極合材層用スラリー組成物を調製することができる。

溶媒としては、特に限定されないが、例えば、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、アセトン等の有機溶媒などが挙げられる。これらの中でも、重合体Ａの溶解性および正極合材層用スラリー組成物の安定性の観点で、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）が好ましい。

なお、導電材と重合体Ａとを溶媒中で混合して、導電材分散液を調製した後に、当該導電材分散液と、正極活物物質と、その他の成分とを更に溶媒中で混合することにより、正極合材層用スラリー組成物を調製してもよい。

[0052] 〔塗布工程〕

上記正極合材層用スラリー組成物を集電体上に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。この際、正極合材層用スラリー組成物を集電体の片面だけに塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。塗布後乾燥前の集電体上のスラリー膜の厚みは、乾燥して得られる正極合材層の厚みに応じて適宜に設定しうる。

[0053] 〔乾燥工程〕

集電体上の正極合材層用スラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥法、真空乾燥法、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。このように集電体上の正極合材層用スラリー組成物を乾燥することで、集電体上に正極合材層を形成し、集電体と正極合材層とを備える非水系二次電池用の正極を得ることができる。

[0054] なお、乾燥工程の後、金型プレスまたはロールプレスなどを用い、正極合材層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、正極合材層と集電体との接着性を向上させることができる。また、加圧処理により、正極合材層の密度および空隙率を上述した所定の範囲内に容易に調整することができる。

[0055] ＜負極＞

負極としては、非水系二次電池において用いられている既知の正極および負極を使用することができる。

具体的には、負極としては、特に限定されることなく、集電体上に負極合材層が形成された電極を用いることができる。ここで、集電体、負極合材層

中の成分（例えば、負極活物質および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る。具体的には、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。

[0056] ＜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。例えば、非水系二次電池がリチウムイオン二次電池である場合には、支持電解質としては、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$_4$、CF_3SO_3Li、$C_4F_9SO_3Li$、CF_3COOLi、$(CF_3CO)_2NLi$、$(CF_3SO_2)_2NLi$、$(C_2F_5SO_2)NLi$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$_4$、CF_3SO_3Liが好ましく、ＬｉＰＦ$_6$が特に好ましい。なお、電解質は１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導性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性を調節することができる。

[0057] また、電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）等のカーボネート類；γ－ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが好適に用いられる。またこれらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いのでカーボネート類を用いることが好ましく、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物を用いることが更に好ましい。

なお、電解液には、既知の添加剤、例えば、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）やエチルメチルスルホンなどを添加してもよい。

[0058] ＜セパレータ＞

本発明の非水系二次電池が備えるセパレータは、セパレータ基材と、セパレータ基材上に形成された接着層とを少なくとも備え、任意で、基材上に形成された耐熱層を更に備える。なお、本明細書中において、セパレータ基材と、セパレータ基材上に形成された接着層とを少なくとも備えるセパレータを「接着層付きセパレータ」と称することがある。

接着層を備えるセパレータを非水系二次電池に用いることで、非水系二次電池内においてセパレータと、例えば正極等の他の部材とを良好に接着させることができるため、セパレータの耐熱収縮性を向上させることができる。

[0059] ＜＜セパレータ基材＞＞

ここで、セパレータ基材としては、特に限定されないが、例えば、有機セパレータ基材などの既知のセパレータ基材を用いることができる。有機セパレータ基材は、有機材料からなる多孔性部材であり、有機セパレータ基材の例を挙げると、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂などを含む微多孔膜または不織布などが挙げられ、強度に優れることからポリエチレン製の微多孔膜や不織布が好ましい。なお、有機セパレータ基材の厚さは、任意の厚さとすることができ、通常０．５μｍ以上、好ましくは５μｍ以上であり、通常４０μｍ以下、好ましくは３０μｍ以下、より好ましくは２０μｍ以下である。

[0060] ＜＜接着層＞＞

セパレータ基材上に形成された接着層は、重合体Ｂを少なくとも含み、任意で、重合体Ｂ以外の成分（その他の成分）を更に含んでいる。そして、接着層の重合体Ｂの被覆率は所定の範囲内である。

接着層は、重合体Ｂの被覆率が所定の範囲内であるため、非水系二次電池内でセパレータを他の電池部材と良好に接着させることにより、セパレータ

に優れた耐熱収縮性を付与すると共に、非水系二次電池の電解液移動性を向上させることができる。

[0061] さらに、本発明の非水系二次電池内において、セパレータ基材上に形成された接着層は、上述した正極の正極合材層と接することが好ましい。重合体Ｂの被覆率が所定の範囲内である接着層と、上述したように電解液親和性に優れた正極合材層とが接することにより、非水系二次電池の電解液移動性を更に向上させることができる。

[0062] なお、本発明の非水系二次電池が備えるセパレータにおいては、セパレータ基材の片面上のみに接着層が形成されていてもよいし、セパレータ基材の両面上に接着層が形成されていてもよいが、上述したように接着層と正極合材層とが接するようにする観点から、少なくともセパレータ基材の正極側の面上に接着層が形成されていることが好ましく、隣接する正極および負極双方との接着性を高めて、セパレータの耐熱収縮性を更に向上させる観点から、セパレータ基材の両面上に接着層が形成されていることがより好ましい。

[0063] 〔重合体Ｂ〕

接着層に含まれる重合体Ｂは結着材として機能し得る成分である。

重合体Ｂとしては、結着材として機能し得るものであれば、特に限定されることはなく、液状媒体に不溶な重合体、および、液状媒体に溶解する重合体のいずれを用いることもできる。

なお、本発明において、「液状媒体に溶解する重合体」とは、温度２５℃において重合体０．５ｇを１００ｇの液状媒体に溶解した際に、不溶分が１．０質量％未満となる重合体を指す。さらに、本発明において「液状媒体に不溶な重合体」とは、２５℃において、重合体０．５ｇを１００ｇの液状媒体に溶解した際に、不溶分が９０質量％以上となる重合体を指す。ここで、液状媒体は、特に限定されず、例えば、水であってもよいし、有機溶媒であってもよいし、水と有機溶媒とを任意の比率で混合してなる混合溶媒であってもよい。なお、有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる

。

[0064] －組成－

重合体Ｂは、特に限定されないが、酸基含有単量体単位、ヒドロキシル基含有単量体単位、エポキシ基含有単量体単位、アミド基含有単量体単位、およびニトリル基含有単量体単位からなる群より選択される少なくとも１種の極性基含有単量体単位を含むことが好ましい。さらに、重合体Ｂは、酸基含有単量体単位、エポキシ基含有単量体単位、およびニトリル基含有単量体単位からなる群より選択される少なくとも１種を含むことがより好ましく、酸基含有単量体単位、エポキシ基含有単量体単位、およびニトリル基含有単量体単位をいずも含んでいることが更に好ましい。重合体Ｂが上記所定の極性基含有単量体単位を含めば、非水系二次電池内で接着層と正極合材層とが接する場合において、接着層中の重合体Ｂと正極合材層中の重合体Ａとが相互作用するためと推察されるが、セパレータと正極との接着性を更に高めることができる。これにより、非水系二次電池の電解液移動性およびセパレータの耐熱収縮性を更に向上させることができる。

なお、重合体Ｂは、上述した所定の極性基を有する単量体単位以外に、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含むことが好ましい。重合体Ｂが（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を更に含めば、接着層の電解液親和性が高まることにより、非水系二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

さらに、重合体Ｂは、上記所定の極性基含有単量体およびアクリル酸エステル単量体単位以外の単量体単位（その他の単量体単位）を更に含んでいてもよい。

[0065] ＝極性基含有単量単位＝

＝＝酸基含有単量体単位＝＝

酸基含有単量体単位を形成し得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、および、リン酸基を有する単量体を有する単量体が挙げられる。

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。

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。

これらの中でも、酸基含有単量体としては、カルボン酸基を有する単量体が好ましく、モノカルボン酸がより好ましく、アクリル酸およびメタクリル酸が更に好ましい。

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

[0066] 重合体Ｂが酸基含有単量体単位を含む場合、重合体Ｂ中の酸基含有単量体単位の含有割合は、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましく、１質量％以上であることが更に好ましく、１０質量％以下であることが好ましく、８質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが更に好ましい。重合体Ｂ中の酸基含有単量体単位の含有割合が上記所定の範囲内であれば、非水系二次電池の電解液移動性およびセパレータの耐熱収縮性を一層向上させることができる。

[0067] ＝＝ヒドロキシル基含有単量体単位＝＝

ヒドロキシル基含有単量体単位を形成し得るヒドロキシル基含有単量体としては、特に限定されないが、例えば、ヒドロキシル基含有ビニル単量体を用いることができる。ここで、ヒドロキシル基含有ビニル単量体は、ヒドロキシル基（－ＯＨ）と、ビニル基（－ＣＨ＝ＣＨ$_2$）またはイソプロペニル基（－Ｃ（ＣＨ$_3$）＝ＣＨ$_2$）とを有し、当該ビニル基が有するエチレン性不飽和結合（Ｃ＝Ｃ）が分子中に１つである単官能化合物である。ヒドロキシル基含有ビニル単量体としては、例えば、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、Ｎ－ヒドロキシメチルアクリルアミド（Ｎ－メチロールアクリルアミド）、Ｎ－ヒドロキシメチルメタクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルメタクリルアミドなどが挙げられる。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。

なお、本発明において、例えば、Ｎ－ヒドロキシメチルアクリルアミド（Ｎ－メチロールアクリルアミド）等のアミド基を有するヒドロキシル基含有ビニル単量体は、「ヒドロキシル基含有単量体」として扱うものとする。

[0068] なお、重合体Ｂがヒドロキシル基含有単量体単位を含む場合、重合体Ｂ中のヒドロキシル基含有単量体単位の含有割合は、本発明の所望の効果が得られる範囲内で適宜調整することができる。

[0069] ＝＝エポキシ基含有単量体単位＝＝

エポキシ基含有単量体単位を形成し得るエポキシ基含有単量体としては、例えば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、ｏ－アリルフェニルグリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロロプレンモノエポキシド、４，５－エポキシ－２－ペンテン、３，４－エポキシ－１－ビニルシクロヘキセン、１，２－エポキシ－５，９－シクロドデカジエンなどのジエンまたはポリエンのモノエポキシド；３，４－エポキシ－１－ブテン、１，

２－エポキシ－５－ヘキセン、１，２－エポキシ－９－デセンなどのアルケニルエポキシド；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジル－４－ヘプテノエート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、グリシジル－４－メチル－３－ペンテノエート、３－シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、４－メチル－３－シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、などの、不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；が挙げられる。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。

中でも、エポキシ基含有単量体としては、アリルグリシジルエーテル（ＡＧＥ）、グリシジルメタクリレート（ＧＭＡ）が好ましく、アリルグリシジルエーテル（ＡＧＥ）がより好ましい。

[0070] 重合体Ｂがエポキシ基含有単量体単位を含む場合、重合体Ｂ中のエポキシ基含有単量体単位の含有割合は、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．０５質量％以上であることがより好ましく、０．１質量％以上であることが更に好ましく、１０質量％以下であることが好ましく、７質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが更に好ましい。重合体Ｂ中のエポキシ基含有単量体単位の含有割合が上記所定の範囲内であれば、非水系二次電池の電解液移動性およびセパレータの耐熱収縮性を一層向上させることができる。なお、重合体Ｂ中のエポキシ基含有単量体単位の含有割合は、例えば、１０質量％以上２０質量％以下であってもよい。

[0071] ＝＝アミド基含有単量体単位＝＝

アミド基含有単量体単位を形成し得るアミド基含有単量体としては、Ｎ－ビニルアセトアミド、（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド、ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。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。

[0072] 重合体Ｂがアミド基含有単量体単位を含む場合、重合体Ｂ中のアミド基含

有単量体単位の含有割合は、本発明の所望の効果が得られる範囲内で適宜調整することができる。

[0073] ＝＝ニトリル基含有単量体単位＝＝

ニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、例えば、上述した正極合材層中の重合体Ａの調製に用い得るニトリル基含有単量体として例示したものを用いることができる。中でも、ニトリル基含有単量体としては、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが好ましく、アクリロニトリルがより好ましい。

[0074] 重合体Ｂがニトリル基含有単量体単位を含む場合、重合体Ｂ中のニトリル基含有単量体単位の含有割合は、０．０１質量％以上であることが好ましく、５質量％以上であることがより好ましく、１０質量％以上であることが更に好ましく、４０質量％以下であることが好ましく、３０質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以下であることが更に好ましい。重合体Ｂ中のニトリル基含有単量体単位の合計含有割合が上記所定の範囲内であれば、非水系二次電池の電解液移動性およびセパレータの耐熱収縮性を一層向上させることができる。

[0075] ＝＝極性基含有単量体単位の合計含有量＝＝

重合体Ｂ中の上記所定の極性基含有単量体単位の合計含有割合は、０．１質量％以上であることが好ましく、６質量％以上であることがより好ましく、１２質量％以上であることが更に好ましく、１７質量％以上であることが一層好ましく、５０質量％以下であることが好ましく、４０質量％以下であることがより好ましく、３０質量％以下であることが更に好ましい。重合体Ｂ中の上記所定の極性基含有単量体単位の合計含有割合が上記所定の範囲内であれば、非水系二次電池の電解液移動性、セパレータと正極等の他の電池部材との接着性およびセパレータの耐熱収縮性を一層向上させることができる。

[0076] ＝正極合材層中の重合体Ａとの関係性＝

重合体Ｂ中の上記所定の極性基含有単量体単位の合計含有割合をＸとし、

上述した正極合材層に含まれる重合体Ａ中のニトリル基含有単量体単位の含有割合をＹとしたときのＸとＹとの比Ｘ／Ｙは、０．０５以上であることが好ましく、０．１５以上であることがより好ましく、０．３５以上であることが更に好ましく、１．２以下であることが好ましく、１．０以下であることがより好ましく、０．８以下であることが更に好ましい。上述したＸとＹとの比Ｘ／Ｙが上記所定の範囲内であれば、上述した接着層中の重合体Ｂと正極合材層中の重合体Ａとの相互作用が高まるためと推察されるが、非水系二次電池の電解液移動性およびセパレータの耐熱収縮性を一層向上させることができる。

[0077] ＝（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、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ｎ－プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、ｔ－ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ｎ－テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ｎ－プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ｔ－ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ｎ－テトラデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル；などが挙げられる。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。

中でも、（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、アクリル酸アルキルエステルが好ましく、メチルメタクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、

２－エチルヘキシルアクリレートがより好ましい。

なお、本発明において、上述した所定の極性基（酸基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミド基、およびニトリル基）を含有する（メタ）アクリル酸エステル単量体は、それぞれ、上述した所定の極性基を含有する単量体として扱うものとする。

[0078] 重合体Ｂ中の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、５質量％以上であることが好ましく、１０質量％以上であることがより好ましく、２０質量％以上であることが更に好ましく、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く、６０質量％以下であることが更に好ましい。重合体Ｂ中の（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以上であれば、非水系二次電池のサイクル特性を更に向上させることができる。一方、重合体Ｂ中の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が上記上限以下であれば、非水溶性重合体中に上記所定の極性基含有単量体単位を十分に含有させることで、非水系二次電池の電解液移動性およびセパレータの耐熱収縮性を十分に高く確保することができる。

[0079] ＝その他の単量体単位＝

その他の単量体単位としては、特に限定されないが、例えば、架橋性単量体単位、および芳香族ビニル単量体単位などが挙げられる。

[0080] 芳香族ビニル単量体単位を形成し得る芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－ｔ－ブチルスチレン、ブトキシスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、および、ビニルナフタレンなどの芳香族モノビニル化合物が挙げられる。中でも、スチレンが好ましい。これらは１種を単独で、または、２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0081] また、架橋性単量体単位を形成し得る架橋性単量体としては、重合した際に架橋構造を形成しうる単量体を用いることができる。具体的には、１分子あたり２つ以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能性単量体が挙げられ

