



(21) 申请号 201980046973.X

(22) 申请日 2019.08.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112437996 A

(43) 申请公布日 2021.03.02

(30) 优先权数据
2018-160806 2018.08.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.01.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/032901 2019.08.22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/045246 JA 2020.03.05

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 古贺大士 佐藤雅信 安中浩二

(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 50/414 (2021.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

(56) 对比文件

JP 2015088253 A, 2015.05.07

CN 108292735 A, 2018.07.17

WO 2018070448 A1, 2018.04.19

JP 2016081888 A, 2016.05.16

CN 107732101 A, 2018.02.23

CN 102576766 A, 2012.07.11

JP 2015141773 A, 2015.08.03

JP 2001181590 A, 2001.07.03

JP 2006096809 A, 2006.04.13

CN 105324868 A, 2016.02.10

JP 2013203894 A, 2013.10.07

CN 104321149 A, 2015.01.28

CN 103262304 A, 2013.08.21

审查员 吴亚倩

权利要求书2页 说明书29页

(54) 发明名称

粘接层用组合物、及电池构件、层叠体、电池的
制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种非水系二次电池粘接层用组合物,其包含有机颗粒、触变剂和水,有机颗粒具有核壳结构,上述核壳结构具有核部和至少部分地覆盖核部的外表面的壳部,上述非水系二次电池粘接层用组合物在剪切速度为 100sec^{-1} 时的粘度 η_0 小于 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$,在剪切速度 10000sec^{-1} 时的粘度 η_1 为 $0.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $2.4\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,粘度 η_0 与粘度 η_1 的比(η_0/η_1)为1.2以上且10以下。

1. 一种非水系二次电池粘接层用组合物,其包含有机颗粒、触变剂和水,

所述有机颗粒具有核壳结构,所述核壳结构具有核部和至少部分地覆盖所述核部的外表面的壳部,

所述非水系二次电池粘接层用组合物在剪切速度为 100sec^{-1} 时的粘度 η_0 为 $8\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、且在剪切速度为 10000sec^{-1} 时的粘度 η_1 为 $0.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $2.4\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,且所述粘度 η_0 与所述粘度 η_1 的比 η_0/η_1 为1.2以上且10以下,

所述在剪切速度为 100sec^{-1} 时的粘度 η_0 、以及所述在剪切速度为 10000sec^{-1} 时的粘度 η_1 是使用流变仪即Anton-Paar公司制“MCR502”在温度 25°C 测定的,

构成所述核部的聚合物的玻璃化转变温度为 -50°C 以上且 150°C 以下,

构成所述壳部的聚合物的玻璃化转变温度比构成所述核部的聚合物的玻璃化转变温度低 10°C 以上。

2. 根据权利要求1所述的非水系二次电池粘接层用组合物,其表面张力为 30mN/m 以上且 60mN/m 以下。

3. 根据权利要求1或2所述的非水系二次电池粘接层用组合物,其固体成分浓度为30质量%以下。

4. 根据权利要求1或2所述的非水系二次电池粘接层用组合物,其中,所述核部由电解液溶胀度为5倍以上且30倍以下的聚合物形成,所述壳部由电解液溶胀度超过1倍且4倍以下的聚合物形成,所述电解液溶胀度是通过以下方法算出的,

分别制备包含核部的聚合物和壳部的聚合物的水分散液,将该水分散液加入聚四氟乙烯制的培养皿,以 25°C 、48小时的条件进行干燥,在 200°C 对通过干燥得到的粉末进行热压制,由此得到厚度 0.5mm 的膜,将得到的膜裁断为 1cm 见方作为试验片,测定该试验片的重量 W_2 ,将试验片在电解液中于 60°C 浸渍72小时后,将试验片从电解液中取出,擦去表面的电解液,测定试验片的重量 W_3 , W_2 和 W_3 的单位为g,按照下述式,算出单位为倍的电解液溶胀度,

电解液溶胀度= W_3/W_2 ,

作为测定用的电解液,使用在将碳酸亚乙酯EC、碳酸二乙酯DEC和碳酸亚乙烯酯VC以体积比:EC/DEC/VC=68.5/30/1.5混合而成的混合溶剂中以 1mol/L 的浓度溶解作为支持电解质的 LiPF_6 而得到的电解液。

5. 一种非水系二次电池用电池构件,其具有:

在基材的至少一面形成多孔膜层而得到的带多孔膜层基材,和

在所述多孔膜层上形成的点状的多个粘接层,

所述基材为间隔件基材或电极基材,

所述粘接层为权利要求1~4中任1项所述的非水系二次电池粘接层用组合物的干燥物。

6. 一种非水系二次电池用电池构件的制造方法,其包含如下工序:

涂覆工序,通过喷墨法,将权利要求1~4中任1项所述的非水系二次电池粘接层用组合物涂覆于在基材的至少一面形成多孔膜层而得到的带多孔膜层基材的多孔膜层上;和

干燥工序,将涂覆在所述多孔膜层上的所述非水系二次电池粘接层用组合物干燥、形成粘接层;

所述基材为间隔件基材或电极基材。

7.一种非水系二次电池用层叠体的制造方法,其包含如下工序:

涂覆工序,通过喷墨法,将权利要求1~4中任1项所述的非水系二次电池粘接层用组合物涂覆于在基材的至少一面形成多孔膜层而得到的带多孔膜层基材的多孔膜层上;

干燥工序,将涂覆在所述多孔膜层上的所述非水系二次电池粘接层用组合物干燥、形成粘接层;和

粘接工序,经由所述粘接层粘接所述带多孔膜层基材与被粘接构件;

所述基材为间隔件基材或电极基材。

8.一种非水系二次电池的制造方法,其中,使用通过权利要求7所述的非水系二次电池用层叠体的制造方法得到的非水系二次电池用层叠体。

粘接层用组合物、及电池构件、层叠体、电池的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及非水系二次电池粘接层用组合物、非水系二次电池用电池构件及其制造方法、以及非水系二次电池用层叠体的制造方法和非水系二次电池的制造方法。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等非水系二次电池(以下有时简写作“二次电池”)具有小型、轻质、且能量密度高、进而能够反复充放电的特性,被使用在广泛的用途中。而且,二次电池通常具有具有正极、负极以及隔离正极与负极以防止正极和负极之间短路的间隔件等电池构件。

[0003] 而且,在制造这样的二次电池时,一直以来会进行如下操作:将二次电池的电池构件彼此、例如将电极与间隔件贴合来制成二次电池用层叠体。在此,电池构件彼此的粘接通过例如制造在表面具有粘接层的电池构件,将该电池构件与其它电池构件贴合来进行。而且,在表面具有粘接层的电池构件能够通过如下方式制作:将具有粘接性的聚合物(粘接材料)等在溶剂中分散和/或溶解形成二次电池粘接层用组合物,将该二次电池粘接层用组合物涂敷于电池构件表面后进行干燥。

