(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
2021年7月1日(01.07.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/131914 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/04 (2006.01) *H01M 10/0585* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/046792

(22) 国際出願日： 2020年12月15日(15.12.2020)

(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 2019-239663 2019年12月27日(27.12.2019) 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).

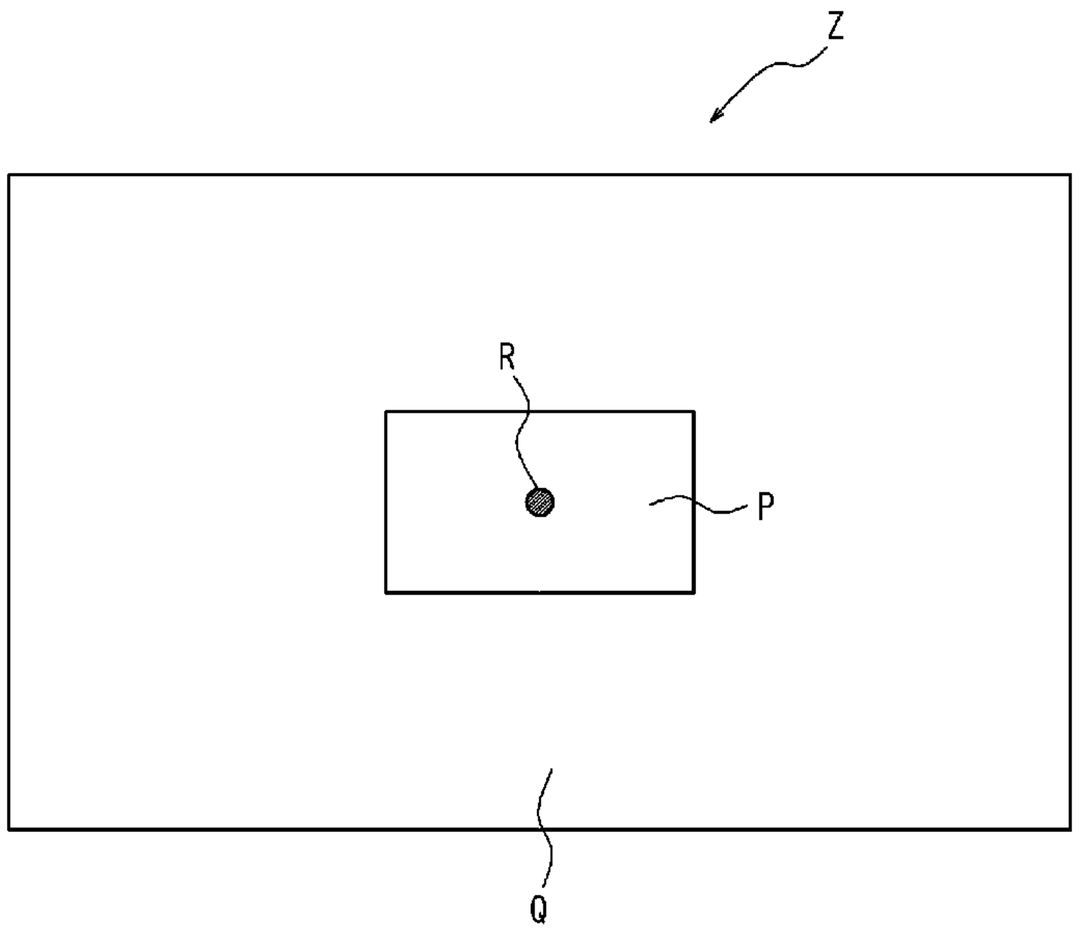
(72) 発明者: 丸橋 豊 (**MARUHASHI Yutaka**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 大西 益弘(**ONISHI Masuhiro**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(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,

(54) **Title:** SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： 二次電池およびその製造方法



(57) **Abstract:** This secondary battery has a stack formed by laminating a positive electrode, a separator, and a negative electrode in said order. A central region P, which has a shape similar to a surface Z constituting a bonding surface X between the positive electrode and the separator and/or bonding surface Y between the negative electrode and the separator, the center of which is located at the same position as the center of the surface Z, and which has an area that is 10% of the area of the surface Z, has a resistance A per unit area that is greater than the resistance B per unit area in the region

［続葉有］

WO 2021/131914 A1

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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

Q of the surface Z other than the central region P.

(57) 要約:本発明の二次電池は、正極と、セパレータと、負極とが、この順で、積層されてなる積層体を有する。前記正極と前記セパレータとの貼り合わせ面Ｘおよび前記負極と前記セパレータとの貼り合わせ面Ｙの少なくともいずれかである面Ｚの形状と相似する形状を有し、前記面Ｚの中心と同一の位置に中心を有し、且つ、前記面Ｚの面積の１０％の面積を有する中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａが、前記面Ｚにおける前記中央領域Ｐ以外の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂよりも大きい。

明　細　書

発明の名称 ： 二次電池およびその製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、二次電池およびその製造方法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、二次電池は、一般に、正極、負極、および、正極と負極とを隔離して正極と負極との間の短絡を防ぐセパレータなどの電池部材を備えている。

[0003]　ここで、二次電池の構造としては、正極、セパレータおよび負極を交互に積層してなる積層型、並びに、長尺の正極、セパレータおよび負極を重ねて同心円状に巻いてなる捲回型などが知られている。中でも、近年では、エネルギー密度、安全性、品質および耐久性に優れている観点から、積層型二次電池が注目されている。

[0004]　そして、二次電池を製造する際には、例えば、表面に接着材料を備える電池部材を製造し、当該電池部材と他の電池部材とを貼り合わせることなどが行われる。そして、表面に接着材料を備える電池部材は、接着性を有する重合体（結着材）等が溶媒中に分散および／または溶解してなる接着用組成物（二次電池用スラリー）を電池部材表面に塗布し、その後乾燥することで、作製することができる（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１７－２７９４５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006]　ここで、車載用等の大型の二次電池においては、充放電の際に電池が発熱

し、電池内部に局所的に高温となる箇所が存在する。一方、リチウムイオン電池は高温で劣化しやすく、寿命が短くなることが一般的に知られている。このため電池内部で温度ムラが生じると局所的に劣化する箇所が発生し、電池全体の寿命が悪化するため、電池内部の温度ムラの解消が求められている（寿命について、以下「サイクル特性」と称することがある）。

[0007] しかしながら、上記従来の二次電池では、電池内部に温度にムラが生じるため、サイクル特性に改善の余地があった。

[0008] そこで、本発明は、電池内部の温度ムラを解消し、サイクル特性に優れた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、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。そして、本発明者は、正極とセパレータとの貼り合わせ面Ｘおよび負極とセパレータとの貼り合わせ面Ｙの少なくともいずれかである面Ｚの形状と相似する形状を有し、面Ｚの中心と同一の位置に中心を有し、且つ、所定の面積を有する中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａを前記面Ｚにおける中央領域Ｐ以外の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂよりも大きくすることにより、二次電池のサイクル特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、本発明の二次電池は、正極と、セパレータと、負極とが、この順で、積層されてなる積層体を有する二次電池であって、前記正極と前記セパレータとの貼り合わせ面Ｘおよび前記負極と前記セパレータとの貼り合わせ面Ｙの少なくともいずれかである面Ｚの形状と相似する形状を有し、前記面Ｚの中心と同一の位置に中心を有し、且つ、前記面Ｚの面積の１０％の面積を有する中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａが、前記面Ｚにおける前記中央領域Ｐ以外の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂよりも大きいことを特徴とする。このように、上記面Ｚの形状と相似する形状を有し、面Ｚの中心と同一の位置に中心を有し、且つ、上記所定の面積を有する中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａを、前記面Ｚにおける中央領域Ｐ以外の領域Ｑの単位面積当たり

の抵抗Ｂよりも大きくすることにより、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、「面乃至領域の中心」は、「面乃至領域の重心」を意味する。「面乃至領域の中心」（「面乃至領域の重心」）は、例えば、面乃至領域の形状が、正方形、長方形、平行四辺形、およびひし形のいずれかである場合、「対角線の交点」であり、面乃至領域の形状が三角形である場合、「中線の交点」であり、面乃至領域の形状が円である場合、「円の中心」である。

また、本発明において、中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａおよび面Ｚにおける中央領域Ｐ以外の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂ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。

[0011] ここで、本発明の二次電池は、前記面Ｚに接着材料が存在し、前記面Ｚの前記中央領域Ｐにおける前記接着材料の被覆率Ｅが、前記面Ｚの前記中央領域Ｐ以外の領域Ｑにおける前記接着材料の被覆率Ｆよりも大きいことが好ましい。面Ｚの中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅが、面Ｚの中央領域Ｐ以外の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆよりも大きければ、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。

[0012] また、本発明の二次電池は、前記被覆率Ｅが１．１％以上３０％以下であることが好ましい。面Ｚの中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅが上記所定範囲内であれば、二次電池の良好な出力特性を維持しつつ、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。また、面Ｚの中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅが上記所定範囲内であれば、電極とセパレータとの接着力を十分に確保しつつ、二次電池に十分に優れた出力特性を発揮させることができる。

[0013] そして、本発明の二次電池は、前記被覆率Ｆが０．３％以上０．４×Ｅ％未満であることが好ましい。面Ｚの中央領域Ｐ以外の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆが上記所定範囲内であれば、電極とセパレータとの接着力を十分に確保しつつ、二次電池に十分に優れた出力特性を発揮させることができ

る。また、面Ｚの中央領域Ｐ以外の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆが上記所定範囲内であれば、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。

[0014] また、本発明の二次電池は、前記面Ｚに接着材料が存在し、前記面Ｚにおける前記接着材料の被覆率が、前記面Ｚの中心から前記面Ｚの周縁に向かって漸減することが好ましい。面Ｚにおける接着材料の被覆率が、面Ｚの中心から面Ｚの周縁に向かって漸減すれば、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。

[0015] さらに、本発明の二次電池は、前記面Ｚに接着材料が存在し、前記接着材料が、粒子状重合体を含み、前記粒子状重合体が、コア部と、前記コア部の外表面を部分的に覆うシェル部とを備えるコアシェル構造を有することが好ましい。接着材料として、コア部と、コア部の外表面を部分的に覆うシェル部とを備えるコアシェル構造を有する粒子状重合体を用いれば、電極とセパレータとの接着力を十分に確保し得ると共に、二次電池に優れた出力特性を発揮させることができる。

[0016] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池の製造方法は、正極と、セパレータと、負極とが、この順で、積層されてなる積層体を有する二次電池の製造方法であって、前記正極と前記セパレータとの貼り合わせ面Ｘおよび前記負極と前記セパレータとの貼り合わせ面Ｙの少なくともいずれかである面Ｚに接着材料を塗工する工程を含み、前記面Ｚの形状と相似する形状を有し、前記面Ｚの中心と同一の位置に中心を有し、且つ、前記面Ｚの面積の１０％の面積を有する中央領域Ｐにおける前記接着材料の被覆率Ｅが、前記面Ｚの前記中央領域Ｐ以外の領域Ｑにおける前記接着材料の被覆率Ｆよりも大きいことを特徴とする。このように、上述した本発明の二次電池の製造方法によれば、サイクル特性に優れた二次電池を得ることができる。

[0017] ここで、本発明の二次電池の製造方法は、前記被覆率Ｅが１．１％以上３０％以下であることが好ましい。面Ｚの中央領域Ｐにおける接着材料の被覆

率Ｅが上記所定範囲内であれば、製造される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。また、面Ｚの中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅが上記所定範囲内であれば、電極とセパレータとの接着力を十分に確保しつつ、製造される二次電池に十分に優れた出力特性を発揮させることができる。

[0018] また、本発明の二次電池の製造方法は、前記被覆率Ｆが０．３％以上０．４×Ｅ％未満であることが好ましい。面Ｚの中央領域Ｐ以外の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆが上記所定範囲内であれば、電極とセパレータとの接着力を十分に確保しつつ、製造される二次電池に十分に優れた出力特性を発揮させることができる。また、面Ｚの中央領域Ｐ以外の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆが上記所定範囲内であれば、製造される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。

[0019] さらに、本発明の二次電池の製造方法は、前記面Ｚにおける前記接着材料の被覆率が、前記面Ｚの中心から前記面Ｚの周縁に向かって漸減することが好ましい。面Ｚにおける接着材料の被覆率が、面Ｚの中心から面Ｚの周縁に向かって漸減すれば、製造される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。

[0020] また、本発明の二次電池の製造方法は、前記接着材料が、粒子状重合体を含み、前記粒子状重合体が、コア部と、前記コア部の外表面を部分的に覆うシェル部とを備えるコアシェル構造を有することを特徴とする。接着材料として、コア部と、コア部の外表面を部分的に覆うシェル部とを備えるコアシェル構造を有する粒子状重合体を用いれば、電極とセパレータとの接着力を十分に確保し得ると共に、製造される二次電池に優れた出力特性を発揮させることができる。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、サイクル特性に優れた二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]（ａ）は、本発明の二次電池における積層体の一例の構造を示す正面図であり、（ｂ）は、図１（ａ）に示す積層体の負極と正極との位置関係を説明する平面図である。

[図2]本発明の二次電池における積層体を重ね合わせて得られる重ね合わせ体の一例の構造を示す正面図である。

[図3]本発明の二次電池における積層体の他の例の構造を示す正面図である。

[図4]面Ｚにおける中央領域Ｐおよびその他の領域Ｑを説明する説明図である。

[図5]接着材料の塗工パターンの一例を示す説明図である。

[図6]接着材料の塗工パターンの他の一例を示す説明図である。

[図7]面Ｚへの接着材料の塗工方法の一例を示す説明図である。

[図8]粒子状重合体の一例の構造を模式的に示す断面図である。

[図9]本発明の二次電池における積層体の製造過程の一例を示す説明図である。

[図10]図９における塗工機（ノズルヘッド）の一例を示す説明図である。

[図11]実施例および比較例における積層体の製造過程を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、図面を参照しつつ、本発明の二次電池および二次電池の製造方法について説明する。なお、各図面においては、理解を容易にするため、一部の部材の寸法を拡大または縮小して示している。

[0024] （二次電池）

本発明の二次電池は、所定の積層体を少なくとも備え、必要に応じて、電解液、およびその他の部材を備える。また、本発明の二次電池は、例えば、本発明の二次電池の製造方法を用いて製造することができる。

[0025] ＜積層体＞

本発明の二次電池における積層体は、正極と、セパレータと、負極とが、この順で、積層されてなる積層体を有する。

ここで、本発明の二次電池における積層体は、例えば、図１に示すような

構造、或いは、図３に示すような構造を有している。そして、積層体は、例えば図２に示すように重ね合わせて重ね合わせ体２００とし、積層型二次電池等に用いることができる。

図１または図３に示すように、積層体１００，１００Ａは、負極２０と、負極の一方の表面に貼り合わされた第一セパレータ１０と、第一セパレータ１０の負極２０側とは反対側の表面に貼り合わされた正極４０と、負極２０の他方の表面または正極４０の第一セパレータ側１０とは反対側の表面に貼り合わされた第二セパレータ３０とを備えている。

また、積層体１００，１００Ａは、図１（ｂ）に示すように、平面視における正極４０のサイズが、平面視における負極２０、第一セパレータ１０および第二セパレータ３０のサイズよりも小さい。具体的には、積層体１００，１００Ａの負極２０は、平面視において、積層方向に直交する方向に対向する第一端縁２４および第二端縁２５を有しており、積層方向に見た際に、正極４０は、第一端縁２４と第二端縁２５との間に位置している。なお、第一端縁２４および第二端縁２５は、通常、長尺の負極原反を切断して負極２０とした際の切断位置に対応する端縁である。

[0026] ここで、図１（ａ）に正面図を示す積層体１００は、負極２０と、負極２０の一方（図１では上方）の表面に貼り合わされた第一セパレータ１０と、第一セパレータ１０の負極２０側とは反対側（図１では上側）の表面に貼り合わされた正極４０と、負極２０の他方の表面に貼り合わされた第二セパレータ３０とを備えている。なお、この例では、第一セパレータ１０、負極２０、第二セパレータ３０および正極４０は、平面視矩形状をしている。そして、負極２０は、負極用集電体２１の両面に負極活物質を含む負極合材層２２，２３が形成された構造を有しており、正極４０は、正極用集電体４１の両面に正極活物質を含む正極合材層４２，４３が形成された構造を有している。また、平面視における正極４０のサイズは、負極２０、第一セパレータ１０および第二セパレータ３０のサイズよりも小さく、図１（ｂ）に平面視における負極２０と正極４０との位置関係を示すように、正極４０は、負極

２０の、積層方向に直交する方向（図１（ｂ）では左右方向）に対向する第一端縁２４および第二端縁２５の間、並びに、第一端縁２４および第二端縁２５に直交して図１（ｂ）では左右方向に延在する第三端縁２６および第四端縁２７の間に位置している。

[0027] また、図３に正面図を示す積層体１００Ａは、第二セパレータ３０が、負極２０の他方の表面に替えて正極４０の第一セパレータ１０側とは反対側（図３では上側）の表面に貼り合わされている以外は図１に示す積層体１００と同様の構成を有している。

[0028] なお、本発明の二次電池における積層体は、図１および図３に示す例に限定されるものではない。例えば、積層体は、平面視における第一セパレータ１０および第二セパレータ３０のサイズが、負極２０のサイズよりも大きくてもよい。第一セパレータ１０および第二セパレータ３０が負極２０よりも大きい積層体を使用すれば、二次電池の安全性を更に高めることができる。

[0029] ＜＜面Ｚ、中央領域Ｐ、その他の領域Ｑ＞＞

以下、図４を用いて、面Ｚにおける中央領域Ｐ、および、中央領域Ｐ以外の領域Ｑ（以下、「その他の領域Ｑ」と称することがある）について説明する。

ここで、面Ｚは、負極２０と第一セパレータ１０との貼り合わせ面Ｘおよび正極４０と第一セパレータ１０との貼り合わせ面Ｙの少なくともいずれかである。

図４に示すように、中央領域Ｐは、面Ｚの中心（重心）Ｒ（長方形の対角線の交点）と同じ位置に中心（重心）を有し、面Ｚの形状（長方形）と相似形状であり、且つ、面Ｚの面積の１０％の面積を有する領域である。そしてその他の領域Ｑは、面Ｚにおける中央領域Ｐ以外の全領域であり、面Ｚの面積の９０％の面積を有する領域である。

[0030] そして、本発明の二次電池は、上記中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａがその他の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂよりも大きいことを特徴とする。このように、中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａをその他の領域Ｑの単

位面積当たりの抵抗Ｂよりも大きくすることで、二次電池に優れたサイクル特性を発揮させることができる。

[0031] ここで、中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａをその他の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂよりも大きくすることで、二次電池に優れたサイクル特性を発揮させ得る理由は、明らかではないが、下記の通りと推察される。

まず、二次電池では、充放電の際に、電流が流れることにより、面Ｚが発熱する。ここで、中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａの値がその他の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂの値以下である従来の二次電池においては、中央領域Ｐはその他の領域Ｑと同等以上に発熱する。そして、面Ｚのうち、面Ｚの端部に近いその他の領域Ｑは容易に放熱することができるが、面Ｚの端部から離れた中央領域Ｐは放熱し難い。したがって、上記従来の二次電池では、中央領域Ｐが蓄熱によりその他の領域Ｑと比較して温度が高くなるため、電池内部で温度ムラが生じ、二次電池のサイクル特性が低下すると考えられる。

これに対して、本発明の二次電池では、中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａをその他の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂよりも大きくすることで、充放電の際の中央領域Ｐにおける電流密度を低下させることができる。これにより、中央領域Ｐにおける発熱量を少なくすることができる。したがって、中央領域Ｐにおける蓄熱による温度上昇を抑制できるため、中央領域Ｐおよびその他の領域Ｑでの温度のムラを低減することで二次電池に優れたサイクル特性を発揮させることができると推察される。

なお、「面Ｚの端部」とは、面Ｚの中心Ｒと同じ位置に中心を有し、面Ｚの形状と相似形状であり、且つ、面Ｚの面積の９０％の面積を有する領域を中央領域Ｐ´´とした場合における面Ｚの中央領域Ｐ´´以外の領域を指すものとする。

[0032] そして、中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａとその他の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂとの比（Ａ／Ｂ）は、１超であることが必要であり、１．００５超であることが好ましく、１．０１超であることがより好ましく、２

