



(10) 申请公布号 CN 114982018 A

(43) 申请公布日 2022.08.30

(21) 申请号 202180009898.7

(22) 申请日 2021.02.19

(30) 优先权数据

2020-034360 2020.02.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.07.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/006480 2021.02.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/172229 JA 2021.09.02

(71) 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 宗野雅代

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

专利代理师 邵秋雨 刘继富

(51) Int.Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

C08F 287/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书23页 附图1页

(54) 发明名称

非水系二次电池电极用粘结剂组合物、非水系二次电池电极用浆料组合物、非水系二次电池用电极、以及非水系二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种粘结剂组合物,其包含颗粒状聚合物,上述颗粒状聚合物具有主干部分和接枝部分,上述主干部分由包含芳香族乙烯基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元的嵌段共聚物形成。嵌段共聚物所含有的芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量为15000以上,嵌段共聚物的重均分子量为150000以上且500000以下,且接枝部分相对于100质量%的嵌段共聚物的比例为1.0质量%以上且10.0质量%以下。

1. 一种非水系二次电池电极用粘结剂组合物, 包含颗粒状聚合物,
所述颗粒状聚合物具有主干部分和接枝部分, 所述主干部分由包含芳香族乙烯基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元的嵌段共聚物形成,
所述嵌段共聚物包含由所述芳香族乙烯基单体单元形成的芳香族乙烯基嵌段区域,
所述芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量为15000以上,
所述嵌段共聚物的重均分子量为150000以上且500000以下, 且
在将构成所述嵌段共聚物的全部重复单元的量作为100质量%的情况下, 所述接枝部分的比例为1.0质量%以上且10.0质量%以下。
2. 根据权利要求1所述的非水系二次电池电极用粘结剂组合物, 其中, 在将所述颗粒状聚合物在100℃的储能模量的值记为 $G'(100)$ 、将所述颗粒状聚合物在200℃的储能模量的值记为 $G'(200)$ 时, 由式: $\{G'(100) - G'(200)\} / G'(200)$ 得到的值为15.0以下。
3. 根据权利要求1或2所述的非水系二次电池电极用粘结剂组合物, 其中, 在将构成所述颗粒状聚合物的全部重复单元的量作为100质量%的情况下, 所述颗粒状聚合物中的所述芳香族乙烯基单体单元的比例为20.0质量%以上且50.0质量%以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的非水系二次电池电极用粘结剂组合物, 其中, 所述颗粒状聚合物具有的所述接枝部分包含含羧酸基单体单元。
5. 一种非水系二次电池电极用浆料组合物, 包含电极活性物质和权利要求1~4中任一项所述的非水系二次电池电极用粘结剂组合物。
6. 一种非水系二次电池用电极, 具有使用权利要求5所述的非水系二次电池电极用浆料组合物形成的电极复合材料层。
7. 一种非水系二次电池, 具有权利要求6所述的非水系二次电池用电极。

非水系二次电池电极用粘结剂组合物、非水系二次电池电极用浆料组合物、非水系二次电池用电极、以及非水系二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水系二次电池电极用粘结剂组合物、非水系二次电池电极用浆料组合物、非水系二次电池用电极、以及非水系二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等非水系二次电池(以下,有时仅简称为“二次电池”)具有小型、轻质、且能量密度高、还能够反复充放电的特性,被用于广泛的用途中。因此,近年来,以非水系二次电池的进一步高性能化为目的,正在研究电极等电池构件的改良。

[0003] 在此,锂离子二次电池等二次电池用的电极通常具有集流体和形成在集流体上的电极复合材料层。而且,电极复合材料层通过例如将浆料组合物涂敷在集流体上,使其干燥来形成,其中,上述浆料组合物是使电极活性物质和包含粘结材料的粘结剂组合物等分散在分散介质(溶剂)中而形成的。

[0004] 作为粘结剂组合物所包含的粘结材料,以往使用的是由具有芳香族乙烯基嵌段区域和包含脂肪族共轭二烯单体单元的区域共聚物形成的颗粒状聚合物。例如,专利文献1公开有一种非水系二次电池电极用粘结剂组合物,包含颗粒状聚合物A和颗粒状聚合物B,上述颗粒状聚合物A为具有芳香族乙烯基嵌段区域和包含脂肪族共轭二烯单体单元的区域共聚物,上述颗粒状聚合物B为包含脂肪族共轭二烯单体单元和芳香族乙烯基单体单元的无规共聚物。此外,例如,专利文献2公开有一种非水系二次电池用粘结剂组合物,其包含由具有芳香族乙烯基嵌段区域和包含脂肪族共轭二烯单体单元的区域共聚物形成的颗粒状聚合物和水,颗粒状聚合物的表面酸量在规定的范围内。进而此外,例如,专利文献3公开有一种非水系二次电池电极用粘结剂组合物,其含有颗粒状聚合物和受阻酚系抗氧化剂,该颗粒状聚合物由具有亲水性接枝链的接枝聚合物形成,该接枝聚合物是通过将合计为1质量份以上且40质量份以下的亲水性单体和/或大分子单体与100质量份的核颗粒进行接枝聚合反应形成的,该核颗粒包含嵌段共聚物,该嵌段共聚物含有芳香族乙烯基嵌段区域和异戊二烯嵌段区域,该异戊二烯嵌段区域的含有比例为70质量%以上且99质量%以下。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2018/168420号;

[0008] 专利文献2:国际公开第2019/107229号;

[0009] 专利文献3:国际公开第2019/172281号。

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 在此,为了充分除去水分,具有电极复合材料层的电极有时在用于二次电池的组

装前一边在例如100℃的高温进行加热一边进行干燥(以下,有时称作“加热干燥”)。本发明人经研究得知,使用上述现有技术的粘结剂组合物制作的电极在加热干燥后的剥离强度上存在进一步提高的余地。

[0012] 此外,在二次电池的制造工艺中,有时会将形成的电极切断为期望的尺寸。此时,如果电极所包含的粘结剂的粘接性不充分,则构成电极的颗粒状物质有可能从电极脱落(以下也称作“掉粉”),在电池的工作环境下有可能引起电池性能的降低。因此,电池构件需要不易掉粉,即需要具有高的耐掉粉性。

[0013] 因此,本发明的目的在于提供一种能够形成耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极的非水系二次电池电极用粘结剂组合物。

[0014] 此外,本发明的目的在于提供一种能够形成耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极的非水系二次电池电极用浆料组合物。

[0015] 进而,本发明的目的在于提供一种耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极。

[0016] 此外,本发明的目的在于提供一种具有该非水系二次电池用电极的非水系二次电池。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人为了解决上述问题而进行了深入研究。然后,本发明人新发现,通过使用含有颗粒状聚合物的非水系二次电池电极用粘结剂组合物,该颗粒状聚合物具有主干部分和接枝部分,该主干部分由包含芳香族乙烯基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元的嵌段共聚物形成,构成作为主干部分的嵌段共聚物的芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量、嵌段共聚物本身的重均分子量、及接枝部分相对于嵌段共聚物的比例分别在规定的范围内,则能够形成耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极,以至完成了本发明。

[0019] 即,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的非水系二次电池电极用粘结剂组合物的特征在于,包含颗粒状聚合物,上述颗粒状聚合物具有主干部分和接枝部分,上述主干部分由包含芳香族乙烯基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元的嵌段共聚物形成,上述嵌段共聚物包含由上述芳香族乙烯基单体单元形成的芳香族乙烯基嵌段区域,上述芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量为15000以上,上述嵌段共聚物的重均分子量为150000以上且500000以下,且在将构成上述嵌段共聚物的全部重复单元的量作为100质量%的情况下,上述接枝部分的比例为1.0质量%以上且10.0质量%以下。如果使用这样的包含规定的颗粒状聚合物的粘结剂组合物,则能够形成耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极。

[0020] 另外,聚合物的“单体单元”是指“使用单体得到的聚合物中所包含的来自该单体的重复单元”。此外,聚合物中的“重均分子量”能够通过本说明书的实施例所记载的方法进行测定。此外,聚合物“包含由单体单元形成的嵌段区域”是指在聚合物中存在仅由该单体单元连接键合而成的部分。进而此外,“嵌段区域的重均分子量”或“聚合物的重均分子量”能够通过本说明书的实施例所记载的方法进行测定。而且,接枝部分的比例能够通过本说明书的实施例所记载的方法进行测定。

[0021] 在此,本发明的非水系二次电池电极用粘结剂组合物优选在将上述颗粒状聚合物

在100℃的储能模量的值记为 G' (100)、在200℃的储能模量的值记为 G' (200)时,由式: $\{G'$ (100) - G' (200) $\} / G'$ (200)得到的值为15.0以下。如果颗粒状聚合物满足上述规定的属性值,则能够进一步提高得到的非水系二次电池用电极的耐掉粉性和加热干燥后的剥离强度。

[0022] 另外,颗粒状聚合物在各个温度的储能模量的值能够通过本说明书的实施例所记载的方法进行测定。

[0023] 此外,本发明的非水系二次电池电极用粘结剂组合物优选在将构成颗粒状聚合物的全部重复单元的量作为100质量%的情况下,上述颗粒状聚合物中的上述芳香族乙烯基单体单元的比例为20.0质量%以上且50.0质量%以下。如果颗粒状聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的比例在上述规定的范围内,则能够进一步提高得到的非水系二次电池用电极的耐掉粉性和加热干燥后的剥离强度。

[0024] 另外,聚合物中的单体单元的比例能够通过 $^1\text{H-NMR}$ 进行测定。

[0025] 进而,本发明的非水系二次电池电极用粘结剂组合物优选上述颗粒状聚合物具有的上述接枝部分包含含羧酸基单体单元。如果颗粒状聚合物具有的接枝部分包含含羧酸基单体单元,则能够提高使用粘结剂组合物制备的浆料组合物的稳定性。