[0004] 此外,近年来,在二次电池中,使用具有赋予电池构件耐热性等期望的性能的多孔膜层的电池构件。具体而言,例如,使用在间隔件基材上形成多孔膜层而成的带多孔膜层间隔件、在集流体上设置电极复合材料层而成的电极基材上形成多孔膜层而成的带多孔膜层电极作为电池构件。

[0005] 在此,作为上述的二次电池粘接层用组合物,在专利文献1中,提出了包含有机颗粒和特定的水溶性高分子、具有规定的粘度的组合物。此外,在专利文献2中,提出了包含具有特定结构的有机颗粒和粘结材料、具有规定的粘度的组合物。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2017/090242号;

[0009] 专利文献2:国际公开第2016/103559号。

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 在此,为了将电池构件彼此牢固地粘接并使二次电池发挥优异的电池特性,本发明人着眼于喷墨法,其是将用于形成粘接层的二次电池粘接层用组合物作为微细的液滴从喷嘴排出,供给至电池构件表面。而且,本发明人尝试通过利用喷墨法将上述现有的二次电池粘接层用组合物涂覆在带多孔膜层间隔件的多孔膜层上,制造在多孔膜层上形成了粘接层的带多孔膜层间隔件(带多孔膜层基材),经由该粘接层,使带多孔膜层间隔件与电极(被粘接构件)粘接,制作二次电池。

[0012] 然而,已知使用上述现有的二次电池粘接层用组合物通过喷墨法在多孔膜层上形

成的粘接层的粘接力低,此外,得到的二次电池的电池电阻提高、低温输出特性受损。

[0013] 因此,需要一种可以使用喷墨法将带多孔膜层基材与被粘接构件牢固地粘接的非水系二次电池粘接层用组合物(以下有时简写作“二次电池粘接层用组合物”)。

[0014] 因此,本发明的目的在于提供一种二次电池粘接层用组合物,该二次电池粘接层用组合物即使在使用喷墨法的情况下,也能够带多孔膜层基材的多孔膜层上高效地形成粘接层,经由该粘接层能够使带多孔膜层基材与被粘接构件牢固地粘接。

[0015] 此外,本发明的目的在于提供经由带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层可以与被粘接构件牢固地粘接的非水系二次电池用电池构件、以及这样的非水系二次电池用电池构件的制造方法。

[0016] 进而,本发明的目的在于提供:带多孔膜层基材与被粘接构件经由使用喷墨法在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层牢固地粘接而成的、可以使二次电池发挥优异的低温输出特性的非水系二次电池用层叠体的制造方法,和使用通过该制造方法得到的非水系二次电池用层叠体的非水系二次电池。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 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,如果使用包含具有核壳结构的有机颗粒、触变剂和水、且在剪切速度为 100sec^{-1} 时的粘度 η_0 和剪切速度为 10000sec^{-1} 时的粘度 η_1 在规定范围、且粘度 η_0 与粘度 η_1 的比在规定范围的二次电池粘接层用组合物,则即使在使用喷墨法的情况下,也能够带多孔膜层基材的多孔膜层上高效地形成粘接层、经由该粘接层能够使带多孔膜层基材与被粘接构件牢固地粘接,进而能够使二次电池发挥优异的低温输出特性,从而完成了本发明。

[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粘接层用组合物的特征在于,包含有机颗粒、触变剂和水,上述有机颗粒具有核壳结构,上述核壳结构具有核部和至少部分地覆盖上述核部的外表面的壳部,该非水系二次电池粘接层用组合物在剪切速度为 100sec^{-1} 时的粘度 η_0 小于 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、且在剪切速度 10000sec^{-1} 时的粘度 η_1 为 $0.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $2.4\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,且上述粘度 η_0 与上述粘度 η_1 的比(η_0/η_1)为1.2以上且10以下。像这样,如果是包含具有核壳结构的有机颗粒、触变剂和水,且在剪切速度为 100sec^{-1} 时的粘度 η_0 、在剪切速度 10000sec^{-1} 时的粘度 η_1 和粘度 η_0 与粘度 η_1 的比分别在规定范围内的二次电池粘接层用组合物,则即使在使用喷墨法的情况下,也能够带多孔膜层基材的多孔膜层上高效地形成粘接层、经由该粘接层能够使带多孔膜层基材与被粘接构件牢固地粘接、进而能够使二次电池发挥优异的低温输出特性。

[0020] 在此,本发明的非水系二次电池粘接层用组合物优选表面张力为 30mN/m 以上且 60mN/m 以下。如果二次电池粘接层用组合物的表面张力为上述下限值以上,则能够经由带多孔膜层上形成的粘接层将带多孔膜层基材与被粘接构件更牢固地粘接,此外,能够抑制二次电池的电池电阻的上升,使低温输出特性提高。此外,如果二次电池粘接层用组合物的表面张力为上述上限值以下,则在使用喷墨法涂覆该二次电池粘接层用组合物时,从喷墨喷嘴排出的二次电池粘接层用组合物的液滴稳定。因此,能够抑制排出不均、维持良好的排出性。

[0021] 此外,本发明的非水系二次电池粘接层用组合物优选固体成分浓度为30质量%以下。如果二次电池粘接层用组合物的固体成分浓度为30质量%以下,则在使用喷墨法涂覆

该二次电池粘接层用组合物时,二次电池粘接层用组合物的排出性会提高。

[0022] 而且,在本发明的非水系二次电池粘接层用组合物中,上述核部由电解液溶胀度为5倍以上且30倍以下的聚合物形成,上述壳部由电解液溶胀度超过1倍且4倍以下的聚合物形成,而且,构成上述核部的聚合物的玻璃化转变温度为-50℃以上且150℃以下,构成上述壳部的聚合物的玻璃化转变温度比构成上述核部的聚合物的玻璃化转变温度低10℃以上。通过构成核部的聚合物和构成壳部的聚合物分别具有规定的电解液溶胀度和玻璃化转变温度,能够使二次电池发挥更优异的低温输出特性、且能够抑制电解液中粘接层的粘接力降低、抑制高温循环特性降低。

[0023] 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用电池构件的特征在于,具有在基材的至少一面形成多孔膜层而成的带多孔膜层基材和在上述多孔膜层上形成的点状的多个粘接层,上述基材为间隔件基材或电极基材,上述粘接层为上述任一种非水系二次电池粘接层用组合物的干燥物。根据本发明,非水系二次电池用电池构件具有带多孔膜层基材,该带多孔膜层基材在多孔膜层上具有将上述的二次电池粘接层用组合物的任一种干燥而成的点状的多个粘接层,因此能够经由该粘接层与被粘接构件牢固地粘接,此外,能够使二次电池发挥优异的低温输出特性。