未満であることが好ましく、１．５未満であることがより好ましい。中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａとその他の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂとの比（Ａ／Ｂ）が１超であると、二次電池のサイクル特性を十分に高めることができる。一方、中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａとその他の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂとの比（Ａ／Ｂ）が２未満であれば、二次電池の出力特性を向上させることができる。

なお、中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａ、および、その他の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂは、各領域における接着材料の被覆率、接着材料として使用する重合体の種類等によって調整することができる。

[0033] ［接着材料］

ここで、面Ｚ（貼り合わせ面Ｘ，Ｙ）には、通常、接着材料が存在する。接着材料は、貼り合わせ面Ｘ，Ｙにおいて、電極（正極または負極）とセパレータとを接着させる材料である。なお、接着材料の詳細については、後述する。

[0034] －接着材料の塗工方法－

接着材料は、固体状態、溶融状態、溶媒に溶解させた状態または溶媒に分散させた状態などの任意の状態で貼り合わせ面Ｘ，Ｙへと供給することができる。中でも、接着材料は、溶媒に溶解させた状態または溶媒に分散させた状態で供給することが好ましく、溶媒に分散させた状態で供給することがより好ましい。

[0035] そして、接着材料を溶媒に溶解させた状態または溶媒に分散させた状態で貼り合わせ面Ｘ，Ｙに供給する場合、即ち、接着材料と溶媒とを含む接着用組成物を貼り合わせ面に供給する場合、接着用組成物の溶媒としては、特に限定されることなく、例えば、水、有機溶媒およびそれらの混合物を用いることができる。なお、有機溶媒としては、特に限定されることなく、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、γ－ブチロラクトン、ε－カプロラクトン等

のエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；などが挙げられる。

上述した中でも、積層体を効率的に製造する観点からは、溶媒としては、水およびアルコールの少なくともいずれかを含む溶媒が好ましい。

なお、上述した溶媒の少なくとも一部は、積層体の製造工程において、乾燥等によって除去されてもよいものとする。

[0036] なお、後述する塗工機（図９および図１０の５１～５４）を用いた接着材料の塗工は、インクジェット法、スプレー法、ディスペンサー法、グラビアコーティング法、スクリーン印刷法等の既知の塗工方法を用いて行うことができる。中でも、接着材料を塗工する量および範囲を容易に調節し得る観点からは、接着材料はインクジェット法を用いて塗工することが好ましい。

[0037] そして、接着材料は、貼り合わせ面Ｘ，Ｙの一部のみに塗工される。具体的には、接着材料は、貼り合わせ面Ｘ，Ｙにおいて、例えば、ストライプ状、ドット状、格子状などの所定のパターンになるように配列させて配置（塗工）される。そして、二次電池の出力特性を高める観点から、接着材料は、貼り合わせ面Ｘ，Ｙにおいて、ドット状のパターンになるように配列させて配置（塗工）されることが好ましい。

[0038] ここで、ドット状のパターンに配列された接着材料のドットの直径は、１０μｍ以上であることが好ましく、２０μｍ以上であることがより好ましく、１００μｍ以下であることが好ましく、８０μｍ以下であることがより好ましい。接着材料のドットの直径が上記下限以上であれば、電極とセパレータとの接着力を高めることができる。一方、接着材料のドットの直径が上記上限以下であれば、二次電池の出力特性が低下することを抑制することができる。

[0039] 以下、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」と「疎に接着材料を塗工する領

域Ｔ」との２つの領域が存在するように、面Ｚに接着材料を塗工する場合について説明する。

ここで、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」における接着材料の被覆率は、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」における接着材料の被覆率よりも大きいものとする。

なお、本明細書中において、ある面乃至領域における「接着材料の被覆率」とは、当該面乃至領域の全体の面積に占める接着材料に被覆された部分の面積の割合〔（接着材料に被覆された部分の面積／面乃至領域全体の面積）×１００（％）〕を指す。

また、本明細書中において、接着材料と溶媒とを含む接着用組成物を貼り合わせ面に供給した場合、「接着材料の被覆率」における「接着材料」は、接着層用組成物が乾燥等されて溶媒が除去された状態のものを指す。

[0040] 「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」の形状は、特に限定されることはなく、本発明の所望の効果が得られる範囲内で適宜設定することができる。即ち、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」は、上述した中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａがその他の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂよりも大きくなる限り、任意の形状を有することができる。

なお、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」は、面Ｚのうち「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」以外の全領域である。

[0041] そして、二次電池のサイクル特性を更に高める観点から、上述した中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅが、その他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆよりも大きくなるように、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」の形状を設定することが好ましい。

[0042] 例えば、二次電池のサイクル特性を更に高める観点から、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」は、面Ｚの中心を含んでいることが好ましく、面Ｚの中心と同じ位置に中心を有していることがより好ましい。

[0043] また、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」の形状は、面Ｚの形状と相似していてもよいし、面Ｚの形状と相似していなくてもよいが、二次電池のサイ

クル特性を更に高める観点から、面Ｚの形状と相似する形状であることが好ましい。

[0044] そして、面Ｚ全体の面積に占める「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」の面積の割合は、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、６０％以下であることが好ましく、４０％以下であることがより好ましく、３０％以下であることが更に好ましい。面Ｚ全体の面積に占める「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」の面積の割合が上記所定範囲内であれば、二次電池のサイクル特性を更に高めることができる。また、面Ｚ全体の面積に占める「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」の面積の割合が上記上限以下であれば、二次電池の出力特性を十分に高く確保することができる。

[0045] また、面Ｚ全体の面積に占める「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」の面積の割合は、４０％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、７０％以上であることが更に好ましく、９５％以下であることが好ましく、９０％以下であることがより好ましい。面Ｚ全体の面積に占める「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」の面積の割合が上記所定範囲内であれば、二次電池のサイクル特性を更に高めることができる。また、面Ｚ全体の面積に占める「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」の面積の割合が上記下限以上であれば、二次電池の出力特性を十分に高く確保することができる。

[0046] そして、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」における接着材料の被覆率Ｊは、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」における接着材料の被覆率Ｋよりも大きければ特に制限はないが、１．１％以上であることが好ましく、３％以上であることがより好ましく、３０％以下であることが好ましく、１０％以下であることがより好ましく、８％以下であることが更に好ましい。「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」における接着材料の被覆率Ｊが上記下限以上であれば、二次電池のサイクル特性を更に高めることができる。また、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」における接着材料の被覆率Ｊが上記上限以下であれば、二次電池の出力特性を十分に高く確保することができる。

[0047] また、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」における接着材料の被覆率Ｋは

、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」における接着材料の被覆率Ｊよりも小さければ特に制限はないが、０．３％以上であることが好ましく、０．５％以上であることがより好ましく、０．４×Ｊ％未満であることが好ましい。「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」における接着材料の被覆率が上記下限以上であれば、電極とセパレータとの接着力を十分に確保することができる。また、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」における接着材料の被覆率Ｋが上記上限未満であれば、二次電池のサイクル特性を十分に高めることができる。

[0048] なお、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」の各領域における接着材料の被覆率は、当該各領域に配置（塗工）されている接着材料の配列のパターンを変更することにより調整することができる。

[0049] 具体的には、ある領域において、接着材料がドット状のパターンになるように配列させて配置（塗工）されている場合、接着材料のドットの半径および中心間距離を変更することにより、当該領域における接着材料の被覆率を調整することができる。

例えば、図５に示すように、直交する２方向にそれぞれ一定の間隔でドットが形成されてなるドット状のパターンで接着材料が配置（塗工）された領域において、接着材料の被覆率は、ドットの中心間距離（ピッチ）ｘおよびｙ、並びに、ドットの半径ｒを用いて下記の式（１）により求めることができる。

接着材料の被覆率＝｛π ｒ^2／（ｘ・ｙ）｝×１００（％） ・・・（１）

[0050] また、ある領域において、接着材料がストライプ状のパターンになるように配列させて配置（塗工）されている場合、接着材料の塗工部の線幅および塗工部の間隔（未塗工部の線幅）を変更することにより、当該領域における接着材料の被覆率を調整することができる。

例えば、図６に示すように、接着材料の塗工部の線幅をｌとし、当該塗工

部の間隔（未塗工部の線幅）をｓとするストライプ状のパターンで接着材料が塗工された領域において、接着材料の被覆率は、下記の式（２）により求めることができる。

接着材料の被覆率＝｛ｌ／（ｌ＋ｓ）｝×１００（％）　・・・（２）

[0051] また、密に接着材料を塗工する領域Ｓにおける接着材料の目付量は、０．０２ｇ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、０．８ｇ／ｍ^{2}以下であることが好ましく、０．３５ｇ／ｍ^{2}以下であることがより好ましい。密に接着材料を塗工する領域Ｓにおける接着材料の目付量が上記下限以上であれば、電極とセパレータとの接着力を十分確保することができる。また、密に接着材料を塗工する領域Ｓにおける接着材料の目付量が上記上限以下であれば、二次電池の出力特性を十分に高く確保することができる。

[0052] さらに、疎に接着材料を塗工する領域Ｔにおける接着材料の目付量は、０．０２ｇ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、０．０３ｇ／ｍ^{2}以上であることがより好ましく、０．３５ｇ／ｍ^{2}以下であることが好ましい。疎に接着材料を塗工する領域Ｔにおける接着材料の目付量が上記下限以上であれば、電極とセパレータとの接着力を十分に確保することができる。また、疎に接着材料を塗工する領域Ｔにおける接着材料の目付量が上記上限以下であれば、二次電池の出力特性を十分に高く確保することができる。

なお、本明細書中において、接着材料と溶媒とを含む接着用組成物を貼り合わせ面に供給した場合、「接着材料の目付量」における「接着材料」は、接着層用組成物が乾燥等されて溶媒が除去された状態のものを指す。

[0053] なお、上述した「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」の各領域では、全体に亘って接着材料が同一のパターンで配置（塗工）されていてもよいし、異なる複数のパターンで配置（塗工）された接着材料が混在していてもよいものとする。

[0054] また、当該各領域では、ある一定の方向に沿って、接着材料が塗工されているパターンが漸次変化してもよいものとする。例えば、ドット状のパターンで接着材料が塗工されている場合、接着材料のドットの半径および中心間

距離がある一定の方向に沿って漸次変化してもよいし、ストライプ状のパターンで接着材料が塗工されている場合、接着材料の塗工部の線幅および塗工部の間隔（未塗工部の線幅）がある一定の方向に沿って漸次変化してもよいものとする。

[0055] ここで、接着材料が塗工されているパターンが漸次変化する方向としては、本発明の所望の効果が得られる限り、特に限定されることはない。

例えば、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」の少なくともいずれかの領域において、面Ｚの中心から面Ｚの周縁に向かう方向に沿って、接着材料が塗工されているパターンが漸次変化することで、面Ｚ全体として見たときに、面Ｚにおける接着材料の被覆率が面Ｚの中心から面Ｚの周縁に向かって漸減することが好ましい。接着材料の被覆率が、面Ｚの中心から面Ｚの周縁に向かって漸減すれば、二次電池のサイクル特性を更に高めることができる。

[0056] ここで、面Ｚにおける接着材料の被覆率が面Ｚの中心から面Ｚの周縁に向かって漸減する場合について図面を交えて説明する。

図７に示す面Ｚにおいては、密に接着材料を塗工する領域Ｓ（接着材料の被覆率：Ｇ）が存在する。また、疎に接着材料を塗工する領域Ｔ１（接着材料の被覆率：Ｈ１）と、より疎に接着材料を塗工する領域Ｔ２（接着材料の被覆率：Ｈ２）と、更に疎に接着材料を塗工する領域Ｔ３（接着材料の被覆率：Ｈ３）との各々の領域が、疎に接着材料を塗工する領域Ｔの一部として存在する。ここで、各領域における接着材料の被覆率は、関係式：Ｇ＞Ｈ１＞Ｈ２＞Ｈ３を満たす。そして、更に疎に接着材料を塗工する領域Ｔ３は、面Ｚの周縁よりも内側であって、且つ、より疎に接着材料を塗工する領域Ｔ２よりも外側の領域である。また、より疎に接着材料を塗工する領域Ｔ２は、更に疎に接着材料を塗工する領域Ｔ３よりも内側であって、且つ、疎に接着材料を塗工する領域Ｔ１よりも外側の領域である。さらに、疎に接着材料を塗工する領域Ｔ１は、より疎に接着材料を塗工する領域Ｔ２よりも内側であって、且つ、密に接着材料を塗工する領域Ｓよりも外側の領域である。ま

た、密に接着材料を塗工する領域Ｓは、疎に接着材料を塗工する領域Ｔ１よりも内側の領域である。上記のように接着材料を面Ｚに塗工することで、面Ｚにおける接着材料の被覆率を面Ｚの中心から面Ｚの周縁に向かって漸減させることができる。

なお、図７では、密に接着材料を塗工する領域Ｓ、疎に接着材料を塗工する領域Ｔ１、および、より疎に接着材料を塗工する領域Ｔ２の各々領域の外側の周縁の形状は、楕円形状であるが、これに限定されることはなく、例えば、面Ｚの形状と相似する形状であってもよい。また、上記各領域の外側の周縁の形状は、面Ｚの中心Ｒと同じ位置に中心を有していてもよいし、面Ｚの中心Ｒとは異なる位置に中心を有していてもよいものとする。

[0057] なお、上述した中央領域Ｐは、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」と一致してもよいし、一致しなくてもよいものとする。したがって、中央領域Ｐ内には、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」に相当する部分のみが存在していてもよいし、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」に相当する部分および「疎に接着材料を塗工する領域Ｓ」に相当する部分が混在していてもよいものとする。

また、上述したその他の領域Ｑは、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」と一致してもよいし、一致しなくてもよいものとする。したがって、その他の領域Ｑ内には、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」に相当する部分のみが存在していてもよいし、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」に相当する部分および「疎に接着材料を塗工する領域Ｓ」に相当する部分が混在していてもよいものとする。

[0058] ここで、中央領域Ｐおよびその他の領域Ｑのいずれかである領域Ｕ内に、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」に相当する部分および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」に相当する部分が混在している場合、当該領域Ｕにおける接着材料の被覆率は、下記の式（３）により求めることができる。

領域Ｕにおける接着材料の被覆率＝（領域Ｓにおける接着材料の被覆率）×（領域Ｕ全体の面積に占める領域Ｓの面積の比率）＋（領域Ｔにおける

接着材料の被覆率）×（領域Ｕ全体の面積に占める領域Ｔの面積の比率）・・・（３）

[0059] そして、中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅは、その他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆよりも大きいことが好ましい。

具体的に、中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅは、１．１％以上であることが好ましく、１．４％以上であることがより好ましく、３％以上であることが更に好ましく、３０％以下であることが好ましく、１０％以下であることがより好ましく、８％以下であることが更に好ましい。中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅが上記下限以上であれば、二次電池のサイクル特性を更に高めることができる。一方、中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅが上記上限以下であれば、二次電池の出力特性を十分に高く確保することができる。

[0060] また、その他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆは、中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅよりも小さいことが好ましい。

具体的に、その他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆは、０．３％以上であることが好ましく、０．５％以上であることがより好ましく、０．４×Ｅ％未満であることが好ましい。その他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆが上記下限以上であれば、電極とセパレータとの接着力を十分に確保することができる。一方、その他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆが上記上限未満であれば、二次電池のサイクル特性を更に高めることができる。

[0061] さらに、中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅとその他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆとの比（Ｅ／Ｆ）は、１．６以上であることが好ましく、２．０以上であることがより好ましく、２．６以上であることが更に好ましく、１６．０以下であることが好ましく、１０．０以下であることがより好ましく、８．０以下であることが更に好ましい。中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅとその他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆとの比（Ｅ／Ｆ）が上記下限以上であれば、二次電池のサイクル特性を更に高めることができる。一方、中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅとその他の領域Ｑ

における接着材料の被覆率Ｆとの比（Ｅ／Ｆ）が上記上限以下であれば、電極とセパレータとの接着力および二次電池の出力特性の双方を高いレベルで両立することができる。

[0062] また、中央領域Ｐにおける接着材料の目付量は、０．０２ｇ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、０．８ｇ／ｍ^{2}以下であることが好ましく、０．３５ｇ／ｍ^{2}以下であることがより好ましい。中央領域Ｐにおける接着材料の目付量が上記下限以上であれば、電極とセパレータとの接着力を十分確保することができる。また、中央領域Ｐにおける接着材料の目付量が上記上限以下であれば、二次電池の出力特性を十分に高く確保することができる。

[0063] さらに、その他の領域Ｑにおける接着材料の目付量は、０．０２ｇ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、０．０３ｇ／ｍ^{2}以上であることがより好ましく、０．３５ｇ／ｍ^{2}以下であることが好ましい。その他の領域Ｑにおける接着材料の目付量が上記下限以上であれば、電極とセパレータとの接着力を十分に確保することができる。また、その他の領域Ｑにおける接着材料の目付量が上記上限以下であれば、二次電池の出力特性を十分に高く確保することができる。

[0064] －接着材料の詳細－

ここで、接着材料としては、電池反応を阻害しないものであれば、特に限定されることなく、二次電池の分野において使用されている任意の接着材料を用いることができる。中でも、接着材料としては、重合体からなる接着材料を用いることが好ましい。なお、接着材料を構成する重合体は、１種類のみであってもよいし、２種類以上であってもよい。

[0065] 接着材料として使用し得る重合体としては、特に限定されることなく、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ）等のフッ素系重合体；スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体（ＮＢＲ）等の共役ジエン系重合体；共役ジエン系重合体の水素化物；（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体（アクリル系重合体）；ポリビ

ニルアルコール（ＰＶＡ）等のポリビニルアルコール系重合体；などが挙げられる。

なお、本発明において、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸および／またはメタクリル酸を意味する。

[0066] そして、重合体よりなる接着材料の形状は、特に限定されることなく、粒子状であってもよいし、非粒子状であってもよいし、粒子状と非粒子状との組み合わせであってもよい。

なお、重合体よりなる接着材料が粒子状重合体である場合、当該粒子状重合体の接着材料は、単一の重合体から形成された単一相構造の粒子であってもよいし、互いに異なる２つ以上の重合体が物理的または化学的に結合して形成された異相構造の粒子であってもよい。

ここで、異相構造の具体例としては、球状の粒子であって中心部（コア部）と外殻部（シェル部）とが異なる重合体から形成されているコアシェル構造；２つ以上の重合体が並置された構造であるサイドバイサイド構造；などが挙げられる。

なお、本発明において、「コアシェル構造」には、コア部の外表面をシェル部が完全に覆う構造の他、例えば、図８に示すように、コア部の外表面をシェル部が部分的に覆う構造も含まれるものとする。

そして、本発明では、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とする。従って、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粒子状重合体に該当する。

[0067] 接着材料の電解液（体積比：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート＝３／７の混合溶媒に対して１ｍｏｌ／Ｌの濃度で$LiPF_6$を溶解した液）に対する膨潤度（以下、単に「膨潤度」と略記する場合がある）は、１１０％以上であることが好ましく、１５００％以下であることが好ましく、１

３００％以下であることがより好ましく、１０００％以下であることが特に好ましい。接着材料の膨潤度が上記上限値以下であれば、正極または負極の中心部までの電解液の浸透性を向上させることができる。

なお、接着材料の上記電解液に対する膨潤度は、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。

[0068] －－粒子状重合体－－

そして、接着材料としては、粒子状重合体を用いることが好ましい。なお、粒子状重合体としては、コアシェル構造を有する粒子状重合体およびコアシェル構造を有しない粒子状重合体のいずれを用いてもよいが、少なくともコアシェル構造を有する粒子状重合体を用いることが好ましく、コアシェル構造を有する粒子状重合体とコアシェル構造を有しない粒子状重合体とを併用することがより好ましい。

なお、コアシェル構造を有する粒子状重合体とコアシェル構造を有しない粒子状重合体とを併用する場合、接着材料中におけるコアシェル構造を有する粒子状重合体とコアシェル構造の粒子状重合体との質量比は、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] ＝コアシェル構造を有する粒子状重合体＝

コアシェル構造を有する粒子状重合体は、セパレータや電極などの電池部材同士を接着させる接着材料中の結着材として機能する成分である。結着材として、コアシェル構造を有する粒子状重合体を用いることで、接着材料を介して電池部材同士を強固に接着することができると共に、二次電池に優れた出力特性を発揮させることができる。