る。

多官能性単量体としては、アリル（メタ）アクリレート、エチレンジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン－トリ（メタ）アクリレートなどの多官能（メタ）アクリレート類；ジプロピレングリコールジアリルエーテル、ポリグリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキノンジアリルエーテル、テトラアリルオキシエタンなどの多官能アリル／ビニルエーテル類；そしてジビニルベンゼンなどが挙げられる。中でも、アリルメタクリレートおよびエチレングリコールジメタクリレートを用いることが好ましい。

なお、これらは一種単独で、または、２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0082] なお、重合体Ｂ中のその他の単量体単位の含有割合は、本発明の所望の効果が得られる範囲内で適宜調整することができる。

[0083] －重合体Ｂの一例－

重合体Ｂとしては、好ましくは上述した組成を有する１種の重合体を単独で用いてもよいし、異なる組成を有する２種以上の重合体を任意の比率で混合し、好ましくは上述した組成に調整して得られる混合物を用いてもよい。

なお、重合体Ｂが異なる組成を有する２種以上の重合体の混合物である場合、上述した重合体Ｂ中の各単量体単位の含有割合は、２種以上の重合体の混合物である重合体Ｂに含まれる全繰り返し単位を１００質量％とした場合の各単量体単位の含有割合を指すものとする。

以下に、重合体Ｂが組成の異なる第１の重合体および第２の重合体の混合物である場合の一例について詳述するが、本発明はこれに限定されることはない。

[0084] ＝第１の重合体＝

重合体Ｂの一例に含まれる第１の重合体は、接着層において、セパレータと他の電池部材とを良好に接着させ得る結着材として機能する成分である。

[0085] ＝＝構造＝＝

第１の重合体は、特に限定されないが、粒子状であることが好ましい。そして、第１の重合体が粒子状重合体である場合、接着層を備えるセパレータの耐ブロッキング性を向上させる観点から、第１の重合体は、コア部と、コア部の外表面の少なくとも一部を覆うコアシェル構造を有する粒子状重合体であることが好ましい。

さらに、接着層を備えるセパレータの耐ブロッキング性を更に向上させる観点から、シェル部は、コア部の外表面を部分的に覆っていることが好ましい。即ち、第１の重合体としての粒子状重合体のシェル部は、コア部の外表面の一部を覆っているが、コア部の外表面の全体を覆ってはいないことが好ましい。外観上、コア部の外表面がシェル部によって完全に覆われているように見える場合であっても、シェル部の内外を連通する孔が形成されていれば、そのシェル部はコア部の外表面を部分的に覆うシェル部である。したがって、例えば、シェル部の外表面（即ち、粒子状重合体の周面）からコア部の外表面まで連通する細孔を有するシェル部を備える粒子状重合体は、シェル部がコア部の外表面を部分的に覆う、上述した好適な粒子状重合体に該当する。

[0086] なお、第１の重合体としてのコアシェル構造を有する粒子状重合体は、所期の効果を著しく損なわない限り、上述したコア部およ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、粒子状重合体は、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、粒子状重合体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。ただし、所期の効果を顕著に発揮する観点からは、粒子状重合体はコア部およびシェル部のみを備えることが好ましい。

[0087] そして、第１の重合体としてのコアシェル構造を有する粒子状重合体にお

いて、コア部とシェル部の合計中に占めるコア部の割合（コア部割合）としては、特に制限はないが、３０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、５０質量％以上であることが特に好ましく、また、９０質量％以下であることが好ましく、８５質量％以下であることがより好ましく、８０質量％以下であることが特に好ましい。粒子状重合体のコア部割合が３０質量％以上であると、接着層を備えるセパレータの耐ブロッキング性および他の電池部材に対する接着性を確保することができる。一方で、粒子状重合体のコア部割合が９０質量％以下であると、接着層を備えるセパレータの他の電池部材に対する接着性が低下するのを抑制することができる。

[0088] ＝＝組成＝＝

第１の重合体は、特に限定されないが、上述した所定の極性基含有単量体単位のうち、酸基含有単量体単位、エポキシ基含有単量体単位、およびニトリル基含有単量体単位からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましく、酸基含有単量体単位とニトリル基含有単量体単位とを含むことがより好ましい。

また、第１の重合体は、上述した所定の極性基含有単量体単位以外に、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含むことが好ましい。

さらに、第１の重合体は、芳香族ビニル単量体単位および架橋性単量体単位などのその他の単量体単位を更に含んでいてもよい。

[0089] 第１の重合体中の酸基含有単量体単位の含有割合は、第１の重合体を含む重合体Ｂが上述した好ましい組成を有するように適宜調整可能であるが、例えば、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましく、１質量％以上であることが更に好ましく、３．１質量％以上であることが一層好ましく、１０質量％以下であることが好ましく、８質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが更に好ましい。

なお、第１の重合体がコアシェル構造を有する粒子状重合体である場合、

酸基含有単量体単位はコア部およびシェル部の少なくとも一方に含まれていればよいが、コア部およびシェル部の両方に含まれていることが好ましい。

そして、第１の重合体中のコア部に含まれる酸基含有単量体単位の含有割合は、第１の重合体中の全繰り返し単位を１００質量％とした場合に、０．００８質量％以上であることが好ましく、０．４質量％以上であることがより好ましく、０．８質量％以上であることが更に好ましく、７質量％以下であることが好ましく、６質量％以下であることがより好ましく、４質量％以下であることが更に好ましく、２．８質量％以下であることが一層好ましい。

また、第１の重合体中のシェル部に含まれる酸基含有単量体単位の含有割合は、第１の重合体中の全繰り返し単位を１００質量％とした場合に、０．００２質量％以上であることが好ましく、０．１質量％以上であることがより好ましく、０．２質量％以上であることが更に好ましく、３質量％以下であることが好ましく、２質量％以下であることがより好ましく、１質量％以下であることが更に好ましい。

なお、第１の重合体中の酸基含有単量体単位を形成し得る酸基含有単量体としては、特に限定されないが、メタクリル酸が好ましい。

[0090] 第１の重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合は、第１の重合体を含む重合体Ｂが上述した好ましい組成を有するように適宜調整可能であるが、例えば、０．０１質量％以上であることが好ましく、５質量％以上であることがより好ましく、１０質量％以上であることが更に好ましく、１５．７質量％以上であることが一層好ましく、４０質量％以下であることが好ましく、３０質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以下であることが更に好ましい。

なお、第１の重合体がコアシェル構造を有する粒子状重合体である場合、ニトリル基含有単量体はコア部およびシェル部の少なくとも一方に含まれていればよいが、コア部およびシェル部の両方に含まれていることが好ましい。

そして、第１の重合体中のコア部に含まれるニトリル基含有単量体単位の含有割合は、第１の重合体中の全繰り返し単位を１００質量％とした場合に、０．００８質量％以上であることが好ましく、４．５質量％以上であることがより好ましく、９質量％以上であることが更に好ましく、３６質量％以下であることが好ましく、２７質量％以下であることがより好ましく、１７．５質量％以下であることが更に好ましい。

また、第１の重合体中のシェル部に含まれるニトリル基含有単量体単位の含有割合は、第１の重合体中の全繰り返し単位を１００質量％とした場合に、０．００２質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましく、１質量％以上であることが更に好ましく、４質量％以下であることが好ましく、３質量％以下であることがより好ましく、２．５質量％以下であることが更に好ましい。

なお、第１の重合体中のニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、特に限定されないが、アクリロニトリルが好ましい。

[0091] 第１の重合体中のエポキシ基含有単量体単位の含有割合は、第１の重合体を含む重合体Ｂが上述した好ましい組成を有するように適宜調整可能であるが、例えば、１質量％以上とすることができ、５質量％以上とすることができ、１０質量％以上とすることができ、また、５０質量％以下とすることができ、４０質量％以下とすることができ、３０質量％以下とすることができる。

なお、第１の重合体がコアシェル構造を有する粒子状重合体である場合、エポキシ基含有単量体単位はコア部およびシェル部の少なくとも一方に含まれていればよい。

また、第１の重合体中のエポキシ基含有単量体単位を形成し得るエポキシ基含有単量体としては、特に限定されないが、グリシジルメタクリレートが好ましい。

[0092] 第１の重合体中の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、

第１の重合体を含む重合体Ｂが上述した好ましい組成を有するように適宜調整可能であるが、例えば、５質量％以上であることが好ましく、１０質量％以上であることがより好ましく、２０質量％以上であることが更に好ましく、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く、６０質量％以下であることが更に好ましく、５２．５質量％以下であることが一層好ましい。

なお、第１の重合体がコアシェル構造を有する粒子状重合体である場合、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位はコア部およびシェル部の少なくとも一方に含まれていればよいが、コア部のみに含まれていることが好ましい。

また、第１の重合体中の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を形成し得る（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、特に限定されないが、メチルメタクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレートが好ましく、メチルメタクリレートおよびｎ－ブチルアクリレートがより好ましい。

[0093] 第１の重合体中の芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、第１の重合体を含む重合体Ｂが上述した好ましい組成を有するように適宜調整可能である。

なお、第１の重合体がコアシェル構造を有する粒子状重合体である場合、芳香族ビニル単量体単位はコア部およびシェル部の少なくとも一方に含まれていればよいが、シェル部のみに含まれていることが好ましい。

また、第１の重合体中の芳香族ビニル単量体単位を形成し得る芳香族ビニル単量体としては、特に限定されないが、スチレンが好ましい。

[0094] 第１の重合体中の架橋性単量体単位の含有割合は、第１の重合体を含む重合体Ｂが上述した好ましい組成を有するように適宜調整可能である。

なお、第１の重合体がコアシェル構造を有する粒子状重合体である場合、架橋性単量体単位はコア部およびシェル部の少なくとも一方に含まれていればよいが、コア部のみに含まれていることが好ましい。

また、第１の重合体中の架橋性単量体単位を形成し得る架橋性単量体とし

ては、特に限定されないが、エチレングリコールジメタクリレートが好ましい。

[0095] ＝＝体積平均粒子径＝＝

第１の重合体が粒子状重合体である場合、第１の重合体の体積平均粒子径は、特に限定されないが、例えば、５０ｎｍ以上であることが好ましく、１００ｎｍ以上であることがより好ましく、２００ｎｍ以上であることが更に好ましく、また、１００００ｎｍ以下であることが好ましく、５０００ｎｍ以下であることがより好ましく、１０００ｎｍ以下であることが更に好ましい。

なお、本発明において、「体積平均粒子径」は、レーザー回折法を用いて測定される粒子径分布（体積基準）において、小径側から計算した累積体積が５０％となる粒子径Ｄ５０を指す。

[0096] ＝＝ガラス転移温度＝＝

第１の重合体のガラス転移温度は、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、５０℃以上であることが更に好ましく、１２０℃以下であることが好ましく、１１５℃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。第１の重合体のガラス転移温度が上記所定の範囲内であれば、接着層を備えるセパレータと他の電池部材との接着性を更に向上させることができる。

なお、本発明において、重合体の「ガラス転移温度」は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

また、例えば、第１の重合体がコアシェル構造を有する粒子状重合体である場合、当該第１の重合体はガラス転移温度を２つ有するが、当該２つのガラス転移温度のうち、少なくとも一方のガラス転移温度が上述した所定の範囲内であることが好ましく、両方のガラス転移温度が上述した所定の範囲内であることがより好ましい。

[0097] ＝＝電解液膨潤度＝＝

また、第１の重合体の電解液膨潤度は、特に限定されないが、例えば、２

倍以上であることが好ましく、４倍以上であることがより好ましく、８倍以上であることが更に好ましく、２０倍以下であることが好ましく、１８倍以下であることがより好ましく、１５倍以下であることが更に好ましく、１２倍以下であることが一層好ましい。

なお、本発明において、重合体の「電解液膨潤度」は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0098] ＝＝調製方法＝＝

第１の重合体は、特に限定されることなく、既知の方法を用いて、上述した単量体を含む単量体組成物を重合することにより、調製することができる。

例えば、第１の重合体としてのコアシェル構造を有する粒子状重合体は、コア部を形成する単量体と、シェル部を形成する単量体とを用い、経時的にそれらの単量体の比率を変えて段階的に重合することにより、調製することができる。具体的には、コアシェル構造を有する粒子状重合体は、先の段階の重合体を後の段階の重合体が順次に被覆するような連続した多段階乳化重合法および多段階懸濁重合法によって調製することができる。

[0099] そこで、以下に、多段階乳化重合法により上記コアシェル構造を有する粒子状重合体を得る場合の一例を示す。

[0100] 重合に際しては、常法に従って、乳化剤として、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ソルビタンモノラウレート等のノニオン性界面活性剤、またはオクタデシルアミン酢酸塩等のカチオン性界面活性剤を用いることができる。また、重合開始剤として、例えば、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、キュメンパーオキサイド等の過酸化物、２，２’－アゾビス（２－メチル－Ｎ－（２－ハイドロキシエチル）－プロピオンアミド）、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）塩酸塩等のアゾ化合物を用いることができる。

[0101] そして、重合手順としては、まず、コア部を形成する単量体および乳化剤を混合し、一括で乳化重合することによってコア部を構成する粒子状の重合体を得る。さらに、このコア部を構成する粒子状の重合体の存在下にシェル部を形成する単量体の重合を行うことによって、上述したコアシェル構造を有する粒子状重合体を得ることができる。

[0102] この際、コア部の外表面をシェル部によって部分的に覆う観点から、シェル部の重合体を形成する単量体は、複数回に分割して、もしくは、連続して重合系に供給することが好ましい。シェル部の重合体を形成する単量体を重合系に分割して、もしくは、連続で供給することにより、シェル部を構成する重合体が粒子状に形成され、この粒子がコア部と結合することで、コア部を部分的に覆うシェル部を形成することができる。

[0103] ＝第２の重合体＝

重合体Ｂの一例に含まれる第２の重合体は、接着層において、上述した第１の重合体同士を結着させて、接着層から第１の重合体が脱落することを防止し得る結着材として機能する成分である。

[0104] 第２の重合体は、非水系二次電池内において、特に限定されず、粒子状であってもよいし、粒子状以外の形状であってもよい。

[0105] ＝＝組成＝＝

第２の重合体は、特に限定されないが、上述した所定の極性基含有単量体単位のうち、

酸基含有単量体単位、エポキシ基含有単量体単位、およびニトリル基含有単量体単位からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましく、酸基含有単量体単位とエポキシ基含有単量体単位とを含むことがより好ましい。

また、第２の重合体は、上述した所定の極性基含有単量体単位以外に、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含むことが好ましい。

さらに、第２の重合体は、芳香族ビニル単量体単位および架橋性単量体単位などのその他の単量体単位を更に含んでいてもよい。

[0106] 第２の重合体中の酸基含有単量体単位の含有割合は、第２の重合体を含む重合体Ｂが上述した好ましい組成を有するように適宜調整可能であるが、例えば、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましく、１質量％以上であることが更に好ましく、３質量％以上であることが一層好ましく、１０質量％以下であることが好ましく、８質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが更に好ましい。

なお、第２の重合体中の酸基含有単量体単位を形成し得る酸基含有単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく、アクリル酸がより好ましい。

[0107] 第２の重合体中のエポキシ基含有単量体単位の含有割合は、第２の重合体を含む重合体Ｂが上述した好ましい組成を有するように適宜調整可能であるが、例えば、０．０１質量％以上とすることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましく、１質量％以上であることが更に好ましく、１．７質量％以上であることが一層好ましく、１０質量％以下であることが好ましく、８質量％以下であることがより好ましく、３質量％以下であることが更に好ましい。

