(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0157660
(43) 공개일자 2024년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/414 (2021.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 50/403* (2021.01)
H01M 50/443 (2021.01) *H01M 50/449* (2021.01)
H01M 50/46 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/414 (2023.08)
H01M 10/058 (2022.05)
(21) 출원번호 10-2024-7027861
(22) 출원일자(국제) 2023년02월01일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/003271
(87) 국제공개번호 WO 2023/162605
국제공개일자 2023년08월31일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-030463 2022년02월28일 일본(JP)

(71) 출원인
니폰 제온 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고
(72) 발명자
우메사토 토시유키
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인우인

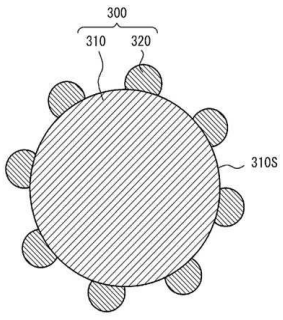
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **비수계 이차 전지 접착층용 조성물, 비수계 이차 전지용 접착층, 비수계 이차 전지용 전지 부재 및 그 제조 방법, 비수계 이차 전지용 적층체 및 그 제조 방법, 그리고, 비수계 이차 전지**

(57) 요 약

본 발명은, 잉크젯 토출 특성을 확보하면서, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 입자상 중합체와, 폴리알킬렌글리콜과, 물을 포함하는, 비수계 이차 전지 접착층용 조성물로서, 상기 폴리알킬렌글리콜이, 에틸렌옥사이드 단위, 프로필렌옥사이드 단위, 또는 이들을 조합한 단위를 포함하고, 상기 폴리알킬렌글리콜은, 일방의 말단기가 하이드록시기이고, 타방의 말단기가 하이드록시기 또는 탄소수가 1개 이상 6개 이하인 알콕시기이고, 상기 폴리알킬렌글리콜의 수평균 분자량이, 150 이상 1200 이하이고, 상기 폴리알킬렌글리콜의 함유량이, 상기 입자상 중합체 100 질량부당, 20 질량부 이상인, 비수계 이차 전지 접착층용 조성물이다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 50/403 (2023.08)
H01M 50/443 (2023.08)
H01M 50/449 (2023.08)
H01M 50/461 (2021.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
Y02P 70/50 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

입자상 중합체와, 폴리알킬렌글리콜과, 물을 포함하는, 비수계 이차 전지 접착층용 조성물로서,

상기 폴리알킬렌글리콜이 에틸렌옥사이드 단위, 프로필렌옥사이드 단위, 또는 이들을 조합한 단위를 포함하고,

상기 폴리알킬렌글리콜은, 일방의 말단기가 하이드록시기이고, 타방의 말단기가 하이드록시기 또는 탄소수가 1개 이상 6개 이하인 알콕시기이고,

상기 폴리알킬렌글리콜의 수평균 분자량이 150 이상 1200 이하이고,

상기 폴리알킬렌글리콜의 함유량이, 상기 입자상 중합체 100 질량부당, 20 질량부 이상인, 비수계 이차 전지 접착층용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 입자상 중합체가, 코어부와, 상기 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 쉘부를 구비하는 코어쉘 구조를 갖는 입자상 중합체인, 비수계 이차 전지 접착층용 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 입자상 중합체가, 유리 전이 온도가 40℃ 이상인 중합체를 함유하는, 비수계 이차 전지 접착층용 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

분산제로서 수용성 중합체를 더 포함하는, 비수계 이차 전지 접착층용 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 사용하여 이루어지는, 비수계 이차 전지용 접착층.

청구항 6

기재와, 상기 기재 상에 형성된 제5항에 기재된 비수계 이차 전지용 접착층을 구비하는, 비수계 이차 전지용 전지 부재로서,

상기 기재가, 전극 기재 또는 세퍼레이터 기재인, 비수계 이차 전지용 전지 부재.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을, 전극 기재 또는 세퍼레이터 기재 상에 잉크젯법에 의해 도공하는 공정과,

상기 전극 기재 또는 상기 세퍼레이터 기재 상에 도공된 상기 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 건조시키는 공정

을 포함하는, 비수계 이차 전지용 전지 부재의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 기재가 전극 기재이고,

상기 전극 기재의 전극 합재층 상에 상기 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 도공하는, 비수계 이차 전지용 전지 부재의 제조 방법.

청구항 9

전극과, 세퍼레이터를 구비하는 비수계 이차 전지용 적층체로서,

상기 전극과 상기 세퍼레이터가, 제5항에 기재된 비수계 이차 전지용 접착층을 개재하여 접착되어 있는, 비수계 이차 전지용 적층체.

청구항 10

전극 및 세퍼레이터의 적어도 일방의 첩합면에 접착 재료를 공급하는 공정과,

상기 접착 재료를 공급한 상기 첩합면을 개재하여 상기 전극과 상기 세퍼레이터를 가압하여 첩합하는 공정

을 포함하고,

상기 접착 재료는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 사용하여 이루어지는, 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 기재된 비수계 이차 전지용 적층체를 구비하는, 비수계 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 비수계 이차 전지 접착층용 조성물, 비수계 이차 전지용 접착층, 비수계 이차 전지용 전지 부재 및 그 제조 방법, 비수계 이차 전지용 적층체 및 그 제조 방법, 그리고, 비수계 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 이차 전지 등의 비수계 이차 전지(이하, 「이차 전지」라고도 한다.)는, 소형이며 경량, 또한 에너지 밀도가 높고, 나아가 반복 충방전이 가능하다는 특성(이하, 「사이클 특성」이라고도 한다.)이 있어, 폭넓은 용도로 사용되고 있다. 그리고, 이차 전지는, 일반적으로, 정극, 부극, 및 정극과 부극을 격리하여 정극과 부극 사이의 단락을 방지하는 세퍼레이터 등의 비수계 이차 전지용 전지 부재(이하, 「전지 부재」라고도 한다.)를 구비하고 있다.

[0003] 이차 전지에 있어서는, 전지 부재간의 접착성을 향상시키기 위한 접착층을 형성한 전지 부재가 사용되고 있다. 구체적으로는, 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극 기재 상에 접착층을 더 형성하여 이루어지는 전극이나, 세퍼레이터 기재 상에 접착층을 형성하여 이루어지는 세퍼레이터가 전지 부재로서 사용되고 있다. 이 접착층은, 통상, 결착재 성분과, 물 등의 용매를 함유하는 슬러리상의 비수계 이차 전지 접착층용 조성물(이하, 「접착층용 조성물」이라고도 한다.)을, 전극 기재 또는 세퍼레이터 기재 등의 기재 상에 공급하고, 건조함으로써 형성된다.

[0004] 여기서 근년, 전지 부재끼리를 강고하게 접착하면서 이차 전지에 우수한 전지 특성을 발휘시키고, 나아가서는 이차 전지의 제조 효율을 높이기 위하여, 접착층용 조성물을 잉크젯법에 의해 미세한 액적으로서 노즐로부터 토출하여, 접착층(접착 재료)을 형성하는 것이 검토되고 있다.

[0005] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 소정의 입자상 중합체, 소정량의 다가 알코올 화합물, 및 물을 포함하는 비수계 이차 전지용 슬러리를 잉크젯법으로 도공하는 것이 기재되어 있다. 그리고, 특허문헌 1에는, 당해 비수계 이차 전지용 슬러리를 사용함으로써, 잉크젯법을 채용한 경우라도, 전지 부재끼리의 강고한 접착 및 이차 전지의 우수한 저온 출력 특성을 확보하면서, 전지 부재 표면에 접착 재료를 효율 좋게 부여할 수 있는 것이 보고되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2019/221056호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 상기 종래 기술의 접착층용 조성물은 잉크젯법에 의해 전지 부재 상에 양호하게 도공할 수 있고, 또한, 이차 전지의 전지 부재끼리에 우수한 접착성을 부여할 수 있으나, 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 부여한다는 점에 있어서는, 아직 개선의 여지가 있었다.

[0008] 또한, 출력 특성을 더욱 높이는 관점에서는, 이차 전지에는, 전해액의 주액성(이하, 「전해액 주액성」이라고도 한다.)이 우수한 것도 요구된다.

[0009] 이에, 본 발명은, 잉크젯 토출 특성을 확보하면서, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는, 비수계 이차 전지용 접착층, 비수계 이차 전지용 전지 부재, 및 비수계 이차 전지용 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은, 전해액 주액성, 전지 부재끼리의 접착성, 및 사이클 특성이 우수한 비수계 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명은, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는, 비수계 이차 전지용 전지 부재의 제조 방법 및 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하는 것을 목적으로 하여 예의 검토를 행하였다. 그리고, 본 발명자는, 입자상 중합체와, 소정의 폴리알킬렌글리콜과, 물을 포함하고, 또한, 입자상 중합체 100 질량부당의 폴리알킬렌글리콜의 함유량이 소정의 수치 이상인 비수계 이차 전지 접착층용 조성물이면, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0014] 즉, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명은, 입자상 중합체와, 폴리알킬렌글리콜과, 물을 포함하는, 비수계 이차 전지 접착층용 조성물로서, 상기 폴리알킬렌글리콜이, 에틸렌옥사이드 단위, 프로필렌옥사이드 단위, 또는 이들을 조합한 단위를 포함하고, 상기 폴리알킬렌글리콜은, 일방의 말단기가 하이드록시기이고, 타방의 말단기가 하이드록시기 또는 탄소수가 1개 이상 6개 이하인 알콕시기이고, 상기 폴리알킬렌글리콜의 수평균 분자량이, 150 이상 1200 이하이고, 상기 폴리알킬렌글리콜의 함유량이, 상기 입자상 중합체 100 질량부당, 20 질량부 이상인, 비수계 이차 전지 접착층용 조성물이다. 이러한 비수계 이차 전지 접착층용 조성물이면, 잉크젯 토출 특성을 확보하면서, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있다.

[0015] 본 명세서에 있어서, 「수평균 분자량」은, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0016] 본 발명의 비수계 이차 전지 접착층용 조성물에 있어서, 상기 입자상 중합체는, 코어부와, 상기 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 쉘부를 구비하는 코어쉘 구조를 갖는 입자상 중합체인 것이 바람직하다.

[0017] 입자상 중합체가 코어쉘 구조를 갖는 입자상 중합체이면, 코어부와 쉘부의 각각에 각기 다른 기능을 발휘시킬 수 있는 동시에, 잉크젯 토출 특성을 향상시킬 수 있다.

[0018] 본 발명의 비수계 이차 전지 접착층용 조성물에 있어서, 상기 입자상 중합체는, 유리 전이 온도가 40℃ 이상인 중합체를 함유하는 것이 바람직하다.

[0019] 입자상 중합체가, 유리 전이 온도가 40℃ 이상인 중합체를 함유하고 있으면, 잉크젯 토출 특성을 향상시킬 수 있다.

[0020] 본 명세서에 있어서, 「유리 전이 온도」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0021] 본 발명의 비수계 이차 전지 접착층용 조성물은, 분산제로서 수용성 중합체를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0022] 비수계 이차 전지 접착층용 조성물이 분산제로서 수용성 중합체를 더 포함하면, 잉크젯 토출 특성, 비수계 이차 전지의 전극 부재끼리의 접착성, 비수계 이차 전지의 전해액 주액성, 및 비수계 이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0023] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명은, 상기 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 사용하여 이루어지는, 비수계 이차 전지용 접착층이다. 이러한 비수계 이차 전지용 접착층이면, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있다.

[0024] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명은, 기재와, 상기 기재 상에 형성된 상기 비수계 이차 전지용 접착층을 구비하는, 비수계 이차 전지용 전지 부재로서, 상기 기재가, 전극 기재 또는 세퍼레이터 기재인, 비수계 이차 전지용 전지 부재이다. 이러한 비수계 이차 전지용 전지 부재이면, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있다.

[0025] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명은, 상기 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을, 전극 기재 또는 세퍼레이터 기재 상에 잉크젯법에 의해 도공하는 공정과, 상기 전극 기재 또는 상기 세퍼레이터 기재 상에 도공된 상기 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 건조시키는 공정을 포함하는, 비수계 이차 전지용 전지 부재의 제조 방법이다. 이러한 비수계 이차 전지용 전지 부재의 제조 방법이면, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 비수계 이차 전지용 전지 부재를 얻을 수 있다.

[0026] 본 발명의 비수계 이차 전지용 전지 부재의 제조 방법에 있어서, 상기 기재는 전극 기재이고, 상기 전극 기재의 전극 합재층 상에 상기 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 도공하는 것이 바람직하다.

[0027] 전극 기재의 전극 합재층 상에 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 도공하면, 비수계 이차 전지에 보다 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 비수계 이차 전지용 전지 부재를 얻을 수 있다.

[0028] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명은, 전극과, 세퍼레이터를 구비하는 비수계 이차 전지용 적층체로서, 상기 전극과 상기 세퍼레이터가, 상기 비수계 이차 전지용 접착층을 개재하여 접착되어 있는, 비수계 이차 전지용 적층체이다. 이러한 비수계 이차 전지용 적층체이면, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있다.

[0029] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명은, 전극 및 세퍼레이터의 적어도 일방의 첩합면에 접착 재료를 공급하는 공정과, 상기 접착 재료를 공급한 상기 첩합면을 개재하여 상기 전극과 상기 세퍼레이터를 가압하여 첩합하는 공정을 포함하고, 상기 접착 재료는, 상기 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 사용하여 이루어지는, 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법이다. 이러한 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법이면, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 비수계 이차 전지용 적층체를 얻을 수 있다.

[0030] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명은, 상기 비수계 이차 전지용 적층체를 구비하는, 비수계 이차 전지이다. 이러한 비수계 이차 전지는, 전해액 주액성, 전지 부재끼리의 접착성, 및 사이클 특성이 우수하다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 의하면, 잉크젯 토출 특성을 확보하면서, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비

수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 제공할 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명에 의하면, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는, 비수계 이차 전지용 접착층, 비수계 이차 전지용 전지 부재, 및 비수계 이차 전지용 적층체를 제공할 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명에 의하면, 전해액 주액성, 전지 부재끼리의 접착성, 및 사이클 특성이 우수한 비수계 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명에 의하면, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는, 비수계 이차 전지용 전지 부재의 제조 방법 및 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 코어쉘 구조를 갖는 입자상 중합체의 일례의 구조를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 과정의 일례를 설명하는 도면이다.

도 3은 실시예 및 비교예에 있어서의 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 과정을 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0037] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지 접착층용 조성물은, 본 발명의 비수계 이차 전지용 접착층(이하, 「접착층」이라고도 한다.)을 형성할 때에 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지 접착층용 조성물은, 본 발명의 비수계 이차 전지용 전지 부재 및 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체(이하, 「적층체」라고도 한다.)를 제조할 때의 접착층(접착 재료)의 형성에 사용할 수 있다. 본 발명의 비수계 이차 전지용 전지 부재 및 비수계 이차 전지용 적층체는, 본 발명의 비수계 이차 전지를 제조할 때에 사용할 수 있고, 예를 들어, 본 발명의 비수계 이차 전지용 전지 부재의 제조 방법 및 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0038] (비수계 이차 전지 접착층용 조성물)

[0039] 본 발명의 비수계 이차 전지 접착층용 조성물은, 입자상 중합체와, 후술하는 소정의 폴리알킬렌글리콜과, 물을 포함하고, 임의로, 그 밖의 성분을 포함할 수 있다. 그 밖의 성분으로는, 예를 들어, 바인더, 저분자량 다가 알코올 화합물, 분산제, 틱소제, 물 이외의 용매 등을 들 수 있다.

[0040] 여기서, 접착층용 조성물은, 수중에 입자상 중합체가 분산되어 이루어지는 슬러리 조성물이다. 그리고, 본 발명의 접착층용 조성물에 포함되는 입자상 중합체는, 물에 분산되는 것이기 때문에, 소수성을 갖는 것이다.

[0041] <폴리알킬렌글리콜>

[0042] 본 발명의 접착층용 조성물에 포함되는 폴리알킬렌글리콜은 직쇄형의 분자로, 에틸렌옥사이드 단위($-CH_2CH_2O-$), 프로필렌옥사이드 단위($-CHCH_3CH_2O-$ 또는 $-CH_2CHCH_3O-$), 또는 이들을 조합한 단위를 포함한다. 또한, 폴리알킬렌글리콜은, 일방의 말단기(이하, 「말단기 A」라고도 한다.)가 하이드록시기이고, 타방의 말단기(이하, 「말단기 B」라고도 한다.)가 하이드록시기 또는 탄소수가 1개 이상 6개 이하인 알콕시기이고, 수평균 분자량이 150 이상 1200 이하이다. 또한, 입자상 중합체 100 질량부당의 폴리알킬렌글리콜의 함유량은 20 질량부 이상이다.