[0070] ここで、粒子状重合体は、コア部と、コア部の外表面を覆うシェル部とを備えるコアシェル構造を有している。ここで、シェル部は、コア部の外表面の全体を覆っていてもよいし、コア部の外表面を部分的に覆っていてもよい。なお、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。

[0071] 粒子状重合体の一例の断面構造を図８に示す。図８において、粒子状重合体３００は、コア部３１０およびシェル部３２０を備えるコアシェル構造を有する。ここで、コア部３１０は、この粒子状重合体３００においてシェル部３２０よりも内側にある部分である。また、シェル部３２０は、コア部３１０の外表面３１０Ｓを覆う部分であり、通常は粒子状重合体３００において最も外側にある部分である。そして、図８の例では、シェル部３２０は、コア部３１０の外表面３１０Ｓの全体を覆っているのではなく、コア部３１０の外表面３１０Ｓを部分的に覆っている。

[0072] なお、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。

[0073] 粒子状重合体のコア部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、－２０℃以上であることがより好ましく、２００℃以下であることが好ましく、１００℃以下であることがより好ましく、５０℃以下であることが特に好ましい。コア部の重合体のガラス転移温度が－３０℃以上であれば、接着材料を介して電池部材同士を更に強固に接着させることができる。一方、コア部の重合体のガラス転移温度が２００℃以下であれば、粒子状重合体の重合安定性を確保することができる。

なお、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、コア部の重合体のガラス転移温度は、例えば、コア部の重合体の調製に用いる単量体の種類や割合を変更することにより、調整することができる。

[0074] コア部の重合体を調製するために用いる単量体としては、例えば、塩化ビ

ニル、塩化ビニリデン等の塩化ビニル系単量体；酢酸ビニル等の酢酸ビニル系単量体；スチレン、α－メチルスチレン、スチレンスルホン酸、ブトキシスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体；ビニルアミン等のビニルアミン系単量体；Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド等のビニルアミド系単量体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の（メタ）アクリロニトリル単量体；２－（パーフルオロヘキシル）エチルメタクリレート、２－（パーフルオロブチル）エチルアクリレート等のフッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体；マレイミド；フェニルマレイミド等のマレイミド誘導体などが挙げられる。また、これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

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

[0075] これらの単量体の中でも、コア部の重合体の調製に用いられる単量体としては、接着材料を介して電池部材同士を更に強固に接着させる観点から、少なくとも（メタ）アクリル酸エステル単量体を用いることが好ましく、（メタ）アクリル酸エステル単量体と芳香族ビニル単量体との併用、または、（メタ）アクリル酸エステル単量体と（メタ）アクリロニトリル単量体との併用がより好ましく、（メタ）アクリル酸エステル単量体と芳香族ビニル単量体との併用が特に好ましい。即ち、コア部の重合体は、少なくとも（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く、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位または（メタ）アクリロニトリル単量体単位とを含むことがより好ましく、（メタ）アクリル酸エステ

ル単量体単位と芳香族ビニル単量体単位とを含むことが更に好ましい。

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

また、本発明において、「（メタ）アクリル酸エステル単量体」とは、重合反応性基を１個のみ有する単官能（メタ）アクリル酸エステル単量体を指すものとする。

[0076] そして、コア部の重合体における（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の割合は、接着材料を介して電池部材同士を更に強固に接着させる観点から、コア部の重合体に含まれる全繰り返し単位（全単量体単位）を１００質量％として、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％以上であることが特に好ましく、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い。

また、コア部の重合体が（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と芳香族ビニル単量体単位とを含む場合、コア部の重合体における芳香族ビニル単量体単位の割合は、接着材料を介して電池部材同士を更に強固に接着させる観点から、コア部の重合体に含まれる全繰り返し単位（全単量体単位）を１００質量％として、１５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％以上であることが特に好ましく、９５質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることがより好ましく、６５質量％以下であることが特に好ましい。

さらに、コア部の重合体が（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と（メタ）アクリロニトリル単量体単位とを含む場合、コア部の重合体における（メタ）アクリロニトリル単量体単位の割合は、接着材料を介して電池部材同士を更に強固に接着させる観点から、コア部の重合体に含まれる全繰り返し単位（全単量体単位）を１００質量％として、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、１５質量％以上であることが特に好ましく、３０質量％以下であることが好ましく、２５質量％以

下であることがより好ましい。

[0077] また、コア部の重合体は、酸基含有単量体単位を含み得る。ここで、酸基含有単量体としては、酸基を有する単量体、例えば、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、リン酸基を有する単量体が挙げられる。

[0078] 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、中でもモノカルボン酸が好ましく、（メタ）アクリル酸がより好ましい。

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。

[0079] また、コア部の重合体における酸基含有量体単位の割合は、コア部の重合体に含まれる全繰り返し単位（全単量体単位）を１００質量％として、０．

１質量％以上であることが好ましく、１質量％以上であることがより好ましく、１５質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましい。酸基含有量体単位の割合を上記範囲に収めることにより、粒子状重合体の調製時に、コア部の重合体の分散性を高め、コア部の重合体の外表面に対し、コア部の外表面を部分的に覆うシェル部を形成し易くすることができる。

[0080] また、コア部の重合体は、上記単量体単位に加え、架橋性単量体単位を含んでいることが好ましい。架橋性単量体とは、加熱またはエネルギー線の照射により、重合中または重合後に架橋構造を形成しうる単量体である。

[0081] 架橋性単量体としては、例えば、当該単量体に２個以上の重合反応性基を有する多官能単量体が挙げられる。このような多官能単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、１，３－ブタジエン、イソプレン、アリルメタクリレート等のジビニル単量体；エチレンジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、１，３－ブチレングリコールジアクリレート等のジ（メタ）アクリル酸エステル単量体；トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のトリ（メタ）アクリル酸エステル単量体；アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を含有するエチレン性不飽和単量体；γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。これらの中でも、ジ（メタ）アクリル酸エステル単量体がより好ましい。また、これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0082] また、コア部の重合体における架橋性単量体単位の割合は、コア部の重合体に含まれる全繰り返し単位（全単量体単位）を１００質量％として、０．１質量％以上であることが好ましく、０．２質量％以上であることがより好ましく、０．４質量％以上であることが特に好ましく、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましく、３質量％以下

であることが特に好ましい。架橋性単量体単位の割合を上記範囲に収めることにより、接着材料を介して電池部材同士を更に強固に接着させることができる。

[0083] 粒子状重合体のシェル部の重合体のガラス転移温度は、７０℃以上であることが好ましく、８０℃以上であることがより好ましく、９０℃以上であることが特に好ましく、１４０℃以下であることが好ましく、１３０℃以下であることがより好ましく、１２０℃以下であることが特に好ましい。シェル部の重合体のガラス転移温度が７０℃以上であれば、二次電池の出力特性を向上させることができる。一方、シェル部の重合体のガラス転移温度が１４０℃以下であれば、接着材料を介して電池部材同士を一層強固に接着させることができる。

なお、シェル部の重合体のガラス転移温度は、例えば、シェル部の重合体の調製に用いる単量体の種類や割合を変更することにより、調整することができる。

[0084] そして、シェル部の重合体のガラス転移温度は、電池部材同士の接着後における粒子状重合体の形状を保持し、抵抗の増大を抑制する観点から、上述したコア部の重合体のガラス転移温度よりも、３０℃以上高いことが好ましく、５０℃以上高いことがより好ましい。

[0085] シェル部の重合体を調製するために用いる単量体としては、例えば、コア部の重合体を製造するために用いうる単量体として例示した単量体と同様の単量体が挙げられる。また、このような単量体は、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。

[0086] これらの単量体の中でも、シェル部の重合体の調製に用いられる単量体としては、接着材料を介して電池部材同士を更に強固に接着させる観点から、芳香族ビニル単量体を用いることが好ましい。即ち、シェル部の重合体は、芳香族ビニル単量体単位を含むことが好ましい。

[0087] そして、シェル部の重合体における芳香族ビニル単量体単位の割合は、接着材料を介して電池部材同士をより一層強固に接着させる観点から、シェル

部の重合体に含まれる全繰り返し単位（全単量体単位）を１００質量％として、８５質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることが好ましく、９５質量％以上であることが特に好ましく、９９質量％以下であることが好ましい。

[0088] シェル部の重合体は、芳香族ビニル単量体単位以外に、酸基含有単量体単位を含み得る。ここで、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が挙げられる。具体的には、酸基含有単量体としては、コア部の形成に使用し得る酸基含有単量体と同様の単量体が挙げられる。

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、中でもモノカルボン酸がより好ましく、（メタ）アクリル酸がさらに好ましい。

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。

[0089] そして、シェル部の重合体における酸基含有単量体単位の割合は、シェル部の重合体に含まれる全繰り返し単位（全単量体単位）を１００質量％として、０．１質量％以上であることが好ましく、１５質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが特に好ましい。酸基含有単量体単位の割合を上記範囲に収めることにより、粒子状重合体の分散性を向上させ、接着材料を介して電池部材同士を更に一層強固に接着させることができる。

[0090] コアシェル構造を有する粒子状重合体におけるコア部の重合体とシェル部の重合体との質量比（コア部／シェル部）は、５／５以上であることが好ましく、６／４以上であることがより好ましく、９／１以下であることが好ましく、８／２以下であることがより好ましい。コア部の重合体とシェル部の重合体との質量比（コア部／シェル部）が上記所定範囲内であれば、接着材料を介して電池部材同士を更に強固に接着させることができる。

[0091] また、コアシェル構造を有する粒子状重合体の体積平均粒子径は、１００ｎｍ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、１０００ｎｍ以下であることが好ましく、９００ｎｍ以下であることがより好ましく、８００ｎｍ以下であることが更に好ましく、７００ｎｍ以下であることが一層好ましい。コアシェル構造を有する粒子状重合体の体積平均粒子径が上記所定範囲内であれば、接着材料を介して電池部材同士を更に強固に接着させることができる。

なお、粒子状重合体の体積平均粒子径は、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。

[0092] そして、上述したコアシェル構造を有する粒子状重合体は、例えば、コア部の重合体の単量体と、シェル部の重合体の単量体とを用い、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、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。

[0093] 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。

[0094] 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、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。

[0095] 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。

[0096] 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粒子状重合体を調製する場合は、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。

[0097] ＝コアシェル構造を有しない粒子状重合体＝

接着材料は、上述したコアシェル構造を有する粒子状重合体に加えて、コアシェル構造を有しない粒子状重合体を含んでいてもよい。

[0098] ここで、コアシェル構造を有しない粒子状重合体のガラス転移温度は、－４０℃以上であることが好ましく、－３５℃以上であることがより好ましく、－３０℃以上であることが更に好ましく、０℃以下であることが好ましく、－１０℃以下であることがより好ましく、－２０℃以下であることが更に好ましい。コアシェル構造を有しない粒子状重合体のガラス転移温度が－４０℃以上であれば、接着材料を介して電池部材同士を更に強固に接着させることができる。一方、コアシェル構造を有しない粒子状重合体のガラス転移温度が０℃以下であれば、粒子状重合体の重合安定性を確保することができる。

[0099] コアシェル構造を有しない粒子状重合体を調製するために用いる単量体としては、上述したコアシェル構造を有する粒子状重合体のコア部の重合体を製造するために用い得る単量体として例示した単量体と同じ単量体が挙げられる。例えば、コアシェル構造を有しない粒子状重合体を調製するために用いる単量体としては、（メタ）アクリル酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体、酸基含有単量体、および、架橋性単量体などを用いることが好ましい。なお、このような単量体は、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。

[0100] コアシェル構造を有しない粒子状重合体における（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の割合は、接着材料を介して電池部材同士を更に強固に接着させる観点から、当該重合体に含まれる全繰り返し単位（全体単量体単位）を１００質量％として、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、８５質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることがより好ましく、７５質量％以下であることが更に好ましい。

[0101] コアシェル構造を有しない粒子状重合体における芳香族ビニル単量体単位の割合は、接着材料を介して電池部材同士を更に強固に接着させる観点から、当該重合体に含まれる全繰り返し単位（全体単量体単位）を１００質量％として、１０質量％以上であることが好ましく、１５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、４０質量％以下であることが好ましく、３５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。

[0102] コアシェル構造を有しない粒子状重合体における酸基含有単量体単位の割合は、当該重合体に含まれる全繰り返し単位（全体単量体単位）を１００質量％として、０．５質量％以上であることが好ましく、１質量％以上であることがより好ましく、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、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。コアシェル構造を有しない粒子状重合体における酸基含有量体単位の割合を上記範囲に収めることにより、当該粒子状重合体の分散性を高めることができる。

[0103] コアシェル構造を有しない粒子状重合体における架橋性単量体単位の割合は、接着材料を介して電池部材同士を更に強固に接着させる観点から、当該重合体に含まれる全繰り返し単位（全体単量体単位）を１００質量％として、０．２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、５質量％以下であ

ることが好ましく、４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。

[0104] そして、コアシェル構造を有しない粒子状重合体の体積平均粒子径は、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、６００ｎｍ以下であることが好ましい。コアシェル構造を有しない粒子状重合体の体積平均粒子径が上記所定範囲内であれば、接着材料を介して電池部材同士を更に強固に接着させることができる。

[0105] なお、コアシェル構造を有しない粒子状重合体は、特に限定されることなく、例えば、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調製することができる。ここで、単量体組成物中の各単量体の割合は、通常、コアシェル構造を有しない粒子状重合体中の各単量体単位の割合と同様とする。そして、重合方法および重合反応としては、特に限定されず、公知の重合方法および重合反応を用いることができる。

[0106] －その他－

上述した中央領域Ｐに存在する接着材料と、その他の領域Ｑに存在する接着材料とは同じであってもよいし、異なっていてもよいものとする。

したがって、上述した「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」には、同じ接着材料を塗工してもよいし、異なる接着材料を塗工してもよいものとする。

[0107] なお、上述した「接着材料の塗工方法」の項では、面Ｚにおいて、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」が存在するように接着材料を塗工する場合について説明したが、本発明の二次電池における積層体はこれに限定されることはなく、上記「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」に代えて、「塗工領域Ｓ１」が存在し、上記「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」に代えて、「塗工領域Ｓ２」が存在するように、接着材料を塗工することもできる。即ち、面Ｚにおいて、「塗工領域Ｓ１」および「塗工領域Ｓ２」が存在するように、接着材料を塗工することもできる。

[0108] ここで、「塗工領域Ｓ１」および「塗工領域Ｓ２」の各々における接着材

料の被覆率および／または目付量は、上述した「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」における接着材料の被覆率および／または目付量の好ましい範囲と同じ範囲内で設定することができる。また、「塗工領域Ｓ１」と「塗工領域Ｓ２」とで、接着材料の被覆率および／または目付量が同じになるように接着材料を塗工してもよい。

[0109] そして、「塗工領域Ｓ１」に塗工する接着材料と、「塗工領域Ｓ２」に塗工する接着材料とは異なるものとする。「塗工領域Ｓ１」に塗工する接着材料、および「塗工領域Ｓ２」に塗工する接着材料として、異なる接着材料を適宜選択して使用することで、中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａを、その他の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂよりも大きくすることができる。

[0110] 例えば、「塗工領域Ｓ１」に塗工する接着材料と、「塗工領域Ｓ２」に塗工する接着材料とで、膨潤度が異なる粒子状重合体Ｍ１と粒子状重合体Ｍ２とを用いることができる。

[0111] ここで、「塗工領域Ｓ１」に塗工する接着材料に含まれる粒子状重合体Ｍ１の電解液（体積比：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート＝３／７の混合溶媒に対して１ｍｏｌ／Ｌの濃度でＬｉＰＦ$_6$を溶解した液）に対する膨潤度は、８００％以上であることが好ましく、１０００％以上であることがより好ましく、１３００％以下であることが好ましい。

また、「塗工領域Ｓ２」に塗工する接着材料に含まれる粒子状重合体Ｍ２の電解液（体積比：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート＝３／７の混合溶媒に対して１ｍｏｌ／Ｌの濃度でＬｉＰＦ$_6$を溶解した液）に対する膨潤度は、１１０％以上であることが好ましく、８００％未満であることが好ましく、５００％以下であることがより好ましく、３００％以下であることが更に好ましい。

粒子状重合体Ｍ１およびＭ２の膨潤度を上記所定範囲内とすることにより、中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａを、その他の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂよりも大きくすることができる。

[0112] なお、粒子状重合体Ｍ１およびＭ２としては、例えば、「接着材料の詳細

」の項で上述したコアシェル構造を有する粒子状重合体を用いることができる。そして、上述したコアシェル構造を有する粒子状重合体の中でも、粒子状重合体Ｍ１としては、コア部の重合体が（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と、（メタ）アクリロニトリル単量体単位とを含むものが好ましく、粒子状重合体Ｍ２としては、コア部の重合体が（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位とを含むものが好ましい。

[0113] また、例えば、「塗工領域Ｓ１」に塗工する接着材料と、「塗工領域Ｓ２」に塗工する接着材料とで、構造が異なる粒子状重合体を用いてもよい。より具体的には、「塗工領域Ｓ１」に塗工する接着材料に含まれる粒子状重合体Ｍ３として、コアシェル構造を有する粒子状重合体を用い、「塗工領域Ｓ２」に塗工する接着材料に含まれる粒子状重合体Ｍ４として、コアシェル構造を有しない粒子状重合体を用いてもよい。ここで、粒子状重合体Ｍ３としては、例えば、「接着材料の詳細」の項で上述したコアシェル構造を有する粒子状重合体を用いることができる。また、粒子状重合体Ｍ４としては、例えば、「接着材料の詳細」の項で上述したコアシェル構造を有する粒子状重合体におけるコア部の重合体と同じ組成の重合体のみからなる粒子状重合体を用いることができる。

[0114] ＜＜積層体の製造方法＞＞

本発明の二次電池における積層体の製造方法は、貼り合わせ体を調製する工程（Ａ）と、貼り合わせ体を切断する工程（Ｂ）とを含み、任意に、工程（Ａ）で調製した貼り合わせ体が正極を備えていない場合には、工程（Ｂ）において貼り合わせ体を切断して得られた切断体に正極を貼り合わせる工程（Ｃ）を更に含む。

[0115] ［工程（Ａ）］

ここで、工程（Ａ）で調製する貼り合わせ体としては、下記の（Ｉ）および（ＩＩ）が挙げられる。

（Ｉ）長尺の負極原反または負極（以下、「負極原反または負極」を「負極材料」と称することがある）と、負極材料の一方の表面に貼り合わされた長

尺の第一セパレータ原反と、負極材料の他方の表面に貼り合わされた長尺の第二セパレータ原反とを備え、任意に、第一セパレータ原反の負極材料側とは反対側の表面に正極が貼り合わされた貼り合わせ体（以下、「貼り合わせ体（Ｉ）と称することがある」）

（ＩＩ）長尺の負極原反からなる負極材料と、長尺の第一セパレータ原反と、正極と、長尺の第二セパレータ原反とをこの順で貼り合わせてなる貼り合わせ体（以下、「貼り合わせ体（ＩＩ）と称することがある」）

[0116] そして、本発明の二次電池における積層体の製造方法では、工程（Ａ）において貼り合わせ体（Ｉ）を調製した場合には、通常、例えば図１に示すような、負極と、負極の一方の表面に貼り合わされた第一セパレータと、第一セパレータの負極側とは反対側の表面に貼り合わされた正極と、負極の他方の表面に貼り合わされた第二セパレータとを備える積層体が得られる。

なお、上記貼り合わせ体（Ｉ）が正極を有していない場合には、通常、本発明の二次電池における積層体の製造方法では、工程（Ｂ）の後に工程（Ｃ）を実施して積層体を製造する。

また、本発明の二次電池における積層体の製造方法では、工程（Ａ）において貼り合わせ体（ＩＩ）を調製した場合には、通常、例えば図３に示すような、負極と、負極の一方の表面に貼り合わされた第一セパレータと、第一セパレータの負極側とは反対側の表面に貼り合わされた正極と、正極の第一セパレータ側とは反対側の表面に貼り合わされた第二セパレータとを備える積層体が得られる。

