



(10) 授权公告号 CN 114097117 B

(45) 授权公告日 2024.09.27

(21) 申请号 202080050719.X

(22) 申请日 2020.07.08

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114097117 A

(43) 申请公布日 2022.02.25

(30) 优先权数据  
2019-141168 2019.07.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.01.12

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2020/026762 2020.07.08

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/020061 JA 2021.02.04

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社  
地址 日本东京

(72) 发明人 浅井一辉

(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 陈玲 刘继富

(51) Int.Cl.  
H01M 4/62 (2006.01)  
C08K 3/013 (2018.01)  
H01M 4/13 (2010.01)  
C08L 101/00 (2006.01)  
C08L 33/26 (2006.01)  
C08F 20/54 (2006.01)  
C08F 20/04 (2006.01)  
H01M 50/449 (2021.01)  
H01M 50/489 (2021.01)

(56) 对比文件  
CN 108666499 A, 2018.10.16  
CN 108780892 A, 2018.11.09  
JP 2017016867 A, 2017.01.19  
审查员 张晓燕

权利要求书1页 说明书27页

(54) 发明名称

非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物、非水系二次电池耐热层用浆料组合物、非水系二次电池用耐热层及非水系二次电池

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种能够制备分散稳定性和涂覆性优异的非水系二次电池耐热层用浆料组合物的非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物,该非水系二次电池耐热层用浆料组合物能够形成耐热收缩性优异的非水系二次电池用耐热层。本发明的粘结剂组合物含有水溶性聚合物和水,上述水溶性聚合物包含含酰胺基单体单元、含酸基单体单元及含羟基单体单元,在上述水溶性聚合物中,上述含酰胺基单体单元的含有比例为63质量%以上且98质量%以下,上述含酸基单体单元的含有比例为1质量%以上且20质量%以下。

1. 一种非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物,其含有水溶性聚合物和水,所述水溶性聚合物包含含酰胺基单体单元、含酸基单体单元及含羟基单体单元,在所述水溶性聚合物中,所述含酰胺基单体单元的含有比例为63质量%以上且74质量%以下,所述含酸基单体单元的含有比例为1质量%以上且20质量%以下,所述含羟基单体单元的含有比例为10质量%以上且25质量%以下,在所述水溶性聚合物中,所述含羟基单体单元的含有比例与所述含酸基单体单元的含有比例的摩尔比为0.70以上且3.00以下。
2. 根据权利要求1所述的非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物,其中,所述含羟基单体单元为含羟基(甲基)丙烯酸酯单体单元。
3. 根据权利要求1或2所述的非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物,其中,所述水溶性聚合物的重均分子量为200000以上且2000000以下。
4. 根据权利要求1或2所述的非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物,其中,还包含颗粒状聚合物。
5. 一种非水系二次电池耐热层用浆料组合物,其包含非导电性无机颗粒和权利要求1~4中任一项所述的非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物。
6. 一种非水系二次电池用耐热层,其是使用权利要求5所述的非水系二次电池耐热层用浆料组合物形成的。
7. 一种非水系二次电池,其具有权利要求6所述的非水系二次电池用耐热层。

# 非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物、非水系二次电池耐热层用浆料组合物、非水系二次电池用耐热层及非水系二次电池

## 技术领域

[0001] 本发明涉及非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物、非水系二次电池耐热层用浆料组合物、非水系二次电池用耐热层及非水系二次电池。

## 背景技术

[0002] 锂离子二次电池等非水系二次电池(以下有时仅简写作“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。而且,二次电池通常具有电极(正极和负极)、以及隔离正极与负极的间隔件等电池构件。而且,作为这样的电池构件,一直以来使用具有用于提高耐热性的保护层、即耐热层的电池构件。

[0003] 在此,作为二次电池的耐热层,可举出用粘结剂粘结氧化铝等非导电性无机颗粒而形成的耐热层。这样的耐热层通常由如下方式形成:准备将非导电性无机颗粒、粘结剂溶解或分散在水等分散介质中的浆料组合物(以下有时称作“非水系二次电池耐热层用浆料组合物”,有时简写作“耐热层用浆料组合物”),将该耐热层用浆料组合物涂敷在间隔件基材、电极基材等基材上并使其干燥。

[0004] 而且,近年来,为了实现二次电池的性能的进一步的提高,尝试着改良用于形成耐热层的粘结剂组合物(例如参考专利文献1)。

[0005] 具体而言,专利文献1公开了具有规定的性状的包含聚羧酸和水的二次电池多孔膜用粘结剂组合物,并报告了该二次电池多孔膜用粘结剂组合物的保存稳定性高,而且使用它制造的二次电池用多孔膜涂敷容易,能够制造高温循环特性等性能得到提高的二次电池。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2015/129408号。

## 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 但是,近年来要求进一步提高二次电池的性能,而上述现有的粘结剂组合物在提高使用粘结剂组合物制备的浆料组合物的分散稳定性并进一步提高该浆料组合物的涂覆性的方面仍有改善的余地。此外,也希望进一步提高使用上述现有的粘结剂组合物得到的耐热层的耐热收缩性。

[0011] 因此,本发明的目的在于提供一种能够制备分散稳定性和涂覆性优异的非水系二次电池耐热层用浆料组合物的非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物,该非水系二次电池耐热层用浆料组合物能够形成耐热收缩性优异的非水系二次电池用耐热层。

[0012] 此外,本发明的目的在于提供一种分散稳定性和涂覆性优异、且能够形成耐热收

缩性优异的非水系二次电池用耐热层的非水系二次电池耐热层用浆料组合物。

[0013] 而且,本发明的目的在于提供一种耐热收缩性优异的非水系二次电池用耐热层和具有该耐热层的非水系二次电池。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人以解决上述问题为目的进行了深入研究。然后,本发明人发现,如果使用含有下述水溶性聚合物和水的粘结剂组合物,上述水溶性聚合物含有含酰胺基单体单元、含酸基单体单元及含羟基单体单元,且含酰胺基单体单元和含酸基单体单元的含有比例分别在规定的范围内,则能够形成分散稳定性和涂覆性优异的浆料组合物、以及耐热收缩性优异的耐热层,从而完成了本发明。

[0016] 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耐热层用粘结剂组合物的特征在于,含有水溶性聚合物和水,上述水溶性聚合物包含含酰胺基单体单元、含酸基单体单元及含羟基单体单元,在上述水溶性聚合物中,上述含酰胺基单体单元的含有比例为63质量%以上且98质量%以下,上述含酸基单体单元的含有比例为1质量%以上且20质量%以下。根据像这样包含水和含有含酰胺基单体单元、含酸基单体单元及含羟基单体单元且含酰胺基单体单元和含酸基单体单元的含有比例分别在上述范围内的水溶性聚合物的粘结剂组合物,能够制备分散稳定性和涂覆性优异的浆料组合物。此外,根据这样制备的浆料组合物,能够良好地形成耐热收缩性优异的耐热层。

[0017] 另外,在本发明中,聚合物“包含单体单元”是指“在使用单体得到的聚合物中包含来自该单体的重复单元”。

[0018] 此外,在本发明中,聚合物所包含的各单体单元(各重复单元)的“含有比例(质量%)”能够使用 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等核磁共振(NMR)法进行测定。

[0019] 在此,本发明的非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物优选上述水溶性聚合物中的上述含羟基单体单元的含有比例为1质量%以上且25质量%以下。如果水溶性聚合物中的含羟基单体单元的含有比例在上述范围内,则能够进一步提高浆料组合物的分散稳定性和涂覆性,并且进一步提高耐热层的耐热收缩性。

[0020] 此外,本发明的非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物优选上述含羟基单体单元为含羟基(甲基)丙烯酰胺单体单元。如果粘结剂组合物中的水溶性聚合物所包含的含羟基单体单元为含羟基(甲基)丙烯酰胺单体单元,则能够降低因耐热层带入二次电池的水分量,并且能够进一步提高耐热层的耐热收缩性。此外,能够提高二次电池的循环特性。

[0021] 另外,在本发明中,“(甲基)丙烯酰”是指丙烯酰和/或甲基丙烯酰。

[0022] 而且,本发明的非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物优选上述水溶性聚合物中的上述含羟基单体单元的含有比例与上述含酸基单体单元的含有比例的摩尔比为0.70以上。如果水溶性聚合物中的含羟基单体单元的含有比例与含酸基单体单元的含有比例的摩尔比(以下有时简写作“羟基/酸基摩尔比”)为上述值以上,则能够进一步提高浆料组合物的分散稳定性和涂覆性。

[0023] 另外,在本发明中,“羟基/酸基摩尔比”能够使用 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等核磁共振(NMR)法测定含酸基单体单元的含有比例(摩尔%)和含羟基单体单元的含有比例(摩尔%),基于这些测定值来算出。

[0024] 在此,本发明的非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物优选上述水溶性聚合物的

重均分子量为200000以上且2000000以下。如果粘结剂组合物所包含的水溶性聚合物的重均分子量在上述范围内,则能够进一步提高浆料组合物的涂覆性,并且能够进一步提高耐热层的耐热收缩性。

[0025] 另外,在本发明中,水溶性聚合物的重均分子量能够使用凝胶渗透色谱(GPC)测定。

[0026] 在此,本发明的非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物优选还包含颗粒状聚合物。如果粘结剂组合物包含颗粒状聚合物,则能够使得使用粘结剂组合物得到的耐热层与基材的密合性良好。此外,能够使二次电池的循环特性优异。

[0027] 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耐热层用浆料组合物的特征在于包含非导电性无机颗粒和上述任一种非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物。像这样包含非导电性无机颗粒和上述任一种粘结剂组合物的浆料组合物的分散稳定性和涂覆性优异。此外,根据该浆料组合物,能够形成耐热收缩性优异的耐热层。

[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用耐热层的特征在于是使用上述非水系二次电池耐热层用浆料组合物形成的。像这样由上述浆料组合物形成的耐热层的耐热收缩性优异。

[0029] 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的特征在于具有上述非水系二次电池用耐热层。像这样包括具有上述耐热层的电池构件的二次电池可充分确保安全性。

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明,能够提供一种能够制备分散稳定性和涂覆性优异的非水系二次电池耐热层用浆料组合物的非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物,该非水系二次电池耐热层用浆料组合物能够形成耐热收缩性优异的非水系二次电池用耐热层。

[0032] 此外,根据本发明,能够提供一种分散稳定性和涂覆性优异、且能够形成耐热收缩性优异的非水系二次电池用耐热层的非水系二次电池耐热层用浆料组合物。

[0033] 而且,根据本发明,能够提供一种耐热收缩性优异的非水系二次电池用耐热层和具有该耐热层的非水系二次电池。

## 具体实施方式

[0034] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0035] 在此,本发明的非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物能够用于制备本发明的非水系二次电池耐热层用浆料组合物。而且,本发明的非水系二次电池耐热层用浆料组合物能够用于形成锂离子二次电池等非水系二次电池的耐热层。进而,本发明的非水系二次电池用耐热层的特征在于由本发明的非水系二次电池耐热层用浆料组合物形成。此外,本发明的非水系二次电池的特征在于具有使用本发明的非水系二次电池耐热层用浆料组合物制作的非水系二次电池用耐热层。