[0043] 상기 접착층용 조성물이면, 잉크젯 토출 특성을 확보하면서, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있다. 이들은, 상기 폴리알킬렌글리콜이 갖는, 보습 기능, 분산 안정 기능, 증점 효과, 계면 활성능 등이 서로 조합된 것에 의한 것이라고 추찰되는데, 그 이유는 반드시 분명해져 있지는 않다. 그러나, 후술하는 실시예 및 비교예에 의하면, 에틸렌옥사이드 단위, 프로필렌옥사이드 단위, 또는 이들을 조합한 단위를 포함하고, 말단기 A가 하이드록시기이고, 말단기 B가 하이드록시기 또는 탄소수가 1개 이상 6개 이하인 알콕시기이고, 또한, 수평균 분자량이 150 이상 1200 이하인 폴리알킬렌글리콜을, 입자상 중합체 100 질량부당 20 질량부 이상 사용하였을 때에, 접착층용 조성물이, 잉크젯 토출 특성을 확보하면서, 이차 전지에 우수한 전

해액 주액성을 부여하고, 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 것은 분명하다.

[0044] 여기서, 말단기 B가, 탄소수가 1개 이상 6개 이하인 알콕시기인 폴리알킬렌글리콜로는, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 테트라에틸렌글리콜모노메틸에테르 등을 들 수 있다. 단, 폴리알킬렌글리콜의 말단기 B는, 이차 전지의 전지 부재끼리의 접착성을 향상시킬 수 있고, 또한, 이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 점에서, 하이드록시기인 것이 바람직하다.

[0045] 폴리알킬렌글리콜이, 에틸렌옥사이드 단위 및 프로필렌옥사이드 단위의 양방을 포함하는 경우, 에틸렌옥사이드 단위 및 프로필렌옥사이드 단위의 배열 순서는, 교호, 랜덤 및 블록의 어느 것이어도 된다. 이들 중에서도, 에틸렌옥사이드 단위 및 프로필렌옥사이드 단위의 배열 순서는 블록인 것이 바람직하다.

[0046] 폴리알킬렌글리콜이, 에틸렌옥사이드 단위 및 프로필렌옥사이드 단위의 양방을 포함하는 경우, 프로필렌옥사이드 단위에 대한 에틸렌옥사이드 단위의 비율(에틸렌옥사이드 단위/프로필렌옥사이드 단위)은, 몰 환산으로, 예를 들어 1/20 이상이고, 1/10 이상이어도 되며, 예를 들어 20/1 이하이고, 10/1 이하여도 되고, 1/1 이하여도 되고, 1/3 이하여도 된다.

[0047] 폴리알킬렌글리콜 중에 있어서의 에틸렌옥사이드 단위 및 프로필렌옥사이드 단위의 합계 함유 비율은, 폴리알킬렌글리콜이 포함하는 전체 반복 단위를 100 몰%로 하여, 70 몰% 이상인 것이 바람직하고, 80 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 100 몰%인 것, 즉, 폴리알킬렌글리콜은, 에틸렌옥사이드 단위 및/또는 프로필렌옥사이드 단위만으로 이루어지는 것이 특히 바람직하다. 이하, 에틸렌옥사이드 단위만으로 이루어지는 폴리알킬렌글리콜을 「폴리에틸렌글리콜」이라고도 하고, 프로필렌옥사이드 단위만으로 이루어지는 폴리알킬렌글리콜을 「폴리프로필렌글리콜」이라고도 하고, 에틸렌옥사이드 단위 및 프로필렌옥사이드 단위만으로 이루어지는 폴리알킬렌글리콜을 「폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜」이라고도 한다.

[0048] 폴리알킬렌글리콜로는, 잉크젯 토출 특성, 이차 전지의 전해액 주액성, 및 이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 점에서, 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜이 바람직하고, 폴리에틸렌글리콜이 보다 바람직하다.

[0049] 한편, 본 명세서에 있어서, 폴리알킬렌글리콜 및 중합체에 있어서의 각종 단량체 단위의 비율은, ^{1}H-NMR이나 ^{13}C-NMR 등의 핵자기 공명(NMR)법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0050] 폴리알킬렌글리콜은, 에틸렌옥사이드 단위 및 프로필렌옥사이드 단위 이외의 그 밖의 단량체 단위를 포함해도 된다. 그 밖의 단량체 단위로는, 예를 들어, 부틸렌옥사이드 단위, 옥텐옥사이드 단위 등을 들 수 있다.

[0051] 그러나, 잉크젯 토출 특성, 이차 전지의 전해액 주액성, 및 이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 점에서, 폴리알킬렌글리콜 중에 있어서의 그 밖의 단량체 단위의 함유 비율은, 폴리알킬렌글리콜이 포함하는 전체 반복 단위를 100 몰%로 하여, 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 20 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 0 몰%인 것, 즉, 폴리알킬렌글리콜은, 그 밖의 단량체 단위를 포함하지 않는 것이 특히 바람직하다.

[0052] 폴리알킬렌글리콜의 수평균 분자량은, 300 이상인 것이 바람직하고, 400 이상인 것이 보다 바람직하고, 500 이상인 것이 더욱 바람직하며, 1050 이하인 것이 바람직하고, 900 이하인 것이 보다 바람직하고, 700 이하인 것이 더욱 바람직하고, 600 이하인 것이 보다 더 바람직하다.

[0053] 폴리알킬렌글리콜의 수평균 분자량이 상기 하한 이상이면, 이차 전지의 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0054] 한편, 폴리알킬렌글리콜의 수평균 분자량이 상기 상한 이하이면, 잉크젯 토출 특성을 향상시킬 수 있다.

[0055] 그리고, 폴리알킬렌글리콜의 수평균 분자량이 상기 범위 내이면, 이차 전지의 전극 부재끼리의 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0056] 폴리알킬렌글리콜의 함유량은, 입자상 중합체 100 질량부당, 20 질량부 이상일 필요가 있고, 40 질량부 이상인 것이 바람직하고, 50 질량부 이상인 것이 보다 바람직하며, 60 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0057] 상기 폴리알킬렌글리콜의 함유량이 상기 하한 이상이면, 잉크젯 토출 특성, 이차 전지의 전극 부재끼리의 접착성, 이차 전지의 전해액 주액성, 및 이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0058] 한편, 상기 폴리알킬렌글리콜의 함유량은, 입자상 중합체 100 질량부당, 예를 들어 150 질량부 이하이고, 100

질량부 이하여도 된다.

[0059] 접착층용 조성물 중에 있어서의 폴리알킬렌글리콜의 함유 비율은, 접착층용 조성물 전체(후술하는 물 등의 용매도 포함한다.)에 대하여, 20 질량% 이하인 것이 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 5 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0060] 접착층용 조성물 중에 있어서의 폴리알킬렌글리콜의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 잉크젯 토출 특성, 및 이차 전지의 전극 부재끼리의 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0061] 한편, 접착층용 조성물 중에 있어서의 폴리알킬렌글리콜의 함유 비율은, 접착층용 조성물 전체에 대하여, 예를 들어 0.1 질량% 이상이고, 0.5 질량% 이상이다.

[0062] <입자상 중합체>

[0063] 본 발명의 접착층용 조성물에 포함되는 입자상 중합체는, 세퍼레이터나 전극 등의 전지 부재끼리를 접착시키는 접착층에 있어서 접착 재료로서 기능하는 성분이다.

[0064] 한편, 접착층용 조성물은, 입자상 중합체를 1종류만 포함하고 있어도 되고, 또한, 입자상 중합체를 2종류 이상 포함하고 있어도 된다.

[0065] 접착층용 조성물 중에 있어서의 입자상 중합체의 함유 비율은, 접착층용 조성물 전체(후술하는 물 등의 용매도 포함한다.)에 대하여, 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 3 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 15 질량% 이하인 것이 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0066] 입자상 중합체의 함유 비율이 상기 하한 이상이면, 이차 전지의 전극 부재끼리의 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0067] 한편, 입자상 중합체의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 잉크젯 토출 특성을 향상시킬 수 있다.

[0068] 입자상 중합체는, 유리 전이 온도가 40℃ 이상인 중합체를 함유하는 것이 바람직하다. 입자상 중합체가, 유리 전이 온도가 40℃ 이상인 중합체를 함유하면, 잉크젯 토출 특성을 향상시킬 수 있다. 한편, 입자상 중합체는, 그 표면의 적어도 일부가, 유리 전이 온도가 40℃ 이상인 중합체로 구성되어 있는 것이 바람직하다.

[0069] 여기서, 입자상 중합체가 함유할 수 있는 상기 중합체의 유리 전이 온도는, 50℃ 이상인 것이 바람직하고, 80℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 200℃ 이하인 것이 바람직하고, 120℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0070] 상기 중합체의 유리 전이 온도가 상기 하한 이상이면, 잉크젯 토출 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0071] 한편, 상기 중합체의 유리 전이 온도가 상기 상한 이하이면, 입자상 중합체가 알맞게 유연해지기 때문에, 상온 가압이라도 전지 부재끼리를 보다 강고하게 접착하는 접착층을 형성할 수 있다.

[0072] 상기 중합체의 유리 전이 온도는, 예를 들어, 중합체의 조제에 사용하는 단량체의 종류나 비율을 변경함으로써 조정할 수 있다.

[0073] 입자상 중합체는, 물 접촉각이 10° 이상인 것이 바람직하고, 15° 이상인 것이 보다 바람직하며, 90° 이하인 것이 바람직하고, 80° 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0074] 물 접촉각이 상기 범위 내이면, 양호한 소수성을 갖는 입자상 중합체로 할 수 있고, 그 결과, 접착층용 조성물 중의 입자상 중합체의 분산성을 향상시킬 수 있다. 또한, 폴리알킬렌글리콜과 양호하게 상호 작용할 수 있다.

[0075] 한편, 「물 접촉각」은, 입자상 중합체의 수분산액을 세퍼레이터 기재 상에 도공하여 얻은, 입자상 중합체로 이루어지는 층의 표면에 이온 교환수를 2 마이크로리터 적하하고, 1초 후의 액적에 대하여, 접촉각계(쿄와 계면화학사 제조, 「PCA-1」)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0076] 입자상 중합체의 체적 평균 입자경은, 100 nm 이상인 것이 바람직하고, 200 nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 400 nm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 500 nm 이상인 것이 한층 더 바람직하며, 1500 nm 이하인 것이 바람직하고, 900 nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 800 nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 700 nm 이하인 것이 한층 더 바람직하다.

[0077] 입자상 중합체의 체적 평균 입자경이 상기 하한 이상이면, 기재(전극 혹은 세퍼레이터)의 리튬 이온의 패스 경로를 저해하는 것에 의한 이차 전지의 저항 상승에 의한 전지 특성의 악화를 억제할 수 있다.

[0078] 한편, 입자상 중합체의 체적 평균 입자경이 상기 상한 이하이면, 접착층용 조성물을 잉크젯법으로 도공한 경우

의 노즐의 막힘을 더욱 억제할 수 있고, 그 결과, 잉크젯 토출 특성을 향상시킬 수 있다.

[0079] 본 명세서에 있어서, 「체적 평균 입자경」이란, 레이저 회절법으로 측정된 체적 기준의 입자경 분포에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경을 나타내며, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0080] 여기서, 입자상 중합체는, 단일의 중합체로 이루어지는 입자여도 되고, 복수의 중합체가 복합하여 이루어지는 입자(2개 이상의 중합체가 물리적 또는 화학적으로 결합하여 형성되어 있는 입자)여도 된다. 그 중에서도, 복수의 특성을 발휘할 수 있는 관점에서, 입자상 중합체는, 복수의 중합체가 복합하여 이루어지는 입자인 것이 바람직하고, 코어부 및 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 쉘부를 구비하는 코어쉘 구조의 입자; 2개 이상의 중합체가 병치된 구조인 사이드 바이 사이드 구조의 입자; 중심부의 중합체의 일부가 외각부에 노출된 구조인 눈사람 구조의 입자; 구상의 중합체 입자의 표면에 별종의 중합체 입자가 삽입되어 일체화된 구조인 꼴뚜기 구조의 입자인 것이 보다 바람직하며, 코어쉘 구조의 입자인 것이 더욱 바람직하다.

[0081] 이하, 일례로서 코어쉘 구조를 갖는 입자상 중합체에 대하여 설명한다.

[0082] <<코어쉘 구조를 갖는 입자상 중합체>>

[0083] 코어쉘 구조를 갖는 입자상 중합체는, 코어부와, 코어부의 외표면을 덮는 쉘부를 구비하는 코어쉘 구조를 갖고 있다. 코어쉘 구조를 갖는 입자상 중합체를 사용함으로써, 잉크젯 토출 특성을 향상시킬 수 있다.

[0084] 여기서, 쉘부는, 코어부의 외표면의 전체를 덮고 있어도 되고, 코어부의 외표면을 부분적으로 덮고 있어도 된다. 한편, 외관상, 코어부의 외표면이 쉘부에 의해 완전히 덮여 있는 것처럼 보이는 경우라도, 쉘부의 내외를 연통하는 구멍이 형성되어 있으면, 그 쉘부는 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 쉘부이다.

[0085] 코어쉘 구조를 갖는 입자상 중합체의 일례의 단면 구조를 도 1에 나타낸다. 도 1에 있어서, 입자상 중합체(300)는, 코어부(310) 및 쉘부(320)를 구비하는 코어쉘 구조를 갖는다. 여기서, 코어부(310)는, 이 입자상 중합체(300)에 있어서 쉘부(320)보다 내측에 있는 부분이다. 또한, 쉘부(320)는, 코어부(310)의 외표면(310S)을 덮는 부분으로, 통상은 입자상 중합체(300)에 있어서 가장 외측에 있는 부분이다. 그리고, 도 1의 예에서는, 쉘부(320)는, 코어부(310)의 외표면(310S)의 전체를 덮고 있는 것이 아니라, 코어부(310)의 외표면(310S)을 부분적으로 덮고 있다.

[0086] 한편, 입자상 중합체는, 소기의 효과를 현저하게 손상시키지 않는 한, 상술한 코어부 및 쉘부 이외에 임의의 구성 요소를 구비하고 있어도 된다. 구체적으로는, 예를 들어, 입자상 중합체는, 코어부의 내부에, 코어부와는 다른 중합체로 형성된 부분을 갖고 있어도 된다. 구체예를 들면, 입자상 중합체를 시드 중합법으로 제조하는 경우에 사용한 시드 입자가, 코어부의 내부에 잔류하고 있어도 된다. 단, 소기의 효과를 현저하게 발휘하는 관점에서는, 입자상 중합체는 코어부 및 쉘부만을 구비하는 것이 바람직하다.

[0087] [코어부]

[0088] -유리 전이 온도(Tg)-

[0089] 입자상 중합체의 코어부의 중합체의 유리 전이 온도는 -50℃ 이상인 것이 바람직하고, -45℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 60℃ 이하인 것이 바람직하고, 35℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 0℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, -15℃ 이하인 것이 보다 더 바람직하다.

[0090] 코어부의 중합체의 유리 전이 온도가 상기 하한 이상이면, 잉크젯 토출 특성을 향상시킬 수 있다.

[0091] 한편, 코어부의 중합체의 유리 전이 온도가 상기 상한 이하이면, 코어부의 중합체가 양호한 접착성을 발현할 수 있고, 그 결과, 상온 가압이라도 전지 부재끼리를 보다 강고하게 접착하는 접착층을 형성할 수 있다. 또한, 코어부의 중합체의 유리 전이 온도가 상기 상한 이하이면, 접착층에 포함되는 성분의 탈락(소위, 가루떨어짐)을 충분히 억제할 수 있다.

[0092] 한편, 코어부의 중합체의 유리 전이 온도는, 예를 들어, 코어부의 중합체의 조제에 사용하는 단량체의 종류나 비율을 변경함으로써 조정할 수 있다.

[0093] -조성-

[0094] 코어부의 중합체를 조제하기 위하여 사용하는 단량체로는, 예를 들어, 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 염화비닐계 단량체; 아세트산비닐 등의 아세트산비닐계 단량체; 스티렌, α-메틸스티렌, 스티렌술폰산, 부톡시스티렌, 비닐

나프탈렌 등의 방향족 비닐 단량체; 비닐아민 등의 비닐아민계 단량체; N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드 등의 비닐아미드계 단량체; 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트 등의 불소 비함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드 단량체; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 (메트)아크릴로니트릴 단량체; 2-(퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로부틸)에틸아크릴레이트 등의 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체; 말레이미드; 페닐말레이미드 등의 말레이미드 유도체 등을 들 수 있다. 이들은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0095] 한편, 본 발명에 있어서, (메트)아크릴이란, 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미하고, (메트)아크릴로니트릴이란, 아크릴로니트릴 및/또는 메타크릴로니트릴을 의미한다.