[0026] 此外,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的非水系二次电池电极用浆料组合物的特征在于,包含电极活性物质和上述任一种非水系二次电池电极用粘结剂组合物。像这样包含电极活性物质和上述任一种粘结剂组合物的浆料组合物能够形成耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极。

[0027] 进而,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的非水系二次电池用电极的特征在于,具有使用上述的浆料组合物形成的电极复合材料层。具有使用上述的浆料组合物形成的电极复合材料层的电极的耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异。

[0028] 而且,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的非水系二次电池的特征在于,具有上述的非水系二次电池用电极。本发明的非水系二次电池由于具有耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的上述的非水系二次电池用电极所以电池特性优异、性能高。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,能够提供一种能够形成耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极的非水系二次电池电极用粘结剂组合物。

[0031] 此外,根据本发明,能够提供一种能够形成耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极的非水系二次电池电极用浆料组合物。

[0032] 进而,根据本发明,能够提供一种耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极。

[0033] 此外,根据本发明,能够提供一种具有该非水系二次电池用电极的非水系二次电池。

附图说明

[0034] 图1是在计算颗粒状聚合物的表面酸量时、将电导相对于添加的盐酸的累计量进行作图的图。

具体实施方式

[0035] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0036] 在此,本发明的非水系二次电池电极用粘结剂组合物可用于非水系二次电池的制造用途,能够用于例如本发明的非水系二次电池电极用浆料组合物的制备。而且,本发明的非水系二次电池电极用浆料组合物能够用于非水系二次电池的电极的形成,其中,能够特别优选在形成非水系二次电池的负极时使用。此外,本发明的非水系二次电池用电极由本发明的非水系二次电池电极用浆料组合物形成。而且,本发明的非水系二次电池具有本发明的非水系二次电池用电极。

[0037] (非水系二次电池电极用粘结剂组合物)

[0038] 本发明的粘结剂组合物包含颗粒状聚合物,进一步任意地含有能够在二次电池的电极中配合的其他成分。此外,本发明的非水系二次电池电极用粘结剂组合物能够进一步含有水等溶剂。而且,本发明的粘结剂组合物的特征在于,包含颗粒状聚合物,该颗粒状聚合物具有主干部分和接枝部分,该主干部分由包含芳香族乙烯基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元的嵌段共聚物形成。更详细地说,本发明的粘结剂组合物的特征在于,在颗粒状聚合物中,嵌段共聚物所含有的芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量为15000以上,嵌段共聚物的重均分子量为150000以上且500000以下,且接枝部分相对于100质量%的嵌段共聚物的比例为1.0质量%以上且10.0质量%以下。

[0039] 满足上述规定条件的颗粒状聚合物能够呈现出高耐热性,因此该颗粒状聚合物在加热干燥后也能够呈现出充分高的粘接能力。因此,使用包含该颗粒状聚合物的浆料组合物形成的电极即使在加热干燥后,剥离强度和耐掉粉性也优异。

[0040] 另外,在本说明书中,“加热干燥”也包括在真空状态下(减压下)进行的加热干燥(以下,有时称作“加热真空干燥”)。而且,使用本发明的粘结剂组合物形成的电极一边在例如100℃的高温进行加热一边进行真空干燥后的剥离强度(即,加热真空干燥后的剥离强度)也优异。

[0041] <颗粒状聚合物>

[0042] 颗粒状聚合物是作为粘结材料发挥功能的成分,能够在使用包含粘结剂组合物的浆料组合物形成的电极复合材料层中保持电极活性物质等成分不从电极复合材料层脱离、并且能够将隔着电极复合材料层的电极与间隔件粘接。在此,颗粒状聚合物为非水溶性的颗粒。另外,在本发明中,颗粒为“非水溶性”是指在25℃的温度将0.5g的聚合物溶解在100g的水中时、不溶成分为90质量%以上。

[0043] <<结构和组成>>

[0044] 颗粒状聚合物具有主干部分和接枝部分,上述主干部分由包含芳香族乙烯基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元的嵌段共聚物形成。更具体而言,颗粒状聚合物为具有接枝部分键合于由具有由芳香族乙烯基单体单元形成的嵌段区域(以下,有时简写作“芳香族乙烯基嵌段区域”)和由脂肪族共轭二烯单体单元形成的嵌段区域(以下,有时简写作“脂肪族共轭二烯嵌段区域”)的嵌段共聚物形成的主干部分的结构接枝共聚物。在此,芳香族乙烯基嵌段区域仅由芳香族乙烯基单体单元形成。脂肪族共轭二烯嵌段区域优选仅由脂肪族共轭二烯单体单元形成,但是除了包含脂肪族共轭二烯单体单元以外也可以包含亚烷基结构单元。

[0045] 另外,作为主干部分的嵌段共聚物也可以具有除了芳香族乙烯基单体单元、脂肪族共轭二烯单体单元及亚烷基结构单元以外的其他重复单元。

[0046] 在作为主干部分的嵌段共聚物中,芳香族乙烯基嵌段区域与脂肪族共轭二烯嵌段区域彼此相邻存在。此外,作为主干部分的共聚物能够具有1个或多个芳香族乙烯基嵌段区域。同样地,作为主干部分的嵌段共聚物能够具有1个或多个脂肪族共轭二烯嵌段区域。进而,作为主干部分的嵌段共聚物也可以具有除了芳香族乙烯基嵌段区域和脂肪族共轭二烯嵌段区域以外的其他区域。

[0047] 而且,具有由具有芳香族乙烯基嵌段区域和脂肪族共轭二烯嵌段区域的嵌段共聚物形成的主干部分的颗粒状聚合物兼具刚性和柔软性这两者,因此能够对使用粘结剂组合物形成的电极赋予高耐掉粉性和加热干燥后的优异的剥离强度。

[0048] [芳香族乙烯基嵌段区域]

[0049] 如上所述,芳香族乙烯基嵌段区域为本质上仅包含芳香族乙烯基单体单元作为重复单元的区域。

[0050] 在此,1个芳香族乙烯基嵌段区域可以仅由一种芳香族乙烯基单体单元构成,也可以由多种芳香族乙烯基单体单元构成,优选仅由1种芳香族乙烯基单体单元构成。

[0051] 此外,在1个芳香族乙烯基嵌段区域中可以包含偶联部位(即,构成1个芳香族乙烯基嵌段区域的芳香族乙烯基单体单元可以经由偶联部位进行连接)。

[0052] 而且,在作为主干部分的嵌段共聚物具有多个芳香族乙烯基嵌段区域的情况下,构成这些多个芳香族乙烯基嵌段区域的芳香族乙烯基单体单元的种类和比例可以相同也可以不同,优选相同。

[0053] 作为可形成构成作为主干部分的嵌段共聚物的芳香族乙烯基嵌段区域的芳香族乙烯基单体单元的芳香族乙烯基单体,可举出例如苯乙烯、苯乙烯磺酸及其盐、 α -甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、丁氧基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、以及乙烯基萘。其中,优选苯乙烯。这些能够单独使用1种或组合使用2种以上,优选单独使用1种。其中,优选苯乙烯。

[0054] 而且,在将构成颗粒状聚合物的全部重复单元(颗粒状聚合物具有的主干部分和接枝部分的重复单元的合计)的量作为100质量%的情况下,颗粒状聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的比例优选为20.0质量%以上,更优选为25.0质量%以上,优选为50.0质量%以下,更优选为40.0质量%以下,进一步优选为35.0质量%以下。另外,芳香族乙烯基单体单元在颗粒状聚合物中所占的比例通常与芳香族乙烯基嵌段区域在颗粒状聚合物中所占的比例一致。

[0055] 如果芳香族乙烯基单体单元在颗粒状聚合物中所占的比例在上述规定范围内,则能够适度地提高使用粘结剂组合物形成的电极复合材料层的刚性,使电极的加热干燥后的剥离强度进一步提高。

[0056] 芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量优选为15000以上,更优选为25000以上,进一步优选为27000以上,优选为60000以下,更优选为40000以下。如果芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量为上述下限值以上,则能够进一步提高使用粘结剂组合物形成的电极的加热干燥后的剥离强度。另一方面,如果芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量为上述上限值以下,则能够适度地提高使用粘结剂组合物形成的电极复合材料层的刚性,使电极的加热干燥后的剥离强度进一步提高。

[0057] [脂肪族共轭二烯嵌段区域]

[0058] 如上所述,脂肪族共轭二烯嵌段区域为本质上包含脂肪族共轭二烯单体单元作为重复单元的区域。

[0059] 在此,1个脂肪族共轭二烯嵌段区域能够由1种或多种脂肪族共轭二烯单体单元构成。

[0060] 此外,在1个脂肪族共轭二烯嵌段区域中可以包含偶联部位(即,构成1个脂肪族共轭二烯嵌段区域的脂肪族共轭二烯单体单元可以经由偶联部位进行连接)。

[0061] 而且,在作为主干部分的嵌段共聚物具有多个脂肪族共轭二烯嵌段区域的情况下,构成这些多个脂肪族共轭二烯嵌段区域的脂肪族共轭二烯单体单元的种类和比例可以相同也可以不同。

[0062] 作为构成作为主干部分的嵌段共聚物的脂肪族共轭二烯嵌段区域的脂肪族共轭二烯单体单元,可举出1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯等碳原子数为4以上的共轭二烯化合物。这些能够单独使用1种或组合使用2种以上。而且,在这些之中,从进一步提高电极的加热干燥后的剥离强度的观点出发,优选1,3-丁二烯、异戊二烯,特别优选1,3-丁二烯。

[0063] 在此,构成作为主干部分的嵌段共聚物的脂肪族共轭二烯嵌段区域的脂肪族共轭二烯单体单元可以被交联。即,构成脂肪族共轭二烯嵌段区域的脂肪族共轭二烯单体单元中可以包含将脂肪族共轭二烯交联而成的结构单元。如果脂肪族共轭二烯嵌段区域中包含将脂肪族共轭二烯交联而成的结构单元,则能够提高使用粘结剂组合物形成的电极的电解液注液性。