[0024] 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用电池构件的制造方法的特征在于包含如下工序:涂覆工序,通过喷墨法,将上述任一种非水系二次电池粘接层用组合物涂覆于在基材的至少一面形成多孔膜层而得到的带多孔膜层基材的多孔膜层上;和干燥工序,将涂覆在上述多孔膜层上的上述非水系二次电池粘接层用组合物干燥、形成粘接层;上述基材为间隔件基材或电极基材。根据本发明的非水系二次电池用电池构件的制造方法,能够高效地制造二次电池用电池构件,该二次电池用电池构件经由在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层与被粘接构件牢固地粘接,此外,能够使二次电池发挥优异的低温输出特性。

[0025] 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用层叠体的制造方法的特征在于包含如下工序:涂覆工序,通过喷墨法将上述任一种非水系二次电池粘接层用组合物涂覆于在基材的至少一面形成多孔膜层而得到的带多孔膜层基材的多孔膜层上;干燥工序,将涂覆在上述多孔膜层上的上述非水系二次电池粘接层用组合物干燥形成粘接层;和粘接工序,经由上述粘接层粘接上述带多孔膜层基材和被粘接构件;上述基材为间隔件基材或电极基材。像这样,如果使用上述的二次电池粘接层用组合物在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成粘接层、经由形成的粘接层将带多孔膜层基材与被粘接构件粘接,则能够制造带多孔膜层基材与被粘接构件牢固地粘接而成的非水系二次电池用层叠体。

[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的制造方法的特征在于,使用通过上述的非水系二次电池用层叠体的制造方法得到的非水系二次电池用层叠体。像这样,如果使用通过上述的本发明的非水系二次电池的制造方法得到的非水系二次电池用层叠体,则能够高效地制造低温输出特性优异的二次电池。

[0027] 发明效果

[0028] 根据本发明,能够提供一种二次电池粘接层用组合物,该二次电池粘接层用组合物即使在使用喷墨法的情况下,也能够带多孔膜层基材的多孔膜层上高效地形成粘接

层,经由该粘接层可以使带多孔膜层基材与被粘接构件牢固地粘接。

[0029] 此外,根据本发明,能够提供非水系二次电池用电池构件及其制造方法,该非水系二次电池用电池构件经由在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层可以与被粘接构件牢固地粘接。

[0030] 进而,根据本发明,能够提供一种非水系二次电池用层叠体的制造方法,该非水系二次电池用层叠体由带多孔膜层基材与被粘接部材经由形成在带多孔膜层基材的多孔膜层上的粘接层牢固地粘接而成,能够使二次电池发挥优异的低温输出特性。

[0031] 而且,根据本发明,能够提供低温输出特性优异的非水系二次电池的制造方法。

具体实施方式

[0032] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0033] 在此,本发明的非水系二次电池粘接层用组合物能够在例如使用喷墨法在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成粘接层、经由该粘接层使带多孔膜层基材与被粘接构件粘接时,用作粘接材料。具体而言,本发明的二次电池粘接层用组合物能够用于非水系二次电池用电池构件、非水系二次电池用层叠体和二次电池的制造。

[0034] (非水系二次电池粘接层用组合物)

[0035] 本发明的二次电池粘接层用组合物是含有有机颗粒、触变剂和水、可以任意地包含其它成分的浆料组合物。而且,二次电池粘接层用组合物需要有机颗粒具有核壳结构、需要在剪切速度为 100sec^{-1} 时的粘度 η_0 、在剪切速度为 10000sec^{-1} 时的粘度 η_1 以及粘度 η_0 与粘度 η_1 的比分别在规定的范围内。

[0036] <有机颗粒>

[0037] 在此,二次电池粘接层用组合物所含有的有机颗粒是作为使间隔件、电极等电池构件彼此粘接的粘接层中的粘结材料发挥功能的成分。作为粘结材料,通过使用具有核壳结构的有机颗粒,能够经由粘接层将电池构件彼此牢固地粘接。

[0038] <<核壳结构>>

[0039] 而且,有机颗粒具有核壳结构,该核壳结构具有核部和覆盖核部的外表面的壳部。壳部可以覆盖核部的整个外表面,也可以局部地覆盖核部的外表面。另外,即使是在外观上看起来核的外表面由壳部完全地覆盖的情况下,如果形成有连通壳部内外的孔,则该壳部也是局部地覆盖核部的外表面的壳部。因此,例如具有如下壳部的有机颗粒属于壳部局部地覆盖核部的外表面的有机颗粒,该壳部具有从壳部的外表面(即有机颗粒的周面)到核部的外表面连通的细孔。

[0040] <<核部>>

[0041] [电解液溶胀度]

[0042] 而且,构成核部的聚合物的电解液溶胀度优选为5倍以上,更优选为7倍以上,进一步优选为9倍以上,优选为30倍以下,更优选为25倍以下,进一步优选为20倍以下,特别优选为10倍以下。如果构成核部的聚合物的电解液溶胀度在上述范围内,则即使在将本发明的二次电池粘接层用组合物用于喷墨法的情况下,也能够抑制形成的粘接层的粘接力在电解液中降低,此外,能够抑制二次电池的高温循环特性降低。进而,如果构成核部的聚合物的电解液溶胀度为上述下限值以上,则能够使二次电池的低温输出特性进一步提高。

[0043] 另外,在本发明中,“电解液溶胀度”能够使用在本说明书的实施例中记载的测定方法进行测定。

[0044] 此外,构成核部的聚合物的电解液溶胀度能够通过例如变更用于构成核部的聚合物的制备的单体的种类、比例来调节。

[0045] [玻璃化转变温度(Tg)]

[0046] 在此,构成核部的聚合物的玻璃化转变温度(Tg)优选为-50℃以上,更优选为-20℃以上,进一步优选为10℃以上,特别优选为50℃以上,优选为150℃以下,更优选为140℃以下,进一步优选为130℃以下,特别优选为100℃以下。如果构成核部的聚合物的玻璃化转变温度为上述下限值以上,则即使在将本发明的二次电池粘接层用组合物用于喷墨法的情况下,也能够经由形成的粘接层,使电池构件彼此进一步牢固地粘接,此外,能够使低温输出特性提高。另一方面,如果构成核部的聚合物的玻璃化转变温度为上述上限值以下,则能够使二次电池的高温循环特性提高,此外,能够防止电解液中的粘接层的粘接力降低。

[0047] 另外,在本发明中,“玻璃化转变温度”能够使用在本说明书的实施例中记载的测定方法测定。

[0048] 此外,构成核部的聚合物的玻璃化转变温度能够通过变更例如用于制备构成核部的聚合物的单体的种类、比例来调节。

[0049] [组成]