[0096] 또한, 본 발명에 있어서, 「불소 비함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체」 및 「불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체」를 합하여 「(메트)아크릴산에스테르 단량체」라고 칭한다.

[0097] 이들 단량체 중에서도, 코어부의 중합체의 조제에 사용되는 단량체로는, 접착층을 개재하여 전지 부재끼리를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 적어도 (메트)아크릴산에스테르 단량체를 사용하는 것이 바람직하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체와 방향족 비닐 단량체의 병용, 또는 (메트)아크릴산에스테르 단량체와 (메트)아크릴로니트릴 단량체의 병용이 보다 바람직하다. 즉, 코어부의 중합체는, 적어도 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와, 방향족 비닐 단량체 단위 또는 (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0098] 여기서, 코어부의 중합체의 조제에 사용될 수 있는 (메트)아크릴산에스테르 단량체는, 불소 비함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체인 것이 바람직하다. 즉, 코어부의 중합체에 포함될 수 있는 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위는, 불소 비함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위인 것이 바람직하다.

[0099] 한편, 본 발명에 있어서, 「단량체 단위를 포함한다」는 것은, 「그 단량체를 사용하여 얻은 중합체 중에 단량체 유래의 반복 단위가 포함되어 있는」 것을 의미한다.

[0100] 또한, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴산에스테르 단량체」란, 중합 반응성기를 1개만 갖는 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체를 가리키는 것으로 한다.

[0101] 코어부의 중합체에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 접착층을 개재하여 전지 부재끼리를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 입자상 중합체(코어부와 쉘부만으로 이루어지는 입자상 중합체인 경우에는, 코어부의 중합체와 쉘부의 중합체) 중의 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 98 질량% 이하인 것이 바람직하고, 96 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0102] 코어부의 중합체가 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하는 경우, 접착층을 개재하여 전지 부재끼리를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 코어부의 중합체에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 입자상 중합체(코어부와 쉘부만으로 이루어지는 입자상 중합체인 경우에는, 코어부의 중합체와 쉘부의 중합체) 중의 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 80 질량% 이하인 것이 바람직하고, 75 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 70 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 또한, 코어부의 중합체에 있어서의 방향족 비닐 단량체 단위의 비율은, 입자상 중합체(코어부와 쉘부만으로 이루어지는 입자상 중합체인 경우에는, 코어부의 중합체와 쉘부의 중합체) 중의 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 15 질량% 이상인 것이 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 25 질량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 90 질량% 이하인 것이 바람직하고, 80 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 70 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0103] 코어부의 중합체가 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와 (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위를 포함하는 경우, 접착층을 개재하여 전지 부재끼리를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 코어부의 중합체에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 입자상 중합체(코어부와 쉘부만으로 이루어지는 입자상 중합체인 경우에는, 코어부의 중합체와 쉘부의 중합체) 중의 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 70 질량% 이상인 것이 바람직하고, 80 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 85 질량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 98 질량% 이하인 것이 바람직하고, 96 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 또한, 코어부의 중합체에 있어서의 (메

트)아크릴로니트릴 단량체 단위의 비율은, 입자상 중합체(코어부와 쉘부만으로 이루어지는 입자상 중합체인 경우에는, 코어부의 중합체와 쉘부의 중합체) 중의 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1.5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0104] 코어부의 중합체는, 산기 함유 단량체 단위를 포함할 수 있다. 여기서, 산기 함유 단량체로는, 산기를 갖는 단량체, 예를 들어, 카르복실산기를 갖는 단량체, 술폰산기를 갖는 단량체, 인산기를 갖는 단량체를 들 수 있다.

[0105] 카르복실산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 모노카르복실산, 디카르복실산 등을 들 수 있다. 모노카르복실산으로는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다. 디카르복실산으로는, 예를 들어, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있다.

[0106] 또한, 술폰산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 비닐술폰산, 메틸비닐술폰산, (메트)알릴술폰산, (메트)아크릴산-2-술폰산에틸, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, 3-알릴옥시-2-하이드록시프로판술폰산 등을 들 수 있다.

[0107] 또한, 인산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 인산-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산메틸-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산에틸-(메트)아크릴로일옥시에틸 등을 들 수 있다.

[0108] 한편, 본 발명에 있어서, (메트)알릴이란, 알릴 및/또는 메탈릴을 의미하고, (메트)아크릴로일이란, 아크릴로일 및/또는 메타크릴로일을 의미한다.

[0109] 이들 중에서도, 산기 함유 단량체로는, 카르복실산기를 갖는 단량체가 바람직하고, 그 중에서도 모노카르복실산이 바람직하고, (메트)아크릴산이 보다 바람직하다.

[0110] 또한, 산기 함유 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0111] 코어부의 중합체에 있어서의 산기 함유 단량체 단위의 비율은, 입자상 중합체(코어부와 쉘부만으로 이루어지는 입자상 중합체인 경우에는, 코어부의 중합체와 쉘부의 중합체) 중의 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 15 질량% 이하인 것이 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 산기 함유 단량체 단위의 비율을 상기 범위에 들어가게 함으로써, 입자상 중합체의 조제시에, 코어부의 중합체의 분산성을 높이고, 코어부의 중합체의 외표면에 대하여, 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 쉘부를 형성하기 쉽게 할 수 있다.

[0112] 코어부의 중합체는, 상기 단량체 단위에 더하여, 가교성 단량체 단위를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 가교성 단량체란, 가열 또는 에너지선의 조사에 의해, 중합 중 또는 중합 후에 가교 구조를 형성할 수 있는 단량체이다.

[0113] 가교성 단량체로는, 예를 들어, 당해 단량체에 2개 이상의 중합 반응성기를 갖는 다관능 단량체를 들 수 있다. 이러한 다관능 단량체로는, 예를 들어, 디비닐벤젠, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 알릴메타크릴레이트 등의 디비닐 단량체; 에틸렌디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트 등의 디(메트)아크릴산에스테르 단량체; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의 트리(메트)아크릴산에스테르 단량체; 알릴글리시딜에테르, 글리시딜메타크릴레이트 등의 에폭시기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체; γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, N-메틸올아크릴아미드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 디(메트)아크릴산에스테르 단량체가 보다 바람직하다. 또한, 이들은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0114] 코어부의 중합체에 있어서의 가교성 단량체 단위의 비율은, 입자상 중합체(코어부와 쉘부만으로 이루어지는 입자상 중합체인 경우에는, 코어부의 중합체와 쉘부의 중합체) 중의 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 0.05 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.1 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 가교성 단량체 단위의 비율을 상기 범위에 들어가게 함으로써, 접착층을 개재하여 전지 부재끼리를 더욱 강고하게 접착시킬 수 있다.

[0115] [쉘부]

[0116] -유리 전이 온도(Tg)-

[0117] 입자상 중합체의 쉘부의 중합체의 유리 전이 온도는, 40℃ 이상인 것이 바람직하고, 50℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 80℃ 이상인 것이 더욱 바람직하며, 200℃ 이하인 것이 바람직하고, 120℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0118] 쉘부의 중합체의 유리 전이 온도가 상기 하한 이상이면, 잉크젯 토출 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0119] 한편, 쉘부의 중합체의 유리 전이 온도가 상기 상한 이하이면, 입자상 중합체가 알맞게 유연해지기 때문에, 상온 가압이라도 전지 부재끼리를 보다 강고하게 접착하는 접착층을 형성할 수 있다.

[0120] 쉘부의 중합체의 유리 전이 온도는, 예를 들어, 쉘부의 중합체의 조제에 사용하는 단량체의 종류나 비율을 변경함으로써 조정할 수 있다.

[0121] 그리고, 쉘부의 중합체의 유리 전이 온도는, 전지 부재끼리의 접착 후에 있어서의 입자상 중합체의 형상을 유지하여, 저항의 증대를 억제하는 관점에서, 상술한 코어부의 중합체의 유리 전이 온도보다, 25℃ 이상 높은 것이 바람직하다.

[0122] -조성-

[0123] 쉘부의 중합체를 조제하기 위하여 사용하는 단량체로는, 예를 들어, 코어부의 중합체를 제조하기 위하여 사용할 수 있는 단량체로서 예시한 단량체와 동일한 단량체를 들 수 있다. 또한, 이러한 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0124] 이들 단량체 중에서도, 쉘부의 중합체의 조제에 사용되는 단량체로는, 접착층을 개재하여 전지 부재끼리를 한층 더 강고하게 접착시키는 관점에서, (메트)아크릴산에스테르 단량체, 방향족 비닐 단량체, (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위 및 산기 함유 단량체의 적어도 어느 하나를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 즉, 쉘부의 중합체는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 방향족 비닐 단량체 단위, (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위 및 산기 함유 단량체 단위 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것이 바람직하다.

[0125] 그리고, 쉘부의 중합체에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 접착층을 개재하여 전지 부재끼리를 보다 한층 더 강고하게 접착시키는 관점에서, 입자상 중합체(코어부와 쉘부만으로 이루어지는 입자상 중합체인 경우에는, 코어부의 중합체와 쉘부의 중합체) 중의 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1.5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 6 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0126] 쉘부의 중합체에 있어서의 방향족 비닐 단량체 단위의 비율은, 접착층을 개재하여 전지 부재끼리를 보다 한층 더 강고하게 접착시키는 관점에서, 입자상 중합체(코어부와 쉘부만으로 이루어지는 입자상 중합체인 경우에는, 코어부의 중합체와 쉘부의 중합체) 중의 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 2 질량% 이상인 것이 바람직하고, 3 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0127] 쉘부의 중합체에 있어서의 (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위의 비율은, 입자상 중합체(코어부와 쉘부만으로 이루어지는 입자상 중합체인 경우에는, 코어부의 중합체와 쉘부의 중합체) 중의 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.2 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 2 질량% 이하인 것이 바람직하고, 1 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.5 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0128] 쉘부의 중합체에 있어서의 산기 함유 단량체의 비율은, 입자상 중합체(코어부와 쉘부만으로 이루어지는 입자상 중합체인 경우에는, 코어부의 중합체와 쉘부의 중합체) 중의 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 0.01 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.03 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 1 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.2 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0129] [코어부와 쉘부의 합계에서 차지하는 쉘부의 질량 비율]

[0130] 입자상 중합체는, 코어부와 쉘부의 합계에서 차지하는 쉘부의 질량 비율이 2 질량% 이상인 것이 바람직하며, 20 질량% 이하인 것이 바람직하고, 15 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0131] 쉘부의 질량 비율이 상기 하한 이상이면, 잉크젯 토출 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0132] 한편, 쉘부의 질량 비율이 상기 상한 이하이면, 상온 가압이라도 전지 부재끼리를 보다 강고하게 접착하는 접착

층을 형성할 수 있다.

[0133] 여기서, 코어부와 쉘부의 합계에서 차지하는 쉘부의 질량 비율은, 후술하는 코어부와 쉘부의 두께의 비율 및 입자상 중합체의 비중으로부터 산출된다.

[0134] [체적 평균 입자경에 대한 쉘부의 평균 두께의 비율]

[0135] 입자상 중합체의 체적 평균 입자경에 대한 쉘부의 평균 두께의 비율은, 바람직하게는 0.1% 이상, 보다 바람직하게는 0.5% 이상, 바람직하게는 15% 이하, 보다 바람직하게는 10% 이하이다.

[0136] 쉘부의 평균 두께가 상기 하한 이상이면, 잉크젯 토출 특성을 한층 더 향상시킬 수 있다.

[0137] 한편, 쉘부의 평균 두께가 상기 상한 이하이면, 전지 부재를 상온에서 가압하였을 때에 전지 부재끼리를 한층 더 강고하게 접착시킬 수 있다.

[0138] 여기서, 입자상 중합체의 쉘부의 평균 두께는, 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용하여, 입자상 중합체의 단면 구조를 관찰함으로써 구해진다. 구체적으로는, TEM을 사용하여 입자상 중합체의 단면 구조에 있어서의 쉘부의 최대 두께를 측정하고, 임의로 선택한 20개 이상의 입자상 중합체의 입자의 쉘부의 최대 두께의 평균값을, 쉘부의 평균 두께로 한다. 단, 쉘부가 중합체의 입자에 의해 구성되어 있고, 또한, 입자상 중합체의 입자의 직경 방향에서, 쉘부를 구성하는 입자끼리가 중첩되지 않고, 그들 중합체의 입자가 단층으로 쉘부를 구성하고 있는 경우에는, 쉘부를 구성하는 입자의 개수 평균 입자경을 쉘부의 평균 두께로 한다.

[0139] [코어쉘 구조를 갖는 입자상 중합체의 조제 방법]

[0140] 그리고, 상술한 입자상 중합체는, 예를 들어, 코어부의 중합체의 단량체와, 쉘부의 중합체의 단량체를 사용하고, 경시적으로 그들 단량체의 비율을 바꾸어 단계적으로 중합함으로써 조제할 수 있다. 구체적으로는, 입자상 중합체는, 앞선 단계의 중합체를 뒤의 단계의 중합체가 순차적으로 피복하는 연속된 다단계 유화 중합법 및 다단계 현탁 중합법에 의해 조제할 수 있다.

[0141] 여기서, 이하에, 다단계 유화 중합법에 의해 상기 입자상 중합체를 얻는 경우의 일례를 나타낸다.

[0142] 중합시에는, 통상적인 방법에 따라, 유화제로서, 예를 들어, 도데실벤젠술폰산나트륨, 도데실황산나트륨 등의 음이온성 계면 활성제, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 소르비탄모노라우레이트 등의 비이온성 계면 활성제, 또는 옥타데실아민아세트산염 등의 양이온성 계면 활성제를 사용할 수 있다. 또한, 중합 개시제로서, 예를 들어, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 과황산칼륨, 쿠멘퍼옥사이드 등의 과산화물, 2,2'-아조비스(2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)-프로피온아미드), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)염산염 등의 아조 화합물을 사용할 수 있다.

[0143] 그리고, 중합 순서로는, 먼저, 코어부를 형성하는 단량체 및 유화제를 혼합하고, 일괄적으로 유화 중합함으로써 코어부를 구성하는 입자상의 중합체를 얻는다. 또한, 이 코어부를 구성하는 입자상의 중합체의 존재 하에 쉘부를 형성하는 단량체의 중합을 행함으로써, 상술한 입자상 중합체를 얻을 수 있다.

[0144] 이 때, 코어부의 외표면을 쉘부에 의해 부분적으로 덮는 입자상 중합체를 조제하는 경우에는, 쉘부의 중합체를 형성하는 단량체는, 복수회로 분할하거나, 혹은 연속해서 중합계에 공급하는 것이 바람직하다. 쉘부의 중합체를 형성하는 단량체를 중합계에 분할하거나, 혹은 연속으로 공급함으로써, 쉘부를 구성하는 중합체가 입자상으로 형성되고, 이 입자가 코어부와 결합함으로써, 코어부를 부분적으로 덮는 쉘부를 형성할 수 있다.

[0145] 여기서, 상기에서는 일례로서 코어쉘 구조를 갖는 입자상 중합체에 대하여 설명하였으나, 상술한 코어부의 중합체 및 쉘부의 중합체는, 코어쉘 구조 이외의 구조를 갖는 입자상 중합체를 구성하는 중합체로서 사용해도 된다. 즉, 단일의 중합체로 이루어지는 입자상 중합체는, 코어부의 중합체로서 상술한 중합체로 구성되어 있어도 되고, 쉘부의 중합체로서 상술한 중합체로 구성되어 있어도 된다. 또한, 복수의 중합체가 복합하여 이루어지는, 코어쉘 구조 이외의 구조를 갖는 입자상 중합체는, 코어부의 중합체로서 상술한 중합체와, 쉘부의 중합체로서 상술한 중합체가 복합된 것이어도 된다.

[0146] <용매>

[0147] 본 발명의 접착층용 조성물은, 용매로서 물을 포함하고, 임의로, 물 이외의 용매를 포함해도 된다. 물 이외의 용매로는, 예를 들어, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 고리형 지방족 탄화수소류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 에틸메틸케톤, 시클로헥산온 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, γ-부티로락톤, ε-카프로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 프로피오니트릴 등의 니트릴류; 테트라하이드로푸란 등의 에테르류;

메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류 등의 유기 용매를 들 수 있다.