[0064] 而且,将脂肪族共轭二烯单体单元交联而成的结构单元能够通过将作为主干部分的嵌段共聚物交联而导入。

[0065] 在此,交联没有特别限定,能够使用例如将氧化剂和还原剂组合而成的氧化还原引发剂等自由基引发剂来进行。而且,作为氧化剂,能够使用例如二异丙苯过氧化氢、枯烯过氧化氢、叔丁基过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、二叔丁基过氧化物、异丁酰基过氧化物、苯甲酰基过氧化物等有机过氧化物。此外,作为还原剂,能够使用含有硫酸亚铁、环烷酸亚铜等处于还原状态的金属离子的化合物;甲磺酸钠等磺酸化合物;二甲基苯胺等胺化合物等。这些有机过氧化物和还原剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。进而,也可以任意地在交联配体的存在下进行交联反应。作为交联配体,没有特别限定,能够使用例如3-巯基-1,2-丙二醇等。

[0066] 另外,交联也可以在如下交联剂的存在下进行:二乙烯基苯等多乙烯基化合物;邻苯二甲酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、乙二醇双烯丙基碳酸酯等多烯丙基化合物;二丙烯酸乙二醇酯等各种二醇酯等。此外,交联也能够使用 γ 射线等活性能量射线的照射进行。

[0067] 而且,在将颗粒状聚合物中的全部重复单元(颗粒状聚合物具有的主干部分和接枝部分的重复单元的合计)的量作为100质量%的情况下,颗粒状聚合物中的脂肪族共轭二烯单体单元的比例优选为50.0质量%以上,更优选为55.0质量%以上,进一步优选为60.0质量%以上,优选为80.0质量%以下,更优选为75.0质量%以下。如果脂肪族共轭二烯单体单元在颗粒状聚合物中所占的比例在上述规定范围内,则能够适度地提高使用粘结剂组合物形成的电极复合材料层的柔软性,使电极的加热干燥后的剥离强度进一步提高。另外,上

述中的“脂肪族共轭二烯单体单元”也包含将脂肪族共轭二烯交联而成的结构单元。

[0068] 此外,脂肪族共轭二烯嵌段区域可以包含亚烷基结构单元。亚烷基结构单元为仅由通式: $-C_nH_{2n}-$ [其中, n 为2以上的整数] 所表示的亚烷基结构构成的重复单元。

[0069] 在此,亚烷基结构单元可以为直链状也可以为支链状,亚烷基结构单元优选为直链状、即直链亚烷基结构单元。此外,亚烷基结构单元的碳原子数优选为4以上(即,上述通式的 n 为4以上的整数)。

[0070] 另外,向脂肪族共轭二烯嵌段区域导入亚烷基结构单元的方法没有特别限定。可举出例如如下的方法:通过对包含脂肪族共轭二烯嵌段区域的聚合物进行加氢,从而将脂肪族共轭二烯嵌段区域所包含的脂肪族共轭二烯单体单元变换为亚烷基结构单元。

[0071] [嵌段共聚物的重均分子量]

[0072] 作为主干部分的嵌段共聚物的重均分子量需要为150000以上,优选为180000以上,需要为500000以下,优选为400000以下,更优选为300000以下,进一步优选为250000以下。如果作为主干部分的嵌段共聚物的重均分子量在上述范围内,则能够使得到的电极的耐掉粉性和加热干燥后的剥离强度提高。

[0073] 进而,上述的嵌段共聚物的重均分子量和芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量优选满足下述的关系。

[0074] $0.140 \leq (\text{芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量} / \text{嵌段共聚物的重均分子量}) \leq 0.220$

[0075] 进而, (芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量/嵌段共聚物的重均分子量) 的值更优选为0.200以下。

[0076] 如果嵌段共聚物的重均分子量和芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量满足上述的关系,则能够使得到的非水系二次电池用电极的耐掉粉性和加热干燥后的剥离强度进一步提高。

[0077] [接枝部分]

[0078] 颗粒状聚合物具有与由包含芳香族乙烯基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元的嵌段共聚物形成的主干部分键合的接枝部分。更具体而言,颗粒状聚合物具有作为接枝部分的聚合物与上述的由具有芳香族乙烯基嵌段区域和脂肪族共轭二烯嵌段区域的嵌段共聚物形成的主干部分的脂肪族共轭二烯嵌段区域键合的结构。

[0079] 作为颗粒状聚合物的接枝部分所包含的重复单元,可举出含酸性基单体单元、(甲基)丙烯酸酯单体单元、以及丙烯腈单元和甲基丙烯腈单元等含腈基单体单元等。

[0080] 作为能够形成含酸性基单体单元的含酸性基单体,可举出具有酸性基的单体,例如具有羧酸基的单体、具有磺酸基的单体、以及具有磷酸基的单体。

[0081] 而且,作为具有羧酸基的单体,可举出单羧酸及其衍生物、二羧酸及其酸酐以及它们的衍生物等。

[0082] 作为单羧酸,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等。

[0083] 作为单羧酸衍生物,可举出2-乙基丙烯酸、异巴豆酸、 α -乙酰氧基丙烯酸、 β -反式-芳氧基丙烯酸、 α -氯- β -E-甲氧基丙烯酸等。

[0084] 作为二羧酸,可举出马来酸、富马酸、衣康酸等。

[0085] 作为二羧酸衍生物,可举出:甲基马来酸、二甲基马来酸、苯基马来酸、氯马来酸、

二氯马来酸、氟马来酸；马来酸壬酯、马来酸癸酯、马来酸十二烷基酯、马来酸十八烷基酯、马来酸氟烷基酯等马来酸单酯。

[0086] 作为二羧酸的酸酐，可举出马来酸酐、丙烯酸酐、甲基马来酸酐、二甲基马来酸酐等。

[0087] 另外，作为具有羧酸基的单体，也能够使用通过水解生成羧酸基的酸酐。

[0088] 此外，作为具有磺酸基的单体，可举出例如乙烯基磺酸、甲基乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺酸乙酯、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸等。

[0089] 进而，作为具有磷酸基的单体，可举出例如磷酸-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸甲基-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸乙基-(甲基)丙烯酰氧基乙酯等。

[0090] 另外，在本发明中，“(甲基)烯丙基”指的是烯丙基和/或甲基烯丙基，“(甲基)丙烯酰”指的是丙烯酰和/或甲基丙烯酰。

[0091] 作为能够形成(甲基)丙烯酸酯单体单元的(甲基)丙烯酸酯单体，可举出例如：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正十四烷基酯、丙烯酸硬脂酯等丙烯酸烷基酯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸正十四烷基酯、甲基丙烯酸硬脂酯等甲基丙烯酸烷基酯等。

[0092] 在此，作为能够用于形成颗粒状聚合物的接枝部分所包含的重复单元的上述的各种单体，可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。而且，从进一步提高使用粘结剂组合物制备的浆料组合物的稳定性的观点出发，作为用于形成颗粒状聚合物的接枝部分所包含的重复单元的单体，优选使用含酸性基单体，更优选使用含羧酸基单体，进一步优选使用甲基丙烯酸、衣康酸及丙烯酸，特别优选使用甲基丙烯酸。

[0093] 另外，向作为主干部分的嵌段共聚物导入接枝部分的方法没有特别限定。例如，能够通过制备上述规定的嵌段共聚物，将该嵌段共聚物作为主干部分，使用已知的方法将上述的含酸性基单体等接枝聚合，从而得到具有接枝部分的聚合物与作为主干部分的嵌段共聚物的脂肪族共轭二烯单体单元键合的结构接枝共聚物。

[0094] 而且，在将构成颗粒状聚合物的由嵌段共聚物形成的主干部分的全部重复单元的量作为100质量%的情况下，构成颗粒状聚合物中的接枝部分的单体单元的比例需要为1质量%以上，优选为1.5质量%以上，需要为10质量%以下，优选为5.0质量%以下。如果构成接枝部分的单体单元的比例在上述范围内，则能够提高使用粘结剂组合物形成的电极的耐掉粉性和加热干燥后的剥离强度。特别是，如果构成接枝部分的单体单元的比例为上述下限值以上，则能够提高包含粘结剂组合物的浆料组合物的稳定性。

[0095] <<体积平均粒径>>

[0096] 颗粒状聚合物的体积平均粒径优选为0.10 μm 以上，更优选为0.18 μm 以上，进一步优选为0.25 μm 以上，优选为2.00 μm 以下，更优选为1.20 μm 以下，进一步优选为0.80 μm 以下。

通过使颗粒状聚合物的体积平均粒径为上述下限值以上,能够提高使用包含粘结剂组合物的浆料组合物形成的电极的电解液注液性。此外,通过使颗粒状聚合物的体积平均粒径为上述上限值以下,颗粒状聚合物的比表面积变大,能够提高颗粒状聚合物所能够实现的粘接能力,结果是,能够进一步提高使用粘结剂组合物形成的电极的耐掉粉性和加热干燥后的剥离强度。

[0097] <<颗粒状聚合物的储能模量>>

[0098] 颗粒状聚合物优选在100℃测定的储能模量的值和200℃测定的储能模量的值满足下述关系。

[0099] $\{G'(100) - G'(200)\} / G'(200) \leq 15.0$

[0100] (其中, $G'(100)$ 为颗粒状聚合物在100℃的储能模量的值, $G'(200)$ 为颗粒状聚合物在200℃的储能模量的值。)

[0101] 进而, $\{G'(100) - G'(200)\} / G'(200)$ 的值优选为1.0以上,更优选为1.6以上,优选为10.0以下,更优选为8.0以下。对于颗粒状聚合物,如果在100℃测定的储能模量的值和200℃测定的储能模量的值满足上述关系,则能够使得到的非水系二次电池用电极的耐掉粉性和加热干燥后的剥离强度进一步提高。