なお、第２の重合体中のエポキシ基含有単量体単位を形成し得るエポキシ基含有単量体としては、例えば、アリルグリシジルエーテルが好ましい。

[0108] 第２の重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合は、第２の重合体を含む重合体Ｂが上述した好ましい組成を有するように適宜調整可能であるが、例えば、０．０１質量％以上とすることができ、２質量％以上とすることができ、５質量％以上とすることができ、１０質量％以上とすることができ、また、４０質量％以下とすることができ、３０質量％以下とすることができ、２０質量％以下とすることができる。

なお、第２の重合体中のニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、例えば、アクリロニトリルが好ましい。

[0109] 第２の重合体中の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、

第２の重合体を含む重合体Ｂが上述した好ましい組成を有するように適宜調整可能であるが、例えば、４０質量％以上であることが好ましく、５０質量％以上であることがより好ましく、６０質量％以上であることが更に好ましく、７０．１質量％以上であることが一層好ましく、９５質量％以下であることが好ましく、８５質量％以下であることがより好ましく、７５質量％以下であることが更に好ましい。

また、第２の重合体中の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を形成し得る（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、特に限定されないが、ｎ－ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレートが好ましく、２－エチルヘキシルアクリレートがより好ましい。

[0110] 第２の重合体中の芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、第２の重合体を含む重合体Ｂが上述した好ましい組成を有するように適宜調整可能である。

また、第２の重合体中の芳香族ビニル単量体単位を形成し得る芳香族ビニル単量体としては、特に限定されないが、スチレンが好ましい。

[0111] 第２の重合体中の架橋性単量体単位の含有割合は、第２の重合体を含む重合体Ｂが上述した好ましい組成を有するように適宜調整可能である。

また、第２の重合体中の架橋性単量体単位を形成し得る架橋性単量体としては、特に限定されないが、アリルメタクリレートが好ましい。

[0112] ＝＝体積平均粒子径＝＝

第２の重合体が粒子状重合体である場合、第２の重合体の体積平均粒子径は、特に限定されないが、例えば、１０ｎｍ以上であることが好ましく、５０ｎｍ以上であることがより好ましく、１００ｎｍ以上であることが更に好ましく、また、１０００ｎｍ以下であることが好ましく、５００ｎｍ以下であることがより好ましく、３００ｎｍ以下であることが更に好ましく、１８０ｎｍ以下であることが一層好ましい。

[0113] ＝＝ガラス転移温度＝＝

第２の重合体のガラス転移温度は、ガラス転移温度は、－８０℃以上であることが好ましく、－６０℃以上であることがより好ましく、－５０℃以上

であることが更に好ましく、５℃以下であることが好ましく、－５℃以下であることがより好ましく、－１５℃以下であることが更に好ましい。

[0114] ＝＝電解液膨潤度＝＝

また、第２の重合体の電解液膨潤度は、特に限定されないが、例えば、１．１倍以上であることが好ましく、１．２倍以上であることがより好ましく、１．３倍以上であることが更に好ましく、５倍以下であることが好ましく、３倍以下であることがより好ましく、２倍以下であることが更に好ましい。

[0115] ＝＝調製方法＝＝

第２の重合体は、上述した単量体を含む単量体組成物を、例えば水などの水系溶媒中で重合することにより、製造し得る。この際、単量体組成物中の各単量体の含有割合は、有機粒子中の各繰り返し単位（単量体単位）の含有割合に準じて定めることができる。

そして、第２の重合体の重合様式は、特に限定されることなく、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方法を用いてもよい。また、重合反応としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などの付加重合を用いることができる。そして、重合に使用され得る乳化剤、分散剤、重合開始剤などは、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。

[0116] ＝含有量＝

重合体Ｂ中の第２の重合体の含有量は、重合体Ｂが上述した好ましい組成を有するように適宜調整可能であるが、例えば、第１の重合体１００質量部に対して、１質量部以上であることが好ましく、５質量部以上であることがより好ましく、１０質量部以上であることが更に好ましく、１５質量部以上であることが一層好ましく、５０質量部以下であることが好ましく、３０質量部以下であることがより好ましく、２５質量部以下であることが更に好ましい。

[0117] なお、例えば接着層が非導電性粒子を含む場合、接着層に含まれる重合体

Ｂは、上述した第１の重合体および第２の重合体に加えて、第３の重合体を更に含んでいてもよい。第３の重合体は、例えば非導電性粒子を含む接着層を形成するためのスラリー組成物中において粘度調整剤として良好に機能し得る成分である。また、第３の重合体は、上述したスラリー組成物中で非導電性粒子等の成分を分散させる分散剤としても良好に機能し得る成分である。

第３の重合体としては、例えば、窒素系重合体を用いることができる。ここで、窒素系重合体は、窒素含有単量体単位を含む水溶性の重合体（即ち、水に溶解する重合体）である。窒素含有単量体単位を形成し得る窒素含有単量体としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド等を用いることができる。なお、窒素系重合体中の窒素含有単量体単位の含有割合は、例えば、５０質量％以上１００質量％以下であり、好ましくは９０質量％以上である。また、窒素系重合体は、窒素含有単量体単位以外の単量体単位として、例えば（メタ）アクリル酸単位などを、粘度調整剤および／または分散剤として機能し得る範囲内の量で含んでいてもよい。

窒素系重合体は、例えば、既知の方法を用いて、上述した窒素含有単量体等の単量体を含む組成物を水などの水系溶媒中で重合することにより、調製することができる。

[0118] 窒素系重合体の重量平均分子量は、特に限定されないが、例えば、５０，０００以上であることが好ましく、８０，０００以上であることがより好ましく、１００，０００以上であることが更に好ましく、６００，０００以下であることが好ましく、５００，０００以下であることがより好ましく、４００，０００以下であることが更に好ましい。

[0119] なお、接着層中の上記窒素系重合体等の第３の重合体の含有量は、例えば、非導電性粒子１００質量部に対して、０．５質量部以上５質量部以下とすることができ、好ましくは１．５質量部以上である。

[0120] ＝重合体Ｂの他の一例＝

上記の重合体Ｂの一例が少なくとも含む第１の重合体および第２の重合体はいずれも、好ましくは上述した所定の極性基含有単量体と（メタ）アクリル酸エステル単量体単位とを含んでいるが、本発明はこれに限定されることはない。

[0121] 例えば、重合体Ｂの他の一例は、第１の重合体として、フッ素含有単量体単位を含む重合体を含み、第２の重合体として、シアノエチルポリビニルアルコールを含んでいてもよい。

[0122] ここで、フッ素含有単量体単位を含む重合体としては、例えば、上述した正極合材層に用い得るその他の成分として例示したフッ素系重合体を用いることができる。

[0123] また、シアノエチルポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルを既知の方法でケン化することで得られるポリビニルアルコールを、既知の方法によりシアノエチル化することにより得られる重合体である。

そして、シアノエチルポリビニルアルコールは、上述した所定の極性基含有単量体単位として、ヒドロキシル基含有単量体であるビニルアルコール単位と、ニトリル基含有単量体単位であるシアノエチル化されたビニルアルコール単位とを含む。

なお、シアノエチルポリビニルアルコールのシアノエチル化率および重量平均分子量（Ｍｗ）などは、本発明の所望の効果が得られる範囲内で適宜調整可能である。

[0124] そして、重合体Ｂとして、フッ素含有単量体単位を含む重合体（フッ素系重合体）と、シアノエチルポリビニルアルコールとを併用する場合、フッ素系重合体とシアノエチルポリビニルアルコールとの質量比（フッ素系重合体／シアノエチルポリビニルアルコール）は、特に限定されないが、例えば、６０／４０以上とすることができ、７０／３０以上とすることができ、また、９９／１以下とすることができ、９５／５以下とすることができる。

[0125] －重合体Ｂの被覆率－

セパレータ基材上に形成された接着層を平面視した場合、接着層の表面の

一部は重合体Ｂによって被覆されている。

そして、接着層の重合体Ｂの被覆率は、３％以上であることが必要であり、５％以上であることが好ましく、１０％以上であることがより好ましく、１２％以上であることが更に好ましく、７０％以下であることが必要であり、６５％以下であることが好ましく、６３％以下であることがより好ましく、５２％以下であることが更に好ましく、５０％以下であることが一層好ましく、３０％以下であることがより一層好ましい。接着層の重合体Ｂの被覆率が上記下限以上であれば、非水系二次電池内においてセパレータと例えば正極などの他の電池部材とを良好に接着させることができるため、セパレータの耐熱収縮性を向上させることができる。一方、接着層の重合体Ｂの被覆率が上記上限以下であれば、電解液の移動が過剰量の重合体Ｂにより妨げられることを抑制し、非水系二次電池の電解液移動性を十分に高く確保することができる。

なお、接着層の重合体Ｂの被覆率は、例えば、接着層を形成する際に用いる接着層用スラリー組成物のセパレータ基材への塗布量、または、当該スラリー組成物の乾燥後に形成される接着層の目付量によって調節することができる。

[0126] 〔その他の成分〕

接着層は、本発明の所望の効果が得られる範囲内で、上述した重合体Ｂ以外のその他の成分を更に含んでいてもよい。

接着層に含まれ得るその他の成分としては、例えば、非導電性粒子を用いることができる。

[0127] －非導電性粒子－

非導電性粒子は、非導電性を有し、非水二次電池の電解液の中においても、粒子形状が維持される粒子である。そして、非導電性粒子は、セパレータに耐熱収縮性を付与し得る材料である。

なお、本発明の非水系二次電池におけるセパレータが有する接着層は、特に限定されず、非導電性粒子を含んでいてもよいし、非導電性粒子を含まな

くてもよいが、接着層としての接着性を十分に高く確保する観点から、非導電性粒子を含まないことが好ましい。

[0128] 非導電性粒子としては、非水系二次電池の使用環境下で安定に存在し、電気化学的に安定である粒子であれば、特に限定されず、例えば、無機粒子を用いることができる。

[0129] ＝非導電性無機粒子＝

非導電性の無機粒子（非導電性無機粒子）としては、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化アルミニウムの水和物（ベーマイト（ＡｌＯＯＨ）、ギブサイト（$Al(OH)_3$）、酸化ケイ素、酸化マグネシウム（マグネシア）、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン（チタニア）、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）、ＺｒＯ、アルミナ－シリカ複合酸化物等の酸化物粒子；窒化アルミニウム、窒化ホウ素等の窒化物粒子；シリコン、ダイヤモンド等の共有結合性結晶粒子；硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等の難溶性イオン結晶粒子；タルク、モンモリロナイト等の粘土微粒子；などが挙げられる。また、これらの粒子は、必要に応じて元素置換、表面処理、固溶体化等が施されていてもよい。

上述した非導電性無機粒子は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。そして非導電性粒子としては、酸化アルミニウム、水和アルミニウム酸化物が好ましく、酸化アルミニウムがより好ましい。

[0130] ＝体積平均粒子径＝

上述した非導電性無機粒子などの非導電性粒子の体積平均粒子径は、本発明の所望の効果が得られる限り、特に限定されないが、例えば、５０ｎｍ以上であることが好ましく、３００ｎｍ以上であることがより好ましく、１２００ｎｍ以下であることが好ましく、８００ｎｍ以下であることがより好ましい。

[0131] ＝非導電性粒子と重合体Ｂとの質量比＝

接着層が非導電性粒子を含む場合、非導電性粒子と重合体Ｂとの質量比（

非導電性粒子／重合体Ｂ）は、例えば、２／１以上であることが好ましく、３／１以上であることがより好ましく、４／１以上であることが更に好ましく、５０／１以下であることが好ましく、３０／１以下であることがより好ましい。非導電性粒子と重合体Ｂとの質量比（非導電性粒子／重合体Ｂ）が上記下限以上であれば、セパレータの耐熱収縮性を更に向上させることができる。一方、非導電性粒子と重合体Ｂとの質量比（非導電性粒子／重合体Ｂ）が上記上限以下であれば、セパレータと他の電池部材との接着性を十分に高く確保することができる。

[0132] ＜＜耐熱層＞＞

セパレータは、上述した接着層以外に、セパレータ基材上に形成された耐熱層を更に備えていていることが好ましい。セパレータが耐熱層を更に備えることにより、セパレータの耐熱収縮性を更に向上させることができる。

[0133] ここで、耐熱層は、特に限定されないが、例えば、非導電性粒子を含んでいる。また、耐熱層は、非導電性粒子以外に、結着材等の添加剤を更に含んでいてもよい。耐熱層が非導電性粒子を少なくとも含むことにより、耐熱層は多孔質構造を有する層（「多孔膜」と称することがある。）となるため、非水系二次電池の電解液移動性を更に向上させることができる。

非導電性粒子としては、例えば、上述の接着層に含まれ得る非導電性粒子として例示した無機粒子等を用いることができる。また、結着材等の添加剤としては、特に限定されず、既知の添加剤を用いることができる。

[0134] そして、耐熱層は、例えば、溶媒中に非導電性粒子および任意の添加剤を分散または溶解させてなるスラリー組成物をセパレータ基材上に塗布し、乾燥することにより、形成することができる。なお、スラリー組成物の基材上への塗布方法および乾燥方法としては、特に限定されず、既知の方法を採用することができる。

また、スラリー組成物としては、例えば、日本ゼオン社製「ＢＭ－２００ＯＭ」等の市販品を用いることもできる。

[0135] なお、耐熱層は、セパレータ基材の片面上のみに形成されていてもよいし

、セパレータ基材の両面上に形成されていてもよいが、非水系二次電池のセル捲回性を十分に高く確保する観点から、セパレータ基材の片面上のみに形成されていることが好ましく、非水系二次電池内においてセパレータ基材の正極側の面上のみに形成されていることがより好ましい。

さらに、耐熱層は、セパレータと他の部材との接着性を十分に確保する観点から、セパレータ基材と接着層との間に形成されていることが好ましい。

[0136] ＜＜セパレータの製造方法＞＞

本発明の非水系二次電池が備えるセパレータは、セパレータ基材上に接着層を形成することにより製造することができる。

本発明の非水系二次電池が備えるセパレータは、特に限定されないが、例えば、上述した重合体Ｂを含む接着層用スラリー組成物をセパレータ基材上に塗布する工程（塗布工程）と、セパレータ基材上に塗布された接着層用スラリー組成物を乾燥する工程（乾燥工程）とを経て製造される。

ここで、接着層用スラリー組成物は、上述した重合体Ｂに加えて、非導電性粒子等のその他の成分を更に含有し得る、水などを分散媒としたスラリー状の組成物である。

[0137] 接着用スラリー組成物は、例えば、上述した重合体Ｂ、および任意のその他の成分（例えば非導電性粒子等）を、水および／または有機溶媒などの溶媒中に溶解または分散させることにより調製することができる。具体的には、必要に応じて、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどの混合機を用いて上記各成分と溶媒とを混合することにより、接着層用スラリー組成物を調製することができる。

なお、接着層用スラリー組成物の調製に用いる溶媒としては、上述した重合体Ｂの調製の際に用いた溶媒を使用してもよい。

[0138] 〔塗布工程〕

上記接着層用スラリー組成物をセパレータ基材上に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法

としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。

[0139] 〔乾燥工程〕

セパレータ基材上の接着層用スラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥法、真空乾燥法、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。このように基材上の接着層用スラリー組成物を乾燥することで、セパレータ基材上に接着層が形成されてなるセパレータ（接着層付きセパレータ）を得ることができる。

[0140] なお、上記セパレータの製造方法で用いるセパレータ基材としては、セパレータ基材の少なくとも一方の面上に上述の耐熱層が形成されてなるセパレータ（「耐熱層付きセパレータ」と称することがある。）を用いてもよい。