[0036] (非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物)

[0037] 本发明的粘结剂组合物包含水溶性聚合物和作为分散介质的水,还任意地含有颗粒状聚合物和其它成分。

[0038] 在此,本发明的粘结剂组合物的特征在于,上述水溶性聚合物包含含酰胺基单体

单元、含酸基单体单元及含羟基单体单元,且该含酰胺基单体单元的含有比例为63质量%以上且98质量%以下,该含酸基单体单元的含有比例为1质量%以上且20质量%以下。

[0039] 而且,本发明的粘结剂组合物由于在水中包含以下水溶性聚合物,该水溶性聚合物包含含酰胺基单体单元、含酸基单体单元及含羟基单体单元,且该含酰胺基单体单元和该含酸基单体单元的含有比例分别在上述范围内,所以如果使用该粘结剂组合物,则能够制备分散稳定性和涂覆性优异的浆料组合物,还能够形成耐热收缩性优异的耐热层。像这样通过使用在水中溶解了上述水溶性聚合物的粘结剂组合物而可得到上述效果的原因尚不明确,但推测如下。

[0040] 首先,认为粘结剂组合物中的水溶性聚合物所包含的含酰胺基单体单元作为赋予水溶性聚合物高刚性的主要骨架发挥作用,由此能够提高得到的耐热层的耐热收缩性。

[0041] 此外,粘结剂组合物中的水溶性聚合物所包含的含酸基单体单元在浆料中通过静电相互作用与非导电性无机颗粒结合,由此作为非导电性无机颗粒的吸附位点发挥作用。但是,当含酸基单体单元对非导电性无机颗粒的吸附过强时,有时非导电性无机颗粒会凝聚,浆料中的非导电性无机颗粒的分散稳定性会降低。在此,水溶性聚合物由于还含有含羟基单体单元,所以通过羟基的水合效果,能够抑制上述那样的含酸基单体单元对非导电性无机颗粒的过量吸附。因此,认为能够提高浆料中的非导电性无机颗粒的分散稳定性。

[0042] 而且,这样的分散稳定性优异的浆料组合物能够无涂敷不均、均匀地涂敷在基材上,且得到的耐热层中也不会产生不良部位(条纹、涂敷不均、缩孔(cissing)等),所以可认为该浆料组合物的涂覆性也优异。

[0043] 因此,如果使用本发明的粘结剂组合物,则能够得到分散稳定性和涂覆性优异的浆料组合物。此外,根据使用本发明的粘结剂组合物制备的浆料组合物,能够得到耐热收缩性优异的耐热层。

[0044] <水溶性聚合物>

[0045] 非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物所包含的水溶性聚合物是在浆料组合物中能够有助于提高该浆料组合物的分散稳定性和涂覆性的成分。此外,水溶性聚合物是在使用浆料组合物形成的耐热层中能够作为粘结材料发挥作用的成分,能够对使用包含粘结剂组合物的浆料组合物形成的耐热层赋予粘接性并保持耐热层中所包含的非导电性无机颗粒不从该耐热层脱离。

[0046] 另外,在本发明中,聚合物为“水溶性”是指在温度25°C将0.5g的聚合物溶于100g的水时,不溶成分小于1.0质量%。

[0047] 在此,水溶性聚合物分别以规定范围内的比例包含含酰胺基单体单元和含酸基单体单元,还包含含羟基单体单元。另外,水溶性聚合物也可以包含除含酰胺基单体单元、含酸基单体单元及含羟基单体单元以外的重复单元(以下称作“其它重复单元”)。

[0048] 《含酰胺基单体单元》

[0049] 作为能够形成含酰胺基单体单元的含酰胺基单体,可举出例如:N-乙基乙酰胺、(甲基)丙烯酰胺、二甲基(甲基)丙烯酰胺、二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺等。而且,从进一步提高耐热层的耐热收缩性的观点出发,在这些中优选丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺,更优选丙烯酰胺。含酰胺基单体可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0050] 另外,在本发明中,具有酰胺基和羟基这两者的单体单元属于“含羟基单体单元”,不属于“含酰胺基单体单元”。此外,在本发明中,具有酰胺基和酸基(羧酸基、磺酸基、磷酸基等)这两者的单体单元属于“含酸基单体单元”,不属于“含酰胺基单体单元”。

[0051] 对于本发明所使用的水溶性聚合物,在水溶性聚合物中的全部重复单元(全部单体单元)的量为100质量%的情况下,含酰胺基单体单元的含有比例需要为63质量%以上且98质量%以下,水溶性聚合物中的含酰胺基单体单元的含有比例优选为67质量%以上,更优选为71质量%以上,进一步优选为74质量%以上,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下。当水溶性聚合物中的含酰胺基单体单元的含有比例小于63质量%时,由于水溶性聚合物的刚性降低,所以不能充分确保耐热层的耐热收缩性。另一方面,当水溶性聚合物中的含酰胺基单体单元的含有比例超过98质量%时,浆料组合物的分散稳定性降低。

[0052] 《含酸基单体单元》

[0053] 作为能够形成含酸基单体单元的含酸基单体,能够举出例如含羧酸基单体、含磺酸基单体、含磷酸基单体等。另外,含酸基单体单元具有的酸基可以与碱金属、氨等形成盐。

[0054] 在此,作为能够形成含羧酸基单体单元的含羧酸基单体,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。

[0055] 作为单羧酸,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等。

[0056] 作为单羧酸衍生物,可举出2-乙基丙烯酸、异巴豆酸、 $\alpha$ -乙酰氧基丙烯酸、 $\beta$ -反式-芳氧基丙烯酸、 $\alpha$ -氯- $\beta$ -E-甲氧基丙烯酸等。

[0057] 作为二羧酸,可举出马来酸、富马酸、衣康酸等。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 此外,作为含羧酸基单体,也能够使用通过水解会生成羧酸基的酸酐。

[0061] 此外,作为能够形成含磺酸基单体单元的含磺酸基单体,可举出例如:乙烯基磺酸、甲基乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺酸乙酯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸。

[0062] 另外,在本发明中,“(甲基)烯丙基”是指烯丙基和/或甲基烯丙基。

[0063] 进而,作为能够形成含磷酸基单体单元的含磷酸基单体,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。

[0064] 另外,在本发明中,“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。

[0065] 在此,上述含酸基单体可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。而且,作为能够形成含酸基单体单元的含酸基单体,从提高耐热层与基材的密合性并进一步提高浆料组合物的涂覆性的观点出发,优选含羧酸基单体,更优选单羧酸,进一步优选丙烯酸。

[0066] 对于本发明所使用的水溶性聚合物,在水溶性聚合物中的全部重复单元(全部单体单元)的量为100质量%的情况下,含酸基单体单元的含有比例需要为1质量%以上且20质量%以下,优选为2质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上,特别

优选为7质量%以上,优选为16质量%以下,更优选为12质量%以下,进一步优选为10质量%以下。当水溶性聚合物中的含酸基单体单元的含有比例小于1质量%时,浆料组合物的涂覆性降低。此外,由于水溶性聚合物对非导电性无机颗粒的吸附力降低,所以不能充分确保耐热层与基材的密合性。另一方面,当水溶性聚合物中的含酸基单体单元的含有比例超过20质量%时,浆料组合物的分散稳定性降低。

[0067] 《含羟基单体单元》

[0068] 作为能够形成含羟基单体单元的含羟基单体,可举出例如:N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-羟丙基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺、N-羟丙基甲基丙烯酰胺等含羟基(甲基)丙烯酰胺单体;丙烯酸-2-羟基甲酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酸-2-羟基丁酯、甲基丙烯酸-2-羟基甲酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丁酯等含羟基(甲基)丙烯酸酯单体等。

[0069] 而且,从降低因耐热层带入二次电池的水分量、进一步提高耐热层的耐热收缩性、并且提高二次电池的循环特性的观点出发,在这些中优选含羟基(甲基)丙烯酰胺单体,更优选N-羟乙基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺。含羟基单体可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0070] 另外,在本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0071] 在此,本发明的粘结剂组合物所包含的水溶性聚合物需要包含含羟基单体单元。当水溶性聚合物不包含含羟基单体单元时,浆料组合物的分散稳定性和涂覆性降低。

[0072] 而且,在水溶性聚合物中的全部重复单元(全部单体单元)的量为100质量%的情况下,水溶性聚合物中的含羟基单体单元的含有比例优选为1质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为4质量%以上,特别优选为10质量%以上,优选为25质量%以下,更优选为21质量%以下,进一步优选为18质量%以下,特别优选为17质量%以下。如果水溶性聚合物中的含羟基单体单元的含有比例为1质量%以上,则能够进一步提高浆料组合物的分散稳定性和涂覆性。另一方面,如果水溶性聚合物中的含羟基单体单元的含有比例为25质量%以下,则能够进一步提高耐热层的耐热收缩性。

[0073] 《其它重复单元》

[0074] 水溶性聚合物所包含的其它重复单元没有特别限定。例如,作为其它重复单元,可举出在“颗粒状聚合物”项中后述的(甲基)丙烯酸酯单体单元、交联性单体单元等来自已知单体的单体单元。另外,水溶性聚合物可以包含1种其它重复单元,也可以包含2种以上其它重复单元。

[0075] 而且,在水溶性聚合物中所包含的全部重复单元(全部单体单元)为100质量%的情况下,其它重复单元的含有比例优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下,特别优选为0质量%。

[0076] 《性状>>>》

[0077] [羟基/酸基摩尔比]

[0078] 在此,水溶性聚合物中的含羟基单体单元的含有比例与含酸基单体单元的含有比例的摩尔比(羟基/酸基摩尔比)优选为0.70以上,更优选为0.80以上,进一步优选为0.90以上,特别优选为1.00以上。如果羟基/酸基摩尔比为0.70以上,则能够进一步提高浆料组合

物的分散稳定性和涂覆性。此外,羟基/酸基摩尔比的上限没有特别限定,例如能够为5.00以下,能够为3.00以下,能够为2.63以下。

[0079] [重均分子量]

[0080] 在此,本发明所使用的水溶性聚合物的重均分子量优选为200000以上,更优选为300000以上,进一步优选为400000以上,特别优选为500000以上,优选为2000000以下,更优选为1500000以下,进一步优选为1000000以下。如果水溶性聚合物的重均分子量为200000以上,则由于水溶性聚合物的刚性提高,所以能够进一步提高耐热层的耐热收缩性。另一方面,如果水溶性聚合物的重均分子量为2000000以下,则由于浆料组合物的粘度降低,所以能够进一步提高浆料组合物的涂覆性。