[0102] 其原因并不明确,推测如下。在以往的可作为粘结剂成分使用的聚合物中,储能模量的值存在随着温度的升高而下降的倾向。此时,随着温度的升高的储能模量的下降率越大,换言之,与相对低温条件下测定的储能模量的值相比,在相对高温条件下测定的储能模量的值越低,可认为该聚合物的耐热性越差。因此可认为,在本发明中,通过采用以在100℃测定的储能模量的值和200℃测定的储能模量的值满足上述关系的方式来设计组成和结构的颗粒状聚合物,能够新创造出耐热性显著优异的颗粒状聚合物。

[0103] 另外,颗粒状聚合物的储能模量能够通过对于颗粒状聚合物的组成和结构进行适当设计来控制。更具体而言,在颗粒状聚合物中,通过适当增加芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量、使嵌段共聚物的重均分子量在适当的范围内、以及将接枝部分相对于嵌段共聚物整体的比例控制在适当的范围,从而能够将颗粒状聚合物的储能模量的值控制在优选的范围。

[0104] 进而,作为颗粒状聚合物在200℃的储能模量的值的 $G'(200)$ 的值优选为0.1MPa以上,更优选为0.2MPa以上,进一步优选为1.0MPa以下。进而此外,作为颗粒状聚合物在100℃的储能模量的值的 $G'(100)$ 的值优选为0.4MPa以上,更优选为0.8MPa以上,进一步优选为1.0MPa以下。如果储能模量的值满足上述范围,则能够使得到的非水系二次电池用电极的耐掉粉性和加热干燥后的剥离强度进一步提高。

[0105] <<颗粒状聚合物的制备方法>>

[0106] 上述的颗粒状聚合物能够经过例如如下工序来制备:在有机溶剂中对上述的芳香族乙烯基单体和脂肪族共轭二烯单体等单体进行嵌段聚合,得到作为主干部分的嵌段共聚物的溶液的工序(嵌段共聚物溶液制备工序);在得到的嵌段共聚物的溶液中添加水进行乳化由此将嵌段共聚物颗粒化的工序(乳化工序);以及对已颗粒化的嵌段共聚物进行接枝聚合,得到接枝部分与作为主干部分的嵌段共聚物键合而成的颗粒状聚合物的水分散液的工序(接枝工序)。

[0107] 另外,在颗粒状聚合物的制备中,接枝工序也可以在乳化工序之前进行。即,颗粒

状聚合物也可以通过进行如下工序来制备：在嵌段共聚物溶液制备工序之后，进行对得到的嵌段共聚物的溶液所包含的嵌段共聚物进行接枝聚合而得到接枝部分与作为主干部分的嵌段共聚物键合而成的聚合物的溶液的工序（接枝工序）；其后，在该聚合物的溶液中添加水进行乳化由此将规定的聚合物颗粒化而得到颗粒状聚合物的水分散液的工序（乳化工序）。

[0108] 此外，颗粒状聚合物的制备中也可以包括除了上述的嵌段共聚物溶液制备工序、乳化工序、接枝工序以外的其他工序。

[0109] [嵌段共聚物溶液制备工序]

[0110] 嵌段共聚物溶液制备工序中的嵌段共聚的方法没有特别限定。能够通过例如如下方式制备嵌段共聚物：在已使第一单体成分聚合的溶液中加入与第一单体成分不同的第二单体成分来进行聚合，根据需要进一步反复进行单体成分的添加和聚合。另外，用作反应溶剂的有机溶剂也没有特别限定，能够根据单体的种类等适当选择。

[0111] 在此，优选在后述的乳化工序前，将如上所述地进行嵌段共聚而得到的嵌段共聚物供给到使用偶联剂的偶联反应中。如果进行偶联反应，则能够通过利用偶联剂使例如嵌段共聚物中所包含的二嵌段结构体彼此的末端键合而变换为三嵌段结构体（即能够降低二嵌段结构体的量）。

[0112] 作为能够在上述偶联反应中使用的偶联剂，没有特别限定，可举出例如二官能的偶联剂、三官能的偶联剂、四官能的偶联剂、五官能以上的偶联剂。

[0113] 作为二官能的偶联剂，可举出例如：二氯硅烷、一甲基二氯硅烷、二氯二甲基硅烷等二官能度卤代硅烷；二氯乙烷、二溴乙烷、二氯甲烷、二溴甲烷等二官能度卤代烷烃；二氯化锡、一甲基二氯化锡、二甲基二氯化锡、一乙基二氯化锡、二乙基二氯化锡、一丁基二氯化锡、二丁基二氯化锡等二官能度卤化锡。

[0114] 作为三官能的偶联剂，可举出例如：三氯乙烷、三氯丙烷等三官能度卤代烷烃；甲基三氯硅烷、乙基三氯硅烷等三官能度卤代硅烷；甲基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷等三官能度烷氧基硅烷。

[0115] 作为四官能的偶联剂，可举出例如：四氯化碳、四溴化碳、四氯乙烷等四官能度卤代烷烃；四氯硅烷、四溴硅烷等四官能度卤代硅烷；四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷等四官能度烷氧基硅烷；四氯化锡、四溴化锡等四官能度卤化锡。

[0116] 作为五官能以上的偶联剂，可举出例如1,1,1,2,2-五氯乙烷、全氯乙烷、五氯苯、全氯苯、八溴二苯醚、十溴二苯醚等。

[0117] 这些能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0118] 在上述之中，作为偶联剂，优选二氯二甲基硅烷。另外，通过使用偶联剂的偶联反应，来自该偶联剂的偶联部位被导入到构成嵌段共聚物的高分子链（例如三嵌段结构体）中。

[0119] 另外，上述的嵌段聚合和任意进行的偶联反应后得到的嵌段共聚物的溶液可以直接供给到后述的乳化工序中，也能够根据需要对嵌段共聚物进行上述的加氢后再供给到乳化工序中。

[0120] [乳化工序]

[0121] 乳化工序中的乳化的方法没有特别限定，优选例如将在上述的嵌段共聚物溶液制

备工序中得到的嵌段共聚物的溶液与乳化剂的水溶液的预混合物转相乳化的方法。在此，转相乳化能够使用例如已知的乳化剂和乳化分散机。具体而言，作为乳化分散机，没有特别限定，能够使用例如商品名“均质器”（艾卡公司制）、商品名“Polytron”（KINEMATICA公司制）、商品名“TK自动均质混合器”（特殊机化工业公司制）等间歇式乳化分散机；商品名“TK管线均质混合器”（特殊机化工业公司制）、商品名“胶体磨”（神钢Pantec公司制）、商品名“Thrasher”（日本焦化工业公司制）、商品名“Trigonal湿式微粉碎机”（三井三池化工机公司制）、商品名“Cavitron”（Eurotec公司制）、商品名“Milder”（太平洋机工公司制）、商品名“Fine flow mill”（太平洋机工公司制）等连续式乳化分散机；商品名“微流化器”（瑞穗工业公司制）、商品名“Nanomizer”（奈欧麦勒株式会社制）、商品名“APV Gaulin”（Gaulin公司制）、“LAB1000”（斯必克流体公司制）等高压乳化分散机；商品名“膜乳化机”（冷化工业公司制）等膜乳化分散机；商品名“振动混合器”（冷化工业公司制）等振动式乳化分散机；商品名“超声波均质器”（必能信公司制）等超声波乳化分散机等。另外，利用乳化分散机的乳化操作的条件（例如处理温度、处理时间等）没有特别限定，以成为期望的分散状态的方式适当选择即可。

[0122] 然后，能够根据需要，从转相乳化后得到的乳化液中通过已知的方法除去有机溶剂等，得到已颗粒化的嵌段共聚物的水分散液。

[0123] [接枝工序]

[0124] 接枝工序中的接枝聚合的方法没有特别限定，优选例如在接枝聚合的单体的存在下，使用氧化还原引发剂等自由基引发剂来使嵌段共聚物的接枝聚合和交联同时进行的方法。另外，作为自由基引发剂，能够使用在“结构和组成”项目中作为能够用于导入将脂肪族共轭二烯单体单元交联而成的结构单元的自由基引发剂而记载的氧化还原引发剂。

[0125] 在此，反应条件能够根据嵌段共聚物的组成以及期望的表面酸量的大小等进行调节。

[0126] 而且，在接枝工序中，能够得到具有接枝部分以及由包含芳香族乙烯基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元的嵌段共聚物形成的主干部分的颗粒状聚合物的水分散液。另外，在乳化工序之后进行接枝工序的情况下，即，在对已经颗粒化的嵌段共聚物进行接枝聚合的情况下，含酸性基单体单元等通过接枝聚合导入的单体单元相比于存在于颗粒状聚合物的中心部更多存在于表面侧，成为偏在于表层部的结构。

[0127] [其他工序]

[0128] 颗粒状聚合物的制备中也可以包括除了上述的嵌段共聚物溶液制备工序、乳化工序以及接枝工序以外的其他工序。

[0129] 而且，在颗粒状聚合物的制备中，作为其他工序，也可以包含将颗粒状聚合物的水分散液进行纯化的纯化工序。

[0130] <溶剂>

[0131] 本发明的粘结剂组合物能够进一步含有水等溶剂。在此，作为溶剂，可举出水、包含水的水溶液、以及水与少量有机溶剂的混合溶液。其中，溶剂优选为水。

[0132] <其他成分>

[0133] 本发明的粘结剂组合物能够含有除了上述成分以外的成分（其他成分）。例如，粘结剂组合物也可以包含除了上述的颗粒状聚合物以外的已知的颗粒状粘结材料（例如，苯