そして、耐熱層付きセパレータの耐熱層側の面に対して、上述の塗布工程および乾燥工程を施すことにより、セパレータ基材上に耐熱層と接着層とを備え、耐熱層がセパレータ基材と接着層との間に介在してなるセパレータを得ることができる。

[0141] ＜接着層の目付量＞

なお、基材上に形成された接着層の目付量は、所望とする重合体Ｂの被覆率に応じて適宜調整することができるが、例えば、０．０５ｇ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、０．１０ｇ／ｍ^{2}以上であることがより好ましく、０．７０ｇ／ｍ^{2}以下であることが好ましく、０．４５ｇ／ｍ^{2}以下であることがより好ましく、０．４０ｇ／ｍ^{2}以下であることが更に好ましい。

[0142] ＜非水系二次電池の製造方法＞

本発明の非水系二次電池は、例えば、上述した正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて、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。なお、非水系二次電池の電解液移動性を更に向上させる観点から、接着層と正極合材層

とが接するように、セパレータの接着層側の面を正極に対向させることが好ましい。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

[0143] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「％」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

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繰り返し単位（単量体単位）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。

実施例および比較例において、ヨウ素価、重量平均分子量、１，２－結合で重合した１，３－ブタジエンに由来する構造単位の割合、体積平均粒子径、ガラス転移温度、電解液膨潤度、目付量、密度、空隙率、接着層の重合体の被覆率、加温プレス後の電極とセパレータ間の接着性、リチウムイオン二次電池の注液性、セル捲回性、サイクル特性、レート特性、セパレータの耐熱収縮性は、それぞれ下記の方法で測定および評価した。

[0144] ＜重合体のヨウ素価＞

重合体のヨウ素価は、ＪＩＳ　Ｋ６２３５（２００６）に準拠して測定した。

[0145] ＜重量平均分子量＞

重合体を、固形分濃度０．１ｗｔ％となるように濃度１０ｍＭのＬｉＢｒ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）溶液に溶解させ、下記の測定条件でゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を行い、重量平均分子量（Ｍｗ）を測定した。

＜＜測定条件＞＞

装置：製品名「ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ」、東ソー株式会社製

カラム：東ソー株式会社製、製品名「ＴＳＫｇｅｌ　α－Ｍ」×２本（φ７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ×２本）

溶離液：Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（１０ｍＭの濃度で臭化リチウムを含有）

流速：１ｍＬ／分

注入量：１０μＬ

カラム温度：４０℃

検出器：示差屈折率検出器（ＲＩ）

標準物質：標準ポリスチレンキット（ 東ソー株式会社製、製品名「ＰＳｔ　Ｑｕｉｃｋ　Ｋｉｔ－Ｈ」）

[0146] ＜１，２－結合で重合した１，３－ブタジエンに由来する構造単位の割合＞

重合体Ａを６０℃で２４時間真空乾燥した後、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行うことで、重合体の全繰り返し単位に占める１，２－結合で重合した１，３－ブタジエンに由来する構造単位の割合を得た。

[0147] ＜体積平均粒子径＞

粒子状の重合体の体積平均粒子径は、レーザー回折・散乱法にて測定した。具体的には、測定対象物（粒子状の重合体）を含む水分散液（固形分濃度を０．１質量％に調整）を試料とした。そして、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置（ベックマン・コールター社製、製品名「ＬＳ－１３　３２０」）を用いて測定された粒子径分布（体積基準）において、小径側から計算した累積体積が５０％となる粒子径Ｄ５０を、体積平均粒子径とした。

[0148] ＜重合体のガラス転移温度＞

重合体を含む水分散液を温度２５℃で、４８時間乾燥して得た粉末状試料を測定試料とした。測定試料１０ｍｇをアルミパンに計量し、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、製品名「ＥＸＳＴＡＲ　ＤＳＣ６２２０」）にて、測定温度範囲－１００℃～２００℃の間で、昇温速度２０℃／分で、ＪＩＳ　Ｚ８７０３に規定された条件下で測定を実施し、

示差走査熱量分析（ＤＳＣ）曲線を得た。なお、リファレンスとして空のアルミパンを用いた。この昇温過程で、微分信号（ＤＤＳＣ）がピークを示す温度をガラス転移温度（℃）として求めた。なお、ピークが複数測定されたため、変位の大きいピークを示す温度を重合体のガラス転移温度とした。

[0149] ＜電解液膨潤度＞

粒子状の重合体を含む水分散液を、２５℃で乾燥した後、６０℃で１２時間真空乾燥させることで、粒子状の重合体の電解液膨潤度測定用の試験片を得た。かかる試験片の質量（浸漬前質量）を測定した。その後、試験片を温度６０℃の電解液中に７２時間浸漬した。浸漬した試験片を引き上げ、電解液をふき取ってすぐに質量（浸漬後質量）を測定し、（浸漬後質量）／（浸漬前質量）［倍］の値を膨潤度とした。

なお、電解液としては、濃度１．０ＭのＬｉＰＦ$_6$溶液（溶媒：エチレンカーボネート（ＥＣ）／エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）＝３／７（体積比）の混合溶媒、添加剤：ビニレンカーボネート２体積％（溶媒比）含有）を用いた。

[0150] ＜目付量＞

＜目付量Ｍ（ｍｇ／ｃｍ^2）＞

正極を、所定の面積（Ｓ（ｃｍ^2））で打ち抜き、その重量Ｗ（ｍｇ）を測定した。同様に所定の面積（Ｓ（ｃｍ^2））で集電体としてのアルミニウム箔を打ち抜きその重量Ｗ０（ｍｇ）を測定し、下記式から目付量を算出した。

Ｍ＝（Ｗ－Ｗ０）／Ｓ　（ｍｇ／ｃｍ^2）

[0151] ＜密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）＞

正極原反にロールプレスし、得られた正極の厚みｔ（ｃｍ）を測定した。測定した厚みから集電体としてのアルミニウム箔の厚みｔ０（ｃｍ）と算出した目付量Ｍ（ｍｇ／ｃｍ^2）とを用いて、下記式から密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）を算出した

ｄ＝（Ｍ／１０００）／（ｔ－ｔ０）　（ｇ／ｃｍ^3）

[0152] ＜空隙率＞

所定の面積に切り出した正極をＪＩＳ Ｒ １６５５に準拠して測定し、正極合材層中の空隙体積としての累積気孔体積Ｖｐを算出した。正極合材層の厚さと面積とを乗することで正極合材層の見かけ体積Ｖａを求め、下記式に基づいて算出した値を正極合材層の空隙率φとした。

φ＝Ｖｐ／Ｖａ×１００　（％）

[0153] ＜接着層の重合体の被覆率＞

実施例および比較例で作製した接着層付きセパレータの接着層の表面を、電界放出型走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ、日本電子（株）、「ＪＳＭ－７８００　Ｐｒｉｍｅ」、検出器：ＢＥＤ－Ｃ、加速電圧：５ｋＶ、倍率：２０００倍）を用いて、縦９３μｍ、横１２４μｍの視野について、接着層付きセパレータの表面および裏面のそれぞれ５視野を観察した。

その後、観察した１０視野について、２値化を実施し、視野全体の面積に占める重合体の面積の割合を求めた。具体的には、画像解析ソフトウェア（三谷商事（株）製、「ＷｉｎＲＯＯＦ」）を用い、強調条件を、「明るさ：－３０」、「コントラスト：＋７０」に設定し、フィルターを７×７、２つのしきい値に設定して、２値化（しきい値３８）を実施した。そして、得られたＳＥＭ像１０視野の平均から、接着層の表面を平面視したときに、接着層の表面の単位面積当たりに占める重合体の合計面積の割合：重合体の被覆率（％）を求めた。

[0154] ＜加温プレス後の正極とセパレータとの接着性＞

実施例および比較例で作製した正極および接着層付きセパレータを、それぞれ幅１０ｍｍ、長さ５０ｍｍに切り出し、正極および接着層付きセパレータを積層させ、温度７０℃、荷重５ｋＮ／ｍ、プレス速度３０ｍ／分の条件で、ロールプレスを用いてプレスし、正極と接着層付きセパレータとを一体化させた一体化物を得た。

得られた一体化物を、正極の集電体側の面を下にして、正極の表面にセロハンテープを貼り付けた。この際、セロハンテープとしてはＪＩＳ　Ｚ１５２２に規定されるものを用いた。また、セロハンテープは水平な試験台に固

定しておいた。その後、接着層付きセパレータの一端を鉛直上方に引張り速度５０ｍｍ／分で引っ張って剥がしたときの応力を測定した。

上述した応力の測定を、正極および接着層付きセパレータの一体化物で３回行い、応力の平均値を求めて、得られた平均値をピール強度（Ｎ／ｍ）とした。

そして、算出されたピール強度を用いて、以下の基準により、加温プレス後の正極とセパレータとの接着性を評価した。ピール強度が大きいほど、加温プレス後の正極とセパレータとの接着性が高く、非水系二次電池内においても正極とセパレータとが良好に接着し得ることを意味する。

Ａ：ピール強度が１０Ｎ／ｍ以上

Ｂ：ピール強度が６Ｎ／ｍ以上１０Ｎ／ｍ未満

Ｃ：ピール強度が３Ｎ／ｍ以上６Ｎ／ｍ未満

Ｄ：ピール強度が３Ｎ／ｍ未満

[0155] ＜注液性＞

実施例および比較例で作製した正極、負極、接着層付きセパレータをそれぞれ６．５×１３．０ｃｍ、７．０ｃｍ×１３．５ｃｍ、７．５ｃｍ×１４．０ｃｍに切り出した。次にセパレータは接着層を正極側に対向させ、正極・接着層付きセパレータ・負極の順に積層し、温度７０℃、荷重５ｋＮ／ｍ、プレス速度３０ｍ／分の条件で、ロールプレスを用いてプレスし、正極と接着層付きセパレータと負極とを一体化させた一体化物を得た。得られた一体化物を９．０ｃｍ×１８．０ｃｍのアルミニウムラミネートシート外装体内に収容した。その後、電解液５００μＬを注液し、リチウムイオン二次電池を作製した。なお、電解液としては、濃度１．０ＭのＬｉＰＦ$_6$溶液（溶媒：エチレンカーボネート（ＥＣ）／エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）＝３／７（体積比）の混合溶媒、添加剤：ビニレンカーボネート２体積％（溶媒比）含有）を用いた。そして、作製したリチウムイオン二次電池の内部を－９５ｋＰａまで減圧し、その状態で１分間保持した後にヒートシールを実施し、試験用サンプルを得た。そして５分後に試験用サンプルを解体し、正

極における電解液の含浸状態を目視で確認した。そして以下の基準により評価した。正極において、電解液が含浸されている部分が多いほど、電解液注液性が高いことを示す。そして、電解液注液性が高いほど、リチウムイオン二次電池は電解液移動性に優れている。

Ａ：電解液が正極のすべての面に含浸されている。

Ｂ：正極において、電解液が含浸されていない部分が、４ｃｍ^{2}未満残っている（すべての面に含浸されていることを除く）

Ｃ：正極において、電解液が含浸されていない部分が、４ｃｍ^{2}以上８ｃｍ^{2}未満残っている

Ｄ：正極において、電解液が含浸されていない部分が、８ｃｍ^{2}以上残っている

[0156] ＜セル捲回性＞

実施例および比較例で作製した正極、負極、接着層付きセパレータをそれぞれ６．５×１３．０ｃｍ、７．０ｃｍ×１３．５ｃｍ、７．５ｃｍ×１４．０ｃｍに切り出した。次に正極・接着層付きセパレータ・負極の順に積層し、温度７０℃、荷重５ｋＮ／ｍ、プレス速度３０ｍ／分の条件で、ロールプレスを用いてプレスし、正極と接着層付きセパレータと負極とを一体化させた一体化物を得た。この一体化物を径の異なる棒に巻き付けて正極合材層または接着層が割れるかどうかを評価した。棒に巻き付けたときに正極合材層または接着層が割れない棒の直径が小さいほど、リチウムイオン二次電池のセルが柔軟性に富み、捲回性に優れることを示す。セルの捲回性を、正極合材層または接着層が割れなかった最も細い棒の直径に応じて、以下の基準で評価した。

Ａ：直径１．１５ｍｍの棒に巻きつけても割れない。

Ｂ：直径１．４０ｍｍの棒に巻きつけても割れない。

Ｃ：直径２．００ｍｍの棒に巻きつけても割れない。

Ｄ：直径３．００ｍｍの棒に巻きつけても割れない。

[0157] ＜サイクル特性＞

実施例および比較例で作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度２５℃で５時間静置した。次に、温度２５℃、０．２Ｃの定電流法にて、セル電圧３．６５Ｖまで（ただし、実施例１０はセル電圧３．４０Ｖまで）充電し、その後、温度６０℃で１２時間エージング処理を行った。そして、温度２５℃、０．２Ｃの定電流法にて、セル電圧３．００Ｖまで放電した。その後、０．２Ｃの定電流法にて、ＣＣ－ＣＶ充電（上限セル電圧４．２０Ｖ；ただし、実施例９は上限セル電圧４．３５Ｖ、実施例１０は上限セル電圧３．６０Ｖ）を行い、０．２Ｃの定電流法にて３．００ＶまでＣＣ放電した。この０．２Ｃにおける充放電を３回繰り返し実施した。

その後、温度２５℃の環境下、セル電圧４．２０－３．００Ｖ、１．０Ｃ（ただし、実施例９はセル電圧４．３５－３．００Ｖ、１．０Ｃ、実施例１０はセル電圧３．６０－３．００Ｖ、１．０Ｃで実施）の充放電レートにて充放電の操作を１００サイクル行った。その際、第１回目のサイクルの放電容量をＸ１、第１００回目のサイクルの放電容量をＸ２と定義した。該放電容量Ｘ１及び放電容量Ｘ２を用いて、ΔＣ＝（Ｘ２／Ｘ１）×１００（％）で示される容量維持率を求め、以下の基準により評価した。この容量維持率ΔＣの値が大きいほど、リチウムイオン二次電池がサイクル特性に優れていることを示す。

Ａ：容量維持率ΔＣが９３％以上

Ｂ：容量維持率ΔＣが９０％以上９３％未満

Ｃ：容量維持率ΔＣが８７％以上９０％未満

Ｄ：容量維持率ΔＣが８７％未満

[0158] ＜低温レート特性＞

実施例および比較例で作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度２５℃で、５時間静置した。次に、温度２５℃、０．２Ｃの定電流法にて、セル電圧３．６５Ｖまで（ただし、実施例１０はセル電圧３．４０Ｖまで）充電し、その後、温度６０℃で１２時間エージング処理を行った。そして、温度２５℃、０．２Ｃの定電流法にて、セル電圧３．００Ｖまで放電

した。その後、０．２Ｃの定電流にて、ＣＣ－ＣＶ充電（上限セル電圧４．２０Ｖ；ただし、実施例９は上限セル電圧４．３５Ｖ、実施例１０は上限セル電圧３．６０Ｖ）を行い、０．２Ｃの定電流にてセル電圧３．００ＶまでＣＣ放電を行った。この０．２Ｃにおける充放電を３回繰り返し実施した。

次に、温度２５℃の環境下、セル電圧４．２－３．００Ｖ間（ただし、実施例９はセル電圧４．３５－３．００Ｖ間、実施例１０はセル電圧３．６０－３．００Ｖ間）で、０．２Ｃの定電流充放電を実施し、このときの放電容量をＣ０と定義した。その後、同様に０．２Ｃの定電流にてＣＣ－ＣＶ充電し、温度－１０℃の環境下において、０．５Ｃの定電流にて３．０Ｖまで放電を実施し、このときの放電容量をＣ１と定義した。そして、レート特性として、ΔＣ＝（Ｃ１／Ｃ０）×１００（％）で示される容量維持率を求め、以下の基準により評価した。この容量維持率ΔＣの値は大きいほど、低温環境下、高電流での放電容量が高く、そして内部抵抗が低いことを示す。