[0148] <바인더>

[0149] 본 발명의 접착층용 조성물은, 바인더를 포함하고 있어도 된다. 바인더는, 접착층에 포함되는 성분이 탈락하는 것을 방지한다.

[0150] 여기서, 바인더는, 용매에 용해되는 중합체로 이루어지는 것이어도 되고, 용매에 용해되지 않는 중합체로 이루어지는 것이어도 된다. 한편, 용매에 용해되지 않는 중합체는, 접착층용 조성물 중에 있어서 입자상 바인더의 형태로 존재할 수 있다.

[0151] -유리 전이 온도(Tg)-

[0152] 바인더로서의 중합체의 유리 전이 온도는, 25℃ 이하인 것이 바람직하고, 10℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 0℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0153] 중합체의 유리 전이 온도가 25℃ 이하이면, 접착층에 포함되는 성분의 탈락을 충분히 억제할 수 있는 동시에, 이차 전지의 전지 부재끼리의 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0154] -조성-

[0155] 바인더로서의 중합체를 조제하기 위하여 사용하는 단량체로는, 상술한 입자상 중합체의 코어부의 중합체를 제조하기 위하여 사용할 수 있는 단량체로서 예시한 단량체와 동일한 단량체를 들 수 있다. 예를 들어, 바인더로서의 중합체를 조제하기 위하여 사용하는 단량체로는, (메트)아크릴산에스테르 단량체, (메트)아크릴로니트릴 단량체, 방향족 비닐 단량체 단위, 산기 함유 단량체, (메트)아크릴아미드 단량체, 및 가교성 단량체 등을 사용할 수 있다.

[0156] 또한, 바인더로서의 중합체를 조제하기 위하여 사용하는 단량체로는, 예를 들어, (메트)아크릴산 2-하이드록시에틸, (메트)아크릴산 2-하이드록시프로필 등의 극성기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 단량체를 사용할 수도 있다.

[0157] 한편, 상기 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0158] 일 실시형태에 있어서, 바인더로서의 중합체를 조제하기 위하여 사용하는 단량체로는, (메트)아크릴산에스테르 단량체, (메트)아크릴로니트릴 단량체, 산기 함유 단량체, (메트)아크릴아미드 단량체 및 가교성 단량체를 조합해도 되고, 혹은 방향족 비닐 단량체, 산기 함유 단량체, 극성기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 단량체 및 가교성 단량체를 조합해도 된다. 즉, 바인더로서의 중합체는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위, 산기 함유 단량체 단위, (메트)아크릴아미드 단량체 단위 및 가교성 단량체 단위를 포함하고 있어도 되고, 혹은 방향족 비닐 단량체 단위, 산기 함유 단량체 단위, 극성기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 및 가교성 단량체 단위를 포함하고 있어도 된다.

[0159] 여기서, 바인더로서의 중합체의 조제에 사용될 수 있는 (메트)아크릴산에스테르 단량체는, 불소 비함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체인 것이 바람직하다. 즉, 바인더로서의 중합체에 포함될 수 있는 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위는, 불소 비함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위인 것이 바람직하다.

[0160] 바인더로서의 중합체에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 그 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 예를 들어 40 질량% 이상이고, 50 질량% 이상이어도 되고, 60 질량% 이상이어도 되며, 예를 들어 90 질량% 이하이고, 85 질량% 이하여도 된다.

[0161] 바인더로서의 중합체에 있어서의 (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위의 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 그 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 예를 들어 1 질량% 이상이고, 5 질량% 이상이어도 되고, 10 질량% 이상이어도 되며, 예를 들어 20 질량% 이하이고, 15 질량% 이하여도 된다.

[0162] 바인더로서의 중합체에 있어서의 산기 함유 단량체 단위의 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 그 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 예를 들어 0.5 질량% 이상이고, 1 질량% 이상이어도 되고, 2 질량% 이상이어도 되며, 예를 들어 10 질량% 이하이고, 7 질량% 이하여도 되고, 5 질량% 이하여도 된다.

[0163] 바인더로서의 중합체에 있어서의 (메트)아크릴아미드 단량체 단위의 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 그 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 예를 들어 0.1 질량% 이상이고, 0.5 질

량% 이상이어도 되고, 1 질량% 이상이어도 되며, 예를 들어 5 질량% 이하이고, 4 질량% 이하여도 되고, 2 질량% 이하여도 된다.

[0164] 바인더로서의 중합체에 있어서의 방향족 비닐 단량체 단위의 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 그 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 예를 들어 20 질량% 이상이고, 40 질량% 이상이어도 되고, 55 질량% 이상이어도 되며, 예를 들어 80 질량% 이하이고, 70 질량% 이하여도 되고, 65 질량% 이하여도 된다.

[0165] 바인더로서의 중합체에 있어서의 극성기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위는, 특별히 한정되지 않지만, 그 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 예를 들어 0.1 질량% 이상이고, 0.5 질량% 이상이어도 되며, 예를 들어 3 질량% 이하이고, 1.5 질량% 이하여도 된다.

[0166] 바인더로서의 중합체에 있어서의 가교성 단량체 단위의 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 그 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 예를 들어 1 질량% 이상이고, 2 질량% 이상이어도 되고, 3 질량% 이상이어도 되며, 예를 들어 50 질량% 이하이고, 40 질량% 이하여도 되고, 35 질량% 이하여도 된다.

[0167] 바인더로서의 중합체가 가교성 단량체 단위 및 (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위를 포함하는 경우, 중합체에 있어서의 가교성 단량체 단위의 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 그 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 예를 들어 1 질량% 이상이고, 2 질량% 이상이어도 되고, 3 질량% 이상이어도 되며, 예를 들어 6 질량% 이하이고, 5 질량% 이하여도 되고, 4 질량% 이하여도 된다.

[0168] 바인더로서의 중합체가 가교성 단량체 단위 및 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하는 경우, 중합체에 있어서의 가교성 단량체 단위의 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 예를 들어 10 질량% 이상이고, 20 질량% 이상이어도 되고, 30 질량% 이상이어도 되며, 예를 들어 50 질량% 이하이고, 40 질량% 이하여도 되고, 35 질량% 이하여도 된다.

[0169] 여기서, 바인더로서 입자상 바인더를 사용하는 경우, 입자상 바인더의 체적 평균 입자경은, 50 nm 이상인 것이 바람직하고, 100 nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 200 nm 이상인 것이 더욱 바람직하며, 600 nm 이하인 것이 바람직하고, 500 nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 400 nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 입자상 바인더의 체적 평균 입자경이 상기 범위 내이면, 접착 재료를 개재하여 전지 부재끼리를 더욱 강고하게 접착시킬 수 있다.

[0170] 바인더의 배합량은, 특별히 한정되지 않고, 입자상 중합체 100 질량부당, 1 질량부 이상으로 하는 것이 바람직하고, 5 질량부 이상으로 하는 것이 보다 바람직하며, 20 질량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 15 질량부 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 바인더의 배합량이 상기 범위 내이면, 접착층에 포함되는 성분의 탈락을 충분히 방지하면서, 이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0171] 한편, 접착층용 조성물은, 바인더를 포함하고 있지 않아도 된다. 바인더를 함유하고 있지 않으면, 내부 저항의 상승을 억제하여, 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0172] 또한, 바인더로서의 중합체는, 물 접촉각이 10° 이상인 것이 바람직하고, 15° 이상인 것이 보다 바람직하며, 90° 이하인 것이 바람직하고, 80° 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0173] 물 접촉각이 상기 범위 내이면, 양호한 소수성을 갖는 입자상 바인더로 할 수 있고, 그 결과, 접착층용 조성물 중의 입자상 바인더의 분산성을 향상시킬 수 있다. 또한, 당해 입자상 바인더는, 폴리알킬렌글리콜과 양호하게 상호 작용할 수 있다.

[0174] 한편, 「물 접촉각」은, 바인더의 수분산액 또는 수용액을 세퍼레이터 기재 상에 도공하여 얻은, 바인더로서의 중합체로 이루어지는 층의 표면에 이온 교환수를 2 마이크로리터 적하하고, 1초 후의 액적에 대하여, 접촉각계(쿄와 계면 화학사 제조, 「PCA-1」)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0175] [바인더로서의 중합체의 제조 방법]

[0176] 바인더로서의 중합체는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상술한 단량체를 포함하는 단량체 조성물을, 예를 들어 물 등의 수계 용매 중에서 중합함으로써 조제할 수 있다. 여기서, 단량체 조성물 중의 각 단량체의 비율은, 통상, 중합체 중의 각 단량체 단위의 비율과 동일하게 한다. 그리고, 중합 방법 및 중합 반응으로는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 중합 방법 및 중합 반응을 이용할 수 있다.

[0177] <저분자량 다가 알코올 화합물>

[0178] 저분자량 다가 알코올 화합물이란, 분자량이 150 미만이고, 또한, 1 분자 내에 2개 이상의 수산기(-OH)를 갖는 화합물이다. 접착층용 조성물이, 저분자량 다가 알코올 화합물을 포함함으로써, 잉크젯 토출 특성을 향상시킬 수 있다. 그 이유는 분명하지는 않지만, 수산기를 1 분자 내에 복수 갖는 저분자량 다가 알코올 화합물이 습윤제로서 기능함으로써, 노즐 내에서 접착층용 조성물 중의 물이 기화하는(특히, 공급을 일시 중단하였을 때의 방치 시간 중에 노즐 내에서 물이 기화하는) 것을 억제할 수 있고, 결과로서 입자상 중합체 등의 접착 재료의 석출을 억제할 수 있기 때문이라고 생각된다.

[0179] 여기서, 저분자량 다가 알코올 화합물로는, 예를 들어, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜, 글리세린, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 글리세린이 바람직하다. 이들은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0180] 입자상 중합체 100 질량부당의 저분자량 다가 알코올 화합물의 함유량은, 20 질량부 이상인 것이 바람직하고, 40 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 55 질량부 이상인 것이 보다 더 바람직하며, 400 질량부 이하인 것이 바람직하고, 300 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 250 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 200 질량부 이하인 것이 보다 더 바람직하다.

[0181] 상기 저분자량 다가 알코올 화합물의 함유량이 상기 하한 이상이면, 잉크젯 토출 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0182] 한편, 상기 저분자량 다가 알코올 화합물의 함유량이 상기 상한 이하이면, 접착층용 조성물의 과도한 점도의 상승을 억제할 수 있고, 그 결과, 잉크젯 토출 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0183] 물 100 질량부당의 저분자량 다가 알코올 화합물의 함유량은, 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 2 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 3 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하며, 80 질량부 이하인 것이 바람직하고, 50 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 29 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0184] 상기 저분자량 다가 알코올 화합물의 함유량이 상기 하한 이상이면, 잉크젯 토출 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0185] 한편, 상기 저분자량 다가 알코올 화합물의 함유량이 상기 상한 이하이면, 접착층용 조성물의 과도한 점도의 상승을 억제할 수 있고, 그 결과, 잉크젯 토출 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0186] <분산제>

[0187] 본 발명의 접착층용 조성물은, 분산제로서 수용성 중합체를 더 포함하는 것이 바람직하다. 접착층용 조성물이 분산제로서 수용성 중합체를 포함하면, 잉크젯 토출 특성, 이차 전지의 전극 부재끼리의 접착성, 이차 전지의 전해액 주액성, 및 이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 한편, 본 발명의 접착층용 조성물은, 수용성 중합체 이외의 분산제를 포함해도 된다.

[0188] 본 명세서에 있어서, 중합체가 「수용성」이라는 것은, 25℃에 있어서, 중합체 0.5 g을 100 g의 물에 용해하였을 때에, 불용분이 1.0 질량% 미만인 것을 말한다. 한편, 물의 pH에 따라 용해성이 변하는 물질에 대해서는, 적어도 어느 하나의 pH에 있어서 상술한 「수용성」에 해당하는 것이면, 그 물질은 「수용성」이라고 한다.

[0189] 수용성 중합체로는, 특별히 한정되지 않지만, 아크릴산암모늄계 중합체, 폴리아크릴산나트륨 등의 폴리아크릴산염; 폴리비닐알코올; 폴리비닐피롤리돈; 아크릴산 또는 아크릴산염과 비닐알코올의 공중합체; 무수 말레산 또는 말레산 혹은 푸마르산과 아세트산비닐의 공중합체의 완전 또는 부분 비누화물; 변성 폴리비닐알코올; 변성 폴리아크릴산; 폴리카르복실산; 에틸렌-비닐알코올 공중합체; 아세트산비닐 중합체; 카르복실산기 및/또는 시아노기가 도입된 아크릴아미드 중합체 등;을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴산암모늄계 중합체, 폴리아크릴산나트륨 등의 폴리아크릴산염이 바람직하다.

[0190] 입자상 중합체 100 질량부당의 분산제의 함유량은, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고 0.5 질량부 이상인 것이 보다 바람직하며, 5 질량부 이하인 것이 바람직하고, 2 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0191] 상기 분산제의 함유량이 상기 하한 이상이면, 접착층용 조성물 중의 입자상 중합체의 분산성을 향상시킬 수 있다.

[0192] 한편, 상기 분산제의 함유량이 상기 상한 이하이면, 잉크젯 토출 특성을 향상시킬 수 있다.

[0193] <틱소제>

[0194] 틱소제는, 접착층용 조성물에 점성을 부여하는 성분이다. 또한, 틱소제는 접착성 및 내전해액성을 구비하고 있기 때문에, 이차 전지 중에 있어서, 접착층용 조성물 중의 각 성분끼리 및 전지 부재끼리의 접착을 보조하는 역할을 할 수 있다. 한편, 틱소제는, 일반적으로, 수평균 분자량이 10000 이상인 고분자이다.

[0195] 틱소제로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 천연 고분자, 반합성 고분자 및 합성 고분자 등의 공지의 것을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 틱소제는, 카르복실메틸셀룰로오스(CMC) 및 그 염, 셀룰로오스 나노파이버(CNF)가 바람직하다.

[0196] 입자상 중합체 100 질량부당의 틱소제의 함유량은, 이차 전지의 양호한 전지 특성을 확보하는 관점에서, 바람직하게는 0.05 질량부 이상이고, 바람직하게는 5 질량부 이하, 보다 바람직하게는 1 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.4 질량부 이하이다.

[0197] <비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 조제 방법>

[0198] 본 발명의 비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 조제 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 입자상 중합체와, 폴리알킬렌글리콜과, 임의의 그 밖의 성분을 용매의 존재 하에서 교반 및 혼합하여 조제할 수 있다. 여기서, 교반 혼합 방법은 특별히 한정되지 않고, 기지의 방법으로 행할 수 있다. 구체적으로는, 일반적인 교반 용기, 볼 밀, 샌드 밀, 비즈 밀, 안료 분산기, 초음파 분산기, 뇌궤기, 호모게나이저, 플래네터리 믹서, 필 믹스 등을 사용할 수 있다. 혼합 조건은 특별히 한정되지 않지만, 통상, 실온 이상 80℃ 이하의 범위에서, 10분간 이상 수 시간 이하 행할 수 있다.

[0199] (비수계 이차 전지용 접착층)

[0200] 본 발명의 비수계 이차 전지용 접착층은, 본 발명의 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 사용하여 얻어지는 것이다. 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지용 접착층은, 비수계 이차 전지에 사용되는 전지 부재끼리를 접착시키는 접착 재료로서 기능하는 것이다. 그리고, 본 발명의 비수계 이차 전지용 접착층은, 예를 들어, 후술하는 본 발명의 비수계 이차 전지용 접착층의 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0201] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지용 접착층은, 본 발명의 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 건조하여 이루어지는 건조물이다. 따라서, 본 발명의 비수계 이차 전지용 접착층은, 적어도 상술한 입자상 중합체 및 폴리알킬렌글리콜을 포함하고, 임의로, 상술한 그 밖의 성분을 포함한다.

[0202] 본 발명의 비수계 이차 전지용 접착층은, 본 발명의 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 사용하고 있기 때문에, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있다.

[0203] 입자상 중합체는, 접착층용 조성물 중에서는 입자 형상으로 존재하지만, 접착층 중에서는, 입자 형상이어도 되고, 그 밖의 임의의 형상이어도 된다.

[0204] 접착층의 형상은, 특별히 한정되지 않고, 스트라이프상, 도트상, 격자상 등의 임의의 평면시 형상이 되도록 형성할 수 있다. 그 중에서도, 이차 전지의 저항을 저감하는 관점에서는, 접착층은 도트상으로 형성하는 것이 바람직하다. 도트상의 접착층은, 예를 들어, 후술하는 도공기(도 2의 51~54)를 사용하여, 잉크젯법에 의해 얻을 수 있다.