[0050] 在此,作为用于制备构成核部的聚合物的单体,可举出例如:氯乙烯、偏二氯乙烯等氯乙烯系单体;醋酸乙烯酯等醋酸乙烯酯系单体;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、丁氧基苯乙烯、乙烯基萘等芳香族乙烯基单体;乙烯胺等乙烯胺系单体;N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺等乙烯基酰胺系单体;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯等丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯等(甲基)丙烯酸酯单体;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺单体;丙烯腈、甲基丙烯腈等(甲基)丙烯腈单体;甲基丙烯酸-2-(全氟己基)乙酯、丙烯酸-2-(全氟丁基)乙酯等含氟(甲基)丙烯酸酯单体;马来酰亚胺;苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺衍生物等。此外,这些可以单独使用1种,也可以以任意比率组合使用2种以上。

[0051] 另外,在本发明中,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸,(甲基)丙烯腈是指丙烯腈和/或甲基丙烯腈。

[0052] 在这些单体中,作为可用于制备构成核部的聚合物的单体,从经由在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层使带多孔膜层基材与被粘接构件更牢固地粘接的观点出发,优选使用芳香族乙烯基单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的至少一者,更优选使用芳香族乙烯基单体和(甲基)丙烯酸酯单体两者。即,核部的聚合物优选包含芳香族乙烯基单体单元和(甲基)丙烯酸酯单体单元中的至少一者,更优选包含芳香族乙烯基单体单元和(甲基)丙烯酸酯单体单元两者。

[0053] 另外,在本发明中,“包含单体单元”的意思是“使用该单体所得的聚合物中包含来自单体的重复单元”。

[0054] 而且,从经由在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层使带多孔膜层基材与被粘接构件进一步牢固地粘接的观点出发,将构成核部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)作为100质量%,构成核部的聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的比例优

选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为75质量%以上,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下。

[0055] 此外,从经由在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层使带多孔膜层基材与被粘接构件更进一步牢固地粘接的观点出发,将构成核部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)作为100质量%,构成核部的聚合物中的(甲基)丙烯酸酯单体单元的比例优选为2质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为4质量%以上,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下。

[0056] 另外,在本发明中,各“单体单元的含有比例”能够使用¹H-NMR等核磁共振(NMR)法测定。

[0057] 此外,构成核部的聚合物可以包含含酸基单体单元。在此,作为可以形成含酸基单体单元的含酸基单体,可举出具有酸基的单体,例如具有羧酸基的单体、具有磺酸基的单体、具有磷酸基的单体。

[0058] 而且,作为具有羧酸基的单体,可举出例如单羧酸、二羧酸等。作为单羧酸,可举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等。作为二羧酸,可举出例如马来酸、富马酸、衣康酸等。

[0059] 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-2-甲基丙磺酸、3-芳氧基-2-羟基丙磺酸等。

[0060] 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。

[0061] 另外,在本发明中,(甲基)烯丙基的意思是烯丙基和/或甲基烯丙基,(甲基)丙烯酰基的意思是丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。

[0062] 在这些之中,作为含酸基单体,优选具有羧酸基的单体,其中更优选单羧酸,进一步优选(甲基)丙烯酸。

[0063] 而且,含酸基单体可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0064] 此外,将构成核部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)作为100质量%,构成核部的聚合物中的含酸基单体单元的比例优选为0.1质量%以上,更优选为1质量%以上,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下。通过将含酸基单体单元的比例控制在上述范围,能够在制备有机颗粒时提高构成核部的聚合物的分散性、容易在构成核部的聚合物的外表面形成部分地覆盖核部的外表面的壳部。

[0065] 而且,构成核部的聚合物可以包含含羟基单体单元。

[0066] 作为可以形成含羟基单体单元的含羟基单体,可举出例如丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯等。这些可以单独使用一种,也可以以任意比率组合两种以上使用。

[0067] 此外,将构成核部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)作为100质量%,构成核部的聚合物中的含羟基单体单元的比例优选为0.1质量%以上,更优选为1质量%以上,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下。通过将含羟基单体单元的比例控制在上述范围,能够在制备有机颗粒时提高构成核部的聚合物的分散性、容易在构成核部的聚合物的外表面形成至少部分地覆盖核部的外表面的壳部。

[0068] 此外,构成核部的聚合物优选除上述单体单元之外还包含交联性单体单元。在此,

可以形成交联性单体单元。交联性单体是指可以通过加热或照射能量线在聚合中或聚合后形成交联结构的单体。通过使构成核部的聚合物包含交联性单体单元,能够容易地将有机颗粒的电解液溶胀度控制在优选的范围。

[0069] 作为交联性单体,可举出例如在该交联性单体中具有2个以上的聚合反应性基团的多官能单体。作为这样的多官能单体,可举出例如二乙烯基苯、1,3-丁二烯、异戊二烯、甲基丙烯酸烯丙酯等二乙烯基单体;二甲基丙烯酸亚乙酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸-1,3-丁二醇酯等二(甲基)丙烯酸酯单体;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等三(甲基)丙烯酸酯单体;烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的烯属不饱和单体; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等。在这些之中,从容易控制有机颗粒的电解液溶胀度的观点出发,更优选二(甲基)丙烯酸酯单体。此外,这些可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0070] 此外,将构成核部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)作为100质量%,构成核部的聚合物中的交联性单体单元的比例优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为3质量%以下。通过将交联性单体单元的比例控制在上述范围,能够经由在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层,使带多孔膜层基材与被粘接构件更进一步牢固地粘接,且控制有机颗粒的电解液溶胀度、使二次电池的低温输出特性进一步提高。

[0071] <<壳部>>

[0072] [电解液溶胀度]

[0073] 此外,壳部的电解液溶胀度优选超过1倍,更优选为1.1倍以上,进一步优选为1.3倍以上,优选为4倍以下,更优选为3.5倍以下,进一步优选为3.0倍以下。如果壳部的电解液溶胀度在上述范围内,则能够抑制在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层的粘接力在电解液中降低,并且,能够抑制二次电池的高温循环特性降低。此外,如果构成壳部的聚合物的电解液溶胀度超过1倍,则能够使二次电池的低温输出特性更进一步提高。

[0074] 另外,构成壳部的聚合物的电解液溶胀度能够通过变更例如用于制备构成壳部的聚合物的单体的种类、比例来调节。

[0075] [玻璃化转变温度(Tg)]

[0076] 此外,从经由在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层使带多孔膜层基材与被粘接构件更进一步牢固地粘接的观点出发,构成壳部的聚合物的玻璃化转变温度(Tg)优选比上述的构成核部的聚合物的玻璃化转变温度低10℃以上,更优选低30℃以上,进一步优选低50℃以上。如果构成壳部的聚合物的玻璃化转变温度比构成核部的聚合物的玻璃化转变温度低10℃以上,则在使用本发明的二次电池粘接层用组合物通过喷墨法在多孔膜层上形成粘接层时,能够抑制形成的粘接层的粘接力降低,使二次电池更进一步发挥优异的低温输出特性。

[0077] [组成]