Ａ：容量維持率ΔＣが７０％以上

Ｂ：容量維持率ΔＣが６０％以上７０％未満

Ｃ：容量維持率ΔＣが５０％以上６０％未満

Ｄ：容量維持率ΔＣが５０％未満

[0159] ＜電解液中のセパレータの耐熱収縮性＞

実施例および比較例で作製した接着層付きセパレータを幅６ｃｍ×長さ６ｃｍの正方形に切り出し、かかる正方形の内部に１辺が５ｃｍの正方形を描いた。そして、作製した正極を５ｃｍ×５ｃｍに切り出し、前記接着層付きセパレータと積層させ、９．０ｃｍ×９．０ｃｍのアルミニウムラミネートシート外装体内に収容した。その後、電解液４００μＬを注液し、内部を－９５ｋＰａまで減圧しその状態で１分間保持した後にヒートシールを実施し、試験用サンプルを得た。なお、電解液としては、濃度１．０ＭのＬｉＰＦ$_6$溶液（溶媒：エチレンカーボネート（ＥＣ）／エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）＝３／７（体積比）の混合溶媒、添加剤：ビニレンカーボネート２体積％（溶媒比）含有）を用いた。試験用サンプルを作製してから１２時間

経過後に、試験用サンプルをラミネート包材ごと温度８０℃、荷重２．５ｋＮにて平板プレスを用いて、２０分間加熱プレスした。プレス後の試験用サンプルを１３０℃のオイルバスに入れて１時間放置した後、内部に描いた正方形の面積変化（＝｛（放置前の正方形の面積－放置後の正方形の面積）／放置前の正方形の面積｝×１００％）を熱収縮率として求め、以下の基準で評価した。この熱収縮率が小さいほど、電解液中のセパレータの耐熱収縮性が優れていることを示す。

Ａ：熱収縮率が１０％未満

Ｂ：熱収縮率が１０％以上１８％未満

Ｃ：熱収縮率が１８％以上２７％未満

Ｄ：熱収縮率が２７％以上

[0160] （製造例１－１：重合体Ａ１の調製）

内容積１０リットルの反応器中に、イオン交換水１００部、並びに（メタ）アクリロニトリル単量体としてのアクリロニトリル３５部および脂肪族共役ジエン単量体としての１，３－ブタジエン６５部を仕込み、乳化剤としてオレイン酸カリウム２部、安定剤としてリン酸カリウム０．１部、さらに、分子量調整剤としてｔｅｒｔ－ドデシルメルカプタン（ＴＤＭ）０．８部を加えて、重合開始剤としての過硫酸カリウム０．３５部の存在下、温度５℃で乳化重合を行い、アクリロニトリルと１，３－ブタジエンとを共重合した。

重合転化率が８５％に達した時点で、単量体１００部あたり０．２部のヒドロキシルアミン硫酸塩を添加して重合を停止させた。続いて、加温し、減圧下で約９０℃にて水蒸気蒸留して、残留単量体を回収した後、置換フェノールとしてジブチルヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）を０．１部添加して、重合体Ａ１の前駆体であるアクリロニトリルと１，３－ブタジエンとの共重合体の水分散液を得た。

得られた水分散液中の重合体固形分１００部に対し、凝固剤として３部となる量の塩化カルシウム（$CaCl_2$）の２５質量％水溶液を撹拌しながら加

え、水分散液中の重合体を凝固させた。その後、濾別し、得られた重合体に対し５０倍量のイオン交換水を通水して、水洗した後、温度９０℃の減圧下で重合体を乾燥することにより重合体Ａ１の前駆体を得た。

次いで、水素化方法として、油層水素化法を採用し、上記重合体Ａ１の前駆体を水素化した。この重合体Ａ１の前駆体の濃度が１２％となるようにアセトンに溶解することで、水素化対象物としての重合体Ａ１の前駆体のアセトン溶液を得て、これをオートクレーブに入れ、水素化対象物としての重合体Ａ１の前駆体の１００％に対して、触媒としてパラジウム・シリカ（Ｐｄ／SiO_2）５００ｐｐｍを加えた後、水素圧３．０ＭＰａの下、温度６０℃で６時間水素添加反応を行ない、水素添加反応物を得た。水素添加反応終了後、パラジウム・シリカを濾別し、溶媒であるアセトンを減圧除去して重合体を得た。得られた重合体Ａ１を所定量のＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に溶解させ、固形分濃度８％の重合体Ａ１のＮＭＰ溶液を得た。

得られた重合体Ａ１を用いて、ヨウ素価、重量平均分子量、および１，３－ブタジエンが１，２－結合で重合した構造単位の割合を測定した。結果を表１に示す。

[0161] （製造例１－２：重合体Ａ２の調製）

内容積１０リットルの反応器中に、イオン交換水１００部、並びに（メタ）アクリロニトリル単量体としてのアクリロニトリル３５部および脂肪族共役ジエン単量体としての１，３－ブタジエン６５部を仕込み、乳化剤としてオレイン酸カリウム２部、安定剤としてリン酸カリウム０．１部、さらに、分子量調整剤としてｔｅｒｔ－ドデシルメルカプタン（ＴＤＭ）０．２５部を加えて、重合開始剤としての過硫酸カリウム０．３５部の存在下、温度５℃で乳化重合を行い、アクリロニトリルと１，３－ブタジエンとを共重合した。

重合転化率が９５％に達した時点で、単量体１００部あたり０．２部のヒドロキシルアミン硫酸塩を添加して重合を停止させた。続いて、加温し、減圧下で約９０℃にて水蒸気蒸留して、残留単量体を回収した後、置換フェノ

ールとしてジブチルヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）を０．１部添加して、重合体Ａ２の前駆体であるアクリロニトリルと１，３－ブタジエンとの共重合体の水分散液を得た。

得られた水分散液中の重合体固形分１００部に対し、凝固剤として３部となる量の塩化カルシウム（$CaCl_2$）の２５質量％水溶液を撹拌しながら加え、水分散液中の重合体を凝固させた。その後、濾別し、得られた重合体に対し５０倍量のイオン交換水を通水して、水洗した後、温度９０℃の減圧下で重合体を乾燥することにより重合体Ａ２の前駆体を得た。

次いで、水素化方法として、油層水素化法を採用し、上記重合体Ａ２の前駆体を水素化した。この重合体Ａ２の前駆体の濃度が１２％となるようにアセトンに溶解することで、水素化対象物としての重合体Ａ２の前駆体のアセトン溶液を得て、これをオートクレーブに入れ、水素化対象物としての重合体Ａ２の前駆体の１００％に対して、触媒としてパラジウム・シリカ（Ｐｄ／SiO_2）５００ｐｐｍを加えた後、水素圧３．０ＭＰａの下、温度６０℃で６時間水素添加反応を行ない、水素添加反応物を得た。水素添加反応終了後、パラジウム・シリカを濾別し、溶媒であるアセトンを減圧除去して重合体を得た。得られた重合体Ａ２を所定量のＮＭＰに溶解させ、固形分濃度８％の重合体Ａ２のＮＭＰ溶液を得た。

得られた重合体Ａ２を用いて、ヨウ素価、重量平均分子量、および１，３－ブタジエンが１，２－結合で重合した構造単位の割合を測定した。結果を表１に示す。

[0162] （製造例２－１：重合体Ｂ１を含む水分散液の調製）

撹拌機を備えた反応器に、イオン交換水１００部、過硫酸アンモニウム０．５部を、それぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、７０℃に昇温した。一方、別の容器で、イオン交換水４０部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．３部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのｎ－ブチルアクリレート２４．５部およびメチルメタクリレート２８部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル１４部、酸基含有単量体

としてのメタクリル酸（ＭＡＡ）２．８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（ＥＤＭＡ）０．７部を混合して、コア部形成用単量体組成物を得た。この単量体組成物を３時間かけて前記反応器に連続的に添加して７０℃で重合反応を行った。重合転化率が９６％になるまで重合を継続させることにより、コア部を構成する粒子状の重合体を含む水分散液を得た。次いで、この水分散液を７５℃に加温し、当該水分散液に、ニトリル基含有単量体としてアクリロニトリル１．７部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸（ＭＡＡ）０．３部、芳香族含有単量体としてのスチレン（ＳＴ）２８．０部を混合し連続添加して、重合を継続した。重合転化率が９６％になった時点で冷却して反応を停止することにより、重合体Ｂ１を含む水分散液を得た。得られた重合体Ｂ１は、コア部の外表面がシェル部で部分的に覆われたコアシェル構造を有していた。また、得られた重合体Ｂ１のガラス転移温度は６５℃と１０５℃、体積平均粒子径Ｄ５０は５００ｎｍ、電解液膨潤度は１２．０倍であった。

[0163] （製造例２－２：重合体Ｂ２を含む水分散液の調製）

撹拌機を備えた反応器に、イオン交換水１００部、過硫酸アンモニウム０．３部を、それぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、７０℃に昇温した。一方、別の容器で、イオン交換水４０部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．３部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としての２－エチルヘキシルアクリレート（２ＥＨＡ）２３．１部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル７部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸（ＭＡＡ）２．８部、芳香族含有単量体としてのスチレン（ＳＴ）３６．９６部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート（ＥＤＭＡ）０．１４部を混合して、コア部形成用単量体組成物を得た。この単量体組成物を４時間かけて前記反応器に連続的に添加して７０℃で重合反応を行った。重合転化率が９６％になるまで重合を継続させることにより、コア部を構成する粒子状の重合体を含む水分散液を得た。次いで、この水分散液を７５℃に加温し、当該水分散液に、ニトリル基含有単量体としてのア

クリロニトリル１．５部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸（ＭＡＡ）０．３部、芳香族含有単量体としてのスチレン（ＳＴ）２８．２部を混合し連続添加して、重合を継続した。重合転化率が９６％になった時点で冷却して反応を停止することにより、重合体Ｂ２を含む水分散液を得た。得られた重合体Ｂ２は、コア部の外表面がシェル部で部分的に覆われたコアシェル構造を有していた。また、得られた重合体Ｂ２のガラス転移温度は５５℃と１０５℃、および体積平均粒子径Ｄ５０は７００ｎｍ、電解液膨潤度は２．４倍であった。

[0164] （製造例２－３：重合体Ｂ３を含む水分散液の調製）

＜単量体組成物の調製＞

（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのｎ－ブチルアクリレート２０部、エポキシ基含有単量体としてのグリシジルメタクリレート２０部および架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート０．５部、芳香族含有単量体としてのスチレン５９．５部を混合して、単量体組成物Ｂ３－１を調製した。

＜金属水酸化物の調製＞

イオン交換水２００部に塩化マグネシウム８．０部を溶解してなる水溶液に、イオン交換水５０部に水酸化ナトリウム５．６部を溶解してなる水溶液を撹拌下で徐々に添加して、金属水酸化物としての水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液Ｂ３－２を調製した。

＜懸濁重合法＞

懸濁重合法により重合体Ｂ３を調製した。具体的には、上記水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液Ｂ３－２に、上述のようにして得た単量体組成物Ｂ３－１を投入し、更に撹拌した後、重合開始剤としてのｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート（日油社製、「パーブチルＯ」）２．０部を添加して混合液を得た。得られた混合液を、インライン型乳化分散機（太平洋機工社製、「キャビトロン」）を用いて１５，０００ｒｐｍの回転数で１分間高剪断撹拌して、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液Ｂ３－

２中に、単量体組成物Ｂ３－１の液滴を形成した。

上記単量体組成物Ｂ３－１の液滴が形成された、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液Ｂ３－２を反応器に入れ、９０℃に昇温して５時間重合反応を行ない、重合体Ｂ３を含む水分散液を得た。

更に、上記重合体Ｂ３を含む水分散液を撹拌しながら、室温（２５℃）下で硫酸を滴下し、ｐＨが６．５以下となるまで酸洗浄を行った。次いで、濾過分離を行い、得られた固形分にイオン交換水５００部を加えて再スラリー化させて、水洗浄処理（洗浄、濾過および脱水）を数回繰り返し行った。それから、濾過分離を行い、得られた固形分を乾燥器の容器内に入れ、４０℃で４８時間乾燥を行い、乾燥した重合体Ｂ３を得た。得られた重合体Ｂ３のガラス転移温度は４０℃、体積平均粒子径Ｄ５０は５．０μｍ、電解液膨潤度は２．０倍であった。

[0165] （製造例２－４：重合体Ｂ４を含む水分散液の調製）

撹拌機を備えた反応器に、イオン交換水１００部、過硫酸アンモニウム０．５部を、それぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、７０℃に昇温した。一方、別の容器で、イオン交換水４０部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．３部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのｎ－ブチルアクリレート２４．５部およびメチルメタクリレート４２部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸２．８部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート０．７部を混合して、コア部形成用単量体組成物を得た。この単量体組成物を２時間かけて前記反応器に連続的に添加して７０℃で重合反応を行った。重合転化率が９６％になるまで重合を継続させることにより、コア部を構成する粒子状の重合体を含む水分散液を得た。次いで、この水分散液を７５℃に加温し、当該水分散液に、芳香族含有単量体としてのスチレン２９．７部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸０．３部を６０分かけて連続で供給し、重合を継続した。重合転化率が９６％になった時点で冷却して反応を停止することにより、重合体Ｂ４を含む水分散液を得た。得られた重合体Ｂ４のガラス転移温度は６０℃と１０５℃、

体積平均粒子径Ｄ５０は５００ｎｍ、電解液膨潤度は１３．０倍であった。

[0166] （製造例２－５：重合体Ｂ５を含む水分散液の調製）

撹拌機を備えた反応器に、イオン交換水１００部、過硫酸アンモニウム０．５部を、それぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、７０℃に昇温した。一方、別の容器で、イオン交換水４０部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．３部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのｎ－ブチルアクリレート２４．５部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル４２部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸（ＭＡＡ）２．８部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート（ＥＤＭＡ）０．７部を混合して、コア部形成用単量体組成物を得た。この単量体組成物を３時間かけて前記反応器に連続的に添加して７０℃で重合反応を行った。重合転化率が９６％になるまで重合を継続させることにより、コア部を構成する粒子状の重合体を含む水分散液を得た。次いで、この水分散液を７５℃に加温し、当該水分散液に、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル１．７部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸（ＭＡＡ）０．３部、芳香族含有単量体としてのスチレン（ＳＴ）２８．０部を混合し連続添加して、重合を継続した。重合転化率が９６％になった時点で冷却して反応を停止することにより、重合体Ｂ５を含む水分散液を得た。得られた重合体Ｂ５は、コア部の外表面がシェル部で部分的に覆われたコアシェル構造を有していた。得られた重合体Ｂ５のガラス転移温度は６５℃と１０５℃、および体積平均粒子径Ｄ５０は５００ｎｍ、電解液膨潤度は１２．０倍であった。

[0167] （製造例２－６：重合体Ｂ６を含む水分散液の調製）

撹拌機を備えた反応器に、イオン交換水７０部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．２部、およ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、７５℃に昇温した。

一方、別の容器でイオン交換水５０部、分散剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．８部、そして（メタ）アクリル酸エステル単量体

としての２－エチルヘキシルアクリレート（２ＥＨＡ）７０．１部、酸基含有単量体としてのアクリル酸（ＡＡ）３．０部、エポキシ基含有単量体としてのアリルグリシジルエーテル（ＡＧＥ）１．７部、芳香族含有単量体としてのスチレン（ＳＴ）２５部、架橋性単量体としてのアリルメタクリレート（ＡＭＡ）０．２部を混合して単量体組成物を得た。この単量体組成物を４時間かけて前記反応器に連続的に添加して重合を行った。添加中は、７５℃で反応を行った。添加終了後、さらに８０℃で３時間撹拌して反応を終了し、重合体Ｂ６を含む水分散液を得た。得られた接着性重合体Ｂ６のガラス転移温度は－３２℃、体積平均粒子径Ｄ５０は１８０ｎｍ、電解液膨潤度は１．５倍であった。