[0205] 도트상의 패턴으로 배열된 접착층의 도트의 직경은, 10 μm 이상인 것이 바람직하고, 20 μm 이상인 것이 보다 바람직하며, 300 μm 이하인 것이 바람직하고, 200 μm 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0206] 접착층의 도트의 직경이 상기 하한 이상이면, 전지 부재끼리의 접착력을 높일 수 있다.

[0207] 한편, 접착층의 도트의 직경이 상기 상한 이하이면, 이차 전지의 출력 특성이 저하되는 것을 억제할 수 있다.

[0208] 도트상의 패턴으로 배열된 접착층의 도트의 두께는, 5 μm 이상인 것이 바람직하다. 접착층의 도트의 두께가 상기 하한 이상이면, 전지 부재끼리의 접착력을 높일 수 있다.

[0209] 접착층의 단위 면적당 질량은, 0.02 g/m^2 이상인 것이 바람직하며, 1.0 g/m^2 이하인 것이 바람직하고, 0.35 g/m^2 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0210] 접착층의 단위 면적당 질량이 상기 하한 이상이면, 전지 부재끼리의 접착력을 충분히 확보할 수 있다.

[0211] 한편, 접착층의 단위 면적당 질량이 상기 상한 이하이면, 이차 전지의 출력 특성을 충분히 높게 확보할 수

있다.

[0212] 접착층의 피복률은 1% 이상인 것이 바람직하고, 5% 이상인 것이 보다 바람직하며, 50% 이하인 것이 바람직하고, 30% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0213] 접착층의 피복률이 상기 하한 이상이면, 전지 부재끼리의 접착력을 확보할 수 있다.

[0214] 한편, 접착층의 피복률이 상기 상한 이하이면, 이차 전지의 출력 특성을 충분히 높게 확보할 수 있다.

[0215] 여기서, 어느 면 또는 영역에 있어서의 「접착층의 피복률」이란, 당해 면 또는 영역의 전체의 면적에서 차지하는 접착층에 피복된 부분의 면적의 비율〔(접착층에 피복된 부분의 면적/면 또는 영역 전체의 면적) × 100(%)〕을 가리킨다.

[0216] 한편, 입자상 중합체와, 폴리알킬렌글리콜과, 물을 포함하는 접착층용 조성물을 사용한 경우, 「접착층의 피복률」에 있어서의 「접착층」은, 접착층용 조성물의 건조물을 가리킨다.

[0217] 접착층의 피복률은, 당해 각 영역에 배치(도공)되어 있는 접착층의 배열의 패턴을 변경함으로써 조정할 수 있다. 구체적으로는, 어느 영역에 있어서, 접착층이 도트상의 패턴이 되도록 배열시켜 배치(도공)되어 있는 경우, 접착층의 도트의 반경 및 중심간 거리를 변경함으로써, 당해 영역에 있어서의 접착층의 피복률을 조정할 수 있다. 예를 들어, 직교하는 2방향으로 각각 일정한 간격으로 도트가 형성되어 이루어지는 도트상의 패턴으로 접착층이 배치(도공)된 영역에 있어서, 접착층의 피복률은, 도트의 중심간 거리(피치) x 및 y, 그리고, 도트의 반경 r을 이용하여 하기의 식(1)에 의해 구할 수 있다.

[0218] 접착층의 피복률 = $\{\pi r^2/(x \cdot y)\} \times 100(\%)$ · · · (1)

[0219] (비수계 이차 전지용 전지 부재)

[0220] 본 발명의 비수계 이차 전지용 전지 부재는, 기재와, 그 기재 상에 형성된 본 발명의 비수계 이차 전지용 접착층을 구비하고, 그 기재가, 전극 기재 또는 세퍼레이터 기재이다. 본 발명의 비수계 이차 전지용 전지 부재는, 예를 들어, 후술하는 본 발명의 비수계 이차 전지용 전지 부재의 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0221] 본 발명의 비수계 이차 전지용 전지 부재는, 본 발명의 비수계 이차 전지용 접착층을 구비하기 때문에, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있다.

[0222] <전극 기재>

[0223] 전극 기재는, 집전체와, 그 집전체 상에 형성된 전극 합재층을 구비하는 것이다. 예를 들어, 전극 기재로는, 집전체의 편면 또는 양면에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극 기재로 이루어지는 전극, 혹은 전극 기재의 전극 합재층 상에 다공막층을 더 형성하여 이루어지는 전극을 사용할 수 있다.

[0224] 한편, 집전체, 전극 합재층 및 다공막층으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2013-145763호에 기재된 것 등, 이차 전지의 분야에 있어서 사용될 수 있는 임의의 집전체, 전극 합재층 및 다공막층을 사용할 수 있다.

[0225] <세퍼레이터 기재>

[0226] 세퍼레이터 기재로는, 특별히 한정되는 일은 없고, 유기 세퍼레이터 기재 등의 기지의 세퍼레이터 기재를 사용할 수 있다. 유기 세퍼레이터 기재는, 유기 재료로 이루어지는 다공성 부재이다. 유기 세퍼레이터 기재의 예에는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 방향족 폴리아미드 수지 등을 포함하는 미다공막 또는 부직포 등이 포함되고, 강도가 우수한 점에서 폴리에틸렌제의 미다공막이나 부직포가 바람직하다. 또한 안전성의 관점에서, 상기 세퍼레이터 상에 세라믹을 도포한 내열 세퍼레이터가 바람직하다.

[0227] 또한, 세퍼레이터 기재는, 편면 또는 양면에 다공막층이 형성되어 있어도 된다. 다공막층이란, 예를 들어 일본 공개특허공보 2013-145763호에 기재되어 있는 바와 같은 비도전성 입자를 포함하는 층을 가리킨다.

[0228] (비수계 이차 전지용 전지 부재의 제조 방법)

[0229] 본 발명의 비수계 이차 전지용 전지 부재의 제조 방법은, 본 발명의 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을, 전극 기재 또는 세퍼레이터 기재 상에 잉크젯법에 의해 도공하는 공정(도공 공정)과, 전극 기재 또는 세퍼레이터 기재 상에 도공된 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 건조시키는 공정(건조 공정)을 포함한다.

[0230] <도공 공정>

[0231] 도공 공정에서는, 본 발명의 접착층용 조성물의 액적을, 잉크젯 방식의 도공기의 노즐을 통하여, 전극 기재 또는 세퍼레이터 기재 상에 도공한다. 잉크젯 방식의 도공기는 종래 공지의 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 후술하는 도공기(도 2의 51~54)를 사용하여 도공을 행할 수 있다. 제조 효율의 관점에서는, 접착층용 조성물은 전극 기재 또는 세퍼레이터 기재 상에 도공하는 것이 바람직하고, 건조 공정을 용이하게 행하는 관점에서는, 접착층용 조성물은, 전극 기재 상에 도공하는 것이 바람직하다. 그리고, 접착층용 조성물은, 전극 기재의 전극 합재층 상에 도포하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 접착층용 조성물은, 폴리알킬렌글리콜에 의해 증점성이 향상되어 있기 때문에, 접착층용 조성물을 전극 기재의 전극 합재층 상에 도공해도, 전극 합재층 중으로의 접착층용 조성물의 함침이 억제되어 있기 때문이다.

[0232] 잉크젯법에 의한 도공 조건은, 접착층용 조성물을 기재 상에 도공 가능하면 특별히 한정되지 않고, 얻어지는 접착층의 원하는 형태(평면시 형상, 도트의 직경, 도트의 두께, 도트의 피치, 피복률, 단위 면적당 질량 등)에 따라 적당히 조정할 수 있다.

[0233] <<전극 기재 및 세퍼레이터 기재>>

[0234] 전극 기재 및 세퍼레이터 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 기지의 전극 기재 및 세퍼레이터 기재를 사용할 수 있다. 예를 들어, 「비수계 이차 전지용 전지 부재」의 항에서 상술한 전극 기재 및 세퍼레이터 기재를 사용할 수 있다.

[0235] <건조 공정>

[0236] 건조 공정에서는, 기재 상에 도공된 접착층용 조성물을 건조하여, 접착층용 조성물의 건조물로 이루어지는 접착층을 기재 상에 형성한다. 건조 방법으로는, 특별히 한정되지 않고 공지의 방법을 이용할 수 있으며, 건조 방법의 예로는, 히터, 드라이어, 히트 롤러 등의 가열 장치를 사용한 건조법을 들 수 있다. 건조 조건은 특별히 한정되지 않지만, 건조 온도는 바람직하게는 50℃ 이상 90℃ 이하이고, 건조 시간은, 바람직하게는 1초간 이상 120초간 이하이다.

[0237] (비수계 이차 전지용 적층체)

[0238] 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 전극과, 세퍼레이터를 구비하고, 전극과 세퍼레이터가, 본 발명의 비수계 이차 전지용 접착층을 개재하여 접착되어 있는 것이다. 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는 전극과 세퍼레이터가, 본 발명의 비수계 이차 전지용 접착층을 개재하여 접착되어 있기 때문에, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있다.

[0239] 여기서, 세퍼레이터와 첩합되어 적층체를 구성하는 전극은, 정극뿐이어도 되고, 부극뿐이어도 되며, 정극 및 부극의 쌍방이어도 된다. 또한, 정극 및 부극의 쌍방을 세퍼레이터와 첩합하여 적층체를 얻는 경우, 적층체가 갖는 정극, 부극 및 세퍼레이터의 수는, 각각, 1개여도 되고, 2개 이상이어도 된다. 즉, 본 발명의 적층체의 구조는, 하기 (1)~(6)의 어느 것이어도 된다.

[0240] (1) 정극/세퍼레이터

[0241] (2) 부극/세퍼레이터

[0242] (3) 정극/세퍼레이터/부극

[0243] (4) 정극/세퍼레이터/부극/세퍼레이터

[0244] (5) 세퍼레이터/정극/세퍼레이터/부극

[0245] (6) 복수의 정극 및 부극이 세퍼레이터를 개재하여 번갈아 적층된 구조(예를 들어, 「세퍼레이터/부극/세퍼레이터/정극/세퍼레이터/부극・・・・・/세퍼레이터/정극」 등)

[0246] <전극>

[0247] 전극으로는, 특별히 한정되지 않고, 기지의 전극을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 「비수계 이차 전지용 전지 부재」의 항에서 기재한 것을 사용할 수 있다.

[0248] <세퍼레이터>

[0249] 세퍼레이터로는, 특별히 한정되지 않고, 기지의 세퍼레이터를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 「비수계 이차 전지용 전지 부재」의 항에서 기재한 것을 사용할 수 있다.

[0250] <접착층>

[0251] 전극과 세퍼레이터를 접착하는 접착층은, 본 발명의 비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 건조물이다. 즉, 당해 건조물은, 적어도 입자상 중합체에서 유래하는 중합체 및 폴리알킬렌글리콜에서 유래하는 중합체를 포함하고, 임의로, 상술한 그 밖의 성분을 포함한다.

[0252] 또한, 접착층의 바람직한 형태(도트의 직경, 도트의 두께, 도트의 피치, 피복률, 단위 면적당 질량 등)는, 「비수계 이차 전지용 접착층」의 항에서 설명한 것과 동일하다.

[0253] 또한, 입자상 중합체는, 접착층용 조성물 중에서는 입자 형상으로 존재하지만, 적층체에 있어서의 접착층 중에서는, 입자 형상이어도 되고, 그 밖의 임의의 형상이어도 된다.

[0254] (비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법)

[0255] 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법은, 전극 및 세퍼레이터의 적어도 일방의 첩합면(즉, 접착 재료(접착층)를 형성하는 면)에 접착 재료를 공급하는 공정(공급 공정)과, 접착 재료를 공급한 첩합면을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 가압하여 첩합하는 공정(첩합 공정)을 포함한다. 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법은, 첩합 공정 후에, 얻어진 첩합체를 절단하는 공정(절단 공정)을 포함하고 있어도 된다.

[0256] <공급 공정>

[0257] 공급 공정에서는, 전극(정극, 부극) 및 세퍼레이터의 적어도 일방의 첩합면에 접착 재료를 공급한다. 접착 재료의 공급은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 본 발명의 접착층용 조성물을 잉크젯법에 의해 도공하고, 건조함으로써 행할 수 있다. 혹은, 접착 재료의 공급은, 이형 기재로부터 박리하여 얻은 접착층을, 첩합면 상에 전사(적층)함으로써 행하여도 된다.

[0258] 한편, 이형 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 것을 사용할 수 있다.

[0259] 잉크젯법의 조건은, 접착층용 조성물을 도공 가능하면 특별히 한정되지 않고, 얻어지는 접착 재료의 원하는 형태(평면시 형상, 도트의 직경, 도트의 두께, 도트의 피치, 피복률, 단위 면적당 질량 등)에 따라 적당히 조정할 수 있다.

[0260] 접착층용 조성물을 잉크젯법에 의해 도공한 경우, 접착층용 조성물이 공급된 첩합면에 다른 부재를 접촉시키지 않고, 전극 및 세퍼레이터를 첩합 개시 위치까지 반송하면서, 반송 중에 접착층용 조성물을 건조시킬 수 있다. 접착층용 조성물이 공급된 첩합면에 다른 부재를 접촉시키지 않으면, 블로킹 등의 문제가 발생하지 않으므로, 적층체를 효율적으로 제조할 수 있다. 이형 기재로부터 박리하여 얻은 접착층을 공급하는 경우에는, 건조는 행하지 않을 수 있다.

[0261] 한편, 본 명세서에 있어서, 「첩합 개시 위치」란, 전극과 세퍼레이터의 첩합에 있어서, 전극의 첩합면과 세퍼레이터의 첩합면을 맞닿게 하는 위치를 말한다.

[0262] 전극 및 세퍼레이터의 반송은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 롤러, 벨트 컨베이어, 머니퓰레이터, 흡착 밴드 등의 임의의 반송 기구를 사용하여 행할 수 있다. 그 중에서도, 적층체의 제조 효율을 더욱 높이는 관점에서는, 전극 및 세퍼레이터의 적어도 일방을, 롤러를 사용하여 반송하는 것이 바람직하다.

[0263] 또한, 접착층용 조성물의 건조는, 특별히 한정되지 않고, 히터, 드라이어, 히트 롤러 등의 가열 장치를 사용하여 행할 수 있다. 접착층용 조성물이 공급된 전극 및/또는 세퍼레이터의 건조시의 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 50℃ 이상 90℃ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 건조 시간은, 특별히 한정되지 않지만, 1초간 이상 120초간 이하인 것이 바람직하다.

[0264] <첩합 공정>

[0265] 첩합 공정에서는, 첩합면을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 첩합한다. 첩합은, 첩합면을 개재하여 중첩한 전극과 세퍼레이터의 적층체를 가압함으로써 행한다.

[0266] 적층체의 가압 온도는, 전극과 세퍼레이터를 첩합할 수 있는 온도이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 10℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 20℃ 이상이며, 바람직하게는 35℃ 이하이

고, 보다 바람직하게는 30℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 25℃ 이하이다.

[0267] 적층체의 가압 온도가 상기 하한 이상이면, 전지 부재끼리의 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0268] 한편, 적층체의 가압 온도가 상기 상한 이하이면, 적층체의 제조 효율을 높일 수 있다.

[0269] 적층체의 가압은, 바람직하게는 0.1 MPa 이상, 보다 바람직하게는 0.5 MPa 이상, 바람직하게는 5 MPa 이하의 압력으로 행하여진다.

[0270] 적층체의 가압이 상기 하한 이상의 압력으로 행하여지면, 전지 부재끼리의 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0271] 한편, 적층체의 가압이 상기 상한 이하의 압력으로 행하여지면, 적층체의 변형(전극 합재층이나 세퍼레이터의 압괴 등)을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0272] 적층체의 가압 시간은, 20초 이하인 것이 바람직하고, 15초 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0273] 적층체의 가압 시간이 상기 상한 이하이면, 적층체의 제조 효율을 높일 수 있다.

[0274] <절단 공정>

[0275] 절단 공정은, 첩합 공정에서 얻어진 첩합체를 원하는 치수로 절단하는 공정이다. 절단은, 예를 들어, 첩합체의 두께 방향 양측으로부터 절단날로 첩합체를 끼워 넣어 절단하는 절단기 등, 이차 전지의 제조의 분야에 있어서 사용할 수 있는 임의의 절단기를 사용할 수 있다.