[0081] 而且,水溶性聚合物的重均分子量能够通过例如变更用于制备水溶性聚合物的聚合引发剂和/或聚合促进剂的种类、量来调节。

[0082] 另外,本发明的粘结剂组合物所包含的水溶性聚合物能够与非导电性无机颗粒适度地相互作用,因此在使用该粘结剂组合物制备的浆料组合物中,能够良好地控制吸附于非导电性无机颗粒的水溶性聚合物的比例。而且,通过良好地控制吸附于非导电性无机颗粒的水溶性聚合物的比例,能够充分实现浆料组合物的分散稳定性和涂覆性、耐热层与基材的密合性的提高。另外,从进一步提高浆料组合物的分散稳定性和涂覆性、并且提高耐热层与基材的密合性的观点出发,在浆料组合物中的全部水溶性聚合物为100质量%的情况下,吸附于非导电性无机颗粒的水溶性聚合物的比例优选为10质量%以上且60质量%以下。而且,作为测定吸附于非导电性无机颗粒的水溶性聚合物的比例的方法,可举出例如:在离心分离浆料组合物后,使吸附了水溶性聚合物的非导电性无机颗粒沉淀,使用Tg/DTA分析沉淀物在加热时的重量减少行为,由此进行计算的方法;在离心分离浆料组合物后,对上清液中的水溶性聚合物的浓度进行定量来计算的方法。

[0083] 《水溶性聚合物的制备方法》

[0084] 上述水溶性聚合物能够没有特别限定地通过例如溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法、乳液聚合法等中的任一方法制备。此外,作为聚合方法,能够使用离子聚合、自由基聚合、活性自由基聚合等加成聚合。另外,聚合时所使用的聚合引发剂、聚合促进剂、乳化剂、分散剂、链转移剂等能够使用通常使用的那些,其使用量也为通常使用的量。其中,由于不需要除去溶剂的操作、溶剂的安全性高且没有混入表面活性剂的问题,优选使用水作为聚合溶剂的水溶液聚合法。

[0085] 另外,在使用水作为聚合溶剂、将上述单体组合物在水中聚合来制备包含水溶性聚合物的水溶液的情况下,优选将聚合后的水溶液的pH调节为7以上且9以下。这是因为,如果中和得到的水溶液而将其pH调节至上述范围,则容易使浆料组合物的粘度稳定性良好。

[0086] 在此,作为能够用于制备水溶性聚合物的聚合引发剂,没有特别限制,可举出已知的聚合引发剂,例如过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾。其中,优选使用过硫酸铵。聚合引发剂可以单独使用1种,也可以以任意比率组合使用2种以上。

[0087] 此外,作为聚合促进剂,没有特别限制,能够使用已知的还原性聚合促进剂,例如L-抗坏血酸、亚硫酸氢钠、四甲基乙二胺。其中,优选使用L-抗坏血酸。聚合促进剂可以单独使用1种,也可以以任意比率组合使用2种以上。

[0088] <颗粒状聚合物>

[0089] 本发明的粘结剂组合物能够任意包含的颗粒状聚合物是与上述水溶性聚合物同样地作为粘结材料发挥功能的成分。通过粘结剂组合物包含颗粒状聚合物,能够提高得到的耐热层与基材的密合性。

[0090] 而且,颗粒状聚合物是由规定的聚合物形成的非水溶性的颗粒。另外,在本发明中,颗粒为“非水溶性”是指在温度25°C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。

[0091] 在此,作为颗粒状聚合物,只要是非水溶性的且能够分散在水等分散介质中的颗粒状聚合物,则没有特别限定,能够使用例如共轭二烯系聚合物、氟系聚合物、丙烯酸系聚合物。而且,在这些中,优选使用丙烯酸系聚合物。如果使用丙烯酸系聚合物作为粘结剂组合物所包含的颗粒状聚合物,则能够提高耐热层与基材的密合性,并且能够提高具有耐热层的电池构件的抗氧化性。

[0092] 另外,颗粒状聚合物可以单独使用1种,也可以以任意比率组合使用2种以上。

[0093] 《共轭二烯系聚合物》

[0094] 共轭二烯系聚合物是包含共轭二烯单体单元的聚合物。而且,作为共轭二烯系聚合物的具体例,没有特别限定,可举出苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)等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共聚物、丁二烯橡胶(BR)、异戊二烯橡胶、丙烯酸橡胶(NBR)(包含丙烯腈单元和丁二烯单元的共聚物)、以及它们的氢化物等。

[0095] 《氟系聚合物》

[0096] 作为氟系聚合物的具体例,没有特别限定,可举出聚偏氟乙烯(PVdF)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVdF-HFP)共聚物等。

[0097] 《丙烯酸系聚合物》

[0098] 丙烯酸系聚合物是包含(甲基)丙烯酸酯单体单元的聚合物。此外,丙烯酸酯系聚合物可以包含除(甲基)丙烯酸酯单体单元以外的重复单元。作为这样的重复单元,没有特别限定,可优选举出含亲水性基单体单元、交联性单体单元,也可举出除(甲基)丙烯酸酯单体单元、含亲水性基单体单元及交联性单体单元以外的单体单元(其它单体单元)。

[0099] [(甲基)丙烯酸酯单体单元]

[0100] 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: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-乙基己酯等甲基丙烯酸烷基酯等。这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。在这些中,作为(甲基)丙烯酸酯单体,优选丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯。

[0101] 此外,在颗粒状聚合物中的全部重复单元(全部单体单元)的量为100质量%的情况下,颗粒状聚合物中的(甲基)丙烯酸酯单体单元的含有比例优选大于50质量%,更优选为60质量%以上,优选为99质量%以下,更优选为97质量%以下。

[0102] [含亲水性基单体单元]

[0103] 作为能够形成含亲水性基单体单元的含亲水性基单体,可举出在“水溶性聚合物”项中记载的“含酸基单体”和“含羟基单体”。这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以

上。在这些中,作为含亲水性基单体,优选使用甲基丙烯酸。

[0104] 而且,在颗粒状聚合物中的全部重复单元(全部单体单元)的量为100质量%的情况下,颗粒状聚合物中的含亲水性基单体单元的含有比例优选为1质量%以上,优选为5质量%以下。

[0105] [交联性单体单元]

[0106] 作为能够形成交联性单体单元的交联性单体,可举出例如:甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、二甲基丙烯酸乙二醇酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯。这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。在这些中,作为交联性单体,优选使用烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸烯丙酯。

[0107] 而且,在颗粒状聚合物中的全部重复单元(全部单体单元)的量为100质量%的情况下,颗粒状聚合物中的交联性单体单元的含有比例优选为1质量%以上,优选为5质量%以下。

[0108] [其它单体单元]

[0109] 作为能够形成其它单体单元的其他单体,只要是除上述(甲基)丙烯酸酯单体、含亲水性基单体及交联性单体以外的单体,则没有特别限定。具体而言,作为其它单体,可举出:丙烯腈、甲基丙烯腈等 $\alpha,\beta$ -不饱和腈单体;苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁基苯乙烯、乙烯基苯甲酸甲酯、乙烯基萘、氯甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等苯乙烯系单体等。这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。在这些中,作为其它聚合物,优选使用丙烯腈、苯乙烯。

[0110] 而且,在颗粒状聚合物中的全部重复单元(全部单体单元)的量为100质量%的情况下,颗粒状聚合物中的其它单体单元的含有比例优选为1质量%以上,优选为35质量%以下。

[0111] 《性状》

[0112] [玻璃化转变温度]

[0113] 在此,颗粒状聚合物的玻璃化转变温度优选小于 $20^{\circ}\text{C}$ ,更优选小于 $15^{\circ}\text{C}$ 。如果颗粒状聚合物的玻璃化转变温度小于 $20^{\circ}\text{C}$ ,则能够提高耐热层与基材的密合性。此外,颗粒状聚合物的玻璃化转变温度的下限没有特别限定,例如能够大于 $-120^{\circ}\text{C}$ ,能够大于 $-60^{\circ}\text{C}$ 。

[0114] 另外,在本发明中,颗粒状聚合物的“玻璃化转变温度”能够使用本说明书的实施例中记载的方法进行测定。

[0115] 而且,颗粒状聚合物的玻璃化转变温度能够通过例如变更用于制备颗粒状聚合物的单体、聚合引发剂和/或聚合促进剂的种类、量来调节。

[0116] [体积平均粒径]

[0117] 此外,颗粒状聚合物的体积平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.15\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,特别优选为 $0.31\mu\text{m}$ 以上,优选为 $1\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.8\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以下。如果颗粒状聚合物的体积平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,则能够提高二次电池的循环特性。另一方面,如果颗粒状聚合物的体积平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下,则能够提高耐热层与基材的密合性。

[0118] 另外,在本发明中,“体积平均粒径”是指“在通过激光衍射法测定的粒度分布(体积基准)中,从小径侧起计算的累积体积成为50%的粒径(D50)”。

[0119] 而且,颗粒状聚合物的体积平均粒径能够通过例如变更用于制备颗粒状聚合物的单体、聚合引发剂和/或聚合促进剂的种类、量来调节。

[0120] 《颗粒状聚合物的制备方法》

[0121] 在此,颗粒状聚合物的聚合方法没有特别限定,可以使用例如溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法、乳液聚合法等中的任一方法。此外,作为聚合反应,能够使用离子聚合、自由基聚合、活性自由基聚合等加成聚合。而且,能够用于聚合的聚合溶剂、乳化剂、分散剂、聚合引发剂、链转移剂等能够使用通常所使用的那些,其使用量也能够为通常所使用的量。

[0122] 另外,在本发明的粘结剂组合物中,水溶性聚合物与颗粒状聚合物的含量比没有特别限定,水溶性聚合物在水溶性聚合物与颗粒状聚合物的合计含量中所占的比例优选为15质量%以上,更优选为25质量%以上,进一步优选为30质量%以上,优选为70质量%以下,更优选为60质量%以下,进一步优选为50质量%以下。如果水溶性聚合物在水溶性聚合物与颗粒状聚合物的合计含量中所占的比例为15质量%以上,则能够进一步提高耐热层的耐热收缩性,如果为70质量%以下,则能够提高耐热层与基材的密合性。

[0123] <分散介质>

[0124] 作为本发明的粘结剂组合物的分散介质,只要包含水则没有特别限定。例如,本发明的粘结剂组合物可以仅包含水作为分散介质,分散介质可以为水和有机溶剂(例如酯类、酮类、醇类)的混合物。另外,本发明的粘结剂组合物可以包含1种有机溶剂,也可以包含2种以上的有机溶剂。

[0125] <其它成分>

[0126] 本发明的粘结剂组合物除上述成分之外,还可以含有增强材料、流平剂、润湿剂、分散剂、粘度调节剂、电解液添加剂、防腐剂、防霉剂、消泡剂、阻聚剂、以及除本发明的水溶性聚合物和颗粒状聚合物以外的粘结材料。只要不对电池反应造成影响,这些其它成分没有特别限定,能够使用公知的成分。此外,这些其它成分可以单独使用1种,也可以以任意比率组合使用2种以上。