[0168] （製造例２－７：重合体Ｂ７を含む水分散液の調製）

撹拌機を備えた反応器に、イオン交換水７０部、乳化剤としての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（登録商標）２Ｆ」）０．１５部、およ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、６０℃に昇温した。

一方、別の容器で、イオン交換水５０部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．５部、そして（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのｎ－ブチルアクリレート９４．３部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル２部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸２部、エポキシ基含有単量体としてのアリルグリシジルエーテル１．５部、架橋性単量体としてのアリルメタクリレート０．２部を混合して、単量体組成物を得た。この単量体組成物を４時間かけて上記の反応器に連続的に添加して、重合を行った。添加中は、６０℃で反応を行った。添加終了後、さらに７０℃で３時間撹拌して反応を終了し、接着性重合体Ｂ７を含む水分散液を得た。得られた接着性重合体Ｂ７のガラス転移温度は－４０℃、体積平均粒子径Ｄ５０は３５０ｎｍ、電解液膨潤度は３．９倍であった。

[0169] （製造例２－８：重合体Ｂ８を含む水分散液の調製）

撹拌機を備えた反応器に、イオン交換水７０部、乳化剤としてのラウリル

硫酸ナトリウム（花王ケミカル社製、製品名「エマール（登録商標）２Ｆ」）０．２部、およ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、７０℃に昇温した。

一方、別の容器で、イオン交換水５０部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．５部、そして（メタ）アクリル酸エステル単量体としての２－エチルヘキシルアクリレート７８．８部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル１９部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸２部、架橋性単量体としてのアリルメタクリレート０．２部を混合して、単量体組成物を得た。この単量体組成物を４時間かけて上記の反応器に連続的に添加して、重合を行った。添加中は、７０℃で反応を行った。添加終了後、さらに７５℃で３時間撹拌して反応を終了し、接着性重合体Ｂ８を含む水分散液を得た。得られた接着性重合体Ｂ８のガラス転移温度は－３５℃および体積平均粒子径Ｄ５０は１８０ｎｍ、電解液膨潤度は３．９倍であった。

[0170] （製造例２－９：重合体Ｂ９を含む水溶液の調製）

セプタム付き１０Ｌフラスコに、イオン交換水６３３５ｇと、重合促進剤としてのＬ－アスコルビン酸の２．０％水溶液２８５ｇとを投入して、温度４０℃に加熱し、流量１００ｍＬ／分の窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、窒素含有単量体としてのアクリルアミド９３９．８ｇ（７４．０％）およびＮ－ヒドロキシエチルアクリルアミド２０３．２ｇ（１６．０％）と、酸基含有単量体としてのアクリル酸１２７．０ｇ（１０．０％）とを混合して、シリンジでフラスコ内に注入した。その後、重合開始剤としての過硫酸アンモニウムの５．０％水溶液３００ｇをシリンジでフラスコ内に追加し、反応温度を６０℃に設定した。２時間後、反応転化率をさらに上げるために、重合開始剤としての過硫酸アンモニウムの５．０％水溶液１５０ｇと、重合促進剤としてのＬ－アスコルビン酸の２．０％水溶液１４２．５ｇを追加した。さらに２時間後、重合開始剤としての過硫酸アンモニウムの５．０％水溶液１５０ｇと、重合促進剤としてのＬ－アスコルビン酸の２．０％水溶液１４２．５ｇを追加した。２時間後、反応停止剤としての亜硝酸ナトリ

ウム５％水溶液３４ｇをフラスコに添加して、撹拌した。その後該フラスコを４０℃になるまで冷却し、空気雰囲気とし、８％水酸化リチウム水溶液を用いて、系中のｐＨを８．０として、水溶性の重合体Ｂ９を含む水溶液を調製した。水溶性の重合体Ｂ９の重量平均分子量（Ｍｗ）は、２９０，０００であった。

[0171] （実施例１）

＜導電材分散液の調製＞

導電材としての多層カーボンナノチューブ（ＢＥＴ比表面積：２５０m^2／ｇ、以下「ＣＮＴ」と記載する。）４．０部と、上記に従って得られた重合体Ａ１のＮＭＰ溶液（固形分濃度８％）を１０．０部（重合体Ａ１（固形分）として０．８部相当）と、溶媒としてのＮＭＰ８６．０部とをディスパーを用いて撹拌し（３０００ｒｐｍ、１０分）、その後、直径１ｍｍのジルコニアビーズを用いたビーズミル（ＬＭＺ０１５、アシザワファインテック製）を使用し、周速１２ｍ／ｓにて１時間混合することにより、導電材分散液を調製した。

[0172] ＜正極合材層用スラリー組成物の調製＞

正極活物質としての層状構造を有する三元系活物質（$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$、平均粒子径：１０μｍ）９７．８４部と、ポリフッ化ビニリデン１．２部と、上記に従って得られた導電材分散液０．９６部（固形分換算量、ＣＮＴを０．８０部、重合体Ａ１を０．１６部含有）と、溶媒としてのＮＭＰとを添加し、プラネタリーミキサーにて混合（６０ｒｐｍ、３０分）して、正極合材層用スラリー組成物を調製した。なお、ＮＭＰの添加量は、得られる正極合材層用スラリー組成物の粘度（ＪＩＳ　Ｚ８８０３：１９９１に準じて単一円筒形回転粘度計により測定。温度：２５℃、回転数：６０ｒｐｍ）が４０００ｍＰａ・ｓ～５０００ｍＰａ・sの範囲内となるように調整した。

[0173] ＜正極の作製＞

得られた正極合材層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２０μｍのアルミニウム箔の上に、所定の塗布量となるように塗布した。

さらに、２００ｍｍ／分の速度で、温度９０℃のオーブン内を２分間、さらに温度１２０℃のオーブン内を２分間かけて搬送することにより、アルミニウム箔上のスラリー組成物を乾燥させ、集電体上に正極合材層が形成された正極原反を得た。

その後、作製した正極原反の正極合材層側を温度２５±３℃の環境下、線圧１４ｔ（トン）の条件でロールプレスし、正極合材層を所定の密度にして、正極を得た。得られた正極の正極合材層の目付量は２２ｍｇ／ｃｍ^2、密度は３．４ｇ／ｃｍ^3、空隙率は２８％であった。

[0174] ＜負極の作製＞

撹拌機付き５ＭＰａ耐圧容器に、脂肪族共役ジエン単量体としての１，３－ブタジエン３３部、酸性基含有単量体としてのイタコン酸３．５部、芳香族ビニル単量体としてのスチレン６３．５部、乳化剤としての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、および、重合開始剤としての過硫酸カリウム０．５部を入れ、十分に撹拌した後、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重合反応を停止して、粒子状のバインダー（スチレン－ブタジエン共重合体）を含む混合物を得た。この混合物に、５％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。その後、混合物を３０℃以下まで冷却し、負極用結着材を含む水分散液を得た。

次にプラネタリーミキサーに、負極活物質としての人造黒鉛４８．７５部と、天然黒鉛４８．７５部と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース１部とを投入した。さらに、イオン交換水を用いて固形分濃度が６０％となるように希釈し、その後、回転速度４５ｒｐｍで６０分混練した。その後、上記に従って得た負極用結着材を含む水分散液を固形分相当で１．５部投入し、回転速度４０ｒｐｍで４０分混練した。そして、粘度が３０００±５００ｍＰａ・ｓ（Ｂ型粘度計、２５℃、６０ｒｐｍで測定）となるようにイオ

ン交換水を加えることにより、負極合材層用スラリーを調製した。

次に、集電体として、厚さ１５μｍの銅箔を準備した。上記負極合材層用スラリーを銅箔の両面に乾燥後の塗布量がそれぞれ１０ｍｇ／ｃｍ^{2}になるように塗布し、６０℃で２０分、１２０℃で２０分間乾燥した。その後、１５０℃で２時間加熱処理して、負極原反を得た。この負極原反をロールプレスで圧延し、密度が１．６ｇ／ｃｍ^{3}の負極合材層（両面）と、銅箔とからなるシート状負極を作製した。

負極合材層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１５μｍの銅箔の表面に、所定の塗付量となるように塗布した。その後、負極合材層用スラリー組成物が塗布された銅箔を、４００ｍｍ／分の速度で、温度８０℃のオーブン内を２分間、さらに温度１１０℃のオーブン内を２分間かけて搬送することにより、銅箔上のスラリー組成物を乾燥させ、集電体上に負極合材層が形成された負極原反を得た。

その後、作製した負極原反の負極合材層側を温度２５±３℃の環境下、線圧１１ｔ（トン）の条件でロールプレスし、負極合材層を所定の密度にして、負極を得た。得られた負極の負極合材層の目付量は１３ｍｇ／ｃｍ^2、密度は１．６５ｇ／ｃｍ^{3}であった。

[0175] ＜接着層用スラリー組成物の調製＞

重合体Ｂ１の水分散液１００部（固形分相当量）と、重合体Ｂ６の水分散液を１５部（固形分相当量）と、イオン交換水とを混合し、スラリー状の接着層用スラリー組成物（固形分濃度：１０％）を得た。

[0176] ＜片面に耐熱層を備えるセパレータの作製＞

ポリエチレン製のセパレータ基材（旭化成社製、商品名「ＮＤ４１２」、厚さ：１２μｍ）を用意した。用意したセパレータ基材の表面に、無機粒子としてのアルミナ粒子を含むセラミックススラリー（ＢＭ－２０００Ｍ、日本ゼオン製）を塗布し、温度５０℃下で３分間乾燥させ、片面に耐熱層を備えるセパレータ（耐熱層の厚み：２μｍ）を得た。

[0177] ＜両面に接着層を備えるセパレータの作製＞

前述の片面に耐熱層を備えるセパレータを用意した。用意した耐熱層を備えるセパレータの一方の面に、前述の接着層用スラリー組成物を塗布し、温度５０℃下で３分間乾燥させた。乾燥後に形成された接着層の目付量は０．１２ｇ／ｍ^{2}であった。上記同様の操作をセパレータ基材の他方の面にも施し、両面に接着層を備える接着層付きセパレータを得た。

[0178] ＜リチウムイオン二次電池の作製＞

上記の負極、正極および接着層付きセパレータを用いて、捲回セル（放電容量７００ｍＡｈ相当）を作製し、アルミニウムラミネートシート外装体内に配置した。なお、接着層付きセパレータの耐熱層側の面を正極に対向させた。その後、アルミ包材内に、電解液として濃度１．０ＭのＬｉＰＦ$_6$溶液（溶媒：エチレンカーボネート（ＥＣ）／エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）＝３／７（体積比）の混合溶媒、添加剤：ビニレンカーボネート２体積％（溶媒比）含有）を充填した。その後、リチウムイオン二次電池の内部を－９５ｋＰａまで減圧し、その状態で１分間保持した後にヒートシールを実施した。ヒートシールの１時間後に、さらに、リチウムイオン二次電池をアルミニウムラミネートシート外装体ごと８０℃、１ＭＰａの条件で２分間プレスし、リチウムイオン二次電池を作製した。

上記で作製した正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を用いて、加温プレス後の正極とセパレータとの接着性、リチウムイオン二次電池の注液性、セル捲回性、サイクル特性、低温レート特性、電解液中のセパレータの耐熱性を評価した。結果を表１に示す。

[0179] （実施例２）

導電材分散液の調製および正極合材層用スラリー組成物の調製を下記の通りに行ったこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表１に示す。

＜導電材分散液の調製＞

導電材としての多層カーボンナノチューブ（ＢＥＴ比表面積：２５０ｍ^2／

ｇ、以下「ＣＮＴ」と記載する。）４．０部と、上記に従って得られた重合体Ａ１のＮＭＰ溶液（固形分濃度８％）を１．８７５部（重合体Ａ１（固形分）として０．１５部相当）と、溶媒としてのＮＭＰ９４．１２５部とをディスパーを用いて撹拌し（３０００ｒｐｍ、１０分）、その後、直径１ｍｍのジルコニアビーズを用いたビーズミル（ＬＭＺ０１５、アシザワファインテック製）を使用し、周速１２ｍ／ｓにて１時間混合することにより、導電材分散液を調製した。

＜正極合材層用スラリー組成物の調製＞

正極活物質としての層状構造を有する三元系活物質（$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$、平均粒子径：１０μｍ）９７．７７部と、ポリフッ化ビニリデン１．４部と、上記に従って得られた導電材分散液０．８３部（固形分換算量、ＣＮＴを０．８０部、重合体Ａ１を０．０３部含有）と、溶媒としてのＮＭＰとを添加し、プラネタリーミキサーにて混合（６０ｒｐｍ、３０分）して、正極合材層用スラリー組成物を調製した。なお、ＮＭＰの添加量は、得られる正極合材層用スラリー組成物の粘度（ＪＩＳ　Ｚ８８０３：１９９１に準じて単一円筒形回転粘度計により測定。温度：２５℃、回転数：６０ｒｐｍ）が４０００ｍＰａ・ｓ～５０００ｍＰａ・sの範囲内となるように調整した。

[0180]（実施例３）

導電材分散液の調製および正極合材層用スラリー組成物の調製を下記の通りに行ったこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表１に示す。

＜導電材分散液の調製＞

導電材としての多層カーボンナノチューブ（ＢＥＴ比表面積：２５０m^2／ｇ、以下「ＣＮＴ」と記載する。）４．０部と、上記に従って得られた重合体Ａ２のＮＭＰ溶液（固形分濃度８％）を１０．０部（重合体Ａ２（固形分）として０．８部相当）と、溶媒としてのＮＭＰ８６．０部とをディスパー

を用いて撹拌し（３０００ｒｐｍ、１０分）、その後、直径１ｍｍのジルコニアビーズを用いたビーズミル（ＬＭＺ０１５、アシザワファインテック製）を使用し、周速１２ｍ／ｓにて１時間混合することにより、導電材分散液を調製した。

＜正極合材層用スラリー組成物の調製＞

正極活物質としての層状構造を有する三元系活物質（$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$、平均粒子径：１０μｍ）９４．２部と、上記に従って得られた重合体Ａ２のＮＭＰ溶液４．８４部（重合体Ａ２（固形分）換算量）と、上記に従って得られた導電材分散液０．９６部（固形分換算量、ＣＮＴを０．８０部、重合体Ａ２を０．１６部含有）と、溶媒としてのＮＭＰとを添加し、プラネタリーミキサーにて混合（６０ｒｐｍ、３０分）して、正極合材層用スラリー組成物を調製した。なお、ＮＭＰの添加量は、得られる正極合材層用スラリー組成物の粘度（ＪＩＳ　Ｚ８８０３：１９９１に準じて単一円筒形回転粘度計により測定。温度：２５℃、回転数：６０ｒｐｍ）が４０００ｍＰａ・ｓ～５０００ｍＰａ・sの範囲内となるように調整した。

[0181]（実施例４）

両面に接着層を備えるセパレータの作製の際に、接着層用スラリー組成物の塗布量を変更することで、形成される接着層の目付量を０．１２ｇ／m^2から０．０４ｇ／m^2に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表１に示す。

[0182]（実施例５）

接着層用スラリー組成物の調製の際に、重合体Ｂ１の水分散液に代えて、重合体Ｂ２の水分散液を用いると共に、両面に接着層を備えるセパレータの作製の際に、接着層用スラリー組成物の塗布量を変更することで、形成される接着層の目付量を０．１２ｇ／m^2から０．２５ｇ／m^2に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を

表１に示す。

[0183]（実施例６）

両面に接着層を備えるセパレータの作製の際に、接着層用スラリー組成物の塗布量を変更することで、形成される接着層の目付量を０．１２ｇ／ｍ^{2}から０．５ｇ／ｍ^{2}に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表１に示す。