[0117] ここで、工程（Ａ）における貼り合わせ体の調製は、通常、互いに貼り合わされる部材の貼り合わせ面に接着材料を塗工し、貼り合わせ体を構成する部材同士を接着材料を介して貼り合わせることにより行う。即ち、工程（Ａ）は、負極材料と、負極材料に貼り合わされるセパレータ原反との貼り合わせ面Ｙに接着材料を塗工する工程（ａ１）を含み、更に、セパレータ原反と正極との貼り合わせ面Ｘに接着材料を塗工する工程（ａ２）を含み得る。

[0118] なお、「負極材料に貼り合わされるセパレータ原反」は、調製される貼り

合わせ体が貼り合わせ体（Ｉ）の場合には第一セパレータ原反および第二セパレータ原反であり、貼り合わせ体（ＩＩ）の場合には第一セパレータ原反である。また、接着材料を塗工する部材は、何れか一方の部材のみであってもよいし、互いに貼り合わされる部材の両方であってもよい。

[0119] 具体的には、工程（Ａ）では、例えば、図９に示すようにして、貼り合わせ体（Ｉ）を調製し得る。

[0120] ここで、図９では、負極原反ロールから繰り出された長尺の負極原反２０Ａからなる負極材料の一方の表面に、第一セパレータ原反ロールから繰り出された長尺の第一セパレータ原反１０Ａを塗工機５１から供給された接着材料を介して貼り合わせると共に、負極原反２０Ａからなる負極材料の他方の表面に、第二セパレータ原反ロールから繰り出された長尺の第二セパレータ原反３０Ａを塗工機５２から供給された接着材料を介して貼り合わせる。なお、貼り合わせは、例えば圧着ローラ６１，６２を用いて行うことができる。そして、第一セパレータ原反１０Ａの負極原反２０Ａ側とは反対側の表面に塗工機５３から供給された接着材料を介して正極４０を所定の配設ピッチで貼り合わせ、正極を備える貼り合わせ体（Ｉ）を得ている。

なお、図９では、第二セパレータ原反３０Ａの負極原反２０Ａ側とは反対側の表面に塗工機５４から接着材料を供給し、長手方向に隣接する正極４０間で貼り合わせ体を切断して得られる積層体を重ね合わせて重ね合わせ体を作製する際に積層体同士を良好に接着し得るようにしている。

[0121] 図１０は、図９における塗工機（ノズルヘッド）の一例を示す説明図である。

図１０において、接着材料の液滴５０は、塗工機５１～５４のノズル５５を介して、基材６０上に塗工される。

[0122] なお、工程（Ａ）における貼り合わせ体の調製方法は、上述した例に限定されるものではなく、例えば、図９では、貼り合わせ体の切断後、得られた切断体に対して塗工機５４から接着材料を供給してもよい。

[0123] －負極材料および正極－

ここで、電極（負極または正極）としては、特に限定されることなく、例えば、長尺の電極原反（負極原反または正極原反）を切断して得られる電極を用いることができる。そして、電極原反（負極原反または正極原反）としては、長尺の集電体の片面または両面に電極合材層（負極合材層または正極合材層）を形成してなる電極基材からなる電極原反、或いは、電極基材の電極合材層上に多孔膜層を更に形成してなる電極原反を用いることができる。

なお、集電体、電極合材層および多孔膜層としては、特に限定されることなく、例えば特開２０１３－１４５７６３号公報に記載のもの等、二次電池の分野において使用され得る任意の集電体、電極合材層および多孔膜層を使用し得る。ここで、多孔膜層とは、例えば特開２０１３－１４５７６３号公報に記載されているような非導電性粒子を含む層を指す。

[0124] －セパレータ原反－

また、セパレータ原反としては、特に限定されることなく、例えば、長尺のセパレータ基材からなるセパレータ原反、または、長尺のセパレータ基材の片面または両面に多孔膜層を形成してなるセパレータ原反を用いることができる。

なお、セパレータ基材および多孔膜層としては、特に限定されることなく、例えば特開２０１２－２０４３０３号公報や特開２０１３－１４５７６３号公報に記載のもの等、二次電池の分野において使用され得る任意のセパレータ基材および多孔膜層を使用し得る。

[0125] そして、負極材料に貼り合わされるセパレータ原反との貼り合わせ面Ｙに接着材料を塗工する工程（ａ１）、または、正極に貼り合わされるセパレータ原反との貼り合わせ面Ｘに接着材料を塗工する工程（ａ２）では、貼り合わせ面Ｘ，Ｙの少なくともいずれかである面Ｚにおいて、面Ｚの中心Ｒと同じ位置に中心を有し、面Ｚの形状と相似する形状であり、且つ、面Ｚの面積の１０％の面積を有する中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅが、面Ｚのうち中央領域Ｐ以外のその他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆよりも大きくなるように、接着材料を面Ｚに塗工することが好ましい。これにより、

二次電池のサイクル特性を更に高めることができる。

なお、中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅがその他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆよりも大きくなるように接着材料を面Ｚに塗工する方法としては、例えば、「面Ｚ、中央領域Ｐ、その他の領域Ｑ」の項で上述した接着材料の塗工方法を用いることができる。そして、中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅ、その他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆ、および被覆率Ｅと被覆率Ｆとの比（Ｅ／Ｆ）の値の範囲なども、同項で上述した好適な範囲内で設定することができる。

[0126] なお、工程（ａ２）では、セパレータ原反と正極との貼り合わせ面に接着材料を塗工する。

具体的には、工程（Ａ）において正極を備える貼り合わせ体を調製する場合（例えば、図９）、並びに、切断後に正極を貼り合わせる位置に接着材料を予め塗工した貼り合わせ体（正極を有さない貼り合わせ体）を工程（Ａ）において調製する場合には、工程（ａ２）においてセパレータ原反と正極との貼り合わせ面に接着材料を塗工する。

即ち、例えば図９においては、第一セパレータ原反１０Ａと正極４０との貼り合わせ面に対して塗工機５３から接着材料を塗工する。

[0127] なお、工程（Ａ）では、例えば図９に示すように、貼り合わせ体の一方の表面（図９では、第二セパレータ原反３０Ａの負極原反２０Ａ側とは反対側の表面。）に接着材料を供給し、積層体を重ね合わせて重ね合わせ体を作製する際に積層体同士を良好に接着し得るようにしてもよい。

[0128] ［工程（Ｂ）］

工程（Ｂ）では、切断機７０を使用して貼り合わせ体を切断する。なお、工程（Ｂ）において正極を有する貼り合わせ体を切断した場合には、得られた切断体が積層体になる。

ここで、切断機７０としては、貼り合わせ体の厚さ方向両側から切断刃で貼り合わせ体を挟み込んで切断する切断機など、二次電池の製造の分野において使用し得る任意の切断機を用いることができる。

[0129] そして、工程（Ａ）の後に実施する工程（Ｂ）では、上述したように、負極からのセパレータの捲れを抑制しつつ、貼り合わせ体を良好に切断することができる。

[0130] ［工程（Ｃ）］

任意に実施し得る工程（Ｃ）では、工程（Ｂ）において正極を有さない貼り合わせ体を切断した場合に、工程（Ｂ）において貼り合わせ体を切断して得られた切断体に正極を貼り合わせ、積層体を得る。

[0131] ＜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、二次電池がリチウムイオン二次電池である場合、支持電解質としては、リチウム塩を用いることができる。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。

これらの中でも、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度が高くなる傾向があるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0132] 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））、ビニレンカーボネート（ＶＣ）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い。

通常、用いる溶媒の粘度が低いほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、溶媒の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

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

[0133] 本発明の二次電池は、例えば、積層体を重ね合わせて得られる重ね合わせ体を、必要に応じて、電池形状に応じて巻く、折るなどしてデバイス容器（電池容器）に入れ、デバイス容器に電解液を注入して封口することにより製造することができる。なお、重ね合わせ体としては、積層体そのものを用いてもよいし、積層体を複数重ね合わせて製造してもよい。また、重ね合わせ体は、積層体と、追加の電池部材（電極および／またはセパレータなど）とを重ね合わせて作製してもよい。また、本発明の二次電池には、内部の圧力上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、ＰＴＣ素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。二次電池の形状は、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。

[0134] （二次電池の製造方法）

本発明の二次電池の製造方法は、正極と、セパレータと、負極とが、この順で、積層されてなる積層体を有する二次電池の製造方法である。そして、本発明の二次電池の製造方法は、正極とセパレータとの貼り合わせ面Ｘおよび負極とセパレータとの貼り合わせ面Ｙの少なくともいずれかである面Ｚに接着材料を所定の条件で塗工する工程（塗工工程）を含むことを特徴とする。

そして、本発明の二次電池の製造方法によれば、サイクル特性に優れた二次電池を製造することができる。

また、本発明の製造方法によれば、上述した本発明の二次電池を効率良く製造することができる。

なお、本発明の二次電池の製造方法は、上述した塗工工程以外のその他の工程を含んでいてもよい。

[0135] ＜塗工工程＞

塗工工程では、正極とセパレータとの貼り合わせ面Ｘおよび負極とセパレータとの貼り合わせ面Ｙの少なくともいずれかである面Ｚの形状と相似する形状を有し、面Ｚの中心と同一の位置に中心を有し、且つ、面Ｚの面積の１０％の面積を有する中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅが、面Ｚの中央領域Ｐ以外のその他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆよりも大きくなるように、面Ｚに接着材料を塗工する。

なお、中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅがその他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆよりも大きくなるように面Ｚに接着材料を塗工する方法としては、例えば、「二次電池」の項で上述した接着材料の塗工方法を用いることができる。

そして、中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅ、その他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆ、および被覆率Ｅと被覆率Ｆとの比（Ｅ／Ｆ）の値の範囲なども、「二次電池」の項で上述した好適な範囲内で設定することができる。

また、塗工工程に使用する正極、セパレータ、負極および接着材料としては、「二次電池」の項で上述したものをそれぞれ用いることができる。

[0136] ＜その他の工程＞

その他の工程としては、例えば、積層工程、および、組み立て工程、などが挙げられる。

[0137] ＜＜積層工程＞＞

積層工程では、上述した所定の条件で面Ｚに接着材料を塗工した後に、正極と、セパレータと、負極とを、この順で積層させて、積層体を得る。

なお、「二次電池」の項で上述した積層体の製造方法を用いて、上記塗工

工程および積層工程を当該積層体の製造方法における一部の工程として実施することで、積層体を得ることもできる。

[0138] ＜＜組み立て工程＞＞

組み立て工程は、積層体と電解液とを用いて二次電池を組み立てる工程であり、例えば、積層体を重ね合わせて得た重ね合わせ体に対し、必要に応じて追加の電池部材（電極および／またはセパレータなど）を更に積層した後、得られた積層体を電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することにより組み立てる工程である。

実施例

[0139] 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。

そして、製造例、実施例および比較例において、ガラス転移温度、体積平均粒子径、膨潤度、接着材料の形状、塗工領域の目付量、電極とセパレータとのドライ接着力、二次電池のサイクル特性、出力特性および放電時の温度差は、下記の方法で測定および評価した。

[0140] ＜ガラス転移温度＞

製造例１～６により作製した粒子状重合体の水分散液を温度１３０℃下で１時間乾燥することにより試料とした。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「ＥＸＳＴＡＲ　ＤＳＣ６２２０」）にて、測定温度範囲－１００℃～２００℃の間で、昇温速度１０℃／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０

．０５ｍＷ／分／ｍｇ以上となるＤＳＣ曲線の吸熱ピークが出る直前のベースラインと、吸熱ピーク後に最初に現れる変曲点でのＤＳＣ曲線の接線との交点を、ガラス転移温度（℃）として求めた。

[0141] ＜体積平均粒子径＞

各製造例で調製した粒子状重合体の体積平均粒子径は、レーザー回折法にて測定した。具体的には、調製した粒子を含む水分散溶液（固形分濃度０．１質量％）を試料とし、レーザー回折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」）により得られた粒度分布（体積基準）において、小径側から計算した累積体積が５０％となる粒子径として求め、体積平均粒子径Ｄ５０（ｎｍ）とした。

[0142] ＜膨潤度＞

各製造例で調製した粒子状重合体の水分散液を乾燥し、得られた乾燥物０．２ｇ程度を温度２００℃、圧力５ＭＰａのプレス条件で２分間プレスし、フィルムを得た。得られたフィルムを１ｃｍ角に裁断して試験片とし、この試験片の質量Ｗ２（ｇ）を測定した。次いで、試験片を、電解液（体積比：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート＝３／７の混合溶媒に対して１ｍｏｌ／Ｌの濃度で$LiPF_6$を溶解した液）に温度６０℃で７２時間浸漬した。その後、試験片を当該混合溶媒から取り出し、表面の混合溶媒を拭き取り、試験片の質量Ｗ３（ｇ）を測定した。そして、下記式に従って、膨潤度（％）を算出した。

膨潤度（％）＝Ｗ３／Ｗ２×１００

[0143] ＜接着材料の形状＞

レーザー顕微鏡（キーエンス社製、ＶＲ－３１００）を用いて、貼り合わせ面に塗工された接着材料の形状を観察した。

[0144] ＜接着材料の目付量＞

各領域について、接着用組成物を供給する前と、接着用組成物を供給して乾燥した後との単位面積当たりの質量差から、接着材料の目付量を求めた。

[0145] ＜電極とセパレータとの接着力＞

各実施例および比較例と同様の条件の下、片面に接着材料が塗工された負極とセパレータを温度７０℃、圧力１ＭＰａのプレス条件で１０秒間プレスし、貼り合わせた後の積層体（すなわち、１枚の負極と、１枚のセパレータとが、接着材料を介して貼り合わされてなる積層体）を採取し、試験片とした。

この試験片を、負極の集電体側の面を下にして、負極の集電体側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。そして、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。

この測定を合計６回行い、応力の平均値をピール強度として求めて、負極とセパレータとの接着性を下記の基準で評価した。ピール強度が大きいほど、電極（負極）とセパレータとの接着性が高いことを示す。

Ａ：ピール強度が１．５Ｎ／ｍ以上

Ｂ：ピール強度が１．０Ｎ／ｍ以上１．５Ｎ／ｍ未満

Ｃ：ピール強度が０．５Ｎ／ｍ以上１．０Ｎ／ｍ未満

Ｄ：ピール強度が０．５Ｎ／ｍ未満

[0146] ＜二次電池のサイクル特性＞

実施例および比較例において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４．３０Ｖ）を行い、０．２Ｃの定電流法にて３．００ＶまでＣＣ放電を行なった。

その後、温度４５℃の環境下、セル電圧４．３０－３．００Ｖ、１．０Ｃの充放電レートにて充放電の操作を１００サイクル行った。そして、１サイクル目の容量、すなわち初期放電容量Ｘ１、および、１００サイクル目の放

電容量Ｘ２を測定し、容量維持率（％）＝（Ｘ２／Ｘ１）×１００を求め、以下の基準で評価した。この容量維持率の値が大きいほど、二次電池がサイクル特性に優れていることを示す。

Ａ：容量維持率が９０％以上

Ｂ：容量維持率が８５％以上９０％未満

Ｃ：容量維持率が８０％以上８５％未満

Ｄ：容量維持率が８０％未満

[0147] ＜出力特性＞

作製したリチウムイオン二次電池を、温度２５℃の雰囲気下で、４．３Ｖまで定電流定電圧（ＣＣＣＶ）充電し、セルを準備した。準備したセルを、温度－１０℃の雰囲気下で、０．２Ｃおよび１Ｃの定電流法によって３．０Ｖまで放電し、電気容量を求めた。そして、電気容量の比（＝（１Ｃでの電気容量／０．２Ｃでの電気容量）×１００（％））で表される放電容量維持率を求めた。これらの測定を、リチウムイオン二次電池５セルについて行い、求められた放電容量維持率の平均値を、出力特性として、以下の基準で評価した。この値が大きいほど、出力特性に優れることを示す。

Ａ：放電容量維持率の平均値が８０％以上

Ｂ：放電容量維持率の平均値が７０％以上８０％未満

Ｃ：放電容量維持率の平均値が６０％以上７０％未満

Ｄ：放電容量維持率の平均値が６０％未満

[0148] （製造例１）

＜粒子状重合体１の製造＞

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、温度８０℃に昇温した。一方、別の容器で、イオン交換水４０部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．２部、芳香族モノビニル単量体としてのスチレン４０．３部、単官能（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２７．３部、酸性基含有単量体としてメタクリル

酸２．１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０．３部を混合して、コア部形成用単量体組成物を得た。このコア部形成用単量体組成物を３時間かけて前記反応器に連続的に添加して温度８０℃で重合反応を行った。重合転化率が９５％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、この水分散液に、芳香族モノビニル単量体としてのスチレン２９．７部、および酸性基含有単量体としてメタクリル酸０．３部を含むシェル部形成用単量体組成物を６０分間かけて連続で供給し、重合を継続した。重合転化率が９８％になった時点で冷却して反応を停止することにより、粒子状重合体１を含む水分散液を調製した。

得られた粒子状重合体１の体積平均粒子径、膨潤度、およびガラス転移温度を測定した。結果を表１に示す。

また、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて粒子状重合体の断面構造を観測することにより、粒子状重合体が、シェル部がコア部の外表面を部分的に覆っているコアシェル構造を有することを確認した。

[0149] （製造例２）

＜粒子状重合体２の製造＞

製造例１の粒子状重合体の製造において、芳香族モノビニル単量体としてのスチレン４０．３部、単官能（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２７．３部、酸性基含有単量体としてメタクリル酸２．１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０．３部を含むコア部形成用単量体組成物に代えて、単官能（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのメチルメタクリレート１７．０部およびブチルアクリレート３６．１部、（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１４．０部、酸性基含有単量体としてメタクリル酸２．８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０．１部を含むコア部形成用単量体組成物を用いたこと以外は、製造例１と同様にして、コアシェル構造を有する粒子状重合体２の水分散液を調製

した。そして、製造例１と同様にして各種測定を行った。結果を表１に示す。

[0150] ＜粒子状重合体３の製造＞

製造例１の粒子状重合体の製造において、芳香族モノビニル単量体としてのスチレン４０．３部、単官能（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２７．３部、酸性基含有単量体としてメタクリル酸２．１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０．３部を含むコア部形成用単量体組成物に代えて、芳香族モノビニル単量体としてのスチレン５７．６部、単官能（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３９．０部、酸性基含有単量体としてメタクリル酸３．０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０．４部を含む単量体組成物を用いると共に、シェル部形成用単量体組成物を供給しなかったこと以外は、製造例１と同様にして、コアシェル構造を有しない粒子状重合体３の水分散液を調製した。そして、製造例１と同様にして各種測定を行った。結果を表１に示す。

[0151] （製造例４）

＜粒子状重合体４の製造＞

撹拌機を備えた反応器に、イオン交換水９０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、温度８０℃に昇温した。一方、別の容器でイオン交換水１５部、乳化剤としてのネオペレックスＧ１５（花王ケミカル社製）１．０部、そして単官能（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７０．０部、芳香族モノビニル単量体としてのスチレン２５．０部、架橋性単量体としてのアリルグリシジルエーテル１．７部およびアリルメタクリレート０．３部、並びに、酸性基含有単量体としてのアクリル酸３．０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。連続添加中は、温度８０℃で反応を行った。連続添加終了後、さらに

温度８０℃で３時間撹拌して反応を終了した。

得られた水分散体を温度２５℃に冷却後、これに水酸化ナトリウム水溶液を添加してｐＨを８．０に調整し、その後スチームを導入して未反応の単量体を除去し、コアシェル構造を有しない粒子状重合体４の水分散液を得た。そして、製造例１と同様にして各種測定を行った。結果を表１に示す。

[0152] （製造例５）

製造例１の粒子状重合体の製造において、芳香族モノビニル単量体としてのスチレン４０．３部、単官能（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２７．３部、酸性基含有単量体としてメタクリル酸２．１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０．３部を含むコア部形成用単量体組成物に代えて、芳香族モノビニル単量体としてのスチレン２０．２部、単官能（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４７．６部、酸性基含有単量体としてメタクリル酸２．１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０．１部を含むコア部形成用単量体組成物を用いたこと以外は、製造例１と同様にして、コアシェル構造を有する粒子状重合体５の水分散液を調製した。そして、製造例１と同様にして各種測定を行った。結果を表１に示す。