乙烯丁二烯无规共聚物和丙烯酸聚合物等)。

[0134] 进而, 粘结剂组合物也可以包含已知的添加剂。作为这样的已知的添加剂, 可举出例如抗老化剂、抗氧化剂、消泡剂、分散剂等。而且, 作为抗老化剂, 没有特别限定, 能够使用例如对甲酚、环戊二烯及异丁烯的反应物, 作为抗氧化剂, 没有特别限定, 能够使用例如: 4-[[4,6-双(辛基硫基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]-2,6-二叔丁基苯酚等受阻酚系抗氧化剂; 3,9-双(十八烷基氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷等亚磷酸酯系抗氧化剂等。

[0135] 另外, 其他成分可以单独使用1种, 也可以以任意比率组合使用2种以上。

[0136] <粘结剂组合物的制备方法>

[0137] 而且, 本发明的粘结剂组合物能够在水等溶剂的存在下混合颗粒状聚合物和任意使用的其他成分来进行制备, 没有特别限定。另外, 在使用颗粒状聚合物的分散液制备粘结剂组合物的情况下, 也可以将分散液所含有的液体成分直接用作粘结剂组合物的溶剂。

[0138] (非水系二次电池电极用浆料组合物)

[0139] 本发明的浆料组合物是用于电极的电极复合材料层的形成用途的组合物, 包含上述的粘结剂组合物, 进一步含有电极活性物质。即, 本发明的浆料组合物含有上述的颗粒状聚合物、电极活性物质、以及上述的溶剂, 进一步任意地含有其他成分。而且, 如果使用本发明的浆料组合物, 则能够形成耐掉粉性和加热干燥后的剥离强度优异的电极。而且, 通过将耐掉粉性和加热干燥后的剥离强度优异的电极用于二次电池, 能够使该二次电池发挥优异的电池特性。

[0140] <粘结剂组合物>

[0141] 作为粘结剂组合物, 使用包含上述的颗粒状聚合物的本发明的粘结剂组合物。

[0142] 另外, 浆料组合物中的粘结剂组合物的配合量没有特别限定。例如, 相对于100质量份的电极活性物质, 粘结剂组合物的配合量以固体成分换算计能够为0.5质量份以上且15质量份以下的量。

[0143] <电极活性物质>

[0144] 而且, 作为电极活性物质, 没有特别限定, 能够使用可用于二次电池的已知的电极活性物质。具体而言, 作为可在例如作为二次电池的一个例子的锂离子二次电池的电极复合材料层中使用的电极活性物质, 没有特别限定, 能够使用以下的电极活性物质。

[0145] [正极活性物质]

[0146] 作为可配合在锂离子二次电池的正极的正极复合材料层中的正极活性物质, 能够使用例如含有过渡金属的化合物, 例如过渡金属氧化物、过渡金属硫化物、锂与过渡金属的复合金属氧化物等。另外, 作为过渡金属, 可举出例如Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等。

[0147] 具体而言, 作为正极活性物质, 没有特别限定, 可举出含锂钴氧化物(LiCoO₂)、锰酸锂(LiMn₂O₄)、含锂镍氧化物(LiNiO₂)、Co-Ni-Mn的含锂复合氧化物、Ni-Mn-Al的含锂复合氧化物、Ni-Co-Al的含锂复合氧化物、橄榄石型磷酸铁锂(LiFePO₄)、橄榄石型磷酸锰锂(LiMnPO₄)、Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (0<x<2) 所表示的锂过量的尖晶石化合物、Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]₂O₂、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄等。

[0148] 另外, 上述的正极活性物质可以单独使用1种, 也可以组合使用2种以上。

[0149] [负极活性物质]

[0150] 作为可配合在锂离子二次电池的负极的负极复合材料层中的负极活性物质,可举出例如碳系负极活性物质、金属系负极活性物质、以及将这些组合的负极活性物质等。

[0151] 在此,碳系负极活性物质是指能够插入(也称为“掺杂”)锂的、以碳为主要骨架的活性物质。而且,作为碳系负极活性物质,具体而言,可举出焦炭、中间相碳微球(MCMB)、中间相沥青系碳纤维、热解气相生长碳纤维、酚醛树脂烧结合体、聚丙烯腈系碳纤维、准各向同性碳、糠醇树脂烧结合体(PFA)和硬碳等碳质材料、以及天然石墨(Graphite)和人造石墨等石墨质材料。

[0152] 此外,金属系负极活性物质为包含金属的活性物质,通常是指在结构中包含能够插入锂的元素、在插入有锂的情况下的每单位质量的理论电容量为500mAh/g以上的活性物质。而且,作为金属系活性物质,可举出例如锂金属、能够形成锂合金的单质金属(例如,Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn、Ti等)及这些的氧化物、硫化物、氮化物、硅化物、碳化物、磷化物等。进而,能够举出钛酸锂等氧化物。

[0153] 另外,上述的负极活性物质可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0154] <其他成分>

[0155] 作为可配合在浆料组合物中的其他成分,没有特别限定,可举出导电材料、与可配合在本发明的粘结剂组合物中的其他成分同样的成分。另外,其他成分可以单独使用1种,也可以以任意比率组合使用2种以上。

[0156] <浆料组合物的制备>

[0157] 浆料组合物的制备方法没有特别限定。

[0158] 例如,能够在水系介质的存在下混合粘结剂组合物、电极活性物质和根据需要使用的其他成分来制备浆料组合物。

[0159] 另外,在制备浆料组合物时使用的水等溶剂中也包含粘结剂组合物所包含的成分。此外,混合方法没有特别限制,能够使用通常能够使用的搅拌机、分散机进行混合。

[0160] (非水系二次电池用电极)

[0161] 本发明的非水系二次电池用电极具有使用上述的非水系二次电池电极用浆料组合物形成的电极复合材料层。因此,电极复合材料层由上述的浆料组合物的干燥物构成,通常含有电极活性物质和来自颗粒状聚合物的成分,任意地含有其他成分。另外,电极复合材料层中所包含的各成分为上述非水系二次电池电极用浆料组合物中所包含的各成分,这些各成分的优选的存在比与浆料组合物中的各成分的优选的存在比相同。此外,在浆料组合物中,颗粒状聚合物以颗粒形状存在,而在使用浆料组合物形成的电极复合材料层中,颗粒状聚合物可以为颗粒形状,也可以为其他任意的形状。

[0162] 而且,本发明的非水系二次电池用电极由于使用上述的非水系二次电池电极用浆料组合物来形成电极复合材料层,所以耐掉粉性和加热干燥后的剥离强度优异。进而,本发明的非水系二次电池用电极的加热真空干燥后的剥离强度也优异。而且,通过将耐掉粉性和加热干燥后的剥离强度优异的电极用于二次电池,能够使该二次电池发挥优异的电池特性。

[0163] <非水系二次电池用电极的制造>

[0164] 在此,本发明的非水系二次电池用电极的电极复合材料层能够使用例如以下的方法形成。

[0165] 1) 在集流体的表面涂敷本发明的浆料组合物,接下来进行干燥的方法;
[0166] 2) 将集流体浸渍在本发明的浆料组合物中,然后将其干燥的方法;以及
[0167] 3) 在离型基材上涂敷本发明的浆料组合物,进行干燥,制造电极复合材料层,将得到的电极复合材料层转印到集流体的表面的方法。

[0168] 在这些之中,上述1)的方法因为容易控制电极复合材料层的层厚,所以特别优选。详细而言,上述1)的方法包含在集流体上涂敷浆料组合物的工序(涂敷工序);以及使涂敷在集流体上的浆料组合物干燥而在集流体上形成电极复合材料层的工序(干燥工序)。

[0169] [涂敷工序]

[0170] 作为在集流体上涂敷上述浆料组合物的方法,没有特别限定,能够使用公知的方法。具体而言,作为涂敷方法,能够使用刮刀法、浸渍法、逆转辊法、直接辊法、凹版印刷法、挤压法、刷涂法等。此时,可以仅在集流体的单面涂敷浆料组合物,也可以在两面涂敷。涂敷后干燥前的集流体上的浆料膜的厚度能够根据干燥而得到的电极复合材料层的厚度来适当设定。

[0171] 在此,作为涂敷浆料组合物的集流体,可使用具有导电性、且具有电化学耐久性的材料。具体而言,作为集流体,能够使用由例如铁、铜、铝、镍、不锈钢、钛、钽、金、铂等形成的集流体。另外,上述的材料可以单独使用1种,也可以以任意比率组合使用2种以上。

[0172] [干燥工序]

[0173] 作为干燥集流体上的浆料组合物的方法,没有特别限定,能够使用公知的方法,能够使用例如利用暖风、热风、低湿风的干燥方法;真空干燥法;利用红外线、电子射线等的照射的干燥法。通过像这样干燥集流体上的浆料组合物,能够在集流体上形成电极复合材料层,得到具有集流体和电极复合材料层的非水系二次电池用电极。

[0174] 另外,干燥工序之后,还可以使用模压或辊压等对电极复合材料层实施加压处理。通过加压处理,能够使电极复合材料层与集流体的密合性提高,并且能够将得到的电极复合材料层更进一步高密度化。另外,上述的加压处理后的电极复合材料层的密度能够在可得到本发明所期望的效果的范围内适当调节。此外,在电极复合材料层包含固化性的聚合物的情况下,优选在形成电极复合材料层后使上述聚合物固化。

[0175] (非水系二次电池)

[0176] 本发明的非水系二次电池具有正极、负极、电解液和间隔件,将上述的非水系二次电池用电极用作正极和负极中的至少一者。而且,本发明的非水系二次电池由于是将上述耐掉粉性和加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极用作正极和负极中的至少一者来制造,因此能够发挥优异的电池特性。

[0177] 另外,以下,对二次电池为锂离子二次电池的情况作为一个例子进行说明,但本发明并不限于下述一个例子。

[0178] <电极>

[0179] 在此,作为能够在本发明的非水系二次电池中使用的除了上述的本发明的非水系二次电池用电极以外的电极,没有特别限定,能够使用可用于制造二次电池的已知的电极。具体而言,作为除了上述的本发明的非水系二次电池用电极以外的电极,能够使用利用已知的制造方法在集流体上形成电极复合材料层而成的电极等。