[0127] 在此,作为润湿剂,没有特别限定,能够使用环氧乙烷/环氧丙烷系表面活性剂(E0/P0系表面活性剂)、氟系表面活性剂、硅系表面活性剂等。其中,优选使用E0/P0系表面活性剂、氟系表面活性剂,更优选使用E0/P0系表面活性剂。

[0128] 此外,作为分散剂,没有特别限定,能够使用聚丙烯酸等聚羧酸、聚丙烯酸钠等聚羧酸钠、聚丙烯酸铵等聚羧酸铵、聚羧酸磺酸共聚物、聚羧酸磺酸共聚物钠、聚羧酸磺酸共聚物铵等。其中,优选使用聚丙烯酸钠。

[0129] 作为除上述润湿剂、分散剂以外的其它成分的具体例,没有特别限定,能够举出例如国际公开第2012/115096号记载的那些。

[0130] <非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物的制备>

[0131] 而且,本发明的粘结剂组合物能够通过已知的方法混合上述水溶性聚合物和水、以及任意的颗粒状聚合物和其它成分来制备。具体而言,能够通过使用球磨机、砂磨机、珠磨机、颜料分散机、擂溃机(mortar machine)、超声波分散机、均质器、行星式搅拌机、Filmix等混合机混合上述各成分来制备粘结剂组合物。

[0132] 另外,水溶性聚合物和任意的颗粒状聚合物是在水系溶剂中聚合而制备的情况

下,上述聚合物能够以水溶液或水分散体的状态直接混合,制备包含水作为溶剂的粘结剂组合物。

[0133] 此外,也可以同时实施粘结剂组合物的制备和后述的浆料组合物的制备,例如在混合水溶性聚合物和非导电性无机颗粒后、添加任意的颗粒状聚合物等。

[0134] (非水系二次电池耐热层用浆料组合物)

[0135] 本发明的浆料组合物为用于耐热层的形成用途的组合物,包含非导电性无机颗粒和上述粘结剂组合物,还任意地含有其它成分。即,本发明的浆料组合物通常含有非导电性无机颗粒、水溶性聚合物及作为分散介质的水,还任意地含有颗粒状聚合物和其它成分。而且,本发明的浆料组合物由于包含上述粘结剂组合物,所以分散稳定性和涂覆性优异,并且通过在基材上将本发明的浆料组合物干燥,能够得到耐热收缩性优异的耐热层。

[0136] <非导电性无机颗粒>

[0137] 在此,作为耐热层用浆料组合物所包含的非导电性无机颗粒,只要是由在二次电池的使用环境下稳定存在、且电化学稳定的无机材料形成的颗粒,则没有特别限定。当从这样的观点出发举出非导电性无机颗粒的优选例时,可举出:氧化铝(Alumina、 $Al_2O_3$ )、氧化铝的水合物(勃姆石、 $AlOOH$ )、三水铝石( $Al(OH)_3$ )、氧化硅、氧化镁(Magnesia)、氢氧化镁、氧化钙、氧化钛(Titania)、钛酸钡( $BaTiO_3$ )、 $ZrO$ 、氧化铝-二氧化硅复合氧化物等无机氧化物颗粒;氮化铝、氮化硼等氮化物颗粒;硅、金刚石等共价键性晶体颗粒;硫酸钡、氟化钙、氟化钡等难溶性离子晶体颗粒;滑石、蒙脱石等粘土微粒等。在这些中,从良好地吸附水溶性聚合物和颗粒状聚合物、提高耐热层与基材的密合性的观点出发,作为非导电性无机颗粒,优选由氧化铝形成的颗粒(氧化铝颗粒)、由勃姆石形成的颗粒(勃姆石颗粒)、由硫酸钡形成的颗粒(硫酸钡颗粒),更优选氧化铝颗粒、硫酸钡颗粒。

[0138] 另外,可以根据需要对这些颗粒实施元素置换、表面处理、固溶体化等。此外,这些颗粒可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0139] <粘结剂组合物>

[0140] 作为粘结剂组合物,使用包含水溶性聚合物和水、以及任意的颗粒状聚合物和其它成分的上述本发明的粘结剂组合物。

[0141] 另外,从进一步提高耐热层的耐热收缩性的观点出发,浆料组合物中的上述规定的水溶性聚合物的含量相对于100质量份的非导电性无机颗粒以固体成分换算计优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上。此外,从提高二次电池的循环特性的观点出发,浆料组合物中的水溶性聚合物的含量相对于100质量份的非导电性无机颗粒以固体成分换算计优选为5质量份以下,更优选为3质量份以下。

[0142] 而且,从提高耐热层与基材的密合性的观点出发,浆料组合物中的上述颗粒状聚合物的含量相对于100质量份的非导电性无机颗粒以固体成分换算计优选为1质量份以上,更优选为1.2质量份以上,进一步优选为1.4质量份以上。此外,从提高二次电池的循环特性的观点出发,浆料组合物中的颗粒状聚合物的含量相对于100质量份的非导电性无机颗粒以固体成分换算计优选为20质量份以下,更优选为10质量份以下,进一步优选为7质量份以下。

[0143] <其它成分>

[0144] 作为能够配合于浆料组合物中的其它成分,没有特别限定,可举出与能够配合于

本发明的粘结剂组合物中的其它成分相同的成分。另外,其它成分可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合使用2种以上。

[0145] 另外,浆料组合物中的上述润湿剂的含量相对于100质量份的非导电性无机颗粒优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,优选为5质量份以下,更优选为3质量份以下,进一步优选为1质量份以下。如果润湿剂的含量相对于100质量份的非导电性无机颗粒为0.01质量份以上,则由于对基材的润湿性提高,抑制了缩孔的产生,所以能够进一步提高浆料组合物的涂覆性。此外,如果润湿剂的含量相对于100质量份的非导电性无机颗粒为5质量份以下,则能够提高二次电池的循环特性。

[0146] 此外,浆料组合物中的上述分散剂的含量相对于100质量份的非导电性无机颗粒优选为0.1质量份以上,更优选为0.2质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上,优选为5质量份以下,更优选为3质量份以下,进一步优选为1质量份以下。如果分散剂的含量相对于100质量份的非导电性无机颗粒为0.1质量份以上,则能够进一步提高浆料组合物的分散稳定性,并且能够进一步提高耐热层的耐热收缩性。此外,如果分散剂的含量相对于100质量份的非导电性无机颗粒为5质量份以下,则能够降低使用浆料组合物形成的耐热层中残留的水分的量,提高二次电池的循环特性。

[0147] <非水系二次电池耐热层用浆料组合物的制备>

[0148] 上述浆料组合物能够通过利用已知的混合方法混合上述各成分来制备。这样的混合能够使用例如球磨机、砂磨机、珠磨机、颜料分散机、擂溃机、超声波分散机、均质器、行星式搅拌机、Filmix等混合机来进行。

[0149] (非水系二次电池用耐热层)

[0150] 本发明的耐热层是由上述本发明的浆料组合物形成的,能够通过例如在适当的基材表面涂敷上述浆料组合物来形成涂膜后,干燥形成的涂膜,由此形成。即,本发明的耐热层由上述浆料组合物的干燥物形成,通常至少含有非导电性无机颗粒和水溶性聚合物。另外,由于耐热层中所包含的各成分为上述浆料组合物中所包含的各成分,因此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。

[0151] 而且,本发明的耐热层由于由包含本发明的粘结剂组合物的本发明的浆料组合物形成,所以耐热收缩性优异。

[0152] <基材>

[0153] 在此,涂敷浆料组合物的基材没有限定,例如可以在脱模基材的表面形成浆料组合物的涂膜,干燥该涂膜而形成耐热层,从耐热层剥离脱模基材。也能够像这样将从脱模基材剥离的耐热层作为自支撑膜来用于形成二次电池的电池构件。

[0154] 然而,从省去剥离耐热层的工序来提高电池构件的制造效率的观点出发,作为基材,优选使用间隔件基材或电极基材。具体而言,优选在间隔件基材或电极基材上涂敷浆料组合物。

[0155] 《间隔件基材》

[0156] 作为间隔件基材,没有特别限定,可举出有机间隔件基材等已知的间隔件基材。有机间隔件基材是由有机材料形成的多孔构件,当举出有机间隔件基材的例子时,可举出包含聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂、芳香族聚酰胺树脂等的微多孔膜或无纺布等,从强度优异的方面出发,优选聚乙烯制的微多孔膜、无纺布。

[0157] 《电极基材》

[0158] 作为电极基材(正极基材和负极基材),没有特别限定,可举出在集流体上形成有包含电极活性物质和粘结材料的电极复合材料层的电极基材。

[0159] 集流体、电极复合材料层中的电极活性物质(正极活性物质、负极活性物质)和电极复合材料层用粘结材料(正极复合材料层用粘结材料、负极复合材料层用粘结材料)、以及在集流体上形成电极复合材料层的形成方法能够使用已知的那些,可举出例如在日本特开2013-145763号公报中记载的那些。

[0160] <耐热层的形成方法>

[0161] 作为在上述的间隔件基材、电极基材等基材上形成耐热层的方法,可举出以下的方法。

[0162] 1)在基材的表面(在电极基材的情况下为电极复合材料层侧的表面,下同)涂敷本发明的浆料组合物,接下来干燥的方法;

[0163] 2)将基材浸渍在本发明的浆料组合物中,然后将其干燥的方法;以及

[0164] 3)在脱模基材上涂敷本发明的浆料组合物,进行干燥来制造耐热层,将得到的耐热层转印到基材的表面的方法。

[0165] 从易于控制耐热层的层厚的方面出发,在这些中特别优选上述1)的方法。详细而言,上述1)的方法包含将浆料组合物涂敷于基材上的工序(涂敷工序)和使涂敷在基材上的浆料组合物干燥而形成耐热层的工序(干燥工序)。

[0166] 《涂敷工序》

[0167] 而且,在涂敷工序中,作为在基材上涂敷浆料组合物的方法,没有特别限制,可举出例如刮刀法、逆转辊涂法、直接辊涂法、凹印法、挤压法、刷涂法等方法。

[0168] 《干燥工序》

[0169] 此外,在干燥工序中,作为将基材上的浆料组合物进行干燥的方法,没有特别限定,能够使用公知的方法。作为干燥法,可举出例如:利用暖风、热风、低湿风的干燥;真空干燥;利用红外线、电子射线等的照射的干燥。

[0170] (非水系二次电池)

[0171] 本发明的二次电池具有上述本发明的耐热层。更具体而言,本发明的二次电池具有正极、负极、间隔件和电解液,作为电池构件的正极、负极和间隔件中的至少一者包含上述耐热层。

[0172] <正极、负极以及间隔件>

[0173] 用于本发明的二次电池的正极、负极和间隔件中的至少一者为具有上述本发明的耐热层的电池构件。另外,作为不具有本发明的耐热层的正极、负极和间隔件,没有特别限定,能够使用已知的正极、负极和间隔件。