[0153] （製造例６）

製造例５の粒子状重合体の製造において、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部に加えて乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．０３部を供給したこと以外は、製造例５と同様にして、コアシェル構造を有する粒子状重合体６の水分散液を調製した。そして、製造例１と同様にして各種測定を行った。結果を表１に示す。

[0154] （実施例１）

＜接着用組成物の調製＞

製造例１で得られた粒子状重合体１の水分散液と、製造例４で得られた粒

子状重合体４の水分散液とを、固形分量の質量比が１００：１０になるように混合し、さらに、イオン交換水を加えて、固形分濃度が１０．５％になるように希釈した。得られた混合物に対して、プロピレングリコールを更に加えて、固形分濃度が１０％になるように調整し、接着用組成物１を得た。

[0155] ＜負極原反の作製＞

撹拌機付き５ＭＰａ耐圧容器に、１，３－ブタジエン３３部、イタコン酸３．５部、スチレン６３．５部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．４部、イオン交換水１５０部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、温度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て反応を停止し、負極合材層用結着材（ＳＢＲ）を含む混合物を得た。上記負極合材層用結着材を含む混合物に、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、温度３０℃以下まで冷却し、所望の負極合材層用結着材を含む水分散液を得た。

次に、負極活物質としての人造黒鉛（体積平均粒子径：１５．６μｍ）１００部、粘度調整剤としてのカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（日本製紙社製、製品名「ＭＡＣ３５０ＨＣ」）の２％水溶液を固形分相当で１部、およびイオン交換水を混合して固形分濃度６８％に調整した後、温度２５℃で６０分間さらに混合した。更に、イオン交換水で固形分濃度を６２％に調整した後、温度２５℃で１５分間更に混合した。得られた混合液に、上記の負極合材層用結着材を含む水分散液を固形分相当で１．５部、およびイオン交換水を入れ、最終固形分濃度が５２％となるように調整し、さらに１０分間混合した。これを減圧下で脱泡処理して流動性の良い二次電池負極用スラリー組成物を得た。

得られた二次電池負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ２０μｍの銅箔の両面上に、乾燥後の膜厚が１５０μｍ程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、銅箔を０．５ｍ／分の速度で温度６０℃のオーブン内を２分間かけて搬送することにより行った。その後、温

度１２０℃にて２分間加熱処理して、プレス前の負極原反を得た。このプレス前の負極原反をロールプレスで圧延して、負極合材層の厚みが８０μｍのプレス後の負極原反を得た。

[0156] ＜正極原反の作製＞

正極活物質としての体積平均粒子径１２μｍのＬｉＣｏＯ$_2$を１００部と、導電材としてのアセチレンブラック（デンカ株式会社製、製品名「ＨＳ－１００」）を２部と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン（クレハ社製、製品名「＃７２０８」）を固形分相当で２部と、溶媒としてのＮ－メチルピロリドンとを混合して全固形分濃度を７０％とした。これらをプラネタリーミキサーにより混合し、二次電池正極用スラリー組成物を得た。

得られた二次電池正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ２０μｍのアルミ箔の両面上に、乾燥後の膜厚が１５０μｍ程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、アルミ箔を０．５ｍ／分の速度で温度６０℃のオーブン内を２分間かけて搬送することにより行った。その後、温度１２０℃にて２分間加熱処理して、正極原反を得た。

そして、得られた正極原反を、ロールプレス機を用いて圧延することにより、正極合材層を備えるプレス後の正極原反を得た。

[0157] ＜セパレータ原反の準備＞

ポリプロピレン（ＰＰ）製のセパレータ原反（製品名「セルガード２５００」）を準備した。

[0158] ＜積層体の製造＞

作製した接着用組成物、負極原反、正極原反およびセパレータ原反を用いて、図１１に示すようにして積層体を作製した。なお、図１１中、符号９１は搬送ローラを示し、符号９２はヒートローラを示す。

具体的には、負極原反ロールから繰り出した負極原反２０Ａを１０ｍ／分の速度で搬送しつつ、負極原反２０Ａの一方の表面上に、インクジェット方式の塗工機５２（コニカ製、ＫＭ１０２４（シアモードタイプ））のインクジェットヘッドから接着用組成物を供給し、セパレータ原反ロールから繰り

出された第二セパレータ原反３０Ａと負極原反２０Ａとを圧着ローラ６１，６２で貼り合わせた。また、負極原反２０Ａの他方の表面上に、インクジェット方式の塗工機５１（コニカ製、ＫＭ１０２４（シアモードタイプ））のインクジェットヘッドから接着用組成物を供給し、セパレータ原反ロールから繰り出された第１セパレータ原反１０Ａと、負極原反２０Ａおよび第二セパレータ原反３０Ａの積層体とを圧着ローラ６１，６２で貼り合わせた。更に、第一セパレータ原反１０Ａの負極原反２０Ａ側とは反対側の表面に、インクジェット方式の塗工機５３（コニカ製、ＫＭ１０２４（シアモードタイプ））のインクジェットヘッドから接着用組成物を供給し、予め切断しておいた正極４０を載置した後、第一セパレータ原反１０Ａ、負極原反２０Ａおよび第二セパレータ原反３０Ａの積層体と、正極４０とを圧着ローラ６１，６２で貼り合わせた。そして、インクジェット方式の塗工機５４（コニカ製、ＫＭ１０２４（シアモードタイプ））のインクジェットヘッドから正極４０上へと接着用組成物を供給した後、切断機７０で切断して、第二セパレータ、負極、第一セパレータ、正極がこの順で積層されてなる積層体を得た。

なお、圧着ローラ６１，６２を用いた貼り合わせは、温度７０℃、圧力１ＭＰａで行った。

さらに、供給した接着用組成物は、搬送ローラ９１の一部にヒートローラ９２を用いることで乾燥した（乾燥温度：７０℃、乾燥時間：１秒）。

[0159] ここで、塗工機５１～５４からの接着用組成物の供給は、表２に示すように行った。具体的には、電極とセパレータとの貼り合わせ面Ｘ，Ｙの中心と同じ位置に中心を有し、貼り合わせ面Ｘ，Ｙの形状と相似する形状を有し、且つ、貼り合わせ面Ｘ，Ｙの面積の１０％の面積を有する領域を表２における「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」とし、貼り合わせ面Ｘ，Ｙの「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」以外の領域を「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」として、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」における「接着材料の被覆率」が３．０％、「接着材料の目付量」が０．１８０ｇ／ｍ^{2}となり、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」における「接着材料の被覆率」が０．７９％、「接

着材料の目付量」が０．０４４ｇ／ｍ^{2}となるように接着層用組成物を塗工（供給）した。なお、「接着材料の被覆率」および「接着材料の目付量」における「接着材料」は、いずれも、接着用組成物が乾燥されて溶媒が除去された状態のものを指す。ここで、塗工する接着用組成物としては、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」のいずれにおいても、上述した接着用組成物１を用いた。また、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」のいずれにおいても、接着用組成物はドット状のパターンに配列させて塗工された。なお、乾燥後の接着用組成物（乾燥物である接着材料）をレーザー顕微鏡で観測したところ、貼り合わせ面には、微小なドット状のパターンで配列された複数の接着材料が存在していた。「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」のいずれにおいても、ドット状のパターンで配列された接着材料のドットサイズは直径４０μｍであった。

[0160] 上記のように塗工することで、電極とセパレータとの貼り合わせ面Ｘ，Ｙの中心と同じ位置に中心を有し、貼り合わせ面Ｘ，Ｙの形状と相似形状であり、且つ、貼り合わせ面Ｘ，Ｙの面積の１０％の面積を有する中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅは、３．０％、接着材料の目付量は０．１８０ｇ／ｍ^{2}となり、貼り合わせ面Ｘ，Ｙのうち当該中央領域Ｐ以外のその他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆは０．７９％、接着材料の目付量は０．０４４ｇ／ｍ^{2}となった。

そして、積層体の接着力を評価した。結果を表２に示す。

[0161] ＜二次電池の製造および単位面積当たりの抵抗の測定＞

作製した積層体を、外装としてのアルミ包材外装で包み、電解液（溶媒：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート／ビニレンカーボネート＝６８．５／３０／１．５（体積比）、電解質：濃度１ＭのＬｉＰＦ$_6$）を注液した。その後、アルミ包材外装の開口を温度１５０℃のヒートシールで閉口して、リチウムイオン二次電池を製造した。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３．６

５Ｖ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４．３０Ｖ）を行い、０．２Ｃの定電流法にて３．００ＶまでＣＣ放電を行なった。

その後、ＳＯＣ（State Of Charge：充電深度）：５０％まで充電し、不活性ガス雰囲気下で解体した。解体した積層体の中央領域Ｐから有効面積が１ｃｍ^{2}になるように電極群を無作為に５個打ち抜き、それぞれタブリードを接合した後に外装材としてのアルミ包材外装で包み、上述した電解液を注液し、中央領域Ｐのみからなる二次電池を５個作製した。作製した電池を放電レート：３Ｃ、放電時間：１０秒間の条件で放電した際の直流抵抗の値の平均値を中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａの値とした。なお、ここで言う「直流抵抗」は、放電前（０秒）の電圧をＶ０、１０秒後の電圧をＶ１とした際に、下記の式により算出される抵抗値を指すものとする。

直流抵抗＝１ｃｍ^2×（Ｖ１－Ｖ０）／３Ｃの電流値

また、上述同様、解体した積層体の中央領域Ｐ以外のその他の領域Ｑから有効面積が１ｃｍ×１ｃｍとなるように電極群を無作為に１０個打ち抜き、同様の方法にてその他の領域Ｑのみからなる二次電池を作製した。作製した電池を上述と同じ条件で放電した際の直流抵抗値の平均値を、その他の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂとし、抵抗値の比（Ａ／Ｂ）を表２に示した。

[0162] また、上記で作製した積層体を５つ重ね合わせ、温度７０℃、圧力１ＭＰａで１０秒間プレスして得られた重ね合わせ体を作製し、外装としてのアルミ包材外装で包み、電解液（溶媒：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート／ビニレンカーボネート＝６８．５／３０／１．５（体積比）、電解質：濃度１ＭのＬｉＰＦ$_6$）を注液した。その後、アルミ包材外装の開口を温度１５０℃のヒートシールで閉口して、容量８００ｍＡｈの積層型リチウムイオン二次電池を作製した。得られた二次電池のサイクル特性、および出力特性を評価した。結果を表２に示す。

[0163] （実施例２）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」の面積を貼り合わせ面Ｘ，Ｙの面積の１０％から２０％に変更し、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」の面積を貼り合わせ面Ｘ，Ｙの面積の９０％から８０％に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。

なお、上述した「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」の面積の変更により、上述した中央領域Ｐは、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」のみからなるため、中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅは３．０％、接着材料の目付量は０．１８０ｇ／ｍ^{2}のままであるが、その他の領域Ｑには、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」に相当する部分と「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」に相当する部分とが混在するため、その他の領域Ｑおける接着材料の被覆率Ｆは１．０４％、接着材料の目付量は０．０５９ｇ／ｍ^{2}となった。なお、その他の領域Ｑに「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」に相当する部分と「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」に相当する部分とが混在する場合、その他の領域Ｑにおける接着材料の被覆率Ｆおよび目付量は、下記の式により求めることができる。

（被覆率Ｆ）＝（密に接着材料を塗工する領域Ｓにおける接着材料の被覆率）×（その他の領域Ｑに占める密に接着材料を塗工する領域Ｓの比率）＋（疎に接着材料を塗工する領域Ｔにおける接着材料の被覆率）×（その他の領域Ｑに占める疎に接着材料を塗工する領域Ｔの比率）

（目付量）＝（密に接着材料を塗工する領域Ｓにおける接着材料の目付量）×（その他の領域Ｑに占める密に接着材料を塗工する領域Ｓの比率）＋（疎に接着材料を塗工する領域Ｔにおける接着材料の目付量）×（その他の領域Ｑに占める疎に接着材料を塗工する領域Ｔの比率）

[0164] （実施例３）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」にドット状に供給された接着用組成物の中心間距離（ピッチ）を調整することで、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」それぞれにおける接着材料の被覆率を変更することなく、ドット状に供給された接着用組成物のドットサイズを直径４０μｍから直径８０μｍに変更した。これにより、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」の接着材料の目付量は０．１２４ｇ／ｍ^2、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」における接着材料の目付量は０．０３１ｇ／ｍ^{2}となった。その後、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。

[0165] （実施例４）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」にドット状に供給された接着用組成物の中心間距離（ピッチ）を調整することで、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」それぞれにおける接着材料の被覆率を変更することなく、ドット状に供給された接着用組成物のドットサイズを直径４０μｍから直径２０μｍに変更した。これにより、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」の接着材料の目付量は０．１５８ｇ／ｍ^2、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」における接着材料の目付量は０．０４０ｇ／ｍ^{2}となった。その後、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。

[0166] （実施例５）

実施例１の積層体の製造において、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」に

ドット状に供給された接着用組成物の中心間距離（ピッチ）を調整することで、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」における接着材料の被覆率を０．７９％から０．３５％に変更し、接着材料の目付量を０．０４４ｇ／ｍ^{2}から０．０２２ｇ／ｍ^{2}に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。

[0167] （実施例６）

実施例１の積層体の製造において、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」にドット状に供給された接着用組成物の中心間距離（ピッチ）を調整することで、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」における接着材料の被覆率を０．７９％から０．２０％に変更し、接着材料の目付量を０．０４４ｇ／ｍ^{2}から０．０１１ｇ／ｍ^{2}に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。

[0168] （実施例７）

実施例１の積層体の製造において、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」にドット状に供給された接着用組成物の中心間距離（ピッチ）を調整することで、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」における接着材料の被覆率を０．７９％から１．４０％に変更し、接着材料の目付量を０．０４４ｇ／ｍ^{2}から０．０７９ｇ／ｍ^{2}に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。

[0169] （実施例８）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」にドット状に供給された接着用組成物の中心間距離（ピッチ）を調整することで、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」における接着材料の被覆率を３．００％から５．６０％に変更し、接着材料の目付量を０．１８０ｇ／ｍ^{2}から０．３１６ｇ／ｍ^{2}に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。

[0170] （実施例９）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」にドット状に供給された接着用組成物の中心間距離（ピッチ）を調整することで、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」における接着材料の被覆率を３．００％から１２．５７％に変更し、接着材料の目付量を０．１８０ｇ／ｍ^{2}から０．７１２ｇ／ｍ^{2}に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。

[0171] （実施例１０）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」にドット状に供給された接着用組成物の中心間距離（ピッチ）を調整することで、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」における接着材料の被覆率を３．００％から１．４０％に変更し、接着材料の目付量を０．１８０ｇ／ｍ^{2}から０．０７９ｇ／ｍ^{2}に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。

[0172] （実施例１１）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」における接着用組成物の供給形状をドット状からストライプ状に変更し、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」における接着材料の被覆率を３．００％から９．０９％に変更し、接着材料の目付量を０．１８０ｇ／ｍ^{2}から０．４００ｇ／ｍ^{2}に変更し、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」における接着材料の被覆率を０．７９％から３．６１％に変更し、接着材料の目付量を０．０４４ｇ／ｍ^{2}から０．１００ｇ／ｍ^{2}に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。

[0173] （実施例１２）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」に塗工する接着用組成物を、製造例１で調製した接着用組成物１から、下記の通りに調製した接着用組成物４に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。

＜接着用組成物４の調製＞

イオン交換水１００部に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム５部を加えてディスパーにて撹拌し、ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ；アルケマ社製「ＬＢＧ」）の粉体１０部を徐々に添加し、２時間撹拌することで、ＰＶｄＦ－ＨＦＰの固形分濃

度１０．５％の水分散液を得た。得られた水分散液に対して、プロピレングリコールを更に加えて、固形分濃度が１０％となるように調整して、接着用組成物４を得た。

[0174] （実施例１３）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」の面積を貼り合わせ面Ｘ，Ｙの面積の１０％から５０％に変更し、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」の面積を貼り合わせ面Ｘ，Ｙの面積の９０％から５０％に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。

なお、上述した「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」の面積の変更により、上述した中央領域Ｐは、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」のみからなるため、中央領域Ｐにおける接着材料の被覆率Ｅは３．０％、接着材料の目付量は０．１８０ｇ／ｍ^{2}のままであるが、その他の領域Ｑには、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」に相当する部分と「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」に相当する部分とが混在するため、その他の領域Ｑおける接着材料の被覆率Ｆは１．７７％、接着材料の目付量は０．１０４ｇ／ｍ^{2}となった。

[0175] （実施例１４）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」に代えて、「塗工領域Ｓ１」とし、当該「塗工領域Ｓ１」に、接着材料の被覆率が３．００％、目付量が０．１８０ｇ／ｃｍ^{2}となるように、下記の通りに調製した接着用組成物２を塗工すると共に、貼り合わせ面Ｘ，Ｙの「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」以外の領域を「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」に代えて「塗工領域Ｓ２」とし、当該「塗工領域Ｓ２」に、接着材料の被覆率が３．００％、目付量が０．１８０ｇ／ｃｍ^{2}となるように、接着用組成物

１を塗工したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表３に示す。

＜接着層用組成物２の調製＞

実施例１の接着層用組成物の調製において、製造例１で得られたコアシェル構造を有する粒子状重合体１の水分散液に代えて、製造例２で得られたコアシェル構造を有する粒子状重合体２の水分散液を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物２を得た。

[0176] （実施例１５）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」に代えて、「塗工領域Ｓ１」とし、当該「塗工領域Ｓ１」に、接着材料の被覆率が３．００％、目付量が０．１８０ｇ／ｃｍ^{2}となるように、下記の通りに調製した接着用組成物３を塗工すると共に、貼り合わせ面Ｘ，Ｙの「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」以外の領域を「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」に代えて「塗工領域Ｓ２」とし、当該「塗工領域Ｓ２」に、接着材料の被覆率が３．００％、目付量が０．１８０ｇ／ｃｍ^{2}となるように、接着用組成物１を塗工したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表３に示す。

＜接着層用組成物３の調製＞

実施例１の接着層用組成物の調製において、製造例１で得られたコアシェル構造を有する粒子状重合体１の水分散液に代えて、製造例３で得られたコアシェル構造を有しない粒子状重合体３の水分散液を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物３を得た。

[0177] （実施例１６）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」に塗工する接着用組成物を、製造例１で調製した接着用組成物１から、下記の通りに調製した接着用組成物５に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表４に示す。

＜接着層用組成物５の調製＞

実施例１の接着層用組成物の調製において、製造例１で得られたコアシェル構造を有する粒子状重合体１の水分散液に代えて、製造例５で得られたコアシェル構造を有する粒子状重合体５の水分散液を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物５を得た。

[0178] （実施例１７）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」および「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」に塗工する接着用組成物を、製造例１で調製した接着用組成物１から、下記の通りに調製した接着用組成物６に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表４に示す。

＜接着層用組成物６の調製＞

実施例１の接着層用組成物の調製において、製造例１で得られたコアシェル構造を有する粒子状重合体１の水分散液に代えて、製造例６で得られたコアシェル構造を有する粒子状重合体６の水分散液を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物６を得た。

[0179] （比較例１）

塗工機５１～５４としてインクジェット方式の塗工機に替えてグラビアコ

ーターを使用し、貼り合わせ面全体に接着用組成物１を塗工することで、貼り合わせ面Ｘ，Ｙ全体の接着材料の被覆率を９０％とし、接着材料の目付量を０．２２０ｇ／ｍ^{2}としたこと以外は、実施例１と同様にして、接着材料、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種評価を行った。結果を表２に示す。

[0180] （比較例２）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」の面積を貼り合わせ面Ｘ，Ｙの面積の１０％から１００％に変更し、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」の面積を貼り合わせ面Ｘ，Ｙの面積の９０％から０％に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。

[0181] （比較例３）

実施例１の積層体の製造において、「密に接着材料を塗工する領域Ｓ」の面積を貼り合わせ面Ｘ，Ｙの面積の１０％から０％に変更し、「疎に接着材料を塗工する領域Ｔ」の面積を貼り合わせ面Ｘ，Ｙの面積の９０％から１００％に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着用組成物、負極原反、正極原反、セパレータ原反、積層体、および二次電池を作製および準備した。