[0180] <电解液>

[0181] 作为电解液,通常可使用在有机溶剂中溶解有支持电解质的有机电解液。作为锂离子二次电池的支持电解质,可使用例如锂盐。作为锂盐,可举出例如:LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlCl₄、LiClO₄、CF₃SO₃Li、C₄F₉SO₃Li、CF₃COOLi、(CF₃CO)₂NLi、(CF₃SO₂)₂NLi、(C₂F₅SO₂)NLi等。其中,由于易溶于溶剂且显示高解离度,因此优选LiPF₆、LiClO₄、CF₃SO₃Li。另外,电解质可以单独使用1种,也可以以任意比率组合使用2种以上。通常,存在使用解离度越高的支持电解质则锂离子传导率越高的倾向,因此能够根据支持电解质的种类来调节锂离子传导率。

[0182] 作为在电解液中使用的有机溶剂,只要能够溶解支持电解质,则没有特别限定,可优选地使用例如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等碳酸酯类;γ-丁内酯,甲酸甲酯等酯类;1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃等醚类;环丁砜、二甲基亚砜等含硫化合物类等。此外,也可使用这些溶剂的混合液。其中,由于介电常数高、稳定的电位区域宽,因此优选使用碳酸酯类。通常,有使用的溶剂的粘度越低则锂离子传导率越高的倾向,因此能够根据溶剂的种类来调节锂离子传导率。

[0183] 另外,电解液中的电解质的浓度能够适当调节。此外,在电解液中也能够添加已知的添加剂。

[0184] <间隔件>

[0185] 作为间隔件,没有特别限定,能够使用例如日本特开2012-204303号公报记载的间隔件。在这些之中,从能够使间隔件整体的膜厚变薄、由此能够提高二次电池内的电极活性物质的比率、提高每单位体积的容量的方面出发,优选由聚烯烃系(聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚氯乙烯)的树脂形成的微多孔膜。

[0186] 而且,本发明的二次电池能够通过例如以下方式制造:将正极和负极隔着间隔件重叠,根据需要,按照电池形状将其卷绕、折叠等,放入电池容器中,将电解液注入到电池容器内,进行封口。在此,在本发明的非水系二次电池中,正极和负极中的至少一者、优选负极使用上述的非水系二次电池用电极。而且,上述的非水系二次电池用电极在用于制造二次电池前,为了充分除去水分,也可以一边在例如100℃的高温进行加热一边进行干燥(加热干燥)。此外,非水系二次电池用电极在用于制造二次电池前,为了进一步除去水分,也可以一边在例如100℃的高温进行加热一边进行真空干燥(加热真空干燥)。另外,为了防止二次电池内部的压力上升、过充放电等的发生,也可根据需要,在本发明的非水系二次电池中设置保险丝、PTC元件等防过电流元件、多孔金属网、导板等。二次电池的形状可以为例如硬币型、纽扣型、片型、圆筒型、方形、扁平型等中的任一种。

[0187] 实施例

[0188] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。另外,在以下的说明中,只要没有特别说明,表示量的“%”和“份”为质量基准。

[0189] 而且,在实施例和比较例中,各种属性的测定和评价按照以下的方法进行测定。

[0190] <各单体单元的比例>

[0191] 用甲醇使各实施例和比较例中制造的粘结剂组合物凝固,然后将得到的凝固物在100℃的温度真空干燥5小时,制成测定试样。接下来,通过¹H-NMR计算来自测定试样所含有的各单体单元的峰的强度。然后,基于来自各单体单元的峰强度相对于总峰强度的比例来

分别计算颗粒状聚合物所包含的该各单体单元的比例。

[0192] <芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量>

[0193] 芳香族乙烯基嵌段区域的分子量根据颗粒状聚合物所包含的二嵌段共聚物的重均分子量和上述的粘结剂组合物中的芳香族乙烯基单体单元的比例计算。颗粒状聚合物所包含的共聚物的重均分子量使用高效液相色谱(装置:东曹公司制,型号“HLC8220”)作为聚苯乙烯换算分子量进行测定。另外,作为测定试样,使用在各实施例和比较例中制造的颗粒状聚合物。用甲醇使各实施例和比较例中制造的颗粒状聚合物凝固,然后将得到的凝固物在100℃的温度真空干燥5小时。将该干燥物的四氢呋喃可溶成分作为高效液相色谱测定试样。测定使用3根连接的柱(昭和电工公司制,型号“Shodex KF-404HQ”,柱温:40℃、载体:流速0.35ml/分钟的四氢呋喃)以及作为检测器的差示折光仪和紫外检测器。分子量的校正使用12种标准聚苯乙烯(Polymer Laboratories Ltd.制,标准分子量:500~3000000)来实施。然后,基于通过上述高效液相色谱得到的图表中的来自二嵌段结构体的峰,求出该二嵌段结构体的重均分子量。另外,在得到的图表中,检出了两个分散度无限趋近于1的非常尖锐的峰、且该检出的2个峰的高分子量的一侧的分子量为低分子量的一侧的分子量的约2倍。由此确认,使用的测定试样中含有二嵌段结构体(苯乙烯-丁二烯)、三嵌段结构体(苯乙烯-丁二烯-偶联部位-丁二烯-苯乙烯)。

[0194] 进而,使用下述式:

[0195] [芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量]=[二嵌段结构体的重均分子量]×[颗粒状聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的比例(%)]÷100

[0196] 计算芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量。上述式中的“颗粒状聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的比例(%)”使用按照在<各单体单元的比例>的项目中说明的方法得到的值。

[0197] 另外,还能够根据需要,取出峰的成分,结合质量分析和红外分光分析等,对峰的成分进行定性,进而通过¹H-NMR分析,解析峰的成分的组成比。

[0198] <通过电导滴定法进行的颗粒状聚合物的表面酸量的测定以及以由嵌段共聚物形成的主干部分为基准的接枝部分的含有比例的换算>

[0199] 用离子交换水稀释实施例、比较例中得到的粘结剂组合物,将固体成分浓度调节至3%。然后,用3%氢氧化钠水溶液将调节后的样品调节至pH为12.0。量取以固体成分换算计为1.5g的调节了pH的样品至100mL的烧杯中,添加3g的将花王株式会社制Emulgen 120稀释至0.2%的水溶液和1g的将道康宁东丽株式会社制SM5512稀释至1%的水溶液。一边用搅拌器搅拌均匀一边以0.5mL/30秒的速度添加到0.1N盐酸水溶液,每30秒测定电导。

[0200] 将得到的电导数据作图在以电导为纵轴(Y坐标轴)、添加的盐酸的累计量为横轴(X坐标轴)的图表上。由此得到如图1所示具有3个拐点的盐酸量-电导曲线。使3个拐点和盐酸添加结束时的X坐标从值小的一侧开始依次分别记为P1、P2、P3及P4。对于X坐标划分为从0到坐标P1、从坐标P1到坐标P2及从坐标P2到坐标P3、从坐标P3到坐标P4这4个区间内的数据,分别通过最小二乘法求出近似直线L1、L2、L3及L4。将近似直线L1与近似直线L2的交点的X坐标记为A1、将近似直线L2与近似直线L3的交点的X坐标记为A2、将近似直线L3与近似直线L4的交点的X坐标记为A3。

[0201] 然后,通过下述式(a)将由电导滴定法测定的颗粒状聚合物的表面酸量(相对于1g

的粘结剂组合物的固体成分的酸量)作为盐酸换算的值(mmol/g)求出。

[0202] (a) 颗粒状聚合物的表面酸量 = $(A2-A1)/1.5g$

[0203] 然后,基于按照上述式得到的值和上述的¹H-NMR的测定结果等,换算出在将构成作为主干部分的嵌段共聚物的全部重复单元作为100质量%的情况下的接枝部分的比例(质量%)。结果示于表1。

[0204] <动态粘弹性特性>

[0205] 将通过实施例、比较例得到的粘结剂组合物投入到培养皿,在室温(25℃)进行干燥,由此得到粘结剂膜。将该粘结剂膜在室温真空干燥12小时,作为测定试样。测定使用粘弹性测定装置(ALPHA TECHNOLOGY Co.,LTD制,“Production RPA”)以频率:1Hz,应变:10%的条件一边从30度阶段性地升温至200度一边进行测定。

[0206] 通过上述的测定,分别测定颗粒状聚合物在100℃的储能模量的值: G' (100)和颗粒状聚合物在200℃的储能模量的值: G' (200),计算 $\{G'(100)-G'(200)\}/G'(200)$ 的值。结果示于表1。

[0207] <浆料组合物的稳定性>

[0208] 在实施例、比较例中,在制备浆料组合物时,量取添加粘结剂组合物之前的溶液,使用B型粘度计(东机产业公司制、产品名“TV-25”)在测定温度25℃、测定转子No.4、转子转速60rpm的条件下测定粘度M0(mPa·s)。

[0209] 此外,量取添加粘结剂组合物得到的浆料组合物,放入直径5.5cm、高度8.0cm的容器中,使用TK均质分散器(谱莱密克司株式会社制,分散器直径:40mm)以转速3000rpm搅拌10分钟。然后,与测定添加粘结剂组合物之前的溶液的粘度M0同样地测定搅拌后的浆料组合物的粘度M1(mPa·s)。

[0210] 然后,计算粘度变化率 $\Delta M(=\{(M1-M0)/M0\} \times 100\%)$,按照以下的基准进行评价。粘度变化率 ΔM 越小,浆料组合物的粘度稳定性越高,表示浆料组合物的稳定性越优异。