[0078] 此外,作为用于制备构成壳部的聚合物的单体,可举出例如与作为可以用于制造构成核部的聚合物而例示的单体同样的单体。此外,这样的单体可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0079] 在这些单体中,作为可用于制备构成壳部的聚合物的单体,从经由在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层使带多孔膜层基材与被粘接构件更进一步牢固地粘接的观点出发,优选使用(甲基)丙烯酸酯单体和芳香族乙烯基单体中的至少一者,更优选使用(甲基)丙烯酸酯单体和芳香族乙烯基单体两者。即,构成壳部的聚合物优选包含(甲基)丙烯酸酯单体单元和芳香族乙烯基单体单元中的至少一者,更优选包含(甲基)丙烯酸酯单体单元和芳香族乙烯基单体单元两者。

[0080] 而且,从经由在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层,使带多孔膜层基材与被粘接构件更进一步牢固地粘接的观点出发,将构成壳部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)作为100质量%,构成壳部的聚合物中的(甲基)丙烯酸酯单体单元的比例优选为10质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为50质量%以上,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下。

[0081] 此外,从经由在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层使带多孔膜层基材与被粘接构件更进一步牢固地粘接的观点出发,将构成壳部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)作为100质量%,构成壳部的聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的比例优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上,优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为25质量%以下。

[0082] 构成壳部的聚合物除(甲基)丙烯酸酯单体单元和芳香族乙烯基单体单元以外,还可以包含含酸基单体单元。在此,作为可以形成含酸基单体单元的含酸基单体,可举出具有酸基的单体,例如具有羧酸基的单体、具有磺酸基的单体和具有磷酸基的单体。具体而言,作为含酸基单体,可举出与可以用于核部的形成的含酸基单体同样的单体。

[0083] 在这些之中,作为含酸基单体,优选具有羧酸基的单体,其中更优选单羧酸,进一步优选(甲基)丙烯酸。

[0084] 此外,含酸基单体可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0085] 而且,将壳部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)作为100质量%,构成壳部的聚合物中的含酸基单体单元的比例优选为0.1质量%以上,更优选为0.4质量%以上,进一步优选为0.7质量%以上,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。通过将含酸基单体单元的比例控制在上述范围,能够使有机颗粒的分散性提高,能够经由粘接层使电池构件彼此更进一步牢固地粘接。

[0086] 在此,构成壳部的聚合物可以包含含羟基单体单元。

[0087] 作为可以形成构成壳部的聚合物的含羟基单体单元的含羟基单体,可举出与核部的形成可以使用的含羟基单体同样的单体。

[0088] 而且,以构成壳部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)作为100质量%,构成壳部的聚合物中的含羟基单体单元的比例优选为0.1质量%以上,更优选为0.4质量%以上,进一步优选为0.7质量%以上,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。通过将含羟基单体单元的比例控制在上述范围,能够使有机颗粒的分散性提高,能够经由在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层使带多孔膜层的材与被粘接构件更进一步牢固地粘接。

[0089] 此外,构成壳部的聚合物可以包含交联性单体单元。在此,作为可以形成交联性单体单元的交联性单体,可举出例如与作为可以用于构成核部的聚合物的交联性单体而例示

的单体相同的单体。在这些之中,优选二(甲基)丙烯酸酯单体、二乙烯基单体,优选例如甲基丙烯酸烯丙酯。此外,交联性单体可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。

[0090] 而且,将壳部的聚合物所包含的全部重复单元(全部单体单元)作为100质量%,构成壳部的聚合物中的交联性单体单元的比例优选为0.05质量%以上,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.2质量%以上,优选为4质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为2质量%以下。

[0091] <有机颗粒的体积平均粒径(D50)>

[0092] 此外,有机颗粒的体积平均粒径(D50)优选为100nm以上,更优选为150nm以上,进一步优选为180nm以上,优选为1000nm以下,更优选为350nm以下,进一步优选为300nm以下。如果有有机颗粒的体积平均粒径为上述下限值以上,则能够经由在带孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层,使带多孔膜层基材与被粘接构件更进一步牢固地粘接。另一方面,如果有有机颗粒的体积平均粒径为上述上限值以下,则在使用喷墨法排出本发明的二次电池粘接层用组合物时,能够进一步抑制喷嘴的堵塞、进一步高效地在多孔膜层上形成粘接层。

[0093] 另外,在本发明中,“有机颗粒的体积平均粒径”能够通过本说明书的实施例记载的方法进行测定。

[0094] 此外,有机颗粒的体积平均粒径能够通过变更例如用于制备有机颗粒的聚合引发剂、乳化剂的种类、量来调节。

[0095] <有机颗粒的核壳比率>

[0096] 进而,有机颗粒中的壳部相对于有机颗粒的体积平均粒径(D50)优选具有控制在规定范围的平均厚度。具体而言,作为壳部的平均厚度相对于有机颗粒的体积平均粒径(D50)的有机颗粒的核壳比率,优选为1.5%以上,更优选为3%以上,进一步优选为5%以上,优选为40%以下,更优选为30%以下,进一步优选为20%以下。如果有有机颗粒的核壳比率为上述下限值以上,则能够抑制在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层的粘接力在电解液外降低。此外,如果有有机颗粒的核壳比率为上述上限值以下,则能够抑制在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层的粘接力在电解液中降低。

[0097] 另外,在本发明中,“壳部的平均厚度”能够使用在本说明书的实施例中记载的方法进行测定。

[0098] <有机颗粒的被覆率>

[0099] 此外,在有机颗粒中,当将核部的外表面被壳部覆盖的平均比例作为有机颗粒的被覆率时,有机颗粒的被覆率优选为20%以上,更优选为40%以上,进一步优选为55%以上,优选为99%以下,更优选为97%以下,进一步优选为95%以下。如果有有机颗粒的被覆率为上述下限值以上,则能够抑制粘接层的粘接力在电解液外降低。此外,如果有有机颗粒的被覆率为上述上限值以下,则能够使二次电池的低温输出特性更进一步提高。

[0100] 另外,在本发明中,“有机颗粒的被覆率”能够通过本说明书的实施例记载的方法进行测定。此外,在求出有机颗粒的被覆率时使用的被覆比例Rc能够根据有机颗粒的剖面结构手动计算,也能够使用市售的图像解析软件进行计算。作为市售的图像解析软件,能够使用例如“AnalySIS Pro”(Olympus株式会社)。

[0101] <<有机颗粒的制备方法>>

[0102] 而且,具有上述的核壳结构的有机颗粒能够通过例如如下方法制备:使用构成核部的聚合物的单体和构成壳部的聚合物的单体,随时间改变这些单体的比率,分阶段进行聚合。具体而言,有机颗粒能够通过在后阶段的聚合物依次被覆先前阶段的聚合物这样的连续的多阶段乳液聚合法和多阶段悬浮聚合法来进行制备。