[0174] <电解液>

[0175] 作为电解液,通常可使用在有机溶剂中溶解了支持电解质的有机电解液。作为支持电解质,在例如锂离子二次电池中可使用锂盐。作为锂盐,可举出例如: $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{COOLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 等。其中,因易溶于溶剂且显示高的解离度,因此优选 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 。另外,电解质能够单独使用1种,也能够将2种以上组合使用。通常,存在越使用解离度高的

支持电解质则锂离子电导率越高的倾向,因此能够根据支持电解质的种类调节锂离子电导率。

[0176] 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,例如在锂离子二次电池中,可优选地使用:碳酸二甲酯(DMC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸甲乙酯(EMC)等碳酸酯类; $\gamma$ -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,也可以使用这些溶剂的混合液。其中,因为介电常数高、稳定的电位区域宽,所以优选碳酸酯类。

[0177] 另外,电解液中的电解质的浓度能够适当调节。此外,电解液中可以添加已知的添加剂。

[0178] <非水系二次电池的制造方法>

[0179] 本发明的非水系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,在电池容器中注入电解液,进行封口。另外,使正极、负极、间隔件中的至少一个构件为带耐热层的构件。为了防止二次电池的内部的压力上升、产生过充放电等,可以根据需要设置保险丝、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。

[0180] 实施例

[0181] 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,在以下说明中,只要没有特别说明,表示量的“%”和“份”为质量基准。

[0182] 此外,在聚合多种单体制造的聚合物中,只要没有另外说明,聚合某单体形成的单体单元在上述聚合物中的比例通常与该某单体在用于该聚合物的聚合的全部单体中所占的比率(加料比)一致。而且,在实施例和比较例中,通过以下的方法评价了水溶性聚合物的重均分子量、颗粒状聚合物的玻璃化转变温度和体积平均粒径、耐热层用浆料组合物的分散稳定性和涂覆性、耐热层的耐热收缩性、耐热层与基材的密合性、以及二次电池的循环特性。

[0183] <水溶性聚合物的重均分子量>

[0184] 将在实施例和比较例中制作的包含水溶性聚合物的水溶液稀释,将浓度调节为0.5%。接下来,添加氢氧化钠直至pH成为10~12,浸入80°C以上的热水浴1小时后,用下述洗脱液稀释至0.025%,制备试样。通过以下条件的凝胶渗透色谱分析该试样,求出水溶性聚合物的重均分子量。

[0185] 装置:凝胶渗透色谱GPC(仪器No.GPC-26)

[0186] 检测器:示差折光检测器RI(昭和电工株式会社制,产品名“RI-201”、灵敏度32)

[0187] 柱:TSKgel GMPWXL 2根( $\phi 7.8\text{mm} \times 30\text{cm}$ 、Tosoh株式会社制)

[0188] 洗脱液:0.1M Tris缓冲液(pH9,添加0.1M氯化钾)

[0189] 流速:0.7mL/分钟

[0190] 柱温:40°C

[0191] 注入量:0.2mL

[0192] 标准试样:Tosoh株式会社和Sigma-Aldrich合同会社制单分散聚环氧乙烷(PEO)、

聚乙二醇 (PEG)

[0193] <颗粒状聚合物的玻璃化转变温度>

[0194] 将包含颗粒状聚合物的水分散液在温度25℃干燥48小时而得到的粉末状试样作为测定试样。在铝盘中称量10mg的测定试样,用差示热分析测定装置(SII Technology株式会社制,产品名“EXSTAR DSC6220”),在测定温度范围-100℃~200℃间,以升温速度20℃/分钟,在JIS Z8703所规定的条件下实施测定,得到差示扫描量热分析(DSC)曲线。另外,使用空的铝盘作为参照。在该升温过程中,将微分信号(DDSC)示出峰的温度作为玻璃化转变温度(℃)求出。另外,由于测定出多个峰,将示出位移大的峰的温度作为颗粒状聚合物的玻璃化转变温度。

[0195] <颗粒状聚合物的体积平均粒径>

[0196] 用激光衍射法测定颗粒状聚合物的体积平均粒径。具体而言,将制备的包含颗粒状聚合物的水分散液(固体成分浓度调节成0.1质量%)作为试样。然后,在使用激光衍射式粒径分布测定装置(Beckman Coulter株式会社制,产品名“LS-13 320”)测定的粒径分布(体积基准)中,将从小粒径侧起算出的累计体积成为50%的粒径D50作为体积平均粒径。

[0197] <耐热层用浆料组合物的分散稳定性>

[0198] 将1kg的在实施例和比较例制作的耐热层用浆料组合物放入1L的聚乙烯瓶内,静置10天。将静置后的聚乙烯瓶用搅拌转子搅拌整个聚乙烯瓶30分钟。搅拌后,从聚乙烯瓶内的耐热层用浆料组合物的上部1cm以内取样,然后测定取样的上清的固体成分浓度。此外,在抽出搅拌后聚乙烯瓶内的浆料组合物后,确认是否在聚乙烯瓶底部有粘附,如下所述进行评价。

[0199] A:搅拌后的上清的固体成分浓度为39.5%以上,且在聚乙烯瓶底部无粘附。

[0200] B:搅拌后的上清的固体成分浓度为39.5%以上,可观察到聚乙烯瓶底部的粘附。

[0201] C:搅拌后的上清的固体成分浓度小于39.5%。

[0202] <耐热层用浆料组合物的涂覆性>

[0203] 目视观察由实施例和比较例制作的耐热层用浆料组合物形成的耐热层的外观,如下所述进行评价。

[0204] A:观察不到凝聚物、条纹和/或缩孔的范围为30cm×30cm以上。

[0205] B:观察不到凝聚物、条纹和/或缩孔的范围为10cm×10cm以上且小于30cm×30cm。

[0206] C:观察不到凝聚物、条纹和/或缩孔的范围小于10cm×10cm。

[0207] <耐热层的耐热收缩性>

[0208] 将在实施例和比较例中制作的带耐热层的间隔件切成宽12cm×长12cm的正方形,在该正方形的内部画出1边为10cm的正方形,作为试验片。然后,在将试验片放入150℃的恒温槽放置1小时后,求出内部画的正方形的面积变化(={ (放置前的正方形的面积-放置后的正方形的面积) / 放置前的正方形的面积} × 100%)作为热收缩率,用以下的基准进行评价。该热收缩率越小,表示耐热层的耐热收缩性越优异。

[0209] A:热收缩率小于10%

[0210] B:热收缩率为10%以上且小于20%

[0211] C:热收缩率为20%以上

[0212] <耐热层与基材的密合性>

[0213] 将在实施例和比较例中制作的带耐热层的间隔件切成宽10mm×长50mm,作为试验片。接着,准备粘贴了双面胶带(日东电工株式会社制, No. 5608)的SUS板,在该双面胶带粘贴上述试验片的耐热层的面。然后,以剥离面成为180°的方式以速度50mm/分钟拉伸间隔件基材的一端,测定剥离时的强度。该剥离强度越高,表示耐热层与基材的密合性越优异。

[0214] A:剥离强度为60N/m以上

[0215] B:剥离强度为30N/m以上且小于60N/m

[0216] C:剥离强度小于30N/m

[0217] <二次电池的循环特性>

[0218] 将在实施例和比较例中制作的锂离子二次电池在25°C的环境下静置24小时。其后,在25°C,进行如下的充放电的操作,即以1C的充电倍率以恒电压恒电流(CC-CV)方式充电至4.2V(切断条件:0.02C)、以1C的放电倍率以恒电流(CC)方式放电至3.0V,测定初期容量C<sub>0</sub>。

[0219] 进而,在25°C环境下重复同样的充放电的操作,测定300个循环后的容量C<sub>1</sub>。然后,算出容量保持率 $\Delta C = (C_1/C_0) \times 100(\%)$ ,按下述的基准进行评价。该容量保持率的值越高,表示放电容量的下降越少,循环特性越优异。

[0220] A:容量保持率 $\Delta C$ 为85%以上

[0221] B:容量保持率 $\Delta C$ 为75%以上且小于85%

[0222] C:容量保持率 $\Delta C$ 小于75%

[0223] (实施例1)

[0224] <包含水溶性聚合物的水溶液的制备>

[0225] 向带有隔膜的10L烧瓶内加入6335g的离子交换水、190g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液,加热至温度40°C,用流量100mL/分钟的氮气置换烧瓶内部。接下来,混合939.8g(74.0%)的作为含酰胺基单体的丙烯酸胺、127.0g(10.0%)的作为含酸基单体的丙烯酸、203.2g(16.0%)的作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺,使用注射器注入烧瓶内。然后,用注射器追加200g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液到烧瓶内,将反应温度设定为60°C。2小时后,为了进一步提高反应转化率,追加100g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液、95g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液。再过2小时后,追加100g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液、95g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液。2小时后,将34g的作为反应终止剂的亚硝酸钠5%水溶液添加至烧瓶内,进行搅拌。其后,将该烧瓶冷却至40°C,变成空气环境,使用8%氢氧化锂水溶液,使体系中的pH为8.0,制备包含水溶性聚合物的水溶液。

[0226] 然后,测定得到的水溶性聚合物的重均分子量。结果示于表1。

[0227] <包含颗粒状聚合物的水分散液的制备>

[0228] 在具有搅拌机的反应器中,分别供给70份的离子交换水、0.15份的作为乳化剂的十二烷基硫酸钠(花王Chemical株式会社制,产品名“Emal(注册商标)2F”)以及0.5份的过硫酸铵,用氮气置换气相部,升温至60°C。

[0229] 另一方面,用另一个容器混合50份的离子交换水、0.5份的十二烷基苯磺酸钠、以及94.2份的作为(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸正丁酯、2份的作为含亲水基单体的甲基丙烯酸、作为交联性单体的0.3份的甲基丙烯酸烯丙酯及1.5份的烯丙基缩水甘油醚、2份的作

为其它单体的丙烯腈,得到单体组合物。将该单体组合物历经4小时连续地添加到上述反应器中,进行聚合。添加过程中在60°C进行反应。添加结束后,进一步在70°C搅拌3小时,结束反应,得到包含颗粒状聚合物的水分散液。

[0230] 然后,测定得到的颗粒状聚合物的玻璃化转变温度和体积平均粒径。结果示于表1。

[0231] <非水系二次电池耐热层用浆料组合物的制备>

[0232] 准备作为非导电性无机颗粒的氧化铝颗粒(日本轻金属株式会社制、产品名“LS-256”,体积平均粒径:0.5 $\mu\text{m}$ )、作为分散剂的聚丙烯酸钠(东亚合成株式会社制,产品名“ARON T-50”)。

[0233] 混合100份的非导电性无机颗粒、0.5份的分散剂、及离子交换水,用珠磨机(Ashizawa Finetech Ltd.制,产品名“LMZ015”)处理1小时,得到分散液。进而,混合以固体成分计为2份的如上所述地得到的包含水溶性聚合物的水溶液、以固体成分计为4份的如上所述地得到的包含颗粒状聚合物的水分散液、及0.3份的作为润湿剂的环氧乙烷/环氧丙烷系表面活性剂(SAN NOPCO株式会社制,产品名“Noptex ED-052”),制备固体成分浓度为40%的耐热层用浆料组合物。另外,该耐热层用浆料组合物包含耐热层用粘结剂组合物。即,本实施例同时进行耐热层用浆料组合物的制备和耐热层用粘结剂组合物的制备。