そして、実施例１と同様にして各種測定および評価を行った。結果を表２に示す。

[0182] なお、表１～４中、

「ＭＭＡ」は、メチルメタクリレートを示し、

「ＢＡ」は、ブチルアクリレートを示し、

「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、

「Ｓｔ」は、スチレンを示し、

「ＭＡＡ」は、メタクリル酸を示し、

「ＡＡ」は、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、

「ＡＭＡ」は、アリルメタクリレートを示し、

「ＥＤＭＡ」は、エチレングリコールジメタクリレートを示す。

また、表２中、

「ＰＶｄＦ－ＨＦＰ」は、ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン共重合体を示す。

[0183]

[表1]

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6
粒子状重合体の種類		粒子状重合体1	粒子状重合体2	粒子状重合体3	粒子状重合体4	粒子状重合体5	粒子状重合体6
組成[質量%]	コア部	MMA	—	17	—	—	—
		BA	—	36.1	—	—	—
		2EHA	27.3	—	70	47.6	47.6
		AN	—	14	—	—	—
		St	40.3	—	25	20.2	20.2
		MAA	2.1	2.8	—	2.1	2.1
		AA	—	—	3	—	—
		AGE	—	—	1.7	—	—
		AMA	—	—	0.3	—	—
		EDMA	0.3	0.1	—	0.1	0.1
	シェル部	St	29.7	29.7	—	29.7	29.7
		MAA	0.3	0.3	—	0.3	0.3
質量比（コア部／シェル部）			7/3	7/3	—	7/3	7/3
ガラス転移温度[℃]	コア部		35	35	−25	−18	−18
	シェル部		105	105		105	105
体積平均粒子径D50[nm]			700	680	200	700	300
膨潤度[%]			170	1200	170	170	170

[0184] [表2]

				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3
塗工条件	塗工方法			インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	インクジェット	グラビアコーター	インクジェット	インクジェット
	塗工パターン			ドット	ドット	ドット	ドット	ドット	ドット	ドット	ドット	ドット	ドット	ストライプ	ドット	ドット	全面	ドット	ドット
	密に接着材料を塗工する領域S	接着用組成物	種類	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	—
			組成	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	PVdF－HFP	粒子状重合体1－粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	
		面Zに占める面積割合[%]		10	20	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	50	100	100	
		接着材料の目付量 [g／m^2]		0.180	0.180	0.124	0.158	0.180	0.180	0.180	0.316	0.712	0.079	0.400	0.180	0.180	0.220	0.180	
		ドットサイズ(直径)またはストライプ幅 [μm]		40	40	80	20	40	40	40	40	40	40	30	40	40	—	40	
		接着材料の被覆率 [%]		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	5.60	12.57	1.40	9.09	3.00	3.00	90.00	3.00	
	疎に接着材料を塗工する領域T	接着用組成物	種類	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1	接着用組成物1			接着用組成物1
			組成	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	粒子状重合体1＋粒子状重合体1	PVdF－HFP	粒子状重合体1－粒子状重合体1			粒子状重合体1＋粒子状重合体1
		面Zに占める面積割合[%]		90	80	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	50			100
		接着材料の目付量 [g／m^2]		0.044	0.044	0.031	0.040	0.022	0.011	0.079	0.044	0.044	0.044	0.10	0.044	0.044	—	—	0.044
		ドットサイズ(直径)またはストライプ幅 [μm]		40	40	80	20	40	40	40	40	40	40	30	40	40			40
		接着材料の被覆率 [%]		0.79	0.79	0.79	0.79	0.35	0.20	1.40	0.79	0.79	0.79	3.61	0.79	0.79			0.79
中央領域P	接着材料の被覆率E [%]			3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	5.60	12.57	1.40	9.09	3.00	3.00	90.00	3.00	0.79
	接着材料の目付量 [g／m^2]			0.180	0.180	0.124	0.158	0.180	0.180	0.180	0.316	0.712	0.079	0.400	0.180	0.180	0.220	0.180	0.044
その他の領域Q	接着材料の被覆率F [%]			0.79	1.04	0.79	0.79	0.35	0.20	1.40	0.79	0.79	0.79	3.61	0.79	1.77	90.00	3.00	0.79
	接着材料の目付量 [g／m^2]			0.044	0.059	0.031	0.040	0.022	0.011	0.079	0.044	0.044	0.044	0.100	0.044	0.104	0.220	0.180	0.044
接着材料の被覆率の比(E／F)				3.80	2.88	3.80	3.80	8.57	15.00	2.14	7.09	15.91	1.77	2.52	3.80	1.69	1.00	1.00	1.00
中央領域Pの単位面積当たりの抵抗Aとその他の領域Qの単位面積当たりの抵抗Bの比 (A／B)				1.02	1.015	1.02	1.02	1.15	1.24	1.007	1.20	1.50	1.003	1.080	1.02	1.003	1.000	1.000	1.000
評価	接着力			A	A	A	A	B	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	サイクル特性			A	A	A	A	A	A	B	A	A	C	B	A	C	D	D	D
	出力特性			A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	B	A	C	D	C	A

[0185] [表3]

				実施例14	実施例15
塗工条件	塗工方法			インクジェット	インクジェット
	塗工パターン			ドット	ドット
	塗工領域S1	接着用組成物	種類	接着用組成物2	接着用組成物3
			組成	粒子状重合体2＋粒子状重合体4	粒子状重合体3＋粒子状重合体4
		面Zに占める面積割合[%]		10	10
		接着材料の目付量 [g／m^2]		0.180	0.180
		ドットサイズ(直径)またはストライプ幅 [μm]		40	40
		接着材料の被覆率 [%]		3.00	3.00
	塗工領域S2	接着用組成物	種類	接着用組成物1	接着用組成物1
			組成	粒子状重合体1＋粒子状重合体4	粒子状重合体1＋粒子状重合体4
		面Zに占める面積割合[%]		90	90
		接着材料の目付量 [g／m^2]		0.18	0.18
		ドットサイズ(直径)またはストライプ幅 [μm]		40	40
		接着材料の被覆率 [%]		3.00	3.00
中央領域P	接着材料の被覆率E [%]			3.00	3.00
	接着材料の目付量 [g／m^2]			0.180	0.180
その他の領域Q	接着材料の被覆率F [%]			3.00	3.00
	接着材料の目付量 [g／m^2]			0.180	0.180
接着材料の被覆率の比(E／F)				1.00	1.00
中央領域Pの単位面積当たりの抵抗Aとその他の領域Qの単位面積当たりの抵抗Bの比 (A/B)				1.070	1.070
評価	接着力			A	A
	サイクル特性			A	A
	出力特性			A	B

[0186]

[表4]

				実施例16	実施例17
塗工条件	塗工方法			インクジェット	インクジェット
	塗工パターン			ドット	ドット
	密に接着材料を塗工する領域S	接着用組成物	種類	接着用組成物5	接着用組成物6
			組成	粒子状重合体5＋粒子状重合体4	粒子状重合体6＋粒子状重合体4
		面Zに占める面積割合[%]		10	10
		接着材料の目付量 [g／m^2]		0.180	0.180
		ドットサイズ(直径)またはストライプ幅 [μm]		40	40
		接着材料の被覆率 [%]		3.00	3.00
	疎に接着材料を塗工する領域T	接着用組成物	種類	接着用組成物5	接着用組成物6
			組成	粒子状重合体5＋粒子状重合体4	粒子状重合体6＋粒子状重合体4
		面Zに占める面積割合[%]		90	90
		接着材料の目付量 [g／m^2]		0.04	0.04
		ドットサイズ(直径)またはストライプ幅 [μm]		40	40
		接着材料の被覆率 [%]		0.79	0.79
中央領域P	接着材料の被覆率E [%]			3.00	3.00
	接着材料の目付量 [g／m^2]			0.180	0.180
その他の領域Q	接着材料の被覆率F [%]			0.79	0.79
	接着材料の目付量 [g／m^2]			0.044	0.044
接着材料の被覆率の比(E／F)				3.80	3.80
中央領域Pの単位面積当たりの抵抗Aとその他の領域Qの単位面積当たりの抵抗Bの比 (A/B)				1.020	1.020
評価	接着力			A	A
	サイクル特性			A	A
	出力特性			A	A

[0187] 表２、３、４より、正極と、セパレータと、負極とが、この順で、積層されてなる積層体を有する二次電池であって、正極とセパレータとの貼り合わせ面Ｘおよび負極とセパレータとの貼り合わせ面Ｙの少なくともいずれかである面Ｚの形状と相似する形状を有し、面Ｚの中心と同一の位置に中心を有し、且つ、面Ｚの面積の１０％の面積を有する中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａが、面Ｚにおける中央領域Ｐ以外の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂよりも大きい実施例１～１７の二次電池は、サイクル特性に優れていることが分かる。

一方、上記中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａが面Ｚにおける中央領域Ｐ以外の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂよりも大きくない比較例１～３では、二次電池のサイクル特性に劣ることが分かる。

産業上の利用可能性

[0188] 本発明によれば、サイクル特性に優れた二次電池を提供することができる。

符号の説明

[0189] １０　第一セパレータ

１０Ａ　第一セパレータ原反

２０　負極

２０Ａ　負極原反

２１　負極用集電体

２２，２３　負極合材層

２４　第一端縁

２５　第二端縁

２６　第三端縁

２７　第四端縁

３０　第二セパレータ

３０Ａ　第二セパレータ原反

４０　正極

４１　正極用集電体

４２，４３　正極合材層

５０　液滴

５１～５４　塗工機（ノズルヘッド）

５５　ノズル

６０　基材

６１，６２　圧着ローラ

７０　切断機

９１　搬送ローラ

９２　ヒートローラ

Ｚ　面

Ｒ　中心

Ｐ　中央領域

Ｑ　その他の領域

ｒ　ドットの半径

ｘ，ｙ　ドットの中心間距離

ｌ　塗工部の線幅

ｓ　塗工部の間隔（未塗工部の線幅）

Ｓ　密に接着材料を塗工する領域

Ｔ１　疎に接着材料を塗工する領域

Ｔ２　より疎に接着材料を塗工する領域

Ｔ３　更に疎に接着材料を塗工する領域

１００，１００Ａ　積層体

２００　重ね合わせ体

３００　粒子状重合体

３１０　コア部

３１０Ｓ　コア部の外表面

３２０　シェル部

請求の範囲

[請求項1] 正極と、セパレータと、負極とが、この順で、積層されてなる積層体を有する二次電池であって、

前記正極と前記セパレータとの貼り合わせ面Ｘおよび前記負極と前記セパレータとの貼り合わせ面Ｙの少なくともいずれかである面Ｚの形状と相似する形状を有し、前記面Ｚの中心と同一の位置に中心を有し、且つ、前記面Ｚの面積の１０％の面積を有する中央領域Ｐの単位面積当たりの抵抗Ａが、前記面Ｚにおける前記中央領域Ｐ以外の領域Ｑの単位面積当たりの抵抗Ｂよりも大きい、二次電池。

[請求項2] 前記面Ｚに接着材料が存在し、

前記面Ｚの前記中央領域Ｐにおける前記接着材料の被覆率Ｅが、前記面Ｚの前記中央領域Ｐ以外の領域Ｑにおける前記接着材料の被覆率Ｆよりも大きい、請求項１に記載の二次電池。

[請求項3] 前記被覆率Ｅが１．１％以上３０％以下である、請求項２に記載の二次電池。

[請求項4] 前記被覆率Ｆが０．３％以上０．４×Ｅ％未満である、請求項２または３に記載の二次電池。

[請求項5] 前記面Ｚに接着材料が存在し、

前記面Ｚにおける前記接着材料の被覆率が、前記面Ｚの中心から前記面Ｚの周縁に向かって漸減する、請求項１～４のいずれかに記載の二次電池。

[請求項6] 前記面Ｚに接着材料が存在し、

前記接着材料が、粒子状重合体を含み、

前記粒子状重合体が、コア部と、前記コア部の外表面を部分的に覆うシェル部とを備えるコアシェル構造を有する、請求項１～５のいずれかに記載の二次電池。

[請求項7] 正極と、セパレータと、負極とが、この順で、積層されてなる積層体を有する二次電池の製造方法であって、

前記正極と前記セパレータとの貼り合わせ面Ｘおよび前記負極と前記セパレータとの貼り合わせ面Ｙの少なくともいずれかである面Ｚに接着材料を塗工する工程を含み、

前記面Ｚの形状と相似する形状を有し、前記面Ｚの中心と同一の位置に中心を有し、且つ、前記面Ｚの面積の１０％の面積を有する中央領域Ｐにおける前記接着材料の被覆率Ｅが、前記面Ｚの前記中央領域Ｐ以外の領域Ｑにおける前記接着材料の被覆率Ｆよりも大きい、二次電池の製造方法。

[請求項8] 前記被覆率Ｅが１．１％以上３０％以下である、請求項７に記載の二次電池の製造方法。

[請求項9] 前記被覆率Ｆが０．３％以上０．４×Ｅ％未満である、請求項７または８に記載の二次電池の製造方法。

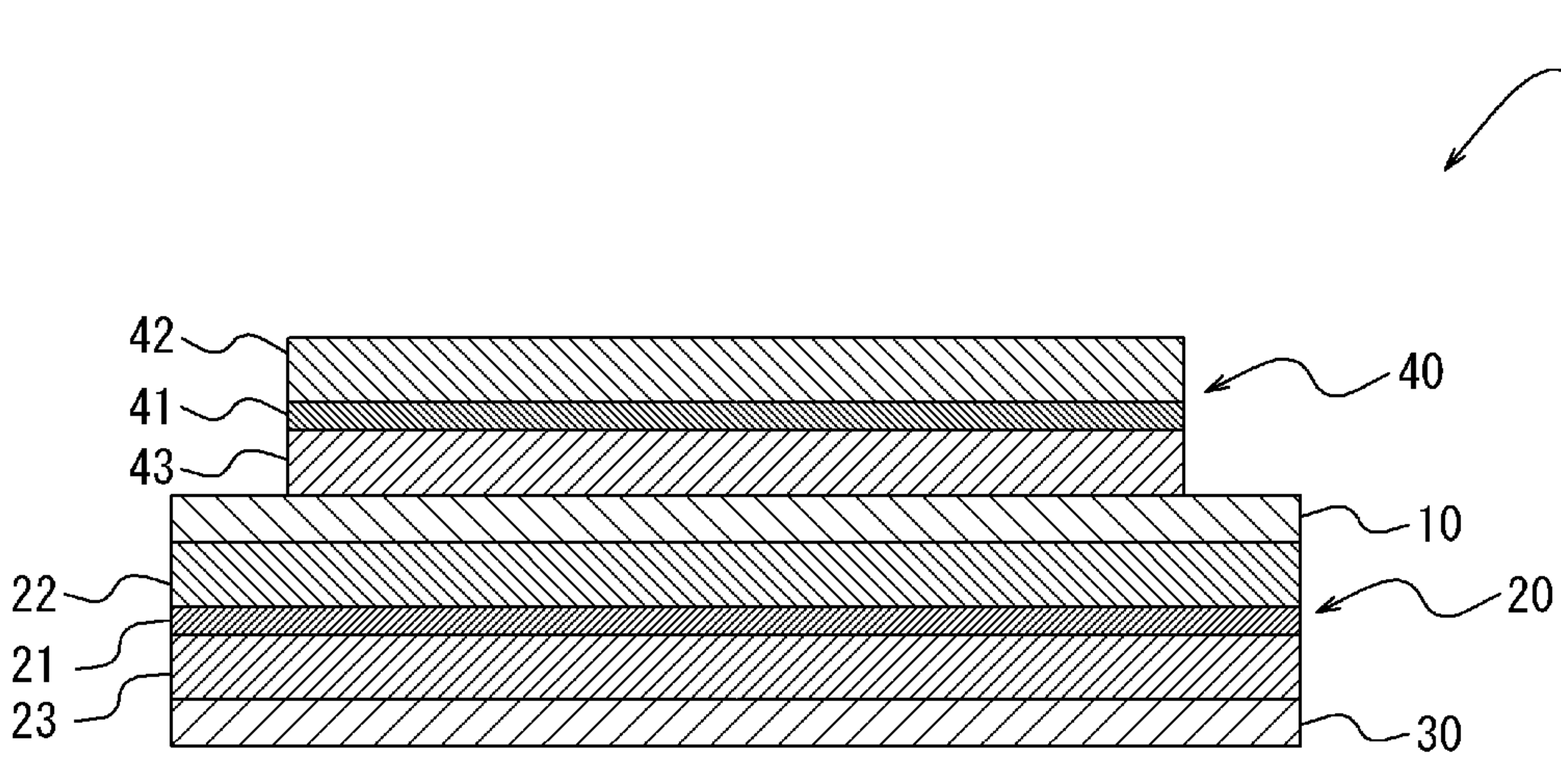
[請求項10] 前記面Ｚにおける前記接着材料の被覆率が、前記面Ｚの中心から前記面Ｚの周縁に向かって漸減する、請求項７～９のいずれかに記載の二次電池の製造方法。

[請求項11] 前記接着材料が、粒子状重合体を含み、

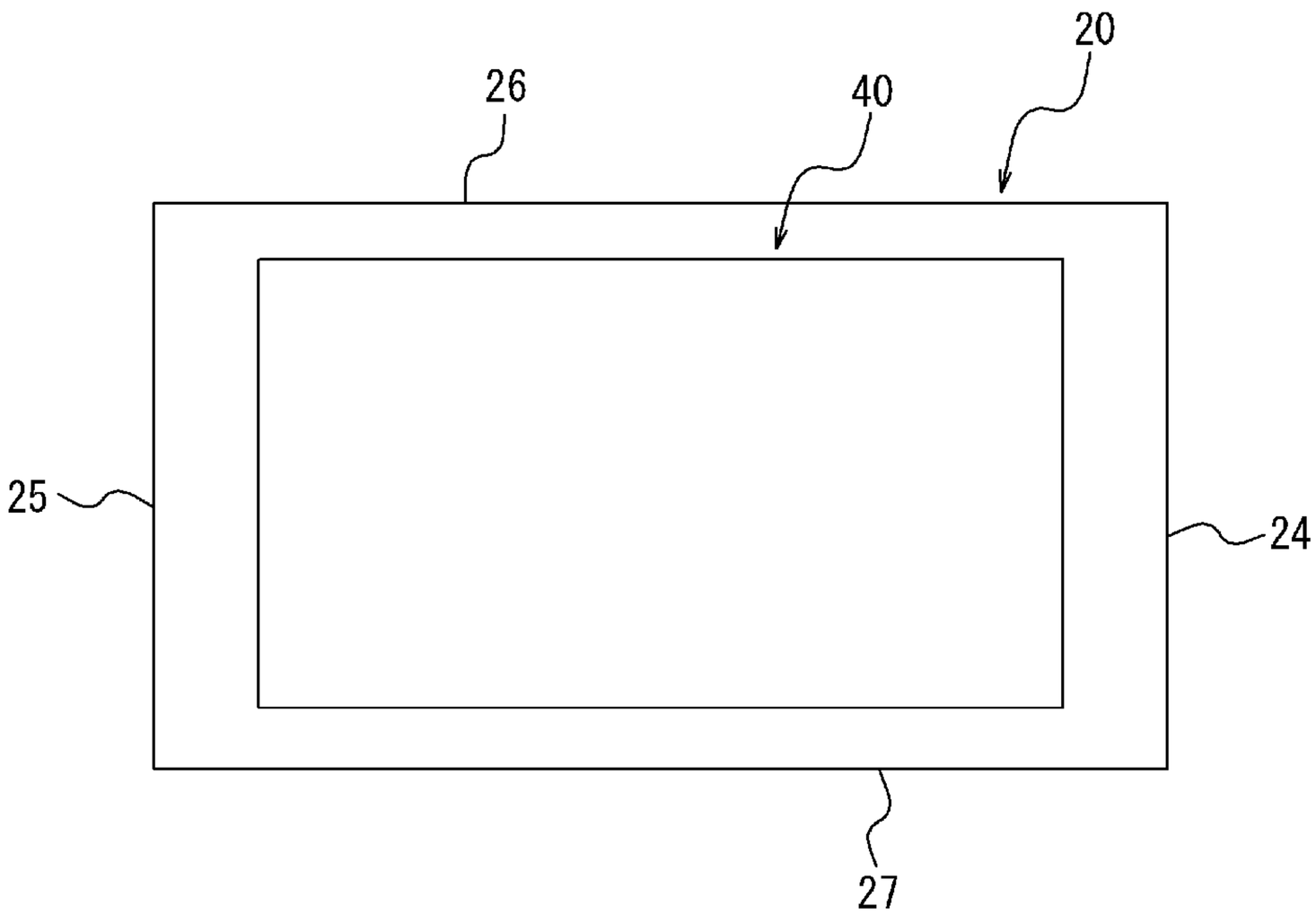
前記粒子状重合体が、コア部と、前記コア部の外表面を部分的に覆うシェル部とを備えるコアシェル構造を有する、請求項７～１０のいずれかに記載の二次電池の製造方法。