[0211] A:粘度变化率 ΔM 小于10%

[0212] B:粘度变化率 ΔM 为10%以上且小于20%

[0213] C:粘度变化率 ΔM 为20%以上且小于50%

[0214] D:粘度变化率 ΔM 为50%以上

[0215] <电极的加热真空干燥后的剥离强度>

[0216] 将在实施例、比较例中制作的负极切成长度100mm、宽度10mm的长方形作为试验片。将该试验片放入方形真空恒温干燥机(雅马拓科学公司制、型号DP23)内,一边在100℃加热10小时一边进行真空干燥。将加热真空干燥后的试验片的负极复合材料层的表面朝下,将透明胶带粘贴在负极复合材料层的表面。此时,使用JIS Z1522所规定的透明胶带作为透明胶带。此外,透明胶带预先固定在试验台上。之后,将集流体的一端沿铅直上方以50mm/分钟的拉伸速度进行拉伸而剥离,测定剥离时的应力。进行3次该测定,求其平均值,将该平均值作为电极的加热真空干燥后的剥离强度,按照下述基准进行评价。

[0217] A:25N/m以上

[0218] B:20N/m以上且小于25N/m

[0219] C:15N/m以上且小于20N/m

[0220] D:小于15N/m

[0221] <耐掉粉性>

[0222] 将在实施例和比较例中制作的负极切成10cm×10cm的正方形作为试样。测定试样的质量(Y0)。其后,用φ16mm的圆形冲裁机冲裁试样的5个位置。对冲裁的圆形的试样和开有圆形孔的试样两者用喷枪吹,测定它们的合计质量(Y1),基于下述式求出掉粉比(冲裁后的质量相对于冲裁前的质量的比)。该值越大,表示负极的端部的断裂、剥离越少。

[0223] 掉粉比 = $(Y1/Y0) \times 100 (\%)$

[0224] A:99.98%以上

[0225] B:99.97%以上且小于99.98%

[0226] C:99.96%以上且小于99.97%

[0227] D:小于99.96%

[0228] (实施例1)

[0229] <颗粒状聚合物的制备>

[0230] <<嵌段共聚物的环己烷溶液的制备工序>>

[0231] 在耐压反应器中添加233.3kg的环己烷、31.03mmol的N,N,N',N'-四甲基乙二胺(以下称作“TMEDA”)及30.0kg的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯。然后,在将这些在40℃进行搅拌的同时添加1034.5mmol的作为聚合引发剂的正丁基锂,升温到50℃,聚合1小时。苯乙烯的聚合转化率为100%。接下来,一边以保持50~60℃的方式进行温度控制一边历时1小时向耐压反应器中连续地添加70.0kg的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯。1,3-丁二烯的添加完成后,进一步继续聚合反应1小时。1,3-丁二烯的聚合转化率为100%。

[0232] 接下来,在耐压反应器中添加460.3mmol的作为偶联剂的二氯二甲基硅烷,进行2小时的偶联反应,形成苯乙烯-丁二烯偶联嵌段共聚物。其后,为了使活性末端失活,在反应液中添加2069.0mmol的甲醇,充分混合。在100份的该反应液(含有30.0份的聚合物成分)中加入0.05份的作为受阻酚系抗氧化剂的4-[[4,6-双(辛基硫基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]-2,6-二叔丁基苯酚、0.09份的作为亚磷酸酯系抗氧化剂的3,9-双(十八烷基氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷,进行混合。将得到的混合溶液逐渐滴入85~95℃的热水中,由此使溶剂挥发,得到析出物。然后,粉碎该析出物,在85℃进行热风干燥,由此回收包含嵌段共聚物的干燥物。

[0233] 然后,将回收的干燥物溶解在环己烷中,制备嵌段共聚物的浓度为10.0%的嵌段共聚物的环己烷溶液。

[0234] <<乳化工序>>

[0235] 将烷基苯磺酸钠溶解在离子交换水中,制备0.3%的水溶液。

[0236] 然后,在罐内投入1000g的得到的嵌段共聚物溶液和1000g的得到的水溶液,进行搅拌,由此进行预混合,得到预混合物。接着,使用定量泵将预混合物从罐内移送至高压乳化分散机“LAB1000”(斯必克流体公司制)进行循环(通过次数:5次),得到将预混合物转相乳化的乳化液。

[0237] 接下来,用旋转蒸发仪减压蒸馏除去得到的乳化液中的环己烷。

[0238] 最后,用100目的金属网过滤上层部分,得到含有已颗粒化的嵌段共聚物的水分散液(嵌段共聚物胶乳)。

[0239] <<接枝聚合和交联工序>>

[0240] 以相对于100份(固体成分相当量)的已颗粒化的嵌段共聚物,水成为800份的方式在得到的嵌段共聚物胶乳中添加蒸馏水进行稀释。将该稀释后的嵌段共聚物胶乳投入到已进行氮置换的带有搅拌机的聚合反应容器中,一边搅拌一边将温度升温至30℃。此外,使用另一个容器混合10份的作为含酸性基单体的甲基丙烯酸和90份的蒸馏水,制备甲基丙烯酸稀释液。历时30分钟将该甲基丙烯酸稀释液添加到升温至30℃的聚合反应容器内,由此相对于100份的嵌段共聚物添加10份的甲基丙烯酸。其后,相对于100份(固体成分相当量)的嵌段共聚物添加1.0份的作为交联配体的3-巯基-1,2-丙二醇。

[0241] 进而,使用另一个容器制备包含7份的蒸馏水和0.01份的作为还原剂的硫酸亚铁(中部Chelest公司制、商品名“Frost Fe”)的溶液。在聚合反应器内添加得到的溶液后,添加0.5份的作为氧化剂的1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢(日本油脂公司制,商品名“PEROCTA H”),在30℃反应1小时后,进一步在70℃反应2小时。由此,进行嵌段共聚物的交联,并且使甲基丙烯酸接枝聚合于已颗粒化的嵌段共聚物,得到颗粒状聚合物的水分散液。另外,聚合转化率为99%。

[0242] <<粘结剂组合物的制备>>

[0243] 在如上所述得到的颗粒状聚合物的水分散液中加入5%氢氧化钠水溶液,调节至pH为8.0,相对于100份(固体成分相当量)的嵌段共聚物添加0.5份的作为对甲酚、环戊二烯及异丁烯的反应物的抗老化剂分散液。

[0244] <非水系二次电池负极用浆料组合物的制备>

[0245] 在行星式搅拌机中投入97份的作为负极活物质的天然石墨(理论容量:360mAh/g)、1份(固体成分相当量)的作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)。进而,用离子交换水进行稀释以使固体成分浓度为60%,其后,以转速45rpm混炼60分钟。其后,投入以固体成分相当量计为1.5份的上述得到的负极用粘结剂组合物,以转速40rpm混炼40分钟。然后,以使粘度(使用B型粘度计,温度:25℃、转子转数:60rpm)成为 $3000 \pm 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的方式加入离子交换水,由此制备负极用浆料组合物。

[0246] <负极的形成>

[0247] 用缺角轮涂布机将上述负极用浆料组合物以涂覆量成为 $11 \pm 0.5 \text{ mg/cm}^2$ 的方式涂敷在作为集流体的厚度为 $15 \mu\text{m}$ 的电解铜箔的表面。其后,将涂敷有负极用浆料组合物的铜箔以400mm/分钟的速度在温度120℃的烘箱内运送2分钟,进而在温度130℃的烘箱内运送2分钟,由此使铜箔上的浆料组合物干燥,得到在集流体上形成了负极复合材料层的负极原材料。

[0248] 其后,将制作的负极原材料的负极复合材料层侧在温度 $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ 的环境下辊压,得到负极复合材料层的密度为 1.60 g/cm^3 的负极。

[0249] <正极的形成>

[0250] 在行星式搅拌机中添加97份的作为正极活性物质的Co-Ni-Mn的锂复合氧化物系的活性物质NMC532($\text{LiNi}_{5/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$)、1份的作为导电材料的乙炔黑(电化株式会社制、产品名“HS-100”)、2份(固体成分相当量)的作为粘结材料的聚偏氟乙烯(吴羽公司制、产品名“#7208”),进行混合。进而,缓慢加入作为有机溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),在温度 $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ 、转数25rpm下进行搅拌混合,得到粘度(使用B型粘度计在温度: $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ 、转子:M4、转子转数:60rpm下测定)为 $3600 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的正极用浆料组合物。

[0251] 用缺角轮涂布机将得到的正极用浆料组合物以涂覆量成为 $20 \pm 0.5 \text{mg/cm}^2$ 的方式涂敷在作为集流体的厚度为 $20 \mu\text{m}$ 的铝箔上。进而,以 200mm/分钟 的速度在温度 120°C 的烘箱内运送2分钟,进而在温度 130°C 的烘箱内运送2分钟,由此使铝箔上的浆料组合物干燥,得到在集流体上形成有正极复合材料层正极原材料。

[0252] 其后,将制作的正极原材料的正极复合材料层侧在温度 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 的环境下辊压,得到正极复合材料层的密度为 3.20g/cm^3 的正极。

[0253] <间隔件的准备>

[0254] 准备单层的聚丙烯制间隔件(赛尔格公司制,产品名“Celgard 2500”)作为由间隔件基材构成的间隔件。

[0255] <锂离子二次电池的制作>

[0256] 使用上述的负极、正极及间隔件制作单层层压电池单元(初始设计放电容量相当于 30mAh),配置在铝包装材料内,在 60°C 、10小时的条件下进行真空干燥。其后,填充作为电解液的浓度 1.0M 的 LiPF_6 溶液(溶剂:碳酸亚乙酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC) = 5/5(体积比)的混合溶剂,含有2体积%(溶剂比)的添加剂:碳酸亚乙烯酯)。进而,为了使铝包装材料的开口密封,进行温度 150°C 的热封来将铝包装材料封口,制造锂离子二次电池。

[0257] 分别按照上述的方法对如上所述得到的颗粒状聚合物、粘结剂组合物、浆料组合物、电极(负极)、以及二次电池等进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0258] (实施例2~3)

[0259] 在制备颗粒状聚合物时,调节在接枝聚合时添加的甲基丙烯酸酸的量,使接枝部分相对于100质量%的嵌段共聚物的比例为表1所示的值,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定及评价。结果示于表1。