[0184]（実施例７）

正極の作製の際、正極減反のロールプレスの条件を線圧１６ｔ（トン）にし、ロール間隙を調整して、正極合材層の密度を３．４ｇ／ｃｍ^{3}から３．６５ｇ／ｃｍ^{3}に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表１に示す。

[0185]（実施例８）

正極の作製の際、正極減反のロールプレスの条件を線圧２０ｔ（トン）にし、ロール間隙を調整して、正極合材層の密度を３．４ｇ／ｃｍ^{3}から３．８ｇ／ｃｍ^{3}に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表１に示す。

[0186]（実施例９）

正極合材層用スラリー組成物の調製の際に、正極活物質として、層状構造を有する三元系活物質（$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$、平均粒子径：１０μｍ）９７．８４部に代えて、層状構造を有する活物質（$LiCoO_2$、平均粒子径：１０μｍ）９７．８４部を用いると共に、正極の作製の際に、正極合材層用スラリー組成物の塗布量および正極減反のロールプレスの条件を調整して、正極合材層の密度を３．４ｇ／ｃｍ^{3}から３．８５ｇ／ｃｍ^{3}に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行っ

た。結果を表１に示す。

[0187]（実施例１０）

導電材分散液の調製および正極合材層用スラリー組成物の調製を下記の通りに行うと共に、正極の作製の際に、正極合材層用スラリー組成物の塗布量および正極減反のロールプレスの条件を調整して、正極合材層の目付量を２２ｍｇ／ｃｍ^{2}から２０ｍｇ／ｃｍ^{2}に変更し、正極合材層の密度を３．４ｇ／ｃｍ^{3}から２．５ｇ／ｃｍ^{3}に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表１に示す。

＜導電材分散液の調製＞

導電材としてのアセチレンブラック（デンカ社製、製品名「ＨＳ－１００」）１０．０部と、上記に従って得られた重合体Ａ１のＮＭＰ溶液（固形分濃度８％）を１０．０部（重合体Ａ１（固形分）として０．８部相当）と、溶媒としてのＮＭＰ８０．０部とをディスパーを用いて撹拌し（３０００ｒｐｍ、１０分）、その後、直径１ｍｍのジルコニアビーズを用いたビーズミル（ＬＭＺ０１５、アシザワファインテック製）を使用し、周速１２ｍ／ｓにて１時間混合することにより、導電材分散液を調製した。

＜正極合材層用スラリー組成物の調製＞

正極活物質としてのオリビン構造を有する活物質（ＬｉＦｅＰＯ$_4$、平均粒子径：１μｍ）９６．６４部と、ポリフッ化ビニリデン１．２部と、上記に従って得られた導電材分散液２．１６部（固形分換算量、アセチレンブラックを２．００部、重合体Ａ１を０．１６部含有）と、溶媒としてのＮＭＰとを添加し、プラネタリーミキサーにて混合（６０ｒｐｍ、３０分）して、正極合材層用スラリー組成物を調製した。なお、ＮＭＰの添加量は、得られる正極用スラリーの粘度（ＪＩＳ　Ｚ８８０３：１９９１に準じて単一円筒形回転粘度計により測定。温度：２５℃、回転数：６０ｒｐｍ）が４０００ｍＰａ・ｓ～５０００ｍＰａ・sの範囲内となるように調整した。

[0188]（実施例１１）

接着層用スラリー組成物の調製を下記の通りに行うと共に、片面に耐熱層を備えるセパレータの作製を行わず、両面に接着層を備えるセパレータの作製を下記の通りに行ったこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表２に示す。

＜接着層用スラリー組成物の調製＞

非導電性無機粒子としてのアルミナ粒子（日本軽金属製、製品名「ＬＳ－２５６」、体積平均粒子径：０．５μｍ）８０部と、重合体としてのＰＶｄＦ－ＨＦＰ（アルケマ社製、Ｋｙｎａｒ Ｆｌｅｘ ＬＢＧ、シアノエチル化率：７５％、重量平均分子量（Ｍｗ）：６０，０００）１８部およびシアノエチル化ポリビニルアルコール（信越化学製、ＣＲ－Ｖ）２部と、所定量のアセトンとを混合し、ビーズミル（アシザワファインテック製、製品名「ＬＭＺ０１５」）で１時間処理し、固形分濃度１８％の接着層用スラリー組成物を調製した。

＜両面に接着層を備えるセパレータの作製＞

ポリエチレン製のセパレータ基材（旭化成社製、製品名「ＮＤ４１２」、厚さ：１２μｍ）を用意した。用意したセパレータ基材の表面に、上記で作製した接着層用スラリー組成物をディップ法で塗布し、温度５０℃下で３分間乾燥させ、両面に接着層（厚み：４．５μｍ）を備えるセパレータを得た。

[0189] （実施例１２）

接着層用スラリー組成物の調製を下記の通りに行うと共に、片面に耐熱層を備えるセパレータの作製を行わず、両面に接着層を備えるセパレータの作製を下記の通りに行ったこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表２に示す。

＜接着層用スラリー組成物の調製＞

非導電性無機粒子としてのアルミナ粒子（日本軽金属製、製品名「ＬＳ－

２５６」、体積平均粒子径：０．５μｍ）を、分散剤および粘度調整剤として重合体Ｂ９を含む水分散液を用いた。

非導電性無機粒子１００部、重合体Ｂ９を含む水分散液を固形分で０．５部、およびイオン交換水を混合し、ビーズミル（アシザワファインテック製、製品名「ＬＭＺ０１５」）で１時間処理し、分散液を得た。さらに、重合体Ｂ３を固形分で１２部と重合体Ｂ７を固形分で５部、重合体Ｂ９を含む水分散液を固形分で１部を混合し、固形分濃度３５％の接着層用スラリー組成物を調製した。

＜接着機能層付きセパレータの作製＞

ポリエチレン製のセパレータ基材（旭化成社製、製品名「ＮＤ４１２」、厚さ：１２μｍ）を用意した。用意したセパレータ基材の表面に、上記で作製した接着層用スラリー組成物を塗布し、温度５０℃下で３分間乾燥させ、一方の面に接着層を備えるセパレータを得た。上記同様の操作をセパレータ基材の他方の面にも施し、両面に接着層（厚み：３μｍ）が形成された接着層付きセパレータを作製した。

[0190]（実施例１３）

接着層用スラリー組成物の調製の際に、重合体Ｂ１の水分散液に代えて、重合体Ｂ４の水分散液を用い、重合体Ｂ６の水分散液に代えて、重合体Ｂ８の水分散液を用いると共に、両面に接着層を備えるセパレータの作製の際に、接着層用スラリー組成物の塗布量を変更することで、形成される接着層の目付量を０．１２ｇ／ｍ^{2}から０．１５ｇ／ｍ^{2}に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表２に示す。

[0191]（実施例１４）

接着層用スラリー組成物の調製の際に、重合体Ｂ１の水分散液に代えて、重合体Ｂ５の水分散液を用いると共に、両面に接着層を備えるセパレータの作製の際に、接着層用スラリー組成物の塗布量を変更することで、形成され

る接着層の目付量を０．１２ｇ／ｍ^{2}から０．１５ｇ／ｍ^{2}に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表２に示す。

[0192]（実施例１５）

片面に耐熱層を備えるセパレータの作製を行わず、両面に接着層を備えるセパレータの作製を下記の通りに行ったこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表２に示す。

＜両面に接着層を備えるセパレータの作製＞

ポリエチレン製のセパレータ基材（旭化成社製、製品名「ＮＤ４１２」、厚さ：１２μｍ）を用意した。用意したセパレータ基材の表面に、実施例１で作製した接着層用スラリー組成物をディップ法で塗布し、温度５０℃下で３分間乾燥させ、両面に接着層（厚み：４．５μｍ）を備えるセパレータを得た。

[0193]（比較例１）

導電材分散液の調製を行わず、正極合材層用スラリー組成物の調製を下記の通りに行ったこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表２に示す。

＜正極合材層用スラリー組成物の調製＞

正極活物質としての層状構造を有する三元系活物質（$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$、平均粒子径：１０μｍ）９８部と、ポリフッ化ビニリデン１．２部と、導電材としての多層カーボンナノチューブ（ＢＥＴ比表面積：２５０ｍ^2／ｇ）０．８部と、溶媒としてのＮＭＰとを添加し、プラネタリーミキサーにて混合（６０ｒｐｍ、３０分）して、正極合材層用スラリー組成物を調製した。なお、ＮＭＰの添加量は、得られる正極合材層用スラリー組成物の粘度（ＪＩＳ　Ｚ８８０３：１９９１に準じて単一円筒形回転粘度計によ

り測定。温度：２５℃、回転数：６０ｒｐｍ）が４０００ｍＰａ・ｓ～５０００ｍＰａ・sの範囲内となるように調整した。

[0194]（比較例２）

正極合材層用スラリー組成物の調製を下記の通りに行ったこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表２に示す。

＜正極用スラリーの調製＞

正極活物質としての層状構造を有する三元系活物質（$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$、平均粒子径：１０μｍ）８９．２部と、上記に従って得られた重合体Ａ１のＮＭＰ溶液を９．８６部（重合体Ａ１（固形分）換算量）と、上記に従って得られた導電材分散液０．９６部（固形分換算量、ＣＮＴを０．８０部、重合体Ａ１を０．１６部含有）と、溶媒としてのＮＭＰとを添加し、プラネタリーミキサーにて混合（６０ｒｐｍ、３０分）して、正極合材層用スラリー組成物を調製した。なお、ＮＭＰの添加量は、得られる正極合材層用スラリー組成物の粘度（ＪＩＳ　Ｚ８８０３：１９９１に準じて単一円筒形回転粘度計により測定。温度：２５℃、回転数：６０ｒｐｍ）が４０００ｍＰａ・ｓ～５０００ｍＰａ・sの範囲内となるように調整した。

[0195]（比較例３）

両面に接着層を備えるセパレータの作製を行わず、セパレータとして、両面に接着層を備えるセパレータに代えて、片面に耐熱層を備えるセパレータを用いたこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負極、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表２に示す。

[0196]（比較例４）

両面に接着層を備えるセパレータの作製の際に、接着層用スラリー組成物の塗布量を変更することで、形成される接着層の目付量を０．１２ｇ／m^2から０．９６ｇ／m^2に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、正極、負

極、接着層付きセパレータ、およびリチウムイオン二次電池を作製し、各種の測定および評価を行った。結果を表１に示す。

[0197] なお、以下に示す表１、２中において、

「ブタジエン」は、１，３－ブタジエンを示し、

「ＰＶｄＦ」は、ポリフッ化ビニリデンを示し、

「分子量」は、重量平均分子量（Ｍｗ）を示し、

「ＰＥ」は、ポリエチレンを示し、

「Ｘ／Ｙ」は、接着層に含まれる重合体Ｂ中の酸基含有単量体単位、ヒドロキシル基含有単量体単位、エポキシ基含有単量体単位、アミド基含有単量体単位、およびニトリル基含有単量体単位の合計含有割合をＸとし、正極合材層に含まれる重合体Ａ中の（メタ）アクリロニトリル単量体単位の含有割合をＹとしたときのＸとＹとの比（Ｘ／Ｙ）を示し、

「ＮＭＣ５３２」は、層状構造を有する三元系活物質（$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$）を示し、

「ＬＣＯ」は、層状構造を有する活物質（$LiCoO_2$）を示し、

「ＬＦＰ」は、オリビン構造を有する活物質（$LiFePO_4$）を示し、

「ＣＮＴ」は、多層カーボンナノチューブを示し、

「ＡｃＢ」は、アセチレンブラックを示し、

「ＥＤＭＡ」は、エチレングリコールジメタクリレートを示し、

「ＢＡ」は、ブチルアクリレートを示し、

「ＡＡ」は、アクリル酸を示し、

「２ＥＨＡ」は、２－エチルヘキシルアクリレートを示し、

「ＡＮ」は、アクリロニトリルを示し、

「ＭＡＡ」は、メタアクリル酸を示し、

「ＡＧＥ」は、アリルグリシジルエーテルを示し、

「ＧＭＡ」は、グリシジルメタクリレートを示し、

「ＡＭＡ」は、アリルメタクリレートを示し、

「ＳＴ」は、スチレンを示し、

「粒子径」は、体積平均粒子径を示し、

「Ｔｇ」は、ガラス転移温度を示し、

「膨潤度」は、電解液膨潤度を示す。

[0198]

[表1]

						実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
正極合材層	重合体A	種類				A1	A1	A2	A1
		アクリロニトリル単位の含有割合Y［質量%］				35	35	35	35
		ブタジエン単位およびブタジエン水素化物単位の含有割合［質量%］				65	65	65	65
		ヨウ素価［mg/100mg］				20	20	20	20
		分子量				100000	100000	280000	100000
		1,2-結合で重合したブタジエンに由来する構造単位の含有割合［質量%］				9.1	9.1	9.1	9.1
		含有量［質量%］				0.16	0.03	5	0.16
	PVdF	含有量［質量%］				1.2	1.4	0	1.2
	正極活物質	種類				NMC532	NMC532	NMC532	NMC532
		含有量［質量%］				97.84	97.77	94.2	97.84
	導電材	種類				CNT	CNT	CNT	CNT
		含有量［質量%］				0.8	0.8	0.8	0.8
	目付量［mg/cm^2］					22	22	22	22
	密度［g/cm^3］					3.4	3.4	3.3	3.4
	空隙率［%］					28	28	28	28
セパレータ	セパレータ基材（厚み）					PE (9μm)	PE (9μm)	PE (9μm)	PE (9μm)
	接着層	重合体の被覆率［%］				12	12	12	4
		第1の重合体（重合体B）	種類			B1	B1	B1	B1
			組成	（メタ）アクリル酸エステル単量体単位［質量%］		コア: MMA/BA =28/24.5	コア: MMA/BA =28/24.5	コア: MMA/BA =28/24.5	コア: MMA/BA =28/24.5
				極性基含有単量体単位	ニトリル基含有単量体単位［質量%］	コア: AN 14 シェル: AN 1.7	コア: AN 14 シェル: AN 1.7	コア: AN 14 シェル: AN 1.7	コア: AN 14 シェル: AN 1.7
					酸基含有単量体単位［質量%］	コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3	コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3	コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3	コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3
					エポキシ基含有単量体単位［質量%］	—	—	—	—
				その他の単量体単位	架橋性単量体単位［質量%］	コア: EDMA 0.7	コア: EDMA 0.7	コア: EDMA 0.7	コア: EDMA 0.7
					芳香族ビニル単量体単位［質量%］	シェル: ST 28	シェル: ST 28	シェル: ST 28	シェル: ST 28
			諸物性			粒子径: 500nm Tg: 65℃/105℃ 膨潤度: 12倍	粒子径: 500nm Tg: 65℃/105℃ 膨潤度: 12倍	粒子径: 500nm Tg: 65℃/105℃ 膨潤度: 12倍	粒子径: 500nm Tg: 65℃/105℃ 膨潤度: 12倍
			量［質量部］			100	100	100	100
		第2の重合体（重合体B）	種類			B6	B6	B6	B6
			組成	極性基含有単量体単位［質量%］		AGE/AA =1.7/3	AGE/AA =1.7/3	AGE/AA =1.7/3	AGE/AA =1.7/3
				その他の単量体単位［質量%］		ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2	ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2	ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2	ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2
			諸物性			粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍	粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍	粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍	粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍
			量［質量部］			15	15	15	15
		接着層中の重合体B中の極性基含有単量体単位の合計含有割合X［質量%］				17	17	17	17
		X/Y				0.48	0.48	0.48	0.48
		無機粒子	無機粒子			—	—	—	—
			量［質量部］			—	—	—	—
		目付量［g/m^2］				0.12	0.12	0.12	0.04
	耐熱層	無機粒子				アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ
		厚み［μm］				2	2	2	2
評価項目	加温プレス後の電極とセパレータとの接着性					A	C	A	C
	注液性					A	C	A	A
	セル捲回性					A	C	A	A
	サイクル特性（25℃）					A	A	C	C
	低温レート特性（-10℃）					A	C	C	A
	電解液中のセパレータの耐熱収縮性					A	C	A	C