[0103] 因此,以下示出通过多阶段乳液聚合法得到上述具有核壳结构的有机颗粒的情况的一个例子。

[0104] 在聚合时,按照常规方法,作为乳化剂能够使用例如:十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠等阴离子性表面活性剂;聚氧化乙烯壬基苯基醚、山梨糖醇酐单月桂酸酯等非离子性表面活性剂;或者十八烷基胺乙酸盐等阳离子性表面活性剂。此外,作为聚合引发剂,能够使用例如过氧化2-乙基己酸叔丁酯、过硫酸钾、过氧化枯烯等过氧化物,2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)-丙酰胺]、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)盐酸盐等偶氮化合物。

[0105] 而且,作为聚合步骤,首先,将形成核部的单体和乳化剂进行混合、一次性进行乳液聚合,由此得到构成核部的颗粒状的聚合物。进而,通过在该构成核部的颗粒状的聚合物的存在下进行形成壳部的单体的聚合,能够得到上述的具有核壳结构的有机颗粒。

[0106] 此时,在制备壳部至少部分地覆盖核部的外表面的有机颗粒的情况下,形成构成壳部的聚合物的单体优选分多次或连续地供给至聚合体系。通过将形成壳部的聚合物的单体分批或连续地供给至聚合体系,构成壳部的聚合物形成为颗粒状,该颗粒与核部结合,由此能够形成至少部分地覆盖核部的壳部。

[0107] <触变剂>

[0108] 而且,二次电池粘接层用组合物所含有的触变剂是赋予二次电池粘接层用组合物粘性的成分。进而,触变剂由于具有粘接性和耐电解液性,所以在二次电池中,能够起到辅助二次电池粘接层用组合物中的各成分彼此和电池构件彼此的粘接的作用。

[0109] 而且,作为触变剂,能够举出例如天然高分子、半合成高分子和合成高分子。

[0110] [天然高分子]

[0111] 作为天然高分子,可举出例如来自植物或动物的多糖类和蛋白质、以及它们的利用微生物等的发酵处理物、它们的热处理物。

[0112] 而且这些天然高分子能够分类为植物系天然高分子、动物系天然高分子和微生物产出天然高分子等。

[0113] 作为植物系天然高分子,可举出例如阿拉伯胶、黄芪胶、半乳聚糖、瓜尔胶、角豆胶、刺梧桐胶、卡拉胶、果胶、椴树籽(椴树)、海藻胶体(褐藻提取物)、淀粉(来自大米、玉米、马铃薯、小麦等的淀粉)、甘草皂苷。作为动物系天然高分子,可举出例如胶原蛋白、酪蛋白、白蛋白、明胶。作为微生物产出天然高分子,可举出例如黄原胶、葡聚糖、琥珀酰聚糖、普鲁兰糖。

[0114] [半合成高分子]

[0115] 作为半合成高分子,可举出纤维素系半合成高分子。而且,纤维素系半合成高分子能够分类为非离子性纤维素系半合成高分子、阴离子性纤维素系半合成高分子和阳离子性纤维素系半合成高分子。

[0116] 作为非离子性纤维素系半合成高分子,可举出例如甲基纤维素、甲基乙基纤维素、乙基纤维素、微晶纤维素等烷基纤维素类;羟乙基纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟丙基纤维

素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素硬脂氧基醚、羧甲基羟乙基纤维素、烷基羟乙基纤维素、壬基酚聚醚基(nonoxynyl)羟乙基纤维素等羟基烷基纤维素类。

[0117] 作为阴离子性纤维素系半合成高分子,可举出通过各种衍生基团对上述的非离子性纤维素系半合成高分子进行取代的取代物及其盐(钠盐、铵盐等)。具体而言,可举出例如纤维素硫酸钠、甲基纤维素、甲基乙基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素(CMC)、纤维素纳米纤维(CNF)及其盐。

[0118] 作为阳离子性纤维素系半合成高分子,可举出例如:低氮羟乙基纤维素二甲基二烯丙基氯化铵(聚季铵盐-4)、氯化0-[2-羟基-3-(三甲基铵基)丙基]羟乙基纤维素(聚季铵盐-10)、氯化0-[2-羟基-3-(月桂基二甲基铵基)丙基]羟乙基纤维素(聚季铵盐-24)。

[0119] [合成高分子]

[0120] 作为合成系高分子,可举出聚丙烯酸钠等聚丙烯酸盐、聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸或丙烯酸盐与乙烯醇的共聚物、(甲基)丙烯酸或丙烯酸盐与丙烯酸酯的共聚物、马来酸酐或者马来酸或富马酸与乙酸乙烯酯的共聚物的完全或部分皂化物、改性聚乙烯醇、改性聚丙烯酸、聚乙二醇、聚羧酸、乙烯-乙烯醇共聚物、乙酸乙烯酯聚合物、导入了羧酸基的丙烯酰胺聚合物等。

[0121] 而且,在这些触变剂中,优选羧甲基纤维素及其盐、(甲基)丙烯酸或丙烯酸盐与丙烯酸酯的共聚物、纤维素纳米纤维(CNF),更优选纤维素纳米纤维(CNF)。

[0122] 在此,从确保二次电池的良好的电池特性的观点出发,相对于100质量份的有机颗粒,二次电池粘接层用组合物中的触变剂的含量优选为0.05质量份以上,此外,优选为5质量份以下,更优选为1质量份以下,进一步优选为0.4质量份以下。

[0123] <水>

[0124] 此外,二次电池粘接层用组合物所含有的水作为使二次电池粘接层用组合物所含有的各成分溶解或分散的溶剂发挥功能。二次电池粘接层用组合物所含有的水的量只要能够使二次电池粘接层用组合物中的各成分溶解或分散则没有特别限定,二次电池粘接层用组合物的固体成分浓度优选调节为0.5质量%以上,更优选调节为1质量%以上,进一步优选调节为3质量%以上,优选调节为30质量%以下,更优选调节为15质量%以下,进一步优选调节为10质量%以下。如果二次电池粘接层用组合物的固体成分浓度为上述下限值以上,则通过使用喷墨法涂覆二次电池粘接层用组合物高效形成粘接层,能够使二次电池的生产速度提高。此外,如果二次电池粘接层用组合物的固体成分浓度为上述上限值以下,则在使用喷墨法涂覆时,二次电池粘接层用组合物的排出性进一步提高。

[0125] <其它成分>

[0126] 而且,作为二次电池粘接层用组合物可以含有的除具有上述的核壳结构的有机颗粒、触变剂和水以外的其它成分,没有特别限定。作为其它成分,可举出添加剂、除具有上述的核壳结构的有机颗粒以外的其它粘结材料。

[0127] <<添加剂>>

[0128] 在此,作为添加剂没有特别限制,可举出例如表面张力调节剂、分散剂、粘度调节剂、增强材料、电解液添加剂等。这些只要不对电池反应造成影响则没有特别限制,能够使用公知的添加剂,例如在国际公开第2012/115096号中记载的添加剂。另外,这些添加剂可