[0276] <<전극 및 세퍼레이터>>

[0277] 전극 및 세퍼레이터로는, 특별히 한정되지 않고, 기지의 전극 및 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 예를 들어, 「비수계 이차 전지용 접착층의 제조 방법」의 항에서 상술한 전극 및 세퍼레이터를 사용할 수 있다.

[0278] <<접착 재료>>

[0279] 전극과 세퍼레이터를 접착하는 접착 재료는, 본 발명의 비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 건조물이다. 즉, 당해 건조물은, 적어도 입자상 중합체에서 유래하는 중합체 및 폴리알킬렌글리콜에서 유래하는 중합체를 포함하고, 임의로, 상술한 그 밖의 성분을 포함한다.

[0280] 또한, 접착 재료의 바람직한 형태(도트의 직경, 도트의 두께, 도트의 피치, 피복률, 단위 면적당 질량 등)는, 「비수계 이차 전지용 접착층」의 항에서 설명한 것과 동일하다.

[0281] 또한, 입자상 중합체는, 비수계 이차 전지 접착층용 조성물 중에서는 입자 형상으로 존재하지만, 가압 후의 적층체에 있어서의 접착 재료(접착층) 중에서는, 입자 형상이어도 되고, 그 밖의 임의의 형상이어도 된다.

[0282] 이하, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 과정의 일례를, 도 2를 참조하여 설명한다.

[0283] 도 2를 참조하면, 부극 원단 롤로부터 권출된 장척의 부극 원단(20A)으로 이루어지는 부극 재료의 일방의 표면에, 제1 세퍼레이터 원단 롤로부터 권출된 장척의 제1 세퍼레이터 원단(10A)을 도공기(51)로부터 공급된 접착 재료를 개재하여 첩합한다. 그와 함께, 부극 원단(20A)으로 이루어지는 부극 재료의 타방의 표면에, 제2 세퍼레이터 원단 롤로부터 권출된 장척의 제2 세퍼레이터 원단(30A)을 도공기(52)로부터 공급된 접착 재료를 개재하여 첩합한다. 한편, 첩합은, 예를 들어 압착 롤러(61, 62)를 사용하여 행할 수 있다. 그리고, 제1 세퍼레이터 원단(10A)의 부극 원단(20A)측과는 반대측의 표면에 도공기(53)로부터 공급된 접착 재료를 개재하여 정극(40)을 소정의 배치 설치 피치로 첩합하여, 정극을 구비하는 첩합체를 얻는다. 한편, 도 2에서는, 제2 세퍼레이터 원단(30A)의 부극 원단(20A)측과는 반대측의 표면에 도공기(54)로부터 접착 재료를 공급하여, 길이 방향으로 인접하는 정극(40) 사이에서 첩합체를 절단하여 얻어지는 적층체를 중첩하여 중첩체를 제작할 때에 적층체끼리를 양호하게 접착할 수 있도록 하고 있다. 그리고, 절단기(70)를 사용해 첩합체를 절단하여, 적층체를 얻는다.

[0284] (비수계 이차 전지)

[0285] 본 발명의 비수계 이차 전지는, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 구비한다. 본 발명의 비수계 이차 전지는, 예를 들어, 전극(정극 및 부극)과, 전해액과, 세퍼레이터를 구비한다. 그리고, 정극 및 부극의 적어도 일방과 세퍼레이터가 본 발명의 비수계 이차 전지용 접착층을 개재해 첩합되어, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 형성하고 있다. 본 발명의 비수계 이차 전지는, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 구비하고 있으므로, 전해액 주액성, 전지 부재끼리의 접착성, 및 사이클 특성이 우수하다.

[0286] <전극>

[0287] 본 발명의 이차 전지에 사용하는 전극으로는, 특별히 한정되지 않고, 기지의 전극을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 「비수계 이차 전지용 전지 부재」의 항에서 기재한 것을 사용할 수 있다.

[0288] <세퍼레이터>

[0289] 본 발명의 이차 전지에 사용하는 세퍼레이터로는, 특별히 한정되지 않고, 기지의 세퍼레이터를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 「비수계 이차 전지용 전지 부재」의 항에서 기재한 것을 사용할 수 있다.

[0290] <전해액>

[0291] 본 발명의 이차 전지에 사용하는 전해액으로는, 통상, 유기 용매에 지지 전해질을 용해한 유기 전해액이 사용된다. 예를 들어, 비수계 이차 전지가 리튬 이온 이차 전지인 경우에는, 지지 전해질로는, 리튬염이 사용된다. 리튬염으로는, 예를 들어, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, $LiClO_4$, CF_3SO_3Li, $C_4F_9SO_3Li$, CF_3COOLi, $(CF_3CO)_2NLi$, $(CF_3SO_2)_2NLi$, $(C_2F_5SO_2)NLi$ 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 용매에 녹기 쉬워 높은 해리도를 나타내므로, $LiPF_6$, $LiClO_4$, CF_3SO_3Li가 바람직하고, $LiPF_6$이 특히 바람직하다. 한편, 전해질은 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 통상은, 해리도가 높은 지지 전해질을 사용할수록 리튬 이온 전도성이 높아지는 경향이 있으므로, 지지 전해질의 종류에 의해 리튬 이온 전도성을 조절할 수 있다.

[0292] 또한, 전해액에 사용하는 유기 용매로는, 지지 전해질을 용해할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 디메틸카보네이트(DMC), 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 등의 카보네이트류; γ-부티로락톤, 포름산메틸 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류; 술포란, 디메틸술폭시드 등의 함황 화합물류; 등이 호적하게 사용된다. 또한 이들 용매의 혼합액을 사용해도 된다. 그 중에서도, 유전율이 높아, 안정적인 전위 영역이 넓으므로 카보네이트류를 사용하는 것이 바람직하고, 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트의 혼합물을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0293] 또한, 전해액에는, 기지의 첨가제, 예를 들어, 비닐렌카보네이트(VC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC)나 에틸메틸술폰 등을 첨가해도 된다.

[0294] (비수계 이차 전지의 제조 방법)

[0295] 본 발명의 비수계 이차 전지는, 예를 들어, 적층체를 중첩하여 얻어지는 중첩체를, 필요에 따라 전지 형상에 따라 감기, 접기 등을 하여 디바이스 용기(전지 용기)에 넣고, 디바이스 용기에 전해액을 주입하여 봉구함으로써 제조할 수 있다. 한편, 중첩체로는, 적층체 그 자체를 사용해도 되고, 적층체를 복수 중첩하여 제조해도 된다. 또한, 중첩체는, 적층체와, 추가의 전지 부재(전극 및/또는 세퍼레이터 등)를 중첩하여 제작해도 된다. 또한, 본 발명의 이차 전지에는, 내부의 압력 상승, 과충방전 등의 발생을 방지하기 위하여, 필요에 따라, 퓨즈, PTC 소자 등의 과전류 방지 소자, 익스팬디드 메탈, 리드판 등을 설치해도 된다. 이차 전지의 형상은, 예를 들어, 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등 어느 것이어도 된다.

[0296] **실시예**

[0297] 이하, 본 발명에 대하여 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하의 설명에 있어서, 양을 나타내는 「%」 및 「부」는, 특별히 언급하지 않는 한, 질량 기준이다.

[0298] 또한, 복수 종류의 단량체를 공중합하여 제조되는 중합체에 있어서, 어느 단량체를 중합하여 형성되는 단량체 단위의 상기 중합체에 있어서의 비율은, 별도로 언급하지 않는 한, 통상은, 그 중합체의 중합에 사용하는 전체 단량체에서 차지하는 당해 어느 단량체의 비율(투입비)과 일치한다.

[0299] 실시예 및 비교예에 있어서의 각종 측정 및 평가는 이하의 방법에 의해 행하였다.

[0300] <유리 전이 온도>

[0301] 실시예 및 비교예에서 조제한 입자상 중합체 또는 입자상 바인더의 수분산액을, 각각, 온도 130℃ 하에서 1시간 건조함으로써 측정 시료로 하였다. 측정 시료 10 mg을 알루미늄 팬에 계량하고, 시차열 분석 측정 장치(에스아이아이·나노테크놀로지사 제조 「EXSTAR DSC6220」)로, 측정 온도 범위 -100℃~200℃ 사이에서, 승온 속도 10

℃/분으로, JIS Z8703에 규정된 조건 하에서 측정을 실시하여, 시차 주사 열량 분석(DSC) 곡선을 얻었다. 한편, 레퍼런스로서 빈 알루미늄 팬을 사용하였다. 이 승온 과정에서, 미분 신호(DDSC)가 0.05 mW/분/mg 이상이 되는 DSC 곡선의 흡열 피크가 나오기 직전의 베이스라인과, 흡열 피크 후에 최초로 나타나는 변곡점에서의 DSC 곡선의 접선과의 교점을, 유리 전이 온도(℃)로서 구하였다.

[0302] <체적 평균 입자경>

[0303] 실시예 및 비교예에서 조제한 입자상 중합체 및 입자상 바인더의 체적 평균 입자경은, 레이저 회절법으로 측정하였다. 구체적으로는, 조제한 입자상 중합체 또는 입자상 바인더를 포함하는 수분산 용액(고형분 농도 0.1 질량%)을 시료로 하고, 레이저 회절식 입자경 분포 측정 장치(베크만·쿨터사 제조, 제품명 「LS-13 320」)에 의해 얻어진 입도 분포(체적 기준)에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경으로서 구하여, 체적 평균 입자경 D50(nm)으로 하였다.

[0304] <수평균 분자량>

[0305] 실시예 및 비교예에서 사용한 폴리알킬렌글리콜을 물로 희석하여, 농도를 0.05%로 조정하였다. 이어서, PTFE제 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하여 시료를 얻었다. 이 시료를, 이하의 조건의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의해 분석하여, 폴리알킬렌글리콜의 수평균 분자량을 구하였다.

[0306] 장치: 겔 침투 크로마토그래프 GPC(Agilent사 제조, 제품명 「1260 Infinity II HPLC」)

[0307] 검출기: 시차 굴절률 검출기 RI(Agilent사 제조, 제품명 「1260 Infinity II RI 검출기」)

[0308] 칼럼: TSKgel GMPWXL 2개(φ7.8 mm × 30 cm, 토소 제조)

[0309] 용매: 0.1 M 트리스 완충액(pH 9, 0.1 M 염화칼륨 첨가)

[0310] 유속: 0.7 mL/분

[0311] 칼럼 온도: 40℃

[0312] 주입량: 0.2 mL

[0313] 표준 시료: 토소 및 Sigma-Aldrich 제조, 단분산 폴리에틸렌옥사이드

[0314] <잉크젯 토출 특성>

[0315] 각 실시예 및 비교예에서 제조한 비수계 이차 전지 접착층용 조성물에 대하여, 고성능 유리 노즐 헤드(IJHD-100, 마이크로젯사 제조)를 탑재한 토출 실험 키트(IJK-200S, 마이크로젯사 제조)를 사용하여 토출 시험을 실시하였다. 그리고, 토출 특성을 이하의 기준으로 평가하였다.

[0316] A: 정치 시간 15분 이상에서도 재토출 가능

[0317] B: 정치 시간 10분 이상에서 재토출 가능하고, 15분 미만에서 재토출 불가능해짐

[0318] C: 정치 시간 5분 이상에서 재토출 가능하고, 10분 미만에서 재토출 불가능해짐

[0319] D: 정치 시간 5분 미만에서 재토출 불가능해짐

[0320] <전극과 세퍼레이터의 접착력(드라이 접착 강도)>

[0321] 각 실시예 및 비교예와 동일한 조건 하, 편면에 접착층(접착 재료)이 도공된 부극과 세퍼레이터를 온도 25℃, 압력 1 MPa의 프레스 조건으로 10초간 프레스하고, 첩합한 후의 적층체(즉, 1매의 부극과, 1매의 세퍼레이터가, 접착 재료를 개재하여 첩합되어 이루어지는 적층체)를 채취하여, 시험편으로 하였다.

[0322] 이 시험편을, 부극의 집전체측의 면을 아래로 하여, 부극의 집전체측의 표면에 셀로판 테이프를 첩부하였다. 이 때, 셀로판 테이프로는 JIS Z1522에 규정되는 것을 사용하였다. 또한, 셀로판 테이프는 수평한 시험대에 고정해 둔 것이다. 그리고, 세퍼레이터의 일단을 연직 상방으로 인장 속도 50 mm/min으로 잡아당겨 떼어냈을 때의 응력을 측정하였다.

[0323] 이 측정을 합계 6회 행하고, 응력의 평균값을 필 강도로서 구하여, 부극과 세퍼레이터의 접착성을 하기의 기준으로 평가하였다. 필 강도가 클수록, 전극(부극)과 세퍼레이터의 접착성이 높은 것을 나타낸다.

[0324] A: 필 강도가 5.0 N/m 이상

[0325] B: 필 강도가 3.0 N/m 이상 5.0 N/m 미만

[0326] C: 필 강도가 1.0 N/m 이상 3.0 N/m 미만

[0327] D: 필 강도가 1.0 N/m 미만

[0328] <전해액 주액성>

[0329] 각 실시예 및 비교예에서 제작한 비수계 이차 전지용 적층체를 전지의 외장으로서의 알루미늄 포장재 외장으로 감싸고, 전해액(용매: 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트/비닐렌카보네이트 = 68.5/30/1.5(체적비), 전해질: 농도 1 M의 $LiPF_6$)을 주액 시간을 다르게 하면서 공기가 남지 않도록 주입하였다.

[0330] 그리고, 주액시에 전해액이 끓어 넘치지 않는 최단의 주액 시간을 구하고, 하기의 기준으로 평가하였다. 최단의 주액 시간이 짧을수록, 전해액 주액성이 우수한 것을 나타낸다.

[0331] A: 최단의 주액 시간이 100초 미만

[0332] B: 최단의 주액 시간이 100초 이상 300초 미만

[0333] C: 최단의 주액 시간이 300초 이상 500초 미만

[0334] D: 최단의 주액 시간이 500초 이상

[0335] <사이클 특성>

[0336] 먼저, 각 실시예 및 비교예에서 제작한 리튬 이온 이차 전지를, 온도 25℃의 분위기 하에서, 4.3 V까지 정전류 정전압(CC CV) 충전하고, 셀을 준비하였다. 준비한 셀을, 온도 -10℃의 분위기 하에서, 0.2 C 및 1 C의 정전류법에 의해 3.0 V까지 방전하고, 전기 용량을 구하였다. 그리고, 전기 용량의 비(= (1 C에서의 전기 용량/0.2 C에서의 전기 용량) × 100(%))로 나타내어지는 방전 용량 유지율을 구하였다. 이들 측정을, 리튬 이온 이차 전지 5셀에 대하여 행하고, 구해진 방전 용량 유지율의 평균값을, 출력 특성으로서 구하였다.

[0337] 이어서, 리튬 이온 이차 전지를 가압 지그로 1 MPa의 면압이 되도록 체결한 후, 45℃에서의 사이클 시험을 실시하였다. 사이클 시험 조건을 1 C CC + CV 충전(4.3 V, 1/50 C Cut), 1 C CC 방전(3.0 V Cut)으로 하여, 충방전 사이클을 500회 반복하였다. 그 후, 가압 지그 체결한 채, 25℃로 강온하고, 상기와 동일하게 하여 출력 특성을 측정하였다. 사이클 전후에서의 저항 유지율(%)(= 사이클 시험 후의 방전 용량 유지율/사이클 시험 전의 방전 용량 유지율 × 100)을 산출하고, 하기의 기준으로 평가하였다. 사이클 전후에서의 저항 유지율이 클수록, 사이클 시험에서의 저항 상승이 작고, 즉, 사이클 특성이 우수한 것을 나타내고 있다.

[0338] A: 저항 유지율이 80% 이상

[0339] B: 저항 유지율이 60% 이상 80% 미만

[0340] C: 저항 유지율이 40% 이상 60% 미만

[0341] D: 저항 유지율이 40% 미만

[0342] (실시예 1)

[0343] <입자상 중합체의 조제>

[0344] 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 100 부, 과황산암모늄 0.1 부를, 각각 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 온도 80℃로 승온하였다. 한편, 다른 용기에서, 이온 교환수 40 부, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨 0.2 부, 불소 비함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 n-부틸아크릴레이트 91.1 부, 산기 함유 단량체로서의 메타크릴산 1.9 부, 및 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.1 부, (메트)아크릴로니트릴 단량체로서의 아크릴로니트릴 1.9 부를 혼합하여, 코어부 형성용 단량체 조성물을 얻었다. 이 코어부 형성용 단량체 조성물을 3시간에 걸쳐 상기 반응기에 연속적으로 첨가하여 온도 80℃에서 중합 반응을 행하였다. 중합 전화율이 95%가 될 때까지 중합을 계속시킴으로써, 코어부를 구성하는 입자상의 중합체를 포함하는 수분산액을 얻었다. 이어서, 이 수분산액에, 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌 4.75 부, 및 산기 함유 단량체로서의 메타크릴산 0.25 부를 포함하는 쉘부 형성용 단량체 조성물을 60분간에 걸쳐 연속으로 공급하고, 중합을 계속하였다. 중합 전화율이 98%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시킴으로써, 입자상 중합체를 포함하는 수분산액을 조제하였다.