[0234] 评价这样进行而得到的耐热层用浆料组合物的分散稳定性和涂覆性。结果示于表1。

[0235] <间隔件的制作>

[0236] 准备聚乙烯制的间隔件基材(旭化成株式会社制,产品名“ND412”,厚度:12 $\mu\text{m}$ )。在准备的间隔件基材的表面涂敷上述制作的耐热层用浆料组合物,在温度50°C干燥3分钟,得到单面具有耐热层的间隔件(耐热层的厚度:2.5 $\mu\text{m}$ )。

[0237] 评价这样进行而得到的耐热层的耐热收缩性和耐热层与间隔件基材的密合性。结果示于表1。

[0238] <负极的形成>

[0239] 在带有搅拌机的5MPa耐压容器中加入33份的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯、3.5份的作为含羧酸基单体的衣康酸、63.5份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯、0.4份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、150份的离子交换水、以及0.5份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,充分搅拌后,加热至50°C开始聚合。在聚合转化率成为96%的时刻进行冷却,终止聚合反应,得到包含颗粒状的粘结剂(苯乙烯-丁二烯共聚物)的混合物。向上述混合物添加5%氢氧化钠水溶液,调节pH至8后,通过加热减压蒸馏进行未反应单体的除去。其后,将混合物冷却至30°C以下,得到包含负极用粘结材料的水分散液。

[0240] 向行星式搅拌机投入48.75份的作为负极活性物质的人造石墨(理论容量:360mAh/g)、48.75份的天然石墨(理论容量:360mAh/g)以及1份(固体成分相当量)的作为增稠剂的羧甲基纤维素。进而,用离子交换水稀释至固体成分浓度成为60%,然后,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份的如上所述地进行而得到的包含负极用粘结材料的水分散液,以转速40rpm混炼40分钟。然后,以粘度成为3000 $\pm$ 500mPa $\cdot$ s(B型粘度计,在25°C、60rpm进行测定)的方式加入离子交换水,由此制备负极复合材料层用浆料组合物。

[0241] 用缺角轮涂敷机将上述负极复合材料层用浆料组合物以涂布量成为 $11 \pm 0.5 \text{ mg/cm}^2$ 的方式涂敷在作为集流体的厚 $15 \mu\text{m}$ 的铜箔的表面。然后将涂敷有负极复合材料层用浆料组合物的铜箔以 $400 \text{ mm/分钟}$ 的速度在温度 $80^\circ\text{C}$ 的烘箱内运送2分钟,再在温度 $110^\circ\text{C}$ 的烘箱内运送2分钟,从而使铜箔上的浆料组合物干燥,得到在集流体上形成负极复合材料层的负极原材料。

[0242] 然后,将制作的负极原材料的负极复合材料层侧在温度 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 的环境下,以线压 $11 \text{ t}$ (吨)的条件进行辊压,得到负极复合材料层密度为 $1.60 \text{ g/cm}^3$ 的负极。然后,将该负极在温度 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $50 \pm 5\%$ 的环境下放置1周。

[0243] <正极的形成>

[0244] 在行星式搅拌机中添加96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NMC111 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )、2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份的作为正极用粘结材料的聚偏氟乙烯(Kureha化学株式会社制,商品名“KF-1100”),进而,以总固体成分浓度成为67%的方式加入作为分散介质的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)并进行混合,制备正极复合材料层用浆料组合物。

[0245] 然后,用缺角轮涂敷机将得到的正极复合材料层用浆料组合物以涂敷量成为 $20 \pm 0.5 \text{ mg/cm}^2$ 的方式涂敷在作为集流体的厚 $20 \mu\text{m}$ 的铝箔上。

[0246] 进而,以 $200 \text{ mm/分钟}$ 的速度在温度 $90^\circ\text{C}$ 的烘箱内运送2分钟,进而在温度 $120^\circ\text{C}$ 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正极复合材料层的正极原材料。

[0247] 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,以线压 $14 \text{ t}$ (吨)的条件进行辊压,得到正极复合材料层密度为 $3.40 \text{ g/cm}^3$ 的正极。然后,将该正极在温度 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $50 \pm 5\%$ 的环境下放置1周。

[0248] <锂离子二次电池的制作>

[0249] 使用上述负极、正极及间隔件,制备卷绕电池单元(放电容量相当于 $520 \text{ mAh}$ ),配置于铝包装材料内。其后,向该铝包装材料内填充浓度为 $1.0 \text{ M}$ 的 $\text{LiPF}_6$ 溶液(溶剂:碳酸亚乙酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC) =  $3/7$ (体积比)的混合溶剂,添加剂:含有2体积%(溶剂比)的碳酸亚乙酯)作为电解液。然后,为了将铝包装材料的开口密封,进行温度 $150^\circ\text{C}$ 的热封来封闭铝包装材料,制造锂离子二次电池。使用该锂离子二次电池评价循环特性。结果示于表1。

[0250] (实施例2)

[0251] 在制备包含水溶性聚合物的水溶液时,将作为含酰胺基单体的丙烯酰胺的量变更为 $889.0 \text{ g}$ (70.0%)、将作为含酸基单体的丙烯酸的量变更为 $152.4 \text{ g}$ (12.0%)、将作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺的量变更为 $228.6 \text{ g}$ (18.0%),除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0252] (实施例3)

[0253] 在制备包含水溶性聚合物的水溶液时,将作为含酰胺基单体的丙烯酰胺的量变更为 $825.5 \text{ g}$ (65.0%)、将作为含酸基单体的丙烯酸的量变更为 $139.7 \text{ g}$ (11.0%)、将作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺的量变更为 $304.8 \text{ g}$ (24.0%),除此以外,与实施例1同样地进

行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0254] (实施例4)

[0255] 在制备包含水溶性聚合物的水溶液时,将作为含酰胺基单体的丙烯酰胺的量变更为825.5g (65.0%)、将作为含酸基单体的丙烯酸的量变更为38.1g (3.0%)、将作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺的量变更为406.4g (32.0%),除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0256] (实施例5)

[0257] 在制备包含水溶性聚合物的水溶液时,将作为含酰胺基单体的丙烯酰胺的量变更为806.45g (63.5%)、将作为含酸基单体的丙烯酸的量变更为215.9g (17.0%)、将作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺的量变更为247.65g (19.5%),除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0258] (实施例6)

[0259] 在制备包含水溶性聚合物的水溶液时,将作为含酰胺基单体的丙烯酰胺的量变更为1219.2g (96.0%)、将作为含酸基单体的丙烯酸的量变更为17.78g (1.4%)、将作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺的量变更为33.02g (2.6%),除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0260] (实施例7)

[0261] 在制备包含水溶性聚合物的水溶液时,将作为含酰胺基单体的丙烯酰胺的量变更为939.8g (74.0%)、将作为含酸基单体的丙烯酸的量变更为203.2g (16.0%)、将作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺的量变更为127.0g (10.0%),除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0262] (实施例8)

[0263] 在制备包含水溶性聚合物的水溶液时,将作为含酰胺基单体的丙烯酰胺的量变更为939.8g (74.0%)、将作为含酸基单体的丙烯酸的量变更为63.5g (5.0%)、将作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺的量变更为266.7g (21.0%),除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0264] (实施例9)

[0265] 使用如下所述地制备的包含水溶性聚合物的水溶液,除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0266] <包含水溶性聚合物的水溶液的制备>

[0267] 向带有隔膜的10L烧瓶内加入6335g的离子交换水、95g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液,加热至温度40°C,用流量100mL/分钟的氮气置换烧瓶内部。接下来,混合939.8g (74.0%)的作为含酰胺基单体的丙烯酰胺、127.0g (10.0%)的作为含酸基单体的丙烯酸、203.2g (16.0%)的作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺,使用注射器注入烧瓶内。然后用注射器追加100g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液至烧瓶内,将反应温度设定为60°C。2小时后,为了进一步提高反应转化率,追加50g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液、47.5g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液。再过2小时后,追加50g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液、47.5g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液。2小时后,将34g的作为反应终止剂的亚硝酸钠5%水溶液添加至烧瓶内,进行搅拌。其后,将该烧瓶冷却至40°C,变成空气环境,使用8%氢氧化锂水溶液,使体系中的pH为8.0,制备包含水溶性聚合物的水溶液。

[0268] (实施例10)

[0269] 使用如下所述地制备的包含水溶性聚合物的水溶液,除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0270] <包含水溶性聚合物的水溶液的制备>

[0271] 向带有隔膜的10L烧瓶内加入6335g的离子交换水、285g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液,加热至温度40°C,用流量100mL/分钟的氮气置换烧瓶内部。接下来,混合939.8g (74.0%)的作为含酰胺基单体的丙烯酰胺、127.0g (10.0%)的作为含酸基单体的丙烯酸、203.2g (16.0%)的作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺,使用注射器注入烧瓶内。然后用注射器追加300g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液到烧瓶内,将反应温度设定为60°C。2小时后,为了进一步提高反应转化率,追加150g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液、142.5g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液。再过2小时后,追加150g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液、142.5g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液。2小时后,将34g的作为反应终止剂的亚硝酸钠5%水溶液添加至烧瓶内,进行搅拌。其后,将该烧瓶冷却至40°C,变成空气环境,使用8%氢氧化锂水溶液,使体系中的pH为8.0,制备包含水溶性聚合物的水溶液。

[0272] (实施例11)

[0273] 使用如下所述地制备的包含水溶性聚合物的水溶液,除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0274] <包含水溶性聚合物的水溶液的制备>

[0275] 向带有隔膜的10L烧瓶内加入6335g的离子交换水、66.5g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液,加热至温度40°C,用流量100mL/分钟的氮气置换烧瓶内部。接下来,混合939.8g (74.0%)的作为含酰胺基单体的丙烯酰胺、127.0g (10.0%)的作为含酸基

单体的丙烯酸、203.2g (16.0%) 的作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺,使用注射器注入烧瓶内。然后用注射器追加75g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液到烧瓶内,将反应温度设定为60°C。2小时后,为了进一步提高反应转化率,追加35g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液、33.3g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液。再过2小时后,追加35g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液、33.3g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液。2小时后,将34g的作为反应终止剂的亚硝酸钠5%水溶液添加至烧瓶内,进行搅拌。其后,将该烧瓶冷却至40°C,变成空气环境,使用8%氢氧化锂水溶液,使体系中的pH为8.0,制备包含水溶性聚合物的水溶液。

[0276] (实施例12)