以单独使用一种,也可以以任意的比率组合两种以上使用。

[0129] <<其它粘结材料>>

[0130] 此外,作为其它粘结材料,只要不是具有核壳结构的有机颗粒则没有特别限定,可举出例如聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVdF-HFP)共聚物等氟系聚合物;苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、丙烯腈-丁二烯共聚物(NBR)等共轭二烯系聚合物;共轭二烯系聚合物的氢化物;包含(甲基)丙烯酸烷基酯单体单元的聚合物(丙烯酸系聚合物)。另外,这些其它粘结材料可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0131] 在此,构成其它粘结材料的聚合物的玻璃化转变温度优选为-60℃以上,更优选为-40℃以上,优选为20℃以下,更优选为15℃以下,进一步优选为10℃以下。如果构成其它粘结材料的聚合物的玻璃化转变温度为上述下限值以上,则能够使二次电池的低温输出特性进一步提高。此外,如果构成其它粘结材料的聚合物的玻璃化转变温度为上述上限值以下,则能够使粘接层的耐掉粉性提高。

[0132] 此外,相对于100质量份的上述具有核壳结构的有机颗粒,二次电池粘接层用组合物优选包含1质量份以上的其它粘结材料,更优选包含5质量份以上,进一步优选包含8质量份以上,优选包含50质量份以下,更优选包含35质量份以下,进一步优选包含25质量份以下。如果其它粘结材料的含量为上述下限值以上,则能够使粘接层的耐掉粉性进一步提高。此外,如果其它粘结材料的含量为上述上限值以下,则能够使二次电池的低温输出特性进一步提高。

[0133] <非水系二次电池粘接层用组合物的制备方法>

[0134] 而且,本发明的二次电池粘接层用组合物能够通过例如混合具有核壳结构的有机颗粒、触变剂、水和可任意使用的其它粘结材料等其它成分来制备。混合能够使用通常的搅拌容器、球磨机、砂磨机、珠磨机、颜料分散机、超声波分散机、磨碎机、均质器、行星式搅拌机、Filmix等。混合条件没有特别限定,通常能够在室温~80℃的范围进行10分钟~数小时。

[0135] <非水系二次电池粘接层用组合物的性状>

[0136] 从粘接和电阻的观点出发,本发明的二次电池粘接层用组合物需要具有特性的性状。

[0137] <<粘度>>

[0138] 而且,本发明的二次电池粘接层用组合物在剪切速度为 100sec^{-1} 时的粘度 η_0 需要小于 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$,优选为 $8\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $7\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。如果二次电池粘接层用组合物在剪切速度为 100sec^{-1} 时的粘度 η_0 小于 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$,则在使用喷墨法从喷嘴排出二次电池粘接层用组合物时,能够抑制喷嘴堵塞,确保优异的排出性。

[0139] 此外,本发明的二次电池粘接层用组合物在剪切速度为 10000sec^{-1} 时的粘度 η_1 需要为 $0.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $2.4\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,优选为 $0.6\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,更优选为 $0.7\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,优选为 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $1.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

[0140] 如果二次电池粘接层用组合物在剪切速度为 10000sec^{-1} 时的粘度 η_1 为 $0.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,则在使用本发明的二次电池粘接层用组合物通过喷墨法在多孔膜层上形成粘接层时,能够经由形成的粘接层将带多孔膜层基材与被粘接构件牢固地粘接、能够抑制二次电池的电阻上升。

[0141] 此外,如果二次电池粘接层用组合物在剪切速度为 10000sec^{-1} 时的粘度 η_1 为 $2.4\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,则在使用喷墨法从喷嘴排出二次电池粘接层用组合物时,能够进一步抑制喷嘴堵塞、确保更优异的排出性。

[0142] 进而,本发明的二次电池粘接层用组合物的粘度 η_0 与粘度 η_1 的比(η_0/η_1)需要为1.2以上且10以下,优选为1.6以上,更优选为2以上,优选为9以下,优选为8以下。

[0143] 如果粘度 η_0 与粘度 η_1 的比(η_0/η_1)为上述下限值以上,则在使用本发明的二次电池粘接层用组合物通过喷墨法在多孔膜层上形成粘接层时,能够经由形成的粘接层将带多孔膜层基材与被粘接构件牢固地粘接、能够抑制二次电池的电池电阻上升。

[0144] 此外,如果粘度 η_0 与粘度 η_1 的比(η_0/η_1)为上述上限值以下,则在使用喷墨法从喷嘴排出二次电池粘接层用组合物时,能够进一步抑制喷嘴堵塞、进一步确保优异的排出性。

[0145] 另外,剪切速度为 100sec^{-1} 时的粘度 η_0 和剪切速度为 10000sec^{-1} 时的粘度 η_1 能够通过本说明书的实施例记载的方法进行测定。

[0146] 此外,粘度 η_0 、粘度 η_1 、以及粘度 η_0 与粘度 η_1 的比(η_0/η_1)能够通过调节二次电池粘接层用组合物中的有机颗粒和触变剂的含量、二次电池粘接层用组合物的固体成分浓度以及触变剂的组成等进行适当调节。

[0147] <<表面张力>>

[0148] 此外,二次电池粘接层用组合物的表面张力优选为 30mN/m 以上,更优选为 36mN/m 以上,进一步优选为 42mN/m 以上,优选为 60mN/m 以下,更优选为 56mN/m 以下,进一步优选为 53mN/m 以下。如果二次电池粘接层用组合物的表面张力为上述下限值以上,则在通过喷墨法在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成粘接层时,能够经由形成的粘接层将带多孔膜层基材与被粘接构件更牢固地粘接,并且能够进一步抑制二次电池的电池电阻的上升。此外,如果二次电池粘接层用组合物的表面张力为上述上限值以下,则由于在使用喷墨法时从喷嘴排出的二次电池粘接层用组合物的液滴稳定,所以能够抑制排出的不均、使排出性进一步提高。

[0149] (非水系二次电池用电池构件)

[0150] 本发明的非水系二次电池用电池构件(以下有时简写作“二次电池用电池构件”或“电池构件”)是具有在基材的至少一面形成多孔膜层而成的带多孔膜层基材、和在该多孔膜层上形成的点状的多个粘接层的带多孔膜层电池构件。而且,上述带多孔膜层基材为间隔件基材或电极基材,上述粘接层是上述本发明的二次电池粘接层用组合物的干燥物。而且,本发明的二次电池用电池构件可以经由在多孔膜层上形成的粘接层与被粘接构件牢固地粘接,可以使二次电池发挥优异的低温输出特性。

[0151] 另外,本发明的二次电池用电池构件在基材是间隔件基材的情况下,可以用作二次电池用间隔件,在基材是电极基材的情况下,可以用作二次电池用电极。

[0152] <带多孔膜层基材>

[0153] 如上所述,本发明的二次电池用电池构件具有的带多孔膜层基材是在基材的至少一面形成多孔膜层而成的。在此,多孔膜层是形成在间隔件基材、电极基材上的多孔膜的层,用于使耐热性和强度等提高。多孔膜层通常含有非导电性无机颗粒、多孔膜层用粘结材料和任意的添加剂,能够通过例如后述的方法形成在间隔件基材或电极基材上。