[0345] 얻어진 입자상 중합체의 체적 평균 입자경 및 유리 전이 온도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0346] 또한, 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용하여 입자상 중합체의 단면 구조를 관측함으로써, 입자상 중합체가, 쉘부가 코어부의 외표면을 부분적으로 덮고 있는 코어쉘 구조를 갖는 것을 확인하였다.

[0347] <비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 조제>

[0348] 입자상 중합체의 수분산액을 고형분 상당으로 100 부에, 폴리알킬렌글리콜로서의 폴리에틸렌글리콜 600(수평균 분자량: 600)을 60 부와, 저분자량 다가 알코올로서의 글리세린을 60 부와, 분산제(수용성 중합체)로서의 아크릴산암모늄계 중합체(토아 합성 주식회사 제조, 아론(등록상표) A-6114)를 고형분 상당으로 1 부 첨가하고, 또 이온 교환수를 1779 부 첨가하여, 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 얻었다.

[0349] 그리고, 얻어진 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 사용하여, 잉크젯 토출 특성 및 드라이 접착성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0350] <부극 원단의 제작>

[0351] 교반기 장착 5 MPa 내압 용기에, 1,3-부타디엔 33 부, 이타콘산 3.5 부, 스티렌 63.5 부, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨 0.4 부, 이온 교환수 150 부 및 중합 개시제로서의 과황산칼륨 0.5 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 온도 50℃로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전화율이 96%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 부극 합재층용 결착재(SBR)를 포함하는 혼합물을 얻었다. 상기 부극 합재층용 결착재를 포함하는 혼합물에, 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, pH 8로 조정 후, 가열 감압 증류에 의해 미반응 단량체의 제거를 행하였다. 그 후, 온도 30℃ 이하까지 냉각하여, 원하는 부극 합재층용 결착재를 포함하는 수분산액을 얻었다.

[0352] 다음으로, 부극 활물질로서의 인조 흑연(체적 평균 입자경: 15.6 μm) 100 부, 점도 조정제로서의 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염(닛폰 제지사 제조, 제품명 「MAC350HC」)의 2% 수용액을 고형분 상당으로 1 부, 및 이온 교환수를 혼합하여 고형분 농도 68%로 조정한 후, 온도 25℃에서 60분간 더 혼합하였다. 게다가, 이온 교환수로 고형분 농도를 62%로 조정한 후, 온도 25℃에서 15분간 더 혼합하였다. 얻어진 혼합액에, 상기의 부극 합재층용 결착재를 포함하는 수분산액을 고형분 상당으로 1.5 부, 및 이온 교환수를 넣어, 최종 고형분 농도가 52%가 되도록 조정하고, 다시 10분간 혼합하였다. 이것을 감압 하에서 탈포 처리하여 유동성이 좋은 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물을 얻었다.

[0353] 얻어진 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물을, 콤마 코터로, 집전체인 두께 20 μm의 구리박의 양면 상에, 건조 후의 막두께가 150 μm 정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 구리박을 0.5 m/분의 속도로 온도 60℃의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 그 후, 온도 120℃에서 2분간 가열 처리하여, 프레스 전의 부극 원단을 얻었다. 이 프레스 전의 부극 원단을 롤 프레스로 압연하여, 부극 합재층의 두께가 80 μm인 프레스 후의 부극 원단을 얻었다.

[0354] <정극 원단의 제작>

[0355] 정극 활물질로서의 체적 평균 입자경 12 μm의 $LiCoO_2$를 100 부와, 도전재로서의 아세틸렌 블랙(덴카 주식회사 제조, 제품명 「HS-100」)을 2 부와, 결착재로서의 폴리불화비닐리덴(쿠레하사 제조, 제품명 「#7208」)을 고형분 상당으로 2 부와, 용매로서의 N-메틸피롤리돈을 혼합하여 전체 고형분 농도를 70%로 하였다. 이들을 플래네터리 믹서에 의해 혼합하여, 비수계 이차 전지 정극용 슬러리 조성물을 얻었다.

[0356] 얻어진 비수계 이차 전지 정극용 슬러리 조성물을, 콤마 코터로, 집전체인 두께 20 μm의 알루미늄박의 양면 상에, 건조 후의 막두께가 150 μm 정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 알루미늄박을 0.5 m/분의 속도로 온도 60℃의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 그 후, 온도 120℃에서 2분간 가열 처리하여, 정극 원단을 얻었다.

[0357] 그리고, 얻어진 정극 원단을, 롤 프레스기를 사용하여 압연함으로써, 정극 합재층을 구비하는 프레스 후의 정극 원단을 얻었다.

[0358] <세퍼레이터 원단의 준비>

[0359] 폴리에틸렌(PE)제의 세퍼레이터 원단(제품명 아사히카세이 제조 「ND412」)을 준비하였다.

[0360] <비수계 이차 전지용 적층체의 제조>

[0361] 제작한 비수계 이차 전지 접착층용 조성물, 부극 원단, 정극 원단 및 세퍼레이터 원단을 사용하여, 도 3에 나타

내는 바와 같이 하여 적층체를 제작하였다. 한편, 도 3 중, 부호 91은 반송 롤러를 나타내고, 부호 92는 히트 롤러를 나타낸다.

[0362] 구체적으로는, 부극 원단 롤로부터 권출한 부극 원단(20A)을 10 m/분의 속도로 반송하면서, 부극 원단(20A)의 일방의 표면 상에, 잉크젯 방식의 도공기(52)(코니카 제조, KM1024(시어 모드 타입))의 잉크젯 헤드로부터 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 공급하여, 세퍼레이터 원단 롤로부터 권출된 제2 세퍼레이터 원단(30A)과 부극 원단(20A)을 압착 롤러(61, 62)로 첩합하였다. 또한, 부극 원단(20A)의 타방의 표면 상에, 잉크젯 방식의 도공기(51)(코니카 제조, KM1024(시어 모드 타입))의 잉크젯 헤드로부터 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 공급하여, 세퍼레이터 원단 롤로부터 권출된 제1 세퍼레이터 원단(10A)과, 부극 원단(20A) 및 제2 세퍼레이터 원단(30A)의 적층체를 압착 롤러(61, 62)로 첩합하였다. 게다가, 제1 세퍼레이터 원단(10A)의 부극 원단(20A)측과는 반대측의 표면에, 잉크젯 방식의 도공기(53)(코니카 제조, KM1024(시어 모드 타입))의 잉크젯 헤드로부터 접착층용 조성물을 공급하여, 미리 절단해 둔 정극(40)을 재치한 후, 제1 세퍼레이터 원단(10A), 부극 원단(20A) 및 제2 세퍼레이터 원단(30A)의 적층체와, 정극(40)을 압착 롤러(61, 62)로 첩합하였다. 그리고, 잉크젯 방식의 도공기(54)(코니카 제조, KM1024(시어 모드 타입))의 잉크젯 헤드로부터 정극(40) 상으로 접착층용 조성물을 공급한 후, 절단기(70)로 절단하여, 제2 세퍼레이터, 부극, 제1 세퍼레이터, 정극이 이 순서로 적층되어 이루어지는 적층체를 얻었다. 여기서, 정극(40) 및 부극 원단(20A)의 각각의 집전체의 단부에는, 전극 합재층(정극 합재층 또는 부극 합재층)이 형성되지 않은 부분이 형성되고, 미리 원하는 사이즈의 태브가 형성되도록 블랭킹되어 있어, 전극과 세퍼레이터의 첩합면 X, Y의 동일한 단연(端緣) 측에 정극 태브 및 부극 태브가 배치되도록 적층을 행하였다.

[0363] 얻어진 적층체를 사용하여, 전해액 주액성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0364] 한편, 압착 롤러(61, 62)를 사용한 첩합은, 온도 25℃, 압력 2 MPa로 행하였다.

[0365] 또한, 공급한 접착층용 조성물은, 반송 롤러(91)의 일부에 히트 롤러(92)를 사용함으로써 건조하였다(건조 온도: 70℃, 건조 시간: 1초간).

[0366] 여기서, 도공기(51~54)로부터의 접착층용 조성물의 공급은, 접착층용 조성물이 균일한 도트상의 패턴이 되도록 행하였다. 도트 사이즈는 직경 100 μm이고, 그 간격은 400 μm 피치였다. 접착 재료의 단위 면적당 질량은 0.2 g/m^2였다. 또한, 피복률을 측정한 결과 6.5%였다.

[0367] <이차 전지의 제조>

[0368] 또한, 상기에서 제작한 적층체를 5개 중첩하고, 온도 25℃, 압력 2 MPa로 10초간 프레스하여 얻어진 중첩체를 제작하여, 외장으로서의 알루미늄 포장재 외장으로 감싸고, 전해액(용매: 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트/비닐렌카보네이트 = 68.5/30/1.5(체적비), 전해질: 농도 1 M의 $LiPF_6$)을 주액하였다. 그 후, 알루미늄 포장재 외장의 개구를 온도 150℃의 히트 시일로 폐구하여, 용량 800 mAh의 적층형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다. 얻어진 이차 전지를 사용하여, 사이클 특성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0369] (실시예 2)

[0370] 입자상 중합체를 포함하는 수분산액으로서, 이하의 조제 방법으로 얻어진 것을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0371] <입자상 중합체의 조제>

[0372] 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 100 부, 과황산암모늄 0.3 부를, 각각 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 온도 80℃로 승온하였다. 한편, 다른 용기에서, 이온 교환수 40 부, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨 0.2 부, 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌 27.3 부, 불소 비함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 2-에틸헥실아크릴레이트 64.6 부, 산기 함유 단량체로서의 메타크릴산 3 부, 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.1 부를 혼합하여, 코어부 형성용 단량체 조성물을 얻었다. 이 코어부 형성용 단량체 조성물을 3시간에 걸쳐 상기 반응기에 연속적으로 첨가하여 온도 80℃에서 중합 반응을 행하였다. 중합 전화율이 95%가 될 때까지 중합을 계속시킴으로써, 코어부를 구성하는 입자상의 중합체를 포함하는 수분산액을 얻었다. 이어서, 이 수분산액에, 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌 4.75 부, 및 산기 함유 단량체로서의 메타크릴산 0.25 부를 포함하는 쉘부 형성용 단량체 조성물을 60분간에 걸쳐 연속으로 공급하고, 중합을 계속하였다. 중합 전화율이 98%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시킴으로써, 코어쉘 구조를 갖는 입자상 중합체를 포함하는

수분산액을 조제하였다.

[0373] (실시예 3)

[0374] 비수계 이차 전지 접착층용 조성물로서, 이하의 조제 방법으로 얻어진 것을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0375] <입자상 중합체의 조제>

[0376] 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 100 부, 과황산암모늄 0.3 부를, 각각 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 온도 80℃로 승온하였다. 한편, 다른 용기에서, 이온 교환수 40 부, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨 0.2 부, 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌 43.9 부, 불소 비함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 2-에틸헥실아크릴레이트 48 부, 산기 함유 단량체로서의 메타크릴산 3 부, 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.1 부를 혼합하여, 코어부 형성용 단량체 조성물을 얻었다. 이 코어부 형성용 단량체 조성물을 3시간에 걸쳐 상기 반응기에 연속적으로 첨가하여 온도 80℃에서 중합 반응을 행하였다. 중합 전화율이 95%가 될 때까지 중합을 계속시킴으로써, 코어부를 구성하는 입자상의 중합체를 포함하는 수분산액을 얻었다. 이어서, 이 수분산액에, 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌 4.7 부, 산기 함유 단량체로서의 메타크릴산 0.05 부, 및 (메트)아크릴로니트릴 단량체로서의 아크릴로니트릴 0.25 부를 포함하는 쉘부 형성용 단량체 조성물을 60분간에 걸쳐 연속으로 공급하고, 중합을 계속하였다. 중합 전화율이 98%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시킴으로써, 코어쉘 구조를 갖는 입자상 중합체를 포함하는 수분산액을 조제하였다.

[0377] <입자상 바인더의 조제>

[0378] 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 90 부, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨(카오 케미컬사 제조, 「네오켈렉스 G-15」) 0.05 부, 및 과황산암모늄 0.23 부를, 각각 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 70℃로 승온하였다.

[0379] 한편, 다른 용기에서 이온 교환수 50 부, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨 0.1 부, 산기 함유 단량체로서의 메타크릴산 2.3 부, (메트)아크릴로니트릴 단량체로서의 아크릴로니트릴 12.5 부, 불소 비함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 n-부틸아크릴레이트 79.9 부, 가교성 단량체로서의 N-메틸올아크릴아미드 3.8 부, 및 (메트)아크릴아미드 단량체로서의 아크릴아미드(AAm) 1.5 부를 혼합하여 단량체 조성물을 얻었다. 이 단량체 조성물을 4시간에 걸쳐 상기 반응기에 연속적으로 첨가하여 중합을 행하였다. 첨가 중에는, 80℃에서 반응을 행하였다. 첨가 종료 후, 80℃에서 3시간 더 교반하여 반응을 종료하고, 코어쉘 구조를 갖지 않는 입자상 바인더를 포함하는 수분산액을 조제하였다.

[0380] <비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 조제>

[0381] 입자상 중합체의 수분산액을 고형분 상당으로 100 부에, 입자상 바인더의 수분산액을 고형분 상당으로 10 부와, 폴리알킬렌글리콜로서의 폴리에틸렌글리콜 600을 60 부와, 저분자량의 다가 알코올로서의 글리세린을 60 부와, 분산제(수용성 중합체)로서의 아크릴산암모늄계 중합체(토아 합성 주식회사 제조, 아론(등록상표) A-6114)를 고형분 상당으로 1 부 첨가하고, 또 이온 교환수를 1769 부 첨가하여, 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 얻었다.

[0382] (실시예 4)

[0383] 입자상 바인더를 포함하는 수분산액으로서, 이하의 조제 방법으로 얻어진 것을 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 각종 조작, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0384] <입자상 바인더의 조제>

[0385] 교반기 장착 5 MPa 내압 용기 A에, 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌 3.15 부, 가교성 단량체로서의 1,3-부타디엔 1.66 부, 유화제로서의 라우릴황산나트륨 0.2 부, 이온 교환수 20 부, 및 중합 개시제로서의 과황산칼륨 0.03 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 60℃로 가온하여 중합을 개시시키고, 6시간 반응시켜 시드 입자를 얻었다.

[0386] 상기의 반응 후 75℃로 가온하고, 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌 59.05 부, 가교성 단량체로서의 1,3-부타디엔 31.34 부, 산기 함유 단량체로서의 이타콘산 3.8 부, 연쇄 이동제로서의 tert-도데실메르캅탄 0.25 부, 유화제로서의 라우릴황산나트륨 0.35 부를 넣은 다른 용기 B로부터, 이들의 혼합물의 내압 용기 A로의 첨가를 개시하였다. 이 첨가의 개시와 동시에, 중합 개시제로서의 과황산칼륨 1 부의 내압 용기 A로의 첨가를 개시함으로써 2단째의 중합을 개시하였다.

[0387] 또한, 2단째의 중합의 개시로부터 4시간 후(단량체 조성물 전체 중 70% 첨가 후), 내압 용기 A에, 극성기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 아크릴산-2-하이드록시에틸(2-하이드록시에틸아크릴레이트)을 1 부, 1시간반에 걸쳐 첨가하였다.

[0388] 즉, 단량체 조성물 전체로는, 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌 62.2 부, 가교성 단량체로서의 1,3-부타디엔 33 부, 산기 함유 단량체로서의 이타콘산 3.8 부, 극성기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 아크릴산-2-하이드록시에틸 1 부를 사용하였다.

[0389] 2단째의 중합 개시로부터 5시간반 후, 이들 단량체 조성물을 포함하는 혼합물의 전량 첨가가 완료되고, 그 후, 다시 85℃로 가온하여 6시간 반응시켰다.