[0260] (实施例4)

[0261] 在制备颗粒状聚合物时,将TMEDA的添加量变更为 16.4mmol ,将正丁基锂的添加量变更为 545.5mmol ,将二氯二甲基硅烷的添加量变更为 46.4mmol ,将甲醇的添加量变更为 1090.9mmol ,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定及评价。结果示于表1。

[0262] (实施例5)

[0263] 在制备颗粒状聚合物时,将TMEDA的添加量变更为 36.0mmol ,将n-正丁基锂的添加量变更为 1200.0mmol ,将二氯二甲基硅烷的添加量变更为 540.0mmol ,将甲醇的添加量变更为 2400.0mmol ,且作为脂肪族共轭二烯单体,使用异戊二烯来代替1,3-丁二烯,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定及评价。结果示于表1。

[0264] (比较例1)

[0265] 在耐压反应器中添加 233.3kg 的环己烷、 60.0mmol 的N,N,N',N'-四甲基乙二胺(以下称作“TMEDA”)及 14.0kg 的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯。然后,在将这些在 40°C 进行搅拌的同时添加 2000.0mmol 的作为聚合引发剂的正丁基锂,升温到 50°C ,聚合1小时。苯乙烯的聚合转化率为100%。接下来,一边以保持 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 的方式进行温度控制一边历时1小时向耐压反应器中连续地添加 86.0kg 的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯。1,3-丁二烯的添加完成后,进一步继续聚合反应1小时。1,3-丁二烯的聚合转化率为100%。接下来,在耐压反应器中添加 820.0mmol 的作为偶联剂的二氯二甲基硅烷,进行2小时的偶联反应,形成苯乙烯-丁二烯偶联嵌段共聚物。其后,为了使活性末端失活,在反应液中添加

4000.0mmol的甲醇,充分混合。

[0266] 之后的工序与实施例1同样地进行各种操作、测定及评价。结果示于表1。

[0267] (比较例2)

[0268] 在耐压反应器中添加233.3kg的环己烷、52.2mmol的N,N,N',N'-四甲基乙二胺(以下称作“TMEDA”)及40.0kg的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯。然后,在将这些在40℃进行搅拌的同时添加1739.1mmol的作为聚合引发剂的正丁基锂,升温到50℃,聚合1小时。苯乙烯的聚合转化率为100%。接下来,一边以保持50~60℃的方式进行温度控制一边历时1小时向耐压反应器中连续地添加60.0kg的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯。1,3-丁二烯的添加完成后,进一步继续聚合反应1小时。1,3-丁二烯的聚合转化率为100%。接下来,在耐压反应器中添加695.7mmol的作为偶联剂的二氯二甲基硅烷,进行2小时的偶联反应,形成苯乙烯-丁二烯偶联嵌段共聚物。其后,为了使活性末端失活,在反应液中添加3478.3mmol的甲醇,充分混合。

[0269] 之后的工序与实施例1同样地进行各种操作、测定及评价。结果示于表1。

[0270] (比较例3)

[0271] 在耐压反应器中添加233.3kg的环己烷、46.9mmol的N,N,N',N'-四甲基乙二胺(以下称作“TMEDA”)及25.0kg的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯。然后,在将这些在40℃进行搅拌的同时添加1562.5mmol的作为聚合引发剂的正丁基锂,升温到50℃,聚合1小时。苯乙烯的聚合转化率为100%。接下来,一边以保持50~60℃的方式进行温度控制一边历时1小时向耐压反应器中连续地添加75.0kg的作为脂肪族共轭二烯单体的异戊二烯。异戊二烯的添加完成后,进一步继续聚合反应1小时。异戊二烯的聚合转化率为100%。接下来,向耐压反应器中添加585.9mmol的作为偶联剂的二氯二甲基硅烷,进行2小时的偶联反应,形成苯乙烯-异戊二烯偶联嵌段共聚物。其后,为了使活性末端失活,在反应液中添加3125.0mmol的甲醇,充分混合。

[0272] 之后的工序与实施例1同样地进行各种操作、测定及评价。结果示于表1。

[0273] (比较例4、5)

[0274] 在制备颗粒状聚合物时,调节在接枝聚合时添加的甲基丙烯酸酸的量,使接枝部分相对于100质量%的嵌段共聚物的比例为表1所示的值,除此以外,与实施例1同样地进行各种操作、测定及评价。结果示于表1。

[0275] 在表1中,

[0276] “ST”表示苯乙烯单元,

[0277] “BD”表示1,3-丁二烯单元,

[0278] “IP”表示异戊二烯单元,

[0279] “MAA”表示甲基丙烯酸单元。

[0280] [表1]

[0281]

评价	粘结剂组合物		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
	种类	比例[质量%]	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST	ST
颗粒状聚合物	芳香族乙烯基单体单元		30	30	30	30	30	14	40	25	30	30
	芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量Mw ^A [-]		29000	29000	29000	55000	25000	7000	23000	16000	29000	29000
	脂肪族共轭二烯单体单元		BD	BD	BD	BD	IP	BD	BD	IP	BD	BD
溶剂	嵌段共聚物		70	70	70	70	70	86	60	75	70	70
	接枝		190000	190000	190000	300000	200000	140000	98000	120000	190000	190000
	种类		0.153	0.153	0.153	0.183	0.125	0.050	0.235	0.133	0.153	0.153
评价	浆料组合物的稳定性		MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA
	电极的加热真空干燥后的剥离强度		0.30	0.16	0.56	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.06	0
	耐掉粉性		2.6	1.4	5.1	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	0.5	0
评价	储能模量: [G' (100) - G' (200)] / G' (200)		2.2	3.0	1.5	1.9	2.8	20.5	25.0	16.0	3.5	4.4
	溶剂		水	水	水	水	水	水	水	水	水	水
	种类		A	B	A	B	B	B	B	B	C	D
评价	电极的加热真空干燥后的剥离强度		A	A	B	B	B	D	C	D	C	D
	耐掉粉性		A	A	B	B	B	D	C	D	C	D

[0282] 由表1可知,如果使用实施例1~5的粘结剂组合物则能够形成耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极,其中,实施例1~5的粘结剂组合物包含

芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量为15000以上、嵌段共聚物的重均分子量为150000以上且500000以下、且接枝部分相对于100质量%的嵌段共聚物的比例为1.0质量%以上且10.0质量%以下的颗粒状聚合物。

[0283] 另一方面可知,在使用芳香族乙烯基嵌段区域的重均分子量小于15000的颗粒状聚合物来代替上述颗粒状聚合物的比较例1、使用嵌段共聚物的重均分子量小于150000的颗粒状聚合物来代替上述颗粒状聚合物的比较例2~3、使用接枝部分相对于100质量%的嵌段共聚物的比例小于1.0质量%的颗粒状聚合物来代替上述颗粒状聚合物的比较例4~5中,不能够形成耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极。

[0284] 产业上的可利用性

[0285] 根据本发明,能够提供一种能够形成耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极的非水系二次电池电极用粘结剂组合物。

[0286] 此外,根据本发明,能够提供一种能够形成耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极的非水系二次电池电极用浆料组合物。

[0287] 进而,根据本发明,能够提供一种耐掉粉性高、且加热干燥后的剥离强度优异的非水系二次电池用电极。

[0288] 此外,根据本发明,能够提供一种具有该非水系二次电池用电极的非水系二次电池。

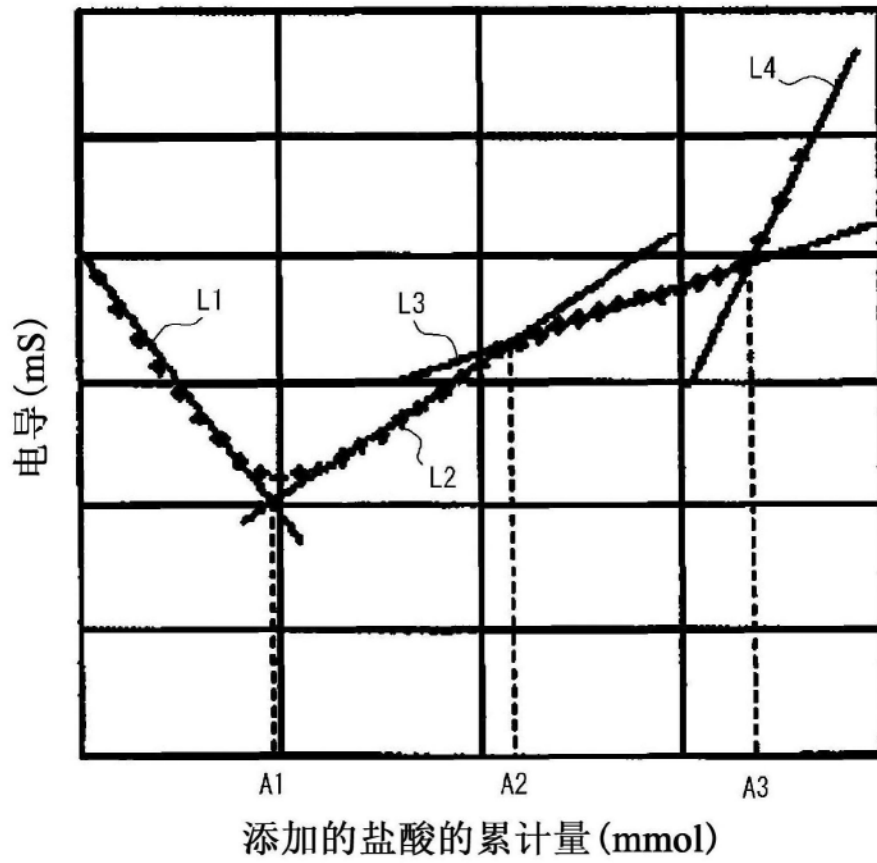


图1