[表1]の続き

実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
A 1	A 1	A 1	A 1	A 1	A 1
35	35	35	35	35	35
65	65	65	65	65	65
20	20	20	20	20	20
100000	100000	100000	100000	100000	100000
9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
NMC532	NMC532	NMC532	NMC532	LCO	LFP
97.84	97.84	97.84	97.84	97.84	96.64
CNT	CNT	CNT	CNT	CNT	AcB
0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	2
22	22	22	22	22	20
3.4	3.4	3.65	3.8	3.85	2.5
28	28	23	17	23	30
PE (9μm)	PE (9μm)	PE (9μm)	PE (9μm)	PE (9μm)	PE (9μm)
30	65	12	12	12	12
B 2	B 1	B 1	B 1	B 1	B 1
コア: 2EHA 23.1	コア: MMA/BA =28/24.5	コア: MMA/BA =28/24.5	コア: MMA/BA =28/24.5	コア: MMA/BA =28/24.5	コア: MMA/BA =28/24.5
コア: AN 7 シェル: AN 1.5	コア: AN 14 シェル: AN 1.7	コア: AN 14 シェル: AN 1.7	コア: AN 14 シェル: AN 1.7	コア: AN 14 シェル: AN 1.7	コア: AN 14 シェル: AN 1.7
コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3	コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3	コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3	コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3	コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3	コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3
—	—	—	—	—	—
コア: EDMA 0.14	コア: EDMA 0.7	コア: EDMA 0.7	コア: EDMA 0.7	コア: EDMA 0.7	コア: EDMA 0.7
コア: ST 36.96 シェル: ST 28.2	シェル: ST 28	シェル: ST 28	シェル: ST 28	シェル: ST 28	シェル: ST 28
粒子径: 700nm Tg: 55℃/105℃ 膨潤度: 2.4倍	粒子径: 500nm Tg: 65℃/105℃ 膨潤度: 12倍	粒子径: 500nm Tg: 65℃/105℃ 膨潤度: 12倍	粒子径: 500nm Tg: 65℃/105℃ 膨潤度: 12倍	粒子径: 500nm Tg: 65℃/105℃ 膨潤度: 12倍	粒子径: 500nm Tg: 65℃/105℃ 膨潤度: 12倍
100	100	100	100	100	100
B6	B6	B6	B6	B6	B6
AGE/AA =1.7/3	AGE/AA =1.7/3	AGE/AA =1.7/3	AGE/AA =1.7/3	AGE/AA =1.7/3	AGE/AA =1.7/3
ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2	ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2	ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2	ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2	ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2	ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2
粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍	粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍	粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍	粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍	粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍	粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍
15	15	15	15	15	15
11	17	17	17	17	17
0.31	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
0.25	0.5	0.12	0.12	0.12	0.12
アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ
2	2	2	2	2	2
A	A	A	A	A	A
A	C	B	C	B	A
A	A	B	C	B	A
A	C	A	B	A	A
B	C	B	C	B	A
A	A	A	A	A	A

[0199]

[表2]

					実施例11	実施例12	実施例13
正極合材層	重合体A	種類			A1	A1	A1
		アクリロニトリル単位の含有割合Y［質量%］			35	35	35
		ブタジエン単位およびブタジエン水素化物単位の含有割合［質量%］			65	65	65
		ヨウ素価［mg/100mg］			20	20	20
		分子量			100000	100000	100000
		1,2-結合で重合したブタジエンに由来する構造単位の含有割合［質量%］			9.1	9.1	9.1
		含有量［質量%］			0.16	0.16	0.16
	PVdF	含有量［質量%］			1.2	1.2	1.2
	正極活物質	種類			NMC532	NMC532	NMC532
		含有量［質量%］			97.84	97.84	97.84
	導電材	種類			CNT	CNT	CNT
		含有量［質量%］			0.8	0.8	0.8
	目付量［mg/cm^2］				22	22	22
	密度［g/cm^3］				3.4	3.4	3.4
	空隙率［%］				28	28	28
セパレータ	セパレータ基材（厚み）				PE（9μm）	PE（9μm）	PE（9μm）
	接着層	重合体の被覆率［%］			50	6	15
		第1の重合体（重合体B）	種類		PVdF-HFP	B3	B4
			組成	（メタ）アクリル酸エステル単量体単位［質量%］	—	BA 20	コア：MMA/BA =42/24.5
				極性基含有単量体単位 ニトリル基含有単量体単位［質量%］		—	—
				極性基含有単量体単位 酸基含有単量体単位［質量%］		—	コア：MAA 2.8 シェル：MAA 0.3
				極性基含有単量体単位 エポキシ基含有単量体単位［質量%］		GMA 20	—
				その他の単量体単位 架橋性単量体単位［質量%］		EDMA 0.5	コアEDMA 0.7
				その他の単量体単位 芳香族ビニル単量体単位［質量%］		ST 59.5	シェルST 29.7
			諸物性			粒子径：5μm Tg：40℃ 膨潤度：2倍	粒子径：500nm Tg：60℃/105℃ 膨潤度：13倍
			量［質量部］		18	12	100
		第2の重合体（重合体B）	種類		シアノエチルPVA	B7	B8
			組成	極性基含有単量体単位［質量%］		AN/MAA/AGE =2/2/1.5	AN/MAA =19/2
				その他の単量体単位［質量%］		BA/AMA =94.3/0.2	2EHA/AMA =78.8/0.2
			諸物性		分子量：60000 シアノエチル化率：75%	粒子径：350nm Tg：-40℃ 膨潤度：3.9倍	粒子径：180nm Tg：-35℃ 膨潤度：3.9倍
			量［質量部］		2	5	12
		第3の重合体（重合体B）	種類		—	B9	—
			組成	極性基含有単量体単位［質量%］	—	AAm/HEAAm/AA =74/16/10	—
			諸物性		—	分子量 290000	—
			量［質量部］		—	1.5	—
		接着層中の重合体B中の極性基含有単量体単位の合計含有割合X［質量%］			0.20	23	5
		X/Y			0.006	0.64	0.14
		無機粒子	無機粒子		アルミナ	アルミナ	—
			量［質量部］		80	100	—
		目付量［g/m^2］			厚み：4.5μm	厚み：3μm	0.15
	耐熱層	無機粒子			—	—	アルミナ
		厚み［μm］					2
評価項目	加温プレス後の電極とセパレータとの接着性				A	B	A
	注液性				C	A	C
	セル捲回性				A	A	A
	サイクル特性（25℃）				B	A	A
	低温レート特性（-10℃）				A	A	C
	電解液中のセパレータの耐熱収縮性				B	A	A

［表２］の続き

実施例14	実施例15	比較例１	比較例２	比較例３	比較例４
A１	A１		A１	A１	A１
35	35		35	35	35
65	65		65	65	65
20	20		20	20	20
100000	100000		100000	100000	100000
9.1	9.1		9.1	9.1	9.1
0.16	0.16	0	10	0.16	0.16
1.2	1.2	1.2	0	1.2	1.2
NMC532	NMC532	NMC532	NMC532	NMC532	NMC532
97.84	97.84	98	89.2	97.84	97.84
CNT	CNT	CNT	CNT	CNT	CNT
0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
22	22	22	22	22	22
3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
28	28	28	28	28	28
PE (9μm)	PE (9μm)	PE (9μm)	PE (9μm)	PE (9μm)	PE (9μm)
15	12	12	12		95
B５	B１	B１	B１		B１
コア: BA 24.5	コア: MMA/BA =28/24.5	コア: MMA/BA =28/24.5	コア: MMA/BA =28/24.5		コア: MMA/BA =28/24.5
コア: AN 42 シェル: AN 1.7	コア: AN 14 シェル: AN 1.7	コア: AN 14 シェル: AN 1.7	コア: AN 14 シェル: AN 1.7		コア: AN 14 シェル: AN 1.7
コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3	コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3	コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3	コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3		コア: MAA 2.8 シェル: MAA 0.3
—	—	—	—		—
コアEDMA 0.7	コア: EDMA 0.7	コア: EDMA 0.7	コア: EDMA 0.7		コア: EDMA 0.7
シェルST 28	シェル: ST 28	シェル: ST 28	シェル: ST 28		シェル: ST 28
粒子径: 500nm Tg: 65℃/105℃ 膨潤度: 12倍	粒子径: 500nm Tg: 65℃/105℃ 膨潤度: 12倍	粒子径: 500nm Tg: 65℃/105℃ 膨潤度: 12倍	粒子径: 500nm Tg: 65℃/105℃ 膨潤度: 12倍		粒子径: 500nm Tg: 65℃/105℃ 膨潤度: 12倍
100	100	100	100		100
B６	B６	B６	B６		B６
AGE/AA =1.7/3	AGE/AA =1.7/3	AGE/AA =1.7/3	AGE/AA =1.7/3	接着層無し	AGE/AA =1.7/3
ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2	ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2	ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2	ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2		ST/2EHA/AMA =25/70.1/0.2
粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍	粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍	粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍	粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍		粒子径: 180nm Tg: -32℃ 膨潤度: 1.5倍
15	15	15	15		15
—	—	—	—		—
—	—	—	—		—
—	—	—	—		—
—	—	—	—		—
41	17	17	17		17
1.18	0.48	0.48	0.48		0.48
—	—	—	—		—
—	—	—	—		—
0.15	0.12	0.12	0.12		0.96
アルミナ	—	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ
2		2	2	2	2
A	A	C	A	D	A
C	B	D	D	B	D
A	A	D	C	A	C
C	B	C	D	D	D
A	A	D	D	A	D
A	B	C	A	D	A

[0200] 表１、２より、実施例１～１５の通り、正極、負極、電解液、およびセパレータを備える非水系二次電池において、正極が正極活物質と導電材と重合体Ａとを含む正極合材層を有し、重合体Ａが（メタ）アクリロニトリル単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含む重合体およびその水素化物の少なくとも一方であり、正極合材層中の重合体Ａの含有量が所定の範囲内であり、

請求の範囲

[請求項1] 正極、負極、電解液、およびセパレータを備える非水系二次電池であって、

前記正極が、集電体と、前記集電体上に形成された正極合材層とを備え、

前記正極合材層が、正極活物質と、導電材と、重合体Ａとを含み、

前記重合体Ａが、ニトリル基含有単量体単位と、共役ジエン単量体単位およびアルキレン構造単位の少なくとも一方とを含み、

前記正極合材層中の前記重合体Ａの含有量が０．０１質量％以上８質量％以下であり、

前記セパレータが、セパレータ基材と、前記セパレータ基材上に形成された接着層とを備え、

前記接着層が重合体Ｂを含み、

前記接着層の前記重合体Ｂの被覆率が３％以上７０％以下である、非水系二次電池。

[請求項2] 前記重合体Ａ中のニトリル基含有単量体単位の含有割合が１０質量％以上５０質量％以下である、請求項１に記載の非水系二次電池。

[請求項3] 前記正極合材層の空隙率が１５％以上５０％以下である、請求項１または２に記載の非水系二次電池。

[請求項4] 前記重合体Ｂが、酸基含有単量体単位、ヒドロキシル基含有単量体単位、エポキシ基含有単量体単位、アミド基含有単量体単位、およびニトリル基含有単量体単位からなる群より選択される少なくとも１種の極性基含有単量体単位を合計で０．１質量％以上５０質量％以下含む、請求項１～３のいずれかに記載の非水系二次電池。

[請求項5] 前記重合体Ｂ中の前記極性基含有単量体単位の合計含有割合をＸとし、前記重合体Ａ中のニトリル基含有単量体単位の含有割合をＹとして、ＸとＹとの比Ｘ／Ｙが０．０５以上１．２以下である、請求項４に記載の非水系二次電池。

[請求項6] 前記重合体Ｂが（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を５質量％以上８０質量％以下含む、請求項１～５のいずれかに記載の非水系二次電池。

[請求項7] 前記重合体Ｂがフッ素含有単量体単位を含む重合体を含む、請求項１～６のいずれかに記載の非水系二次電池。

[請求項8] 前記重合体Ａ中の１，２－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位および３，４－結合で重合した共役ジエン単量体に由来する構造単位の合計含有割合が３０質量％以下である、請求項１～７のいずれかに記載の非水系二次電池。

[請求項9] 前記正極合材層と前記接着層とが接する、請求項１～８のいずれかに記載の非水系二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/003135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 10/05***(2010.01)i; ***H01M 50/42***(2021.01)i; ***H01M 50/449***(2021.01)i; ***H01M 50/46***(2021.01)i
FI: H01M10/05; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M50/42; H01M50/449; H01M50/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/13; H01M4/62; H01M10/05; H01M50/42; H01M50/449; H01M50/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-88253 A (NIPPON ZEON CO) 07 May 2015 (2015-05-07) claims, paragraphs [0030]-[0105], [0162]-[0163], [0180]-[0181]	1-9
Y	JP 2015-156395 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 27 August 2015 (2015-08-27) paragraphs [0034]-[0035]	1-9
Y	WO 2014/119790 A1 (NIPPON ZEON CO) 07 August 2014 (2014-08-07) paragraphs [0036]-[0119], [0148]	1-9
A	JP 2016-522553 A (LG CHEMICAL LTD) 28 July 2016 (2016-07-28)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 March 2022	**15 March 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/003135

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2015-88253 A	07 May 2015	(Family: none)	
JP 2015-156395 A	27 August 2015	US 2015/0171393 A1 paragraphs [0082]-[0084] WO 2014/014118 A1 CN 104508898 A KR 10-2015-0032895 A	
WO 2014/119790 A1	07 August 2014	US 2015/0357648 A1 paragraphs [0050]-[0137], [0176] EP 2953193 A1 CN 104904042 A KR 10-2015-0114463 A	
JP 2016-522553 A	28 July 2016	US 2015/0263324 A1 WO 2015/047034 A1 EP 2894694 A1 KR 10-2015-0037643 A CN 105556702 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/003135

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/05(2010.01)i; H01M 50/42(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/46(2021.01)i
FI: H01M10/05; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M50/42; H01M50/449; H01M50/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M4/13; H01M4/62; H01M10/05; H01M50/42; H01M50/449; H01M50/46

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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) 07.05.2015 (2015-05-07) 特許請求の範囲、段落0030-0105,0162-0163,0180-0181	1-9
Y	JP 2015-156395 A (住友化学株式会社) 27.08.2015 (2015-08-27) 段落0034-0035	1-9
Y	WO 2014/119790 A1 (日本ゼオン株式会社) 07.08.2014 (2014-08-07) 段落0036-0119,0148	1-9
A	JP 2016-522553 A (エルジー・ケム・リミテッド) 28.07.2016 (2016-07-28)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
03.03.2022	15.03.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
松村　駿一　4X 7878

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/003135

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-88253 A	07.05.2015	（ファミリーなし）	
JP 2015-156395 A	27.08.2015	US 2015/0171393 A1 Paragraphs0082-0084 WO 2014/014118 A1 CN 104508898 A KR 10-2015-0032895 A	
WO 2014/119790 A1	07.08.2014	US 2015/0357648 A1 Paragraphs0050-0137,0176 EP 2953193 A1 CN 104904042 A KR 10-2015-0114463 A	
JP 2016-522553 A	28.07.2016	US 2015/0263324 A1 WO 2015/047034 A1 EP 2894694 A1 KR 10-2015-0037643 A CN 105556702 A	