[0390] 중합 전화율이 97%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켰다. 이 중합물을 포함하는 혼합물에, 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, pH 8로 조정하였다. 그 후, 가열 감압 증류에 의해 미반응 단량체의 제거를 행하였다. 또한 그 후 냉각하여, 코어쉘 구조를 갖지 않는 입자상 바인더를 포함하는 수분산액을 조제하였다.

[0391] (실시예 5)

[0392] 비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 조제에 있어서, 폴리에틸렌글리콜 600 대신에, 수평균 분자량이 200인 폴리에틸렌글리콜 200을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0393] (실시예 6)

[0394] 비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 조제에 있어서, 폴리에틸렌글리콜 600 대신에, 수평균 분자량이 400인 폴리프로필렌글리콜 400을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0395] (실시예 7)

[0396] 비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 조제에 있어서, 폴리에틸렌글리콜 600 대신에, 수평균 분자량이 1000인 폴리에틸렌글리콜 1000을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0397] (실시예 8)

[0398] 비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 조제에 있어서, 폴리에틸렌글리콜 600 대신에, 수평균 분자량이 1102인 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜(주식회사 ADEKA 제조, 아데카(등록상표) 플루로닉 L-31)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0399] (실시예 9)

[0400] 비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 조제에 있어서, 폴리에틸렌글리콜 600 대신에, 테트라에틸렌글리콜모노부틸에테르를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0401] (실시예 10)

[0402] 비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 조제에 있어서, 폴리에틸렌글리콜 600의 사용량을 20 부로 변경하고, 물의 사용량을 1817 부로 변경하고, 틱소제로서 카르복시메틸셀룰로오스를 2 부 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0403] (비교예 1)

[0404] 비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 조제에 있어서, 폴리에틸렌글리콜 600 대신에, 디에틸렌글리콜을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0405] (비교예 2)

[0406] 비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 조제에 있어서, 폴리에틸렌글리콜 600 대신에, 수평균 분자량이 2000인 폴리에틸렌글리콜 2000을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0407] (비교예 3)

[0408] 비수계 이차 전지 접착층용 조성물의 조제에 있어서, 폴리에틸렌글리콜 600의 사용량을 10 부로 변경하고, 글리세린의 사용량을 110 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 조작, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0409] 하기 표 1에 있어서,

[0410] 「BA」는, 부틸아크릴레이트를 나타내고,

[0411] 「MAA」는, 메타크릴산을 나타내고,

[0412] 「AN」은, 아크릴로니트릴을 나타내고,

[0413] 「2EHA」는, 2-에틸헥실아크릴레이트를 나타내고,

[0414] 「St」는, 스티렌을 나타내고,

[0415] 「EDMA」는, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트를 나타내고,

[0416] 「PEG」는, 폴리에틸렌글리콜을 나타내고,

[0417] 「PPG」는, 폴리프로필렌글리콜을 나타내고,

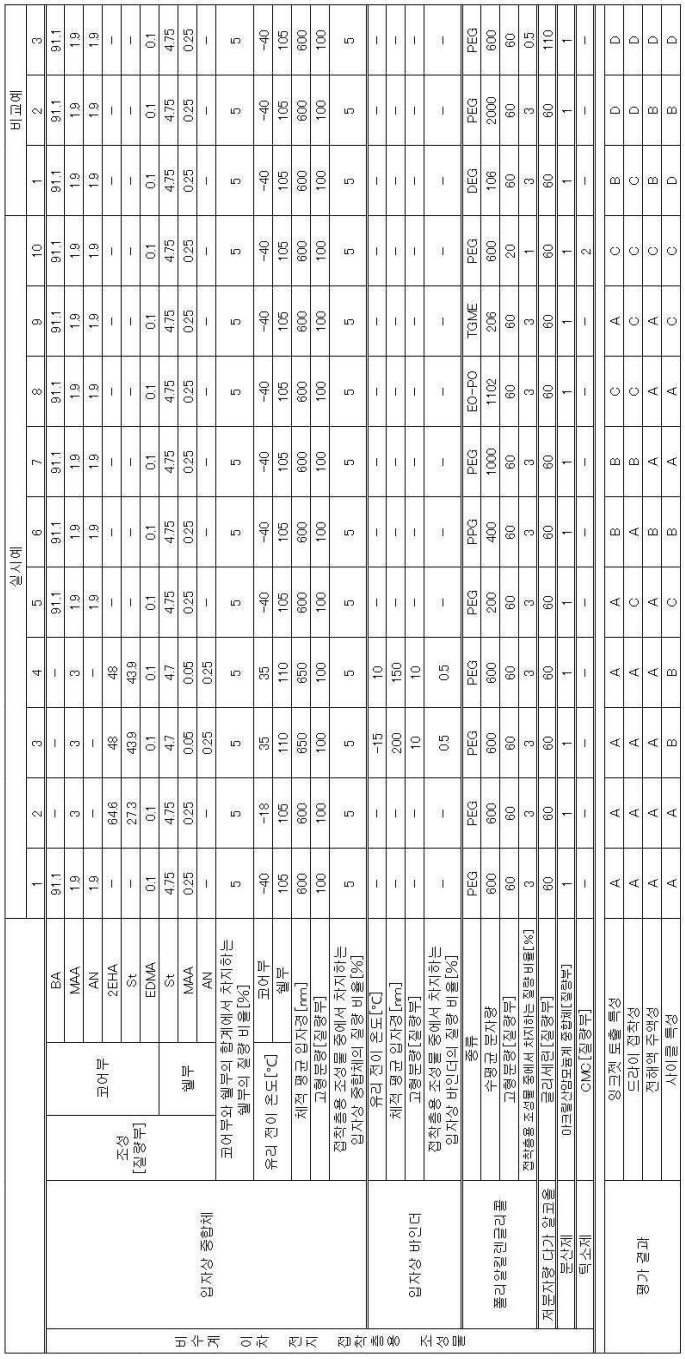
[0418] 「EO-PO」는, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜을 나타내고,

[0419] 「TGME」는, 테트라에틸렌글리콜모노부틸에테르를 나타내고,

[0420] 「DEG」는, 디에틸렌글리콜을 나타내고,

[0421] 「CMC」는, 카르복시메틸셀룰로오스를 나타낸다.

표 1



			실시예										비교예		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
비수계 이차 전지 접착층용 조성물	입자상 중합체	조성 [질량부]	BA	91.1	–	–	–	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1
			MAA	1.9	3	3	3	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
			AN	1.9	–	–	–	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
			2EHA	–	646	48	48	–	–	–	–	–	–	–	–
			St	–	27.3	43.9	43.9	–	–	–	–	–	–	–	–
			EDMA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
			St	4.75	4.75	4.7	4.7	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75
			MAA	0.25	0.25	0.05	0.05	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
			AN	–	–	0.25	0.25	–	–	–	–	–	–	–	–
		코어부와 쉘부의 합계에서 차지하는 쉘부의 질량 비율[%]		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		코어부	유리 전이 온도[°C]	-40	-18	35	35	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40
		쉘부	체적 평균 입자경[nm]	105	105	110	110	105	105	105	105	105	105	105	105
			고형분량(질량부)	600	600	650	650	600	600	600	600	600	600	600	600
		접착층용 조성물 중에서 차지하는 입자상 중합체의 질량 비율[%]		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
				5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	입자상 바인더	유리 전이 온도[°C]		–	–	-15	10	–	–	–	–	–	–	–	–
		체적 평균 입자경[nm]		–	–	200	150	–	–	–	–	–	–	–	–
		고형분량(질량부)		–	–	10	10	–	–	–	–	–	–	–	–
		접착층용 조성물 중에서 차지하는 입자상 바인더의 질량 비율[%]		–	–	0.5	0.5	–	–	–	–	–	–	–	–
	폴리알킬렌글리콜	종류		PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PPG	PEG	EO-PO	TGME	PEG	DEG	PEG	PEG
		수평균 분자량		600	600	600	600	200	400	1000	1102	206	600	106	2000	600
		고형분량[질량부]		60	60	60	60	60	60	60	60	60	20	60	60	60
	접착층용 조성물 중에서 차지하는 질량 비율[%]			3	3	3	3	3	3	3	3	3	1	3	3	0.5
	저분자량 다가 알코올	글리세린[질량부]		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	110
	분산제	아크릴산염모노머 중합체[질량부]		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	틱소제	CMC[질량부]		–	–	–	–	–	–	–	–	–	2	–	–	–
평가 결과		잉크젯 토출 특성		A	A	A	A	A	B	B	C	A	C	B	D	D
		드라이 접착성		A	A	A	A	C	A	B	C	C	C	C	D	D
		전해액 주액성		A	A	A	A	A	B	A	A	A	C	B	B	D
		사이클 특성		A	A	B	B	C	B	A	A	C	C	D	B	D

[0422]

[0423] 표 1로부터도 분명한 바와 같이, 실시예 1~10의 접착층용 조성물은, 잉크젯 토출 특성을 확보하면서, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[0424] **산업상 이용가능성**

[0425] 본 발명에 의하면, 잉크젯 토출 특성을 확보하면서, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 비수계 이차 전지 접착층용 조성물을 제공할 수 있다.

[0426] 또한, 본 발명에 의하면, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는, 비수계

이차 전지용 접착층, 비수계 이차 전지용 전지 부재, 및 비수계 이차 전지용 적층체를 제공할 수 있다.

[0427] 또한, 본 발명에 의하면, 전해액 주액성, 전지 부재끼리의 접착성, 및 사이클 특성이 우수한 비수계 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0428] 또한, 본 발명에 의하면, 비수계 이차 전지에 우수한 전해액 주액성을 부여하고, 비수계 이차 전지에 전지 부재끼리의 우수한 접착성을 부여하고, 또한, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는, 비수계 이차 전지용 전지 부재의 제조 방법 및 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

부호의 설명

[0429] 10A 제1 세퍼레이터 원단

20A 부극 원단

30A 제2 세퍼레이터 원단

40 정극

50 액적

51~54 도공기(노즐 헤드)

61, 62 압착 롤러

70 절단기

91 반송 롤러

92 히트 롤러

300 입자상 중합체

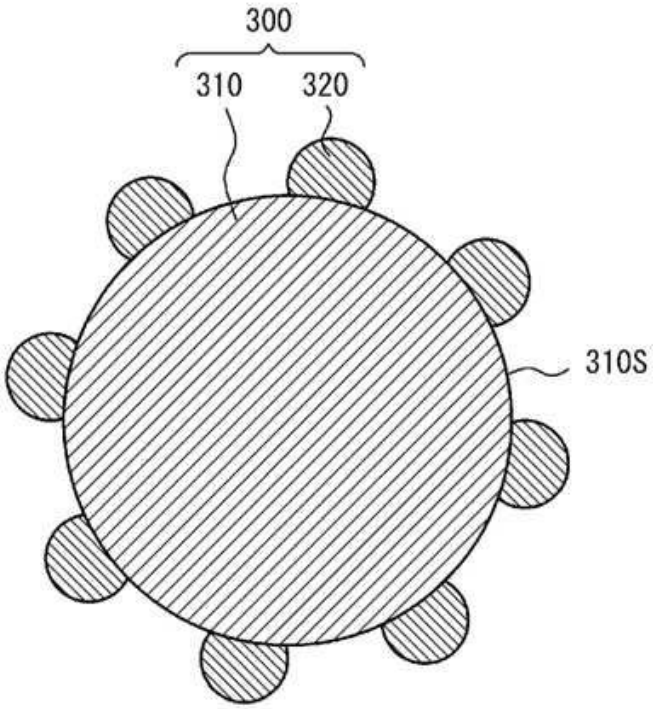
310 코어부

310S 코어부의 외표면

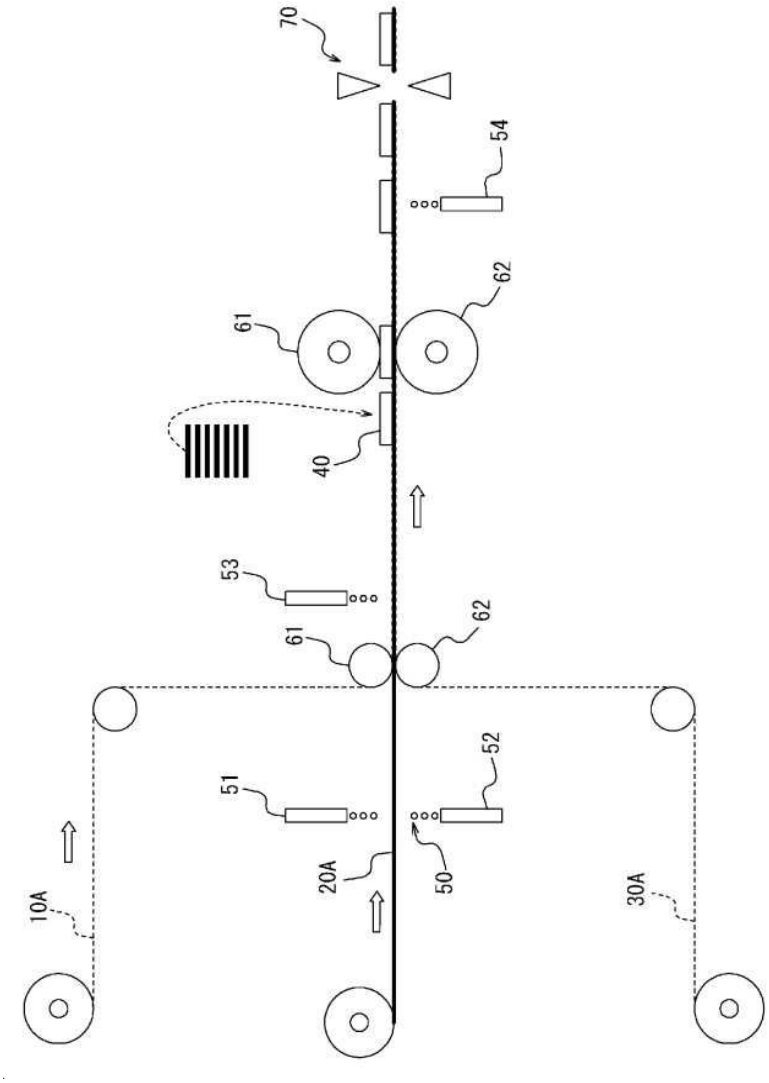
320 쉘부

도면

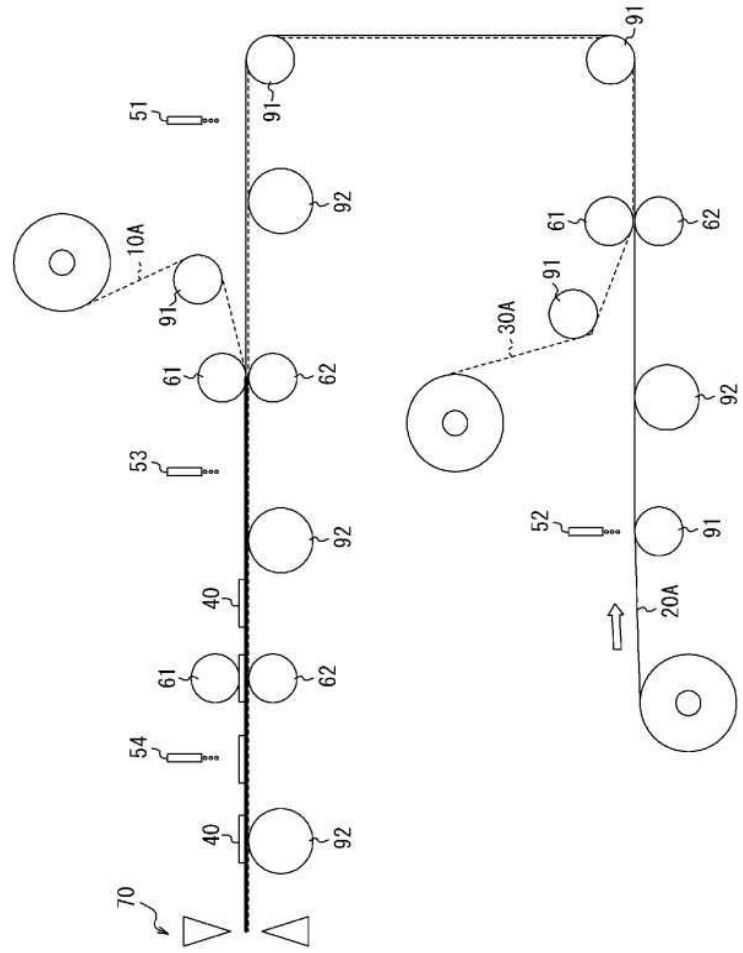
도면1



도면2



도면3


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