[図1]

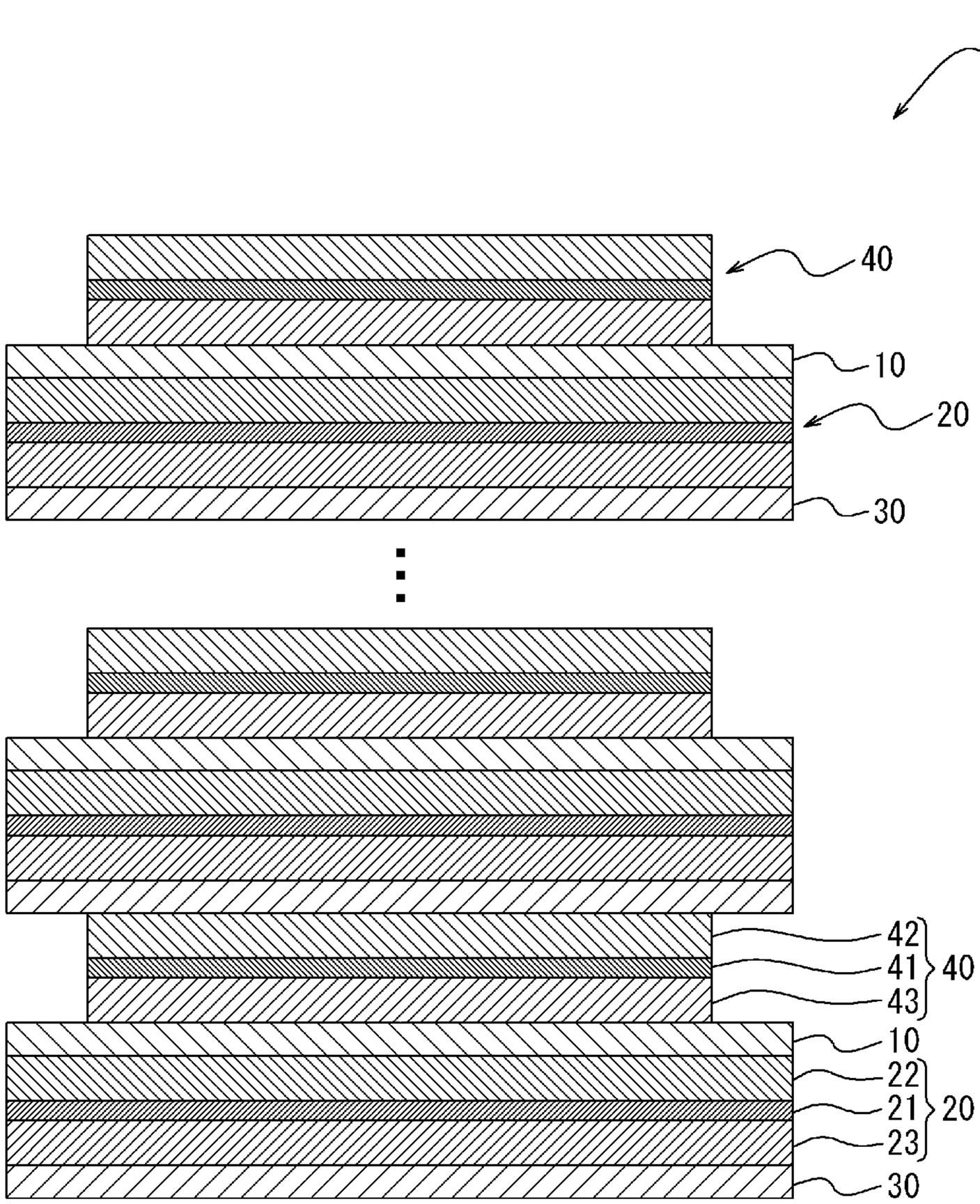
(a)



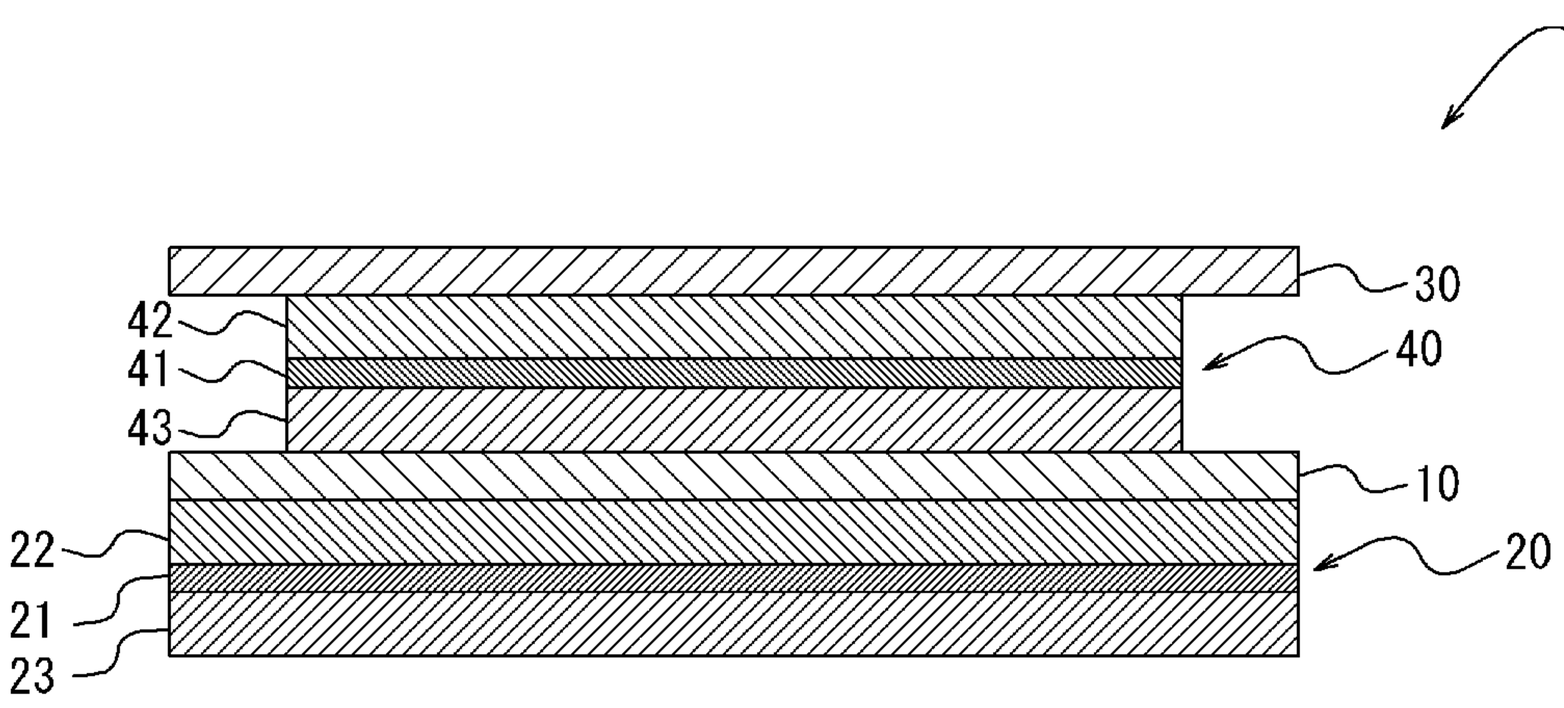
(b)



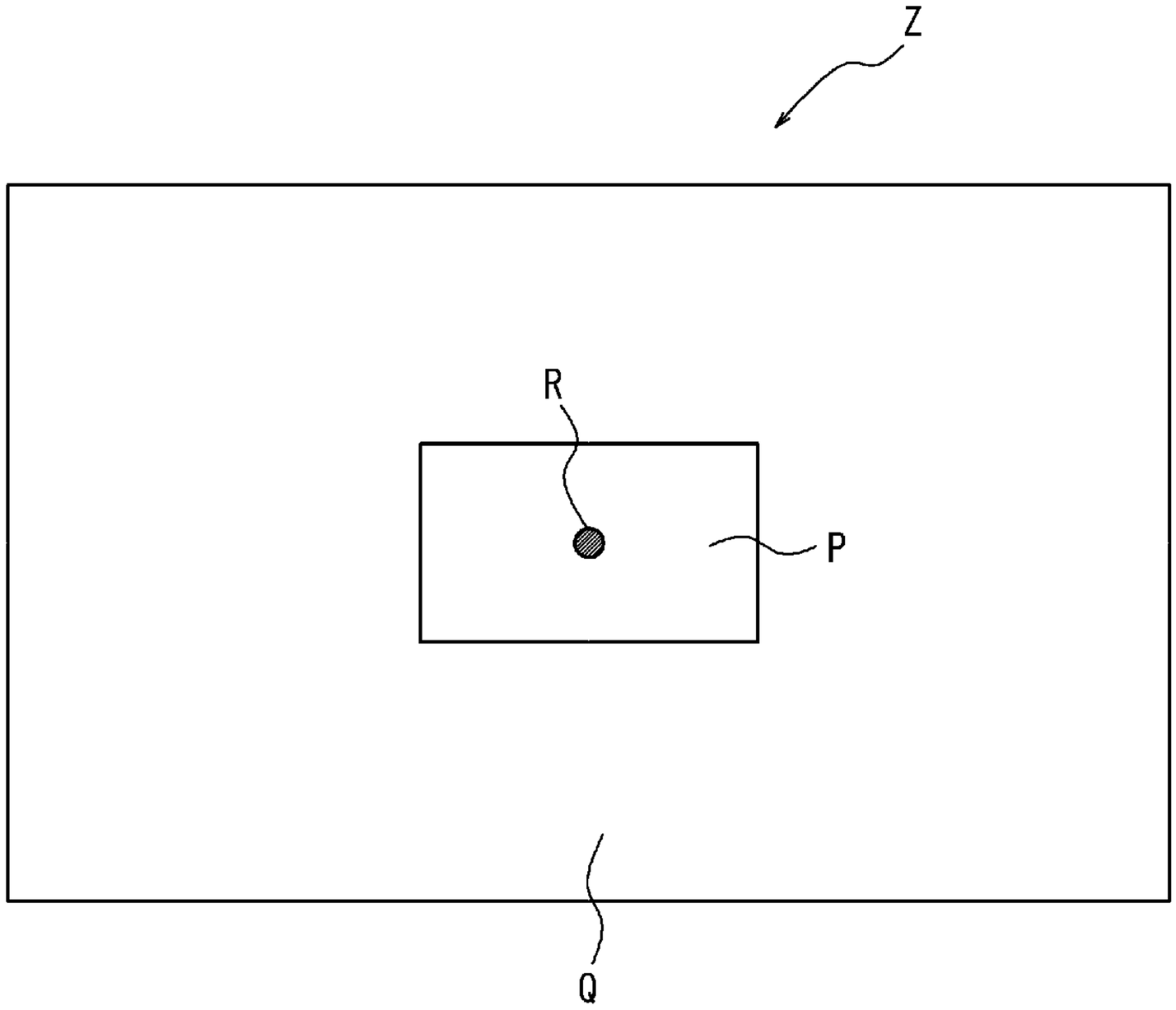
[図2]



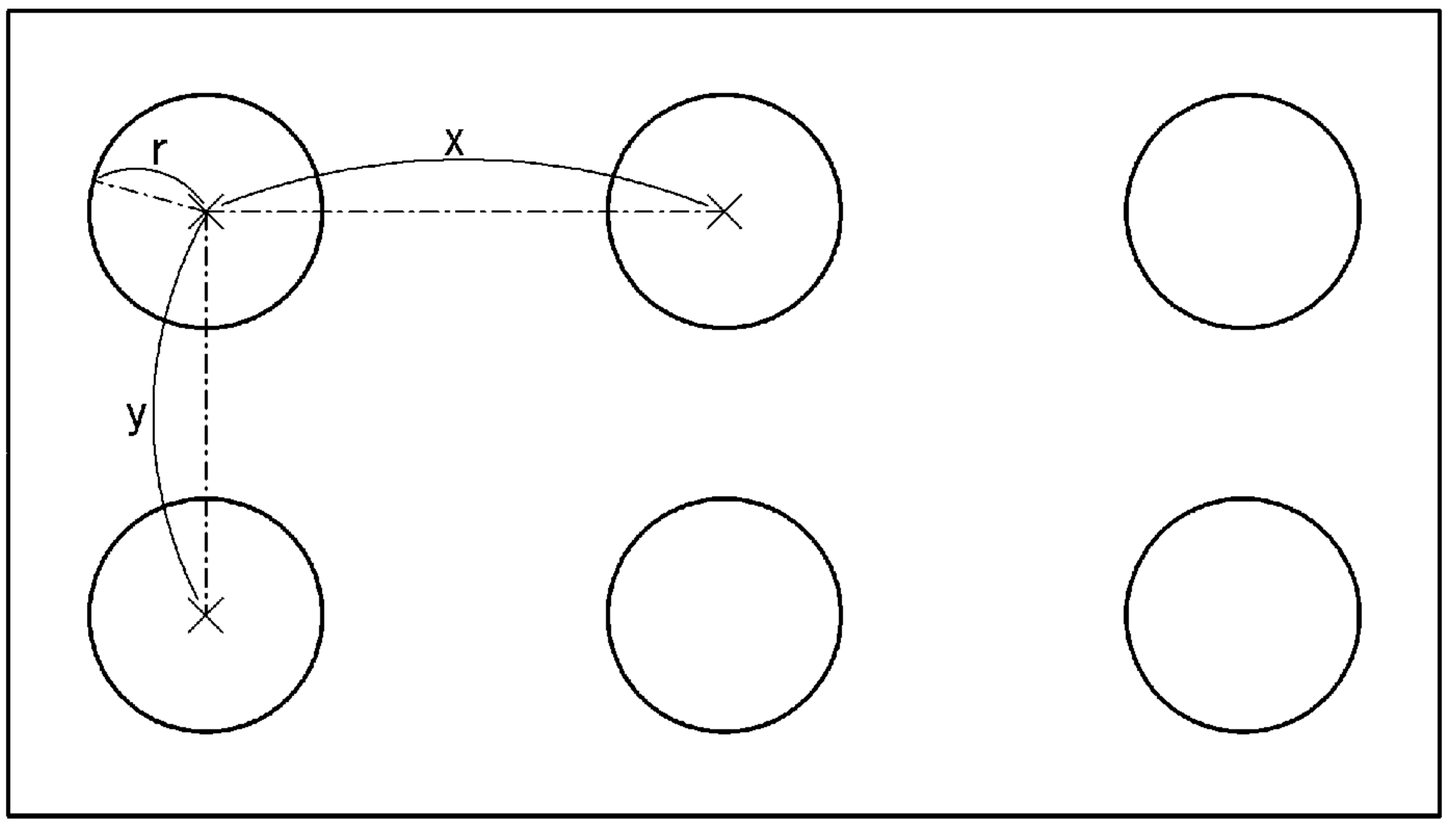
[図3]



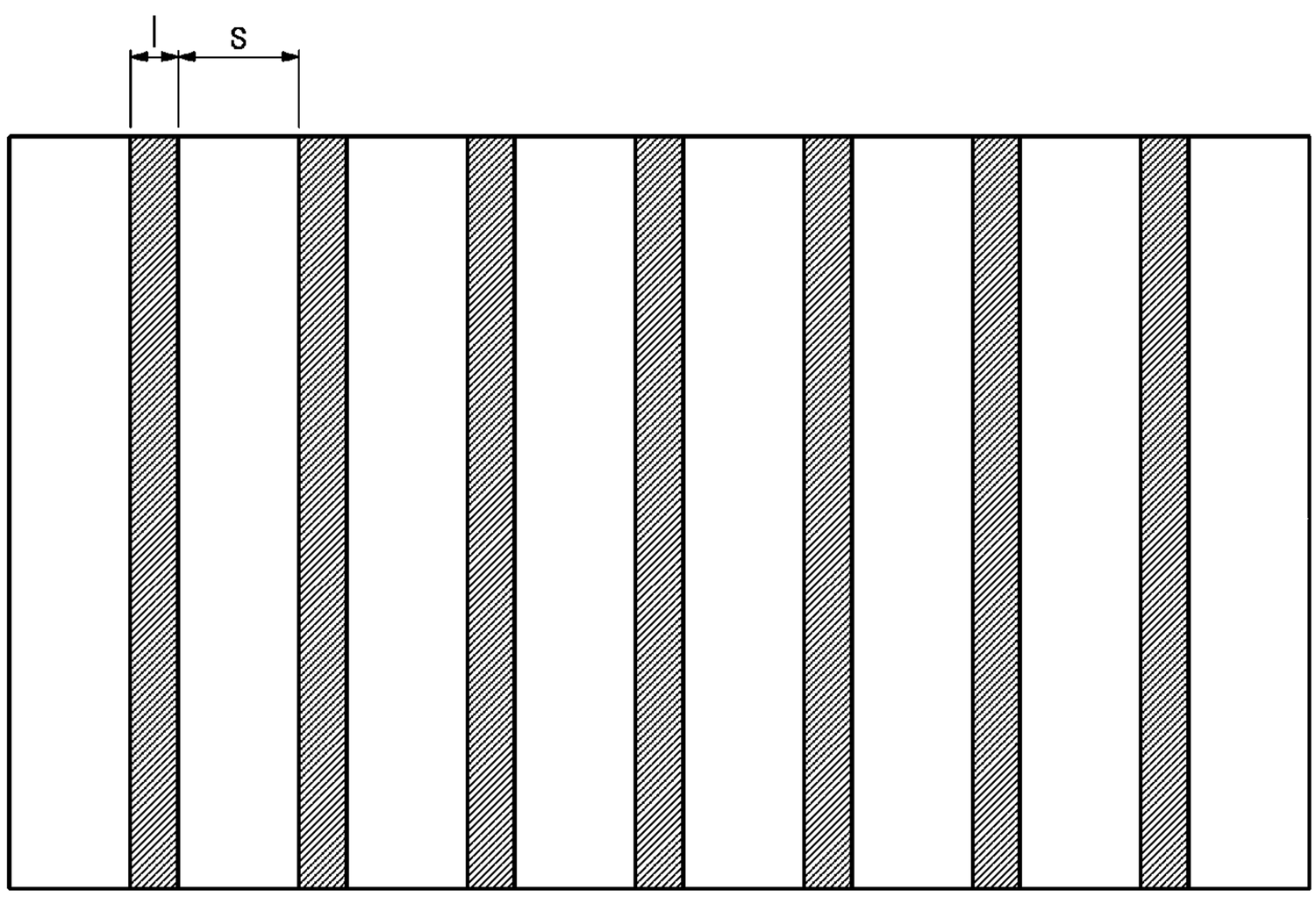
[図4]