[0277] 在制备包含水溶性聚合物的水溶液时,将作为含酰胺基单体的丙烯酰胺的量变更为933.45g (73.5%),将作为含酸基单体的丙烯酸的量变更为120.65g (9.5%),并且代替203.2g (16.0%)的作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺,使用215.9g (17.0%)的甲基丙烯酸-2-羟基乙酯。此外,在制备耐热层用浆料组合物时,将包含颗粒状聚合物的水分散液量变更为以固体成分计为3份。除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表1。

[0278] (实施例13)

[0279] 在制备包含水溶性聚合物的水溶液时,代替作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺,使用丙烯酸-2-羟基乙酯。此外,在制备耐热层用浆料组合物时,将包含颗粒状聚合物的水分散液量变更为以固体成分计为3份。除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0280] (实施例14)

[0281] 在制备耐热层用浆料组合物时,不添加包含颗粒状聚合物的水分散液,将包含水溶性聚合物的水溶液量变更为以固体成分计为4份,除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0282] (实施例15)

[0283] 在制备耐热层用浆料组合物时,将包含颗粒状聚合物的水分散液量变更为以固体成分计为1.3份,除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0284] (实施例16)

[0285] 使用如下所述地制备的包含颗粒状聚合物的水分散液,除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0286] <包含颗粒状聚合物的水分散液的制备>

[0287] 在装有搅拌机的反应器中,分别供给70份的离子交换水、0.5份的过硫酸铵,用氮气置换气相部,升温至60°C。另一方面,用另一容器混合50份的离子交换水、0.5份的作为乳

化剂的聚氧乙烯月桂基醚(花王Chemical株式会社制,产品名“Emulgen(注册商标)120”)、以及65份的作为(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸-2-乙基己酯、30份的作为其它单体的苯乙烯、作为交联性单体的1.7份的烯丙基缩水甘油醚及0.3份的甲基丙烯酸烯丙酯、以及3份的作为含亲水性基单体的甲基丙烯酸,得到单体组合物。

[0288] 将该单体组合物历经4小时连续地添加到上述反应器中,进行聚合。连续添加过程中在70°C进行反应。连续添加结束后,进一步在80°C搅拌3小时,结束反应,得到颗粒状聚合物的水分散体。

[0289] 将得到的颗粒状聚合物的水分散体冷却至25°C后,向其中添加氢氧化钠水溶液,调节pH至8.0,然后导入蒸气,除去未反应的单体。然后,一边用离子交换水调节固体成分浓度,一边用200目(网孔:约77 $\mu\text{m}$ )的不锈钢制金属网进行过滤,得到包含颗粒状聚合物的水分散液(固体成分浓度:40%)。

[0290] (实施例17)

[0291] 使用如下所述地制备的包含颗粒状聚合物的水分散液,除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0292] <包含颗粒状聚合物的水分散液的制备>

[0293] 在具有搅拌机的反应器中,分别供给70份的离子交换水、0.20份的作为乳化剂的聚氧乙烯月桂基醚(花王Chemical株式会社制,产品名“Emulgen 120”)以及0.5份的过硫酸铵,用氮气置换气相部,升温至60°C。另一方面,用另一容器混合50份的离子交换水、0.5份的作为乳化剂的聚氧乙烯月桂基醚(花王Chemical株式会社制,产品名“Emulgen 120”)、以及70份的作为(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸-2-乙基己酯、25份的作为其它单体的苯乙烯、作为交联性单体的1.7份的烯丙基缩水甘油醚及0.3份的甲基丙烯酸烯丙酯、以及3份的作为含亲水性基单体的甲基丙烯酸,得到单体组合物。

[0294] 将该单体组合物历经4小时连续地添加到上述反应器中,进行聚合。连续添加过程中在70°C进行反应。连续添加结束后,进一步在80°C搅拌3小时,结束反应,得到颗粒状聚合物的水分散体。

[0295] 将得到的颗粒状聚合物的水分散体冷却至25°C后,向其中添加氢氧化钠水溶液,调节pH至8.0,然后导入蒸气,除去未反应的单体。然后,一边用离子交换水调节固体成分浓度,一边用200目(网孔:约77 $\mu\text{m}$ )的不锈钢制金属网进行过滤,得到包含颗粒状聚合物的水分散液(固体成分浓度:40%)。

[0296] (实施例18)

[0297] 在制备耐热层用浆料组合物时,代替作为非导电性无机颗粒的氧化铝颗粒,使用硫酸钡颗粒(竹原化学工业株式会社制,产品名“TS-3”,体积平均粒径:0.5 $\mu\text{m}$ ),除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0298] (比较例1)

[0299] 使用如下所述地制备的包含水溶性聚合物的水溶液,除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件

及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0300] <包含水溶性聚合物的水溶液的制备>

[0301] 向带有隔膜的10L烧瓶内投入由作为含酰胺基单体的895.0g (89.5%)的丙烯酰胺和15.0g (1.5%)二甲基丙烯酰胺、90.0g (9.0%)的作为含酸基单体的丙烯酸形成的单体组合物、以及3650g的离子交换水和50g的异丙醇,用流量100mL/分钟的氮气置换烧瓶内部。接着,在搅拌下,将70g的作为聚合引发剂的5%过硫酸铵水溶液和30g的5%亚硫酸氢钠水溶液投入烧瓶后,从室温升温到80°C,保温3小时。然后,加入1620g的离子交换水,用10%氢氧化钠水溶液调节pH至8,得到包含水溶性聚合物的水溶液。

[0302] (比较例2)

[0303] 在制备包含水溶性聚合物的水溶液时,不添加作为含酸基单体的丙烯酸和作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺,将作为含酰胺基单体单元的丙烯酰胺的量变更为1270g (100%),除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0304] (比较例3)

[0305] 使用如下所述地制备的包含水溶性聚合物的水溶液,除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0306] <包含水溶性聚合物的水溶液的制备>

[0307] 向带有隔膜的10L烧瓶内加入6335g的离子交换水、95g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液,加热至温度40°C,用流量100mL/分钟的氮气置换烧瓶内部。接下来,混合作为含酰胺基单体的635.0g (50.0%)的丙烯酰胺和127.0g (10.0%)的甲基丙烯酰胺、作为含酸基单体的317.5g (25.0%)的丙烯酸和63.5g (5.0%)的2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、63.5g (5.0%)的作为含羟基单体的甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、以及63.5g (5.0%)的作为其它单体的甲基丙烯腈,使用注射器注入烧瓶内。然后用注射器追加100g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液到烧瓶内,将反应温度设定为60°C。2小时后,为了进一步提高反应转化率,追加50g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液、47.5g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液。再过2小时后,追加50g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液、47.5g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液。2小时后,将34g的作为反应终止剂的亚硝酸钠5%水溶液添加至烧瓶内,进行搅拌。其后,将该烧瓶冷却至40°C,变成空气环境,使用8%氢氧化锂水溶液,使体系中的pH为8.0。

[0308] (比较例4)

[0309] 使用如下所述地制备的包含水溶性聚合物的水溶液,除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0310] <包含水溶性聚合物的水溶液的制备>

[0311] 向带有隔膜的10L烧瓶内加入6335g的离子交换水、95g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液,加热至温度40°C,用流量100mL/分钟的氮气置换烧瓶内部。接下来,混合571.5g (45.0%)的作为含酰胺基单体的丙烯酰胺、317.5g (25.0%)的作为含酸基单体

的丙烯酸、381.0g (30.0%) 的作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺,使用注射器注入烧瓶内。然后用注射器追加100g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液到烧瓶内,将反应温度设定为60°C。2小时后,为了进一步提高反应转化率,追加50g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液、47.5g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液。再过2小时后,追加50g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液、47.5g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液。2小时后,将34g的作为反应终止剂的亚硝酸钠5%水溶液添加至烧瓶内,进行搅拌。其后,将该烧瓶冷却至40°C,变成空气环境,使用8%氢氧化锂水溶液,使体系中的pH为8.0,制备包含水溶性聚合物的水溶液。

[0312] (比较例5)

[0313] 在制备包含水溶性聚合物的水溶液时,将作为含酰胺基单体的丙烯酰胺的量变更为946.15g (74.5%)、将作为含酸基单体的丙烯酸的量变更为6.35g (0.5%)、将作为含羟基单体的N-羟乙基丙烯酰胺的量变更为317.5g (25.0%),除此以外,与实施例1同样地进行,准备或制作包含水溶性聚合物的水溶液、包含颗粒状聚合物的水分散液、耐热层用浆料组合物、负极、正极、间隔件及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行评价。结果示于表2。

[0314] 另外,在以下所示的表1和表2中,

[0315] “AAm”表示丙烯酰胺单元,

[0316] “DMAAm”表示二甲基丙烯酰胺单元,

[0317] “MAAm”表示甲基丙烯酰胺单元,

[0318] “AA”表示丙烯酸单元,

[0319] “ATBS”表示2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单元,

[0320] “HEAAm”表示N-羟乙基丙烯酰胺单元,

[0321] “HEMA”表示甲基丙烯酸-2-羟基乙酯单元,

[0322] “HEA”表示丙烯酸-2-羟基乙酯单元,

[0323] “MAN”甲基丙烯腈单元,

[0324] “BA”表示丙烯酸正丁酯单元,

[0325] “2EHA”表示丙烯酸-2-乙基己酯单元,“MAA”表示甲基丙烯酸单元,

[0326] “AGE”表示烯丙基缩水甘油醚单元,

[0327] “AMA”表示甲基丙烯酸烯丙酯单元,

[0328] “AN”表示丙烯腈单元,

[0329] “ST”表示苯乙烯单元,

[0330] “Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”表示氧化铝颗粒,

[0331] “BaSO<sub>4</sub>”表示硫酸钡颗粒。

[0332] [表1]