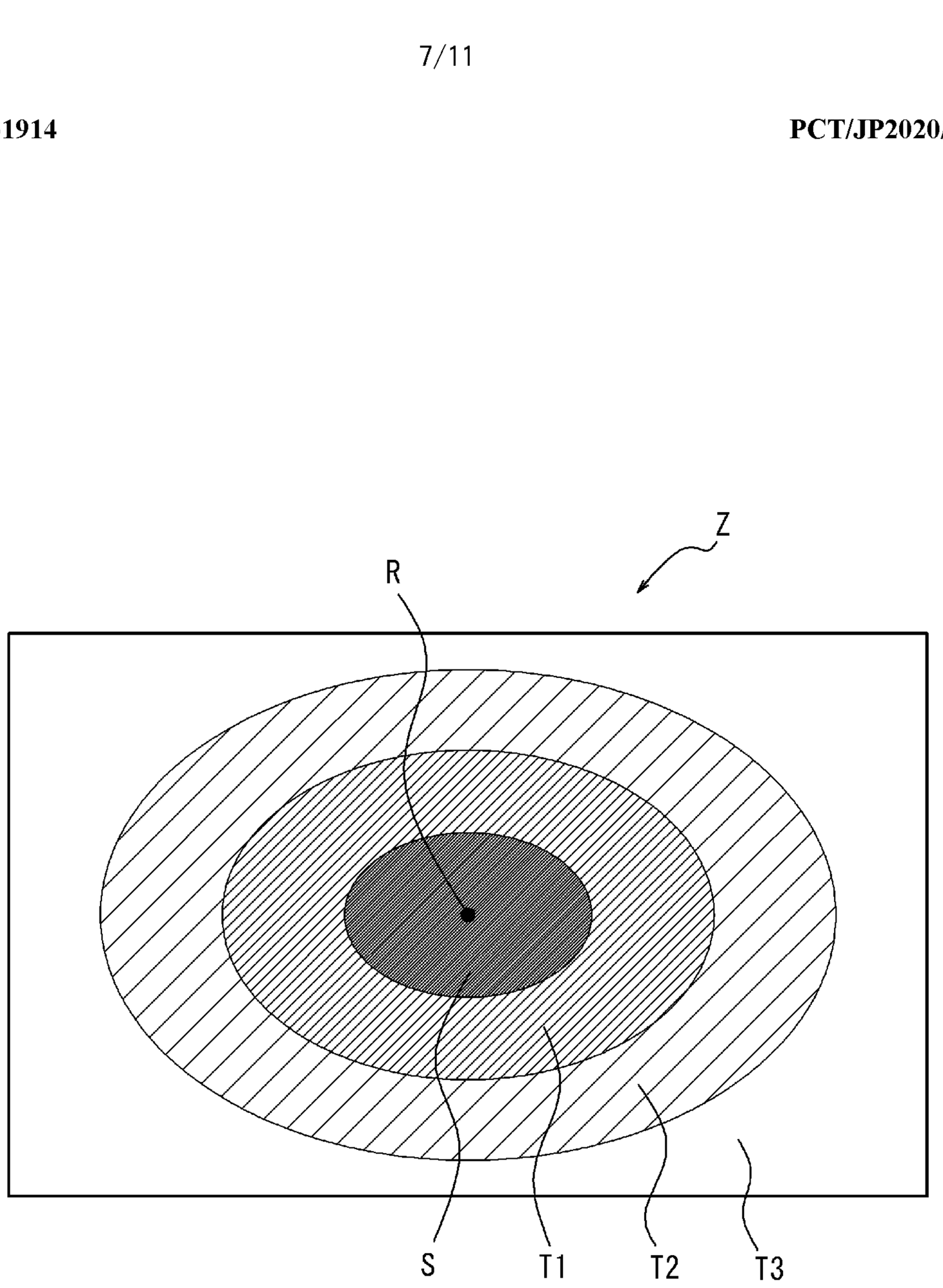
[図5]



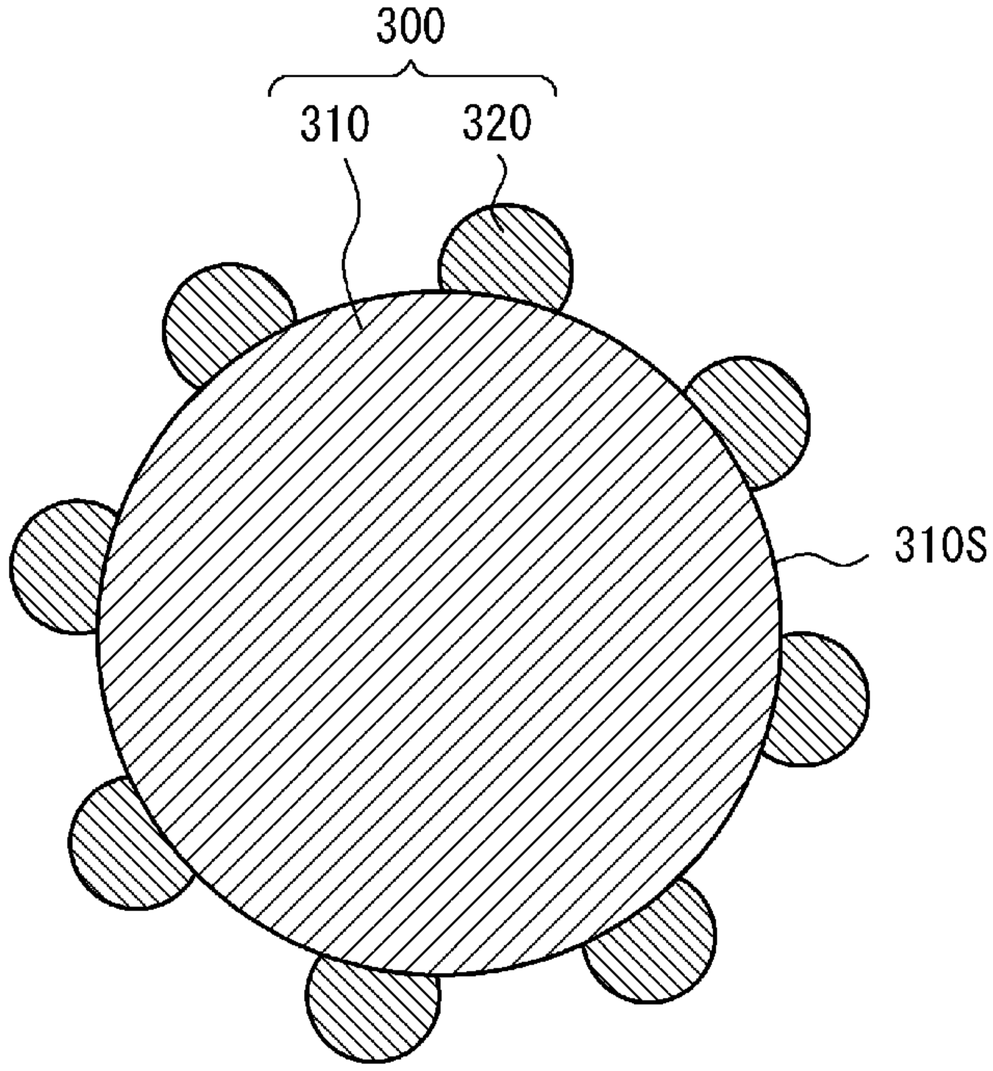
[図6]



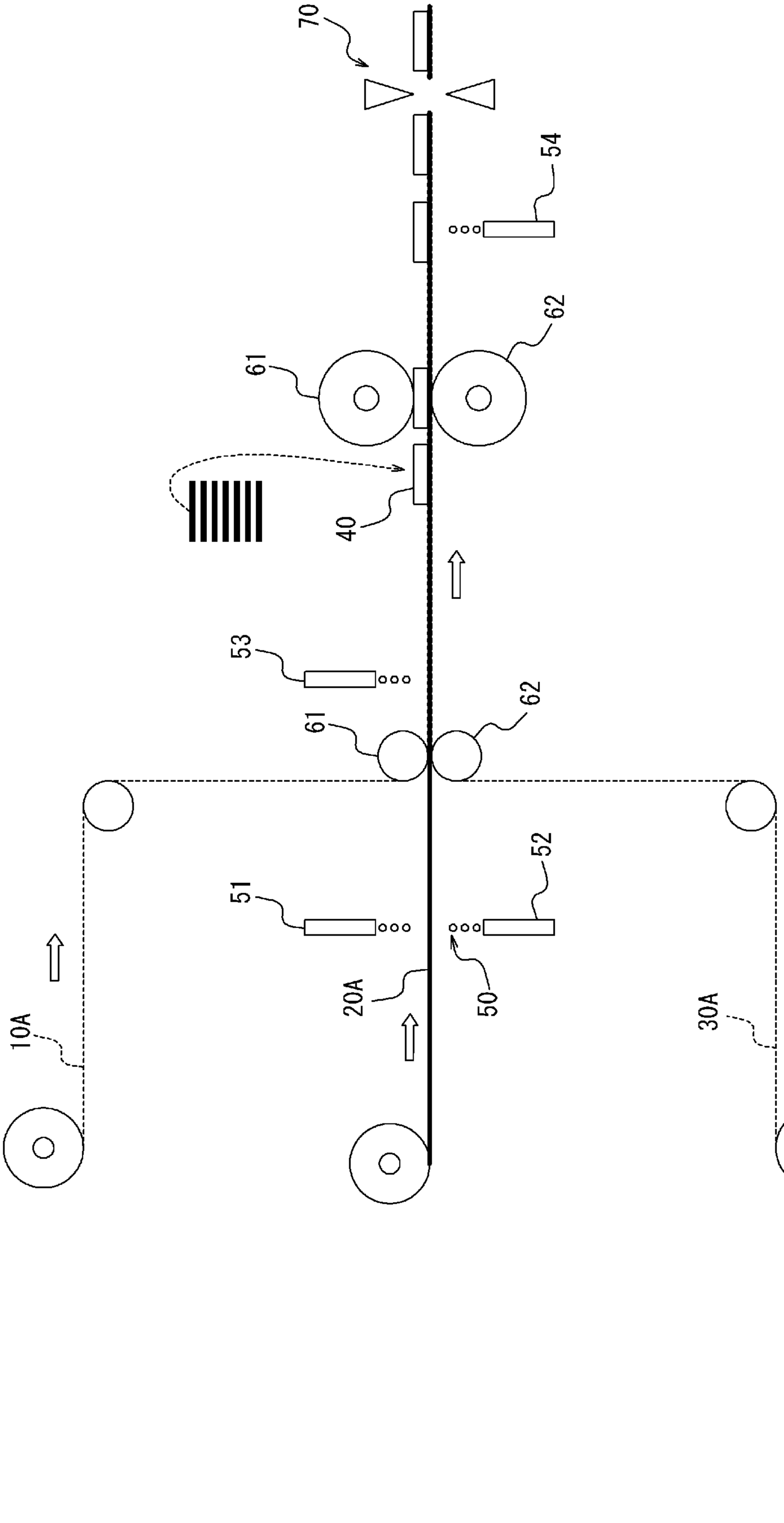
[図7]



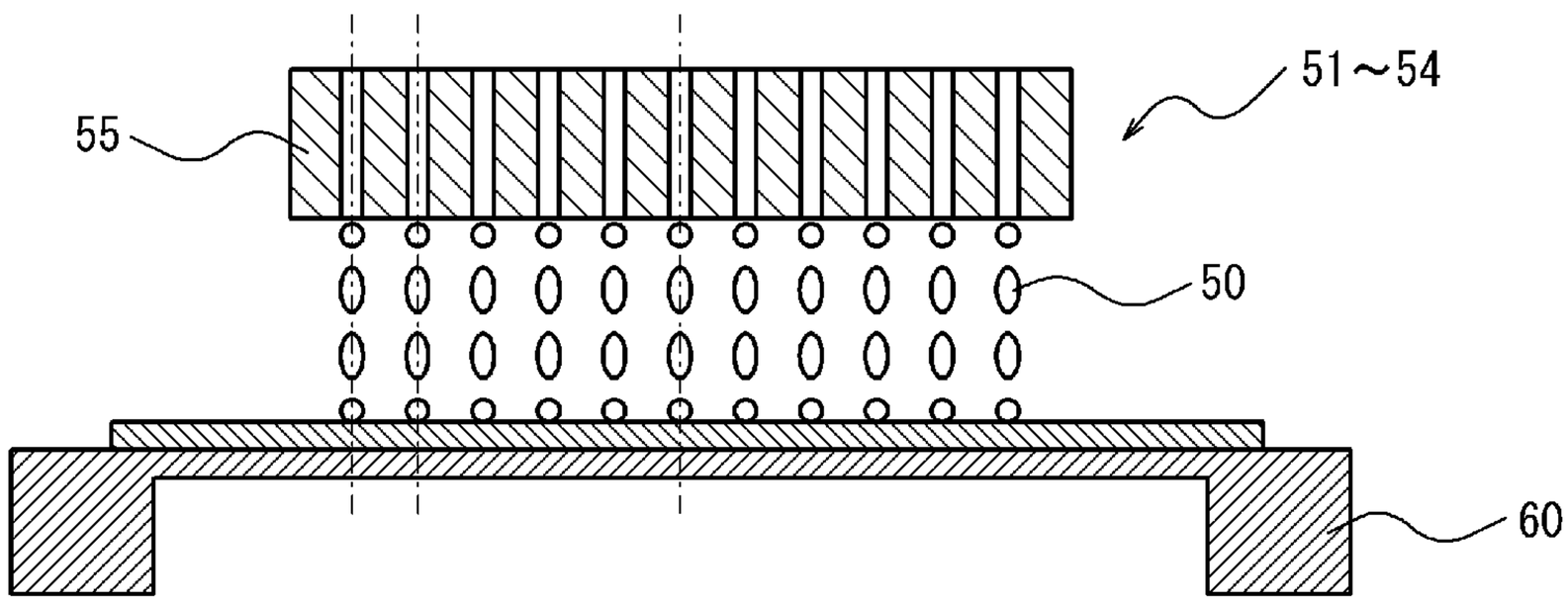
[図8]



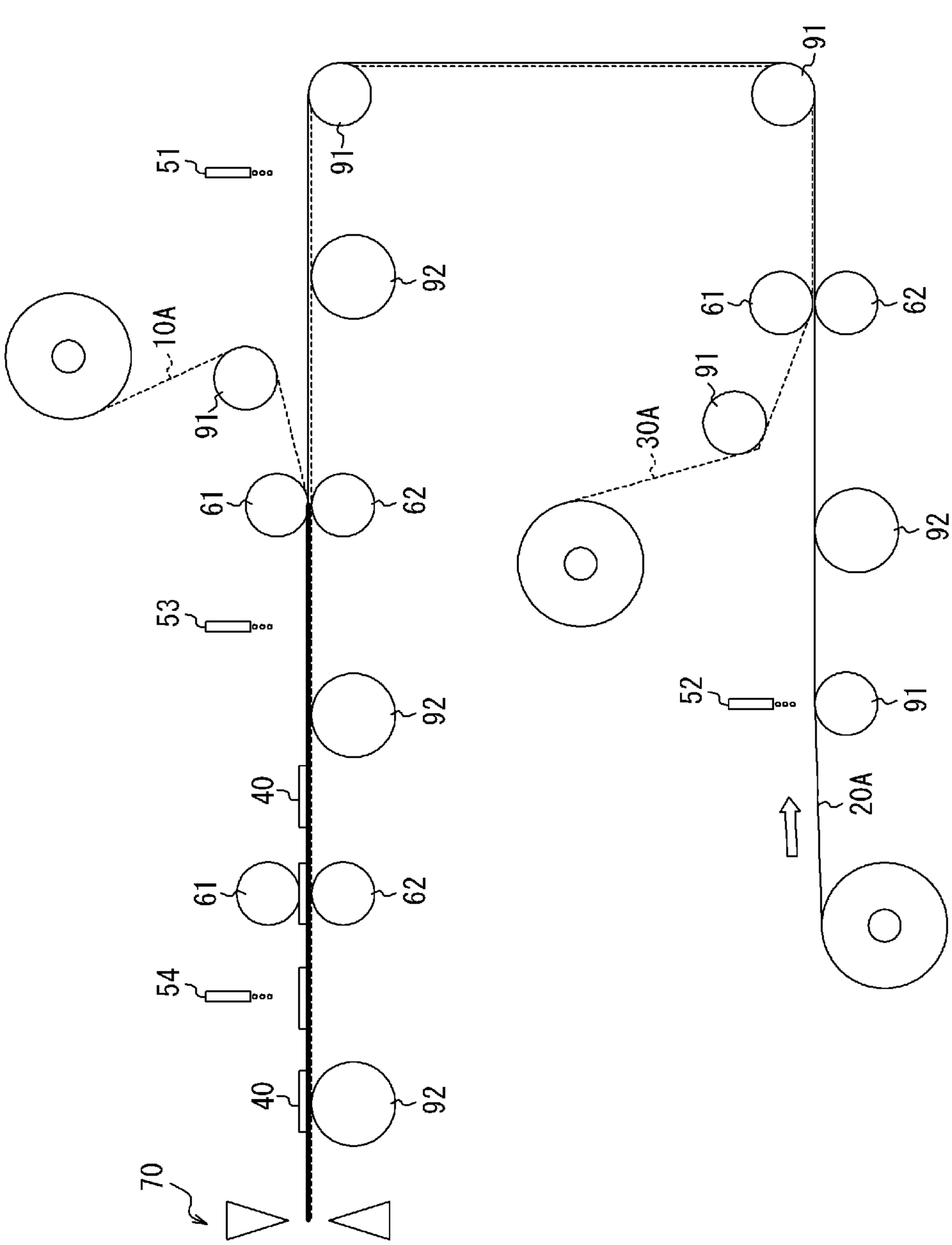
[図9]



[図10]



[図11]


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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/046792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M 10/04(2006.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i
FI: H01M10/0585; H01M10/04 Z

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)
H01M10/04; H01M10/0585

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
X	JP 2018-113122 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 19 July 2018 (2018-07-19) claims, examples, fig. 2	1-4, 6-9, 11
X Y	JP 04-308654 A (FUJI DENKI KAGAKU CO., LTD.) 30 October 1992 (1992-10-30) claims, examples	1 6
X Y	JP 2017-050064 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 09 March 2017 (2017-03-09) claims, examples, fig. 5	1 6
Y	WO 2019/131348 A1 (ZEON CORP.) 04 July 2019 (2019-07-04) claims, paragraphs [0025]-[0054], examples	6
A	JP 2013-191389 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 26 September 2013 (2013-09-26)	1-11
A	JP 2016-201327 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 01 December 2016 (2016-12-01)	1-11

☒ 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
25 February 2021 (25.02.2021)	09 March 2021 (09.03.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/046792

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-177962 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 06 October 2016 (2016-10-06)	1-11
A	JP 2019-053892 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 04 April 2019 (2019-04-04)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/046792

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-113122 A	19 Jul. 2018	(Family: none)	
JP 04-308654 A	30 Oct. 1992	(Family: none)	
JP 2017-050064 A	09 Mar. 2017	(Family: none)	
WO 2019/131348 A1	04 Jul. 2019	(Family: none)	
JP 2013-191389 A	26 Sep. 2013	(Family: none)	
JP 2016-201327 A	01 Dec. 2016	US 2016/0308185 A1 KR 10-2016-0122646 A CN 106058122 A	
JP 2016-177962 A	06 Oct. 2016	(Family: none)	
JP 2019-053892 A	04 Apr. 2019	CN 111247679 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/046792

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 10/04(2006.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i
FI: H01M10/0585; H01M10/04 Z

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））

H01M10/04; H01M10/0585

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
X	JP 2018-113122 A (日産自動車株式会社) 19.07.2018 (2018-07-19) 特許請求の範囲、実施例、図２	1-4, 6-9, 11
X	JP 04-308654 A (富士電気化学株式会社) 30.10.1992 (1992-10-30) 特許請求の範囲、実施例	1
Y		6
X	JP 2017-050064 A (トヨタ自動車株式会社) 09.03.2017 (2017-03-09) 特許請求の範囲、実施例、図５	1
Y		6
Y	WO 2019/131348 A1 (日本ゼオン株式会社) 04.07.2019 (2019-07-04) 特許請求の範囲、［００２５］～［００５４］、実施例	6
A	JP 2013-191389 A (日産自動車株式会社) 26.09.2013 (2013-09-26)	1-11
A	JP 2016-201327 A (トヨタ自動車株式会社) 01.12.2016 (2016-12-01)	1-11
A	JP 2016-177962 A (トヨタ自動車株式会社) 06.10.2016 (2016-10-06)	1-11
A	JP 2019-053892 A (日産自動車株式会社) 04.04.2019 (2019-04-04)	1-11

☐ 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
25.02.2021	09.03.2021

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）

阿川　寛樹　4X　4437

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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/JP2020/046792

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-113122 A	19.07.2018	（ファミリーなし）	
JP 04-308654 A	30.10.1992	（ファミリーなし）	
JP 2017-050064 A	09.03.2017	（ファミリーなし）	
WO 2019/131348 A1	04.07.2019	（ファミリーなし）	
JP 2013-191389 A	26.09.2013	（ファミリーなし）	
JP 2016-201327 A	01.12.2016	US 2016/0308185 A1 KR 10-2016-0122646 A CN 106058122 A	
JP 2016-177962 A	06.10.2016	（ファミリーなし）	
JP 2019-053892 A	04.04.2019	CN 111247679 A	