[0333]

| 实施例1                           | 实施例2                           | 实施例3                           | 实施例4                           | 实施例5                           | 实施例6                           | 实施例7                           | 实施例8                           | 实施例9                           | 实施例10                          | 实施例11                          | 实施例12                          |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            |
| 74                             | 70                             | 65                             | 65                             | 63.5                           | 96                             | 74                             | 74                             | 74                             | 74                             | 74                             | 73.5                           |
| —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              |
| AA                             | AA                             | AA                             | AA                             | AA                             | AA                             | AA                             | AA                             | AA                             | AA                             | AA                             | AA                             |
| 10                             | 12                             | 11                             | 3                              | 17                             | 1.4                            | 16                             | 5                              | 10                             | 10                             | 10                             | 9.5                            |
| —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              |
| —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              |
| HEAAm                          | HEAAm                          | HEAAm                          | HEAAm                          | HEAAm                          | HEAAm                          | HEAAm                          | HEAAm                          | HEAAm                          | HEAAm                          | HEAAm                          | HEMA                           |
| 16                             | 18                             | 24                             | 32                             | 19.5                           | 2.6                            | 10                             | 21                             | 16                             | 16                             | 16                             | 17                             |
| —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              |
| 1.00                           | 0.94                           | 1.37                           | 6.68                           | 0.72                           | 1.16                           | 0.39                           | 2.63                           | 1.00                           | 1.00                           | 1.00                           | 0.99                           |
| $500 \times 10^3$              | $500 \times 10^3$              | $500 \times 10^3$              | $500 \times 10^3$              | $500 \times 10^3$              | $500 \times 10^3$              | $500 \times 10^3$              | $500 \times 10^3$              | $1200 \times 10^3$             | $280 \times 10^3$              | $1800 \times 10^3$             | $500 \times 10^3$              |
| 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              |
| BA                             | BA                             | BA                             | BA                             | BA                             | BA                             | BA                             | BA                             | BA                             | BA                             | BA                             | BA                             |
| 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           |
| MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            |
| 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              |
| AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            |
| 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            |
| AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            |
| 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            |
| AN                             | AN                             | AN                             | AN                             | AN                             | AN                             | AN                             | AN                             | AN                             | AN                             | AN                             | AN                             |
| 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              |
| -40                            | -40                            | -40                            | -40                            | -40                            | -40                            | -40                            | -40                            | -40                            | -40                            | -40                            | -40                            |
| 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           |
| 4                              | 4                              | 4                              | 4                              | 4                              | 4                              | 4                              | 4                              | 4                              | 4                              | 4                              | 4                              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            |
| A                              | A                              | A                              | A                              | B                              | B                              | B                              | A                              | A                              | A                              | A                              | A                              |
| A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | B                              | B                              | B                              | B                              | A                              | B                              | A                              |
| A                              | B                              | B                              | B                              | B                              | B                              | B                              | A                              | A                              | B                              | A                              | B                              |
| A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | B                              | B                              | A                              | A                              | A                              | A                              | A                              |
| A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | B                              |
| 非导电性无机颗粒                       | 非导电性无机颗粒                       | 非导电性无机颗粒                       | 非导电性无机颗粒                       | 非导电性无机颗粒                       | 非导电性无机颗粒                       | 非导电性无机颗粒                       | 非导电性无机颗粒                       | 非导电性无机颗粒                       | 非导电性无机颗粒                       | 非导电性无机颗粒                       | 非导电性无机颗粒                       |
| 分散稳定性                          | 分散稳定性                          | 分散稳定性                          | 分散稳定性                          | 分散稳定性                          | 分散稳定性                          | 分散稳定性                          | 分散稳定性                          | 分散稳定性                          | 分散稳定性                          | 分散稳定性                          | 分散稳定性                          |
| 涂覆性                            | 涂覆性                            | 涂覆性                            | 涂覆性                            | 涂覆性                            | 涂覆性                            | 涂覆性                            | 涂覆性                            | 涂覆性                            | 涂覆性                            | 涂覆性                            | 涂覆性                            |
| 耐热收缩性                          | 耐热收缩性                          | 耐热收缩性                          | 耐热收缩性                          | 耐热收缩性                          | 耐热收缩性                          | 耐热收缩性                          | 耐热收缩性                          | 耐热收缩性                          | 耐热收缩性                          | 耐热收缩性                          | 耐热收缩性                          |
| 密合性                            | 密合性                            | 密合性                            | 密合性                            | 密合性                            | 密合性                            | 密合性                            | 密合性                            | 密合性                            | 密合性                            | 密合性                            | 密合性                            |
| 循环特性                           | 循环特性                           | 循环特性                           | 循环特性                           | 循环特性                           | 循环特性                           | 循环特性                           | 循环特性                           | 循环特性                           | 循环特性                           | 循环特性                           | 循环特性                           |
| 评价                             | 评价                             | 评价                             | 评价                             | 评价                             | 评价                             | 评价                             | 评价                             | 评价                             | 评价                             | 评价                             | 评价                             |

[0334]

[表2]

[0335]

|              |                                | 实施例13                          | 实施例14                          | 实施例15                          | 实施例16                          | 实施例17                          | 实施例18                          | 比较例1                           | 比较例2                           | 比较例3                           | 比较例4                           | 比较例5                           |       |
|--------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|
| 水溶性聚合物       | 含酰胺基单体单元                       | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            | AAm                            |       |
|              | 含有比例[质量%]                      | 74                             | 74                             | 74                             | 74                             | 74                             | 74                             | 89.5                           | 100                            | 50                             | 45                             | 74.5                           |       |
|              | 种类                             | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | DMAAm                          | —                              | MMAm                           | —                              | —                              |       |
|              | 含有比例[质量%]                      | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | 1.5                            | —                              | 10                             | —                              | —                              |       |
|              | 种类                             | AA                             | AA                             | AA                             | AA                             | AA                             | AA                             | AA                             | —                              | AA                             | AA                             | AA                             |       |
|              | 含有比例[质量%]                      | 10                             | 10                             | 10                             | 10                             | 10                             | 10                             | 9                              | —                              | 25                             | 25                             | 0.5                            |       |
|              | 种类                             | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | ATBS                           | —                              |       |
|              | 含有比例[质量%]                      | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | 5                              | —                              |       |
|              | 种类                             | HEA                            | HEAAm                          | HEAAm                          | HEAAm                          | HEAAm                          | HEAAm                          | —                              | —                              | —                              | HEMA                           | HEAAm                          | HEAAm |
|              | 含有比例[质量%]                      | 16                             | 16                             | 16                             | 16                             | 16                             | 16                             | —                              | —                              | 5                              | 30                             | 25                             |       |
| 其它单体单元       | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | MAN                            | —                              | —                              |       |
| 含有比例[质量%]    | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | —                              | 5                              | —                              |                                |       |
| 羟基/酸基摩尔比     | 0.99                           | 1.00                           | 1.00                           | 1.00                           | 1.00                           | 1.00                           | —                              | —                              | —                              | 0.10                           | 0.75                           | 31.29                          |       |
| 重量分子量        | $500 \times 10^3$              | $500 \times 10^3$              | $500 \times 10^3$              | $500 \times 10^3$              | $500 \times 10^3$              | $500 \times 10^3$              | $360 \times 10^3$              | $500 \times 10^3$              | $500 \times 10^3$              | $1000 \times 10^3$             | $1000 \times 10^3$             | $500 \times 10^3$              |       |
| 含量[质量份]      | 2                              | 4                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              |       |
| (甲基)丙烯酸酯单体单元 | BA                             | —                              | BA                             | 2EHA                           | 2EHA                           | 2EHA                           | BA                             | BA                             | BA                             | BA                             | BA                             | BA                             |       |
| 含有比例[质量%]    | 94.2                           | —                              | 94.2                           | 65                             | 70                             | 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           | 94.2                           |       |
| 种类           | MAA                            | —                              | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            | MAA                            |       |
| 含有比例[质量%]    | 2                              | —                              | 2                              | 3                              | 3                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              |       |
| 种类           | AGE                            | —                              | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            | AGE                            |       |
| 含有比例[质量%]    | 1.5                            | —                              | 1.5                            | 1.7                            | 1.7                            | 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            | 1.5                            |       |
| 种类           | AMA                            | —                              | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            | AMA                            |       |
| 含有比例[质量%]    | 0.3                            | —                              | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            | 0.3                            |       |
| 种类           | AN                             | —                              | AN                             | ST                             | ST                             | ST                             | AN                             | AN                             | AN                             | AN                             | AN                             | AN                             |       |
| 含有比例[质量%]    | 2                              | —                              | 2                              | 30                             | 25                             | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              | 2                              |       |
| 玻璃化转变温度[°C]  | -40                            | —                              | -40                            | -25                            | -30                            | -40                            | -40                            | -40                            | -40                            | -40                            | -40                            | -40                            |       |
| 体积分平均粒径[μm]  | 0.36                           | —                              | 0.36                           | 0.31                           | 0.18                           | 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           | 0.36                           |       |
| 含量[质量份]      | 3                              | —                              | 1.3                            | 4                              | 4                              | 4                              | 4                              | 4                              | 4                              | 4                              | 4                              | 4                              |       |
| 种类           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |       |
| 含量[质量份]      | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            | 100                            |       |
| 分散稳定性        | A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | C                              | C                              | C                              | C                              | C                              | A                              |       |
| 涂覆性          | A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | C                              | C                              | C                              | C                              | B                              | C                              |       |
| 耐热收缩性        | B                              | A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | B                              | B                              | B                              | C                              | C                              | B                              |       |
| 密合性          | A                              | B                              | B                              | A                              | A                              | A                              | A                              | A                              | C                              | A                              | A                              | C                              |       |
| 循环特性         | B                              | A                              | A                              | A                              | A                              | B                              | A                              | A                              | B                              | A                              | A                              | B                              |       |
| 评价           |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |       |

[0336] 由表1和表2可知,在使用包含含有含酰胺基单体单元、含酸基单体单元及含羟基单体单元且含酰胺基单体单元和含酸基单体单元的含有比例分别在规定的范围内的水溶性聚合物的粘结剂组合物的实施例1~18中,能够形成分散稳定性和涂覆性优异的浆料组

合物、以及耐热收缩性优异的耐热层。此外可知,实施例1~18的耐热层与基材的密合性优异,能够使二次电池发挥优异的循环特性。

[0337] 另一方面可知,在使用了包含仅由含酰胺基单体单元和含酸基单体单元形成的水溶性聚合物的粘结剂组合物的比较例1中,不能充分确保浆料组合物的分散稳定性和涂覆性。

[0338] 此外可知,在使用了包含仅由含酰胺基单体单元形成的水溶性聚合物的粘结剂组合物的比较例2中,不能充分确保浆料组合物的分散稳定性和涂覆性,不能形成与基材的密合性优异的耐热层。

[0339] 而且可知,在使用了包含含酰胺基单体单元和含酸基单体单元的含有比例分别在范围外的水溶性聚合物的粘结剂组合物的比较例3中,不能充分确保浆料组合物的分散稳定性和涂覆性,并且不能形成耐热收缩性优异的耐热层。

[0340] 此外可知,在使用了包含含酰胺基单体单元和含酸基单体单元的含有比例分别在范围外的水溶性聚合物的粘结剂组合物的比较例4中,不能充分确保浆料组合物的分散稳定性,此外不能形成耐热收缩性优异的耐热层。

[0341] 进而可知,在使用了包含含酸基单体单元的含有比例在范围外的水溶性聚合物的粘结剂组合物的比较例5中,不能充分确保浆料组合物的涂覆性,不能形成与基材的密合性优异的耐热层。

[0342] 产业上的可利用性

[0343] 根据本发明,能够提供一种能够制备分散稳定性和涂覆性优异的非水系二次电池耐热层用浆料组合物的非水系二次电池耐热层用粘结剂组合物,该非水系二次电池耐热层用浆料组合物能够形成耐热收缩性优异的非水系二次电池用耐热层。

[0344] 此外,根据本发明,能够提供一种分散稳定性和涂覆性优异、且能够形成耐热收缩性优异的非水系二次电池用耐热层的非水系二次电池耐热层用浆料组合物。

[0345] 而且,根据本发明,能够提供一种耐热收缩性优异的非水系二次电池用耐热层、和具有该耐热层的非水系二次电池。