[0154] <<多孔膜层的性状>>

[0155] [表面粗糙度Ra]

[0156] 在此,多孔膜层的表面粗糙度Ra通常为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下。多孔膜层的表面粗糙度Ra优选为 $0.15\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.6\mu\text{m}$ 以下。

[0157] 如果多孔膜层的表面粗糙度Ra为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,则多孔膜层与在该多孔膜层上形成的粘接层的接触面积变大,由此不仅能够提高该多孔膜层与粘接层之间的粘接性,还能够经由在多孔膜层上形成的粘接层提高带多孔膜层基材与被粘接构件的粘接性。结果,即使在将制造的二次电池重复充放电时,也能够维持电池构件间良好的粘接,抑制二次电池膨胀。

[0158] 此外,如果多孔膜层的表面粗糙度Ra为 $5.0\mu\text{m}$ 以下,则能够抑制在该多孔膜层上形成的粘接层所包含的有机颗粒进入多孔膜层表面的凹凸内。结果,能够使有机颗粒充分发挥粘接性,提高带多孔膜层基材与被粘接构件经由粘接层的粘接性。此外,由于能够抑制有机颗粒进入多孔膜层内而填充多孔膜层内的空隙,所以能够抑制制造的二次电池的电池电阻上升、使二次电池发挥良好的输出特性。

[0159] <<间隔件基材和电极基材>>

[0160] 而且,作为间隔件基材没有特别限定,能够使用可以用于二次电池领域的已知的间隔件基材。

[0161] 此外,作为电极基材,通常使用在集流体上形成电极复合材料层的电极基材。

[0162] 另外,作为集流体,能够使用由铁、铜、铝、镍、不锈钢、钛、钽、金、铂等金属材料形成的集流体。在这些之中,作为负极用的集流体,优选使用由铜形成的集流体。此外,作为正极用的集流体,优选使用由铝形成的集流体。

[0163] 此外,作为电极复合材料层,能够使用包含电极活性物质和粘结剂(电极复合材料层用粘结材料)的层。具体而言,作为电极复合材料层,没有特别限定,能够使用例如日本特开2013-145763号公报记载的电极复合材料层。

[0164] 进而,对于在集流体上形成电极复合材料层的方法,能够使用已知的方法。

[0165] <粘接层>

[0166] 此外,本发明的二次电池用电池构件具有的粘接层是上述本发明的二次电池粘接层用组合物的干燥物。粘接层在电池构件具有的带多孔膜层基材的多孔膜层上形成为多个点状。点状的粘接层通过例如使用喷墨法将二次电池粘接层用组合物从喷嘴排出而形成。

[0167] 在此,点状的粘接层可以在带多孔膜层基材的多孔膜层上的要形成粘接层的面(以下称为“形成面”)的整面均匀地形成,点状的多个粘接层也可以作为俯视形状排列成为条纹状、点状、网格状等规定的图案而形成。其中,从提高使用本发明的电池构件制造二次电池时的电解液注液性的观点出发,点状的粘接层优选排列成条纹状而形成。

[0168] 此外,粘接层的剖面形状没有特别限定,能够为凸形状、凹凸形状、凹形状,其中,从经由粘接层使二次电池用电池构件与被粘接构件进一步牢固地粘接的观点出发,优选为凹凸形状。另外,粘接层的剖面形状能够通过例如调节使用本发明的二次电池粘接层用组合物形成粘接层时的干燥条件来进行变更。

[0169] 而且,粘接层的形成量优选为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下,进一步优选为 $0.03\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下,特别优选为 $0.05\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下。如果粘接层的形成量为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上,则能够经由粘接层使二次电池用构件与被粘接构件进一步牢固地粘接。另一方面,

如果粘接层的形成量为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下,则能够抑制制造的二次电池的电池电阻上升、使二次电池发挥良好的输出特性。

[0170] 另外,在本发明中,“粘接层的形成量”是指形成在每单位面积的形成面形成的粘接层所需的二次电池粘接层用组合物的量。粘接层的形成量能够通过将形成面上形成的粘接层所需的二次电池粘接层用组合物的质量除以形成了该粘接层的形成面的面积来算出。

[0171] 在此,形成面上优选在两处以上形成点状的粘接层,在此情况下,在形成面形成的一个点的大小(以下称作“形成面积”)优选为 $25\mu\text{m}^2$ 以上,更优选为 $50\mu\text{m}^2$ 以上,进一步优选为 $100\mu\text{m}^2$ 以上,优选为 $250000\mu\text{m}^2$ 以下,更优选为 $200000\mu\text{m}^2$ 以下,进一步优选为 $100000\mu\text{m}^2$ 以下。如果一个点的大小为 $25\mu\text{m}^2$ 以上,则能够经由粘接层使二次电池用电池构件与被粘接构件进一步牢固地粘接。此外,如果一个点的大小为 $250000\mu\text{m}^2$ 以下,则能够高效地制造二次电池用电池构件。

[0172] 另外,上述的形成面积能够通过将本发明的二次电池粘接层用组合物供给到形成面的量、形状和范围进行变更来调节。具体而言,形成面积能够通过例如在使用本发明的二次电池粘接层用组合物通过喷墨法形成粘接层的情况下,变更二次电池粘接层用组合物从喷墨头的喷嘴中排出的节奏(在同一位置排出的次数)来调节。

[0173] (非水系二次电池用电池构件的制造方法)

[0174] 而且,本发明的非水系二次电池用电池构件的制造方法(以下有时简写作“二次电池用电池构件的制造方法”)是制造上述的本发明的二次电池用电池构件的方法。具体而言,本发明的二次电池用电池构件的制造方法包含如下工序:涂覆工序,通过喷墨法,将本发明的二次电池粘接层用组合物涂覆在基材的至少一面形成多孔膜层而得到的带多孔膜层基材的多孔膜层上;和干燥工序,将涂覆在多孔膜层上的二次电池粘接层用组合物干燥、形成粘接层。此外,本发明的二次电池用电池构件的制造方法可以任意地在涂覆工序前包含带多孔膜层基材制作工序,制备带多孔膜层基材。

[0175] <带多孔膜层基材制作工序>

[0176] 在带多孔膜层基材制作工序中,在基材的至少一面形成多孔膜层,制作带多孔膜层基材。带多孔膜层基材能够通过例如如下方式得到:在间隔件基材或电极基材等基材涂敷多孔膜层用组合物,将涂敷的多孔膜层用组合物干燥。

[0177] [多孔膜层用组合物]

[0178] 在此,多孔膜层用组合物通常包含非导电性无机颗粒、多孔膜层用聚合物、有机溶剂和水等溶剂,可以任意地包含其它成分。

[0179] -非导电性无机颗粒-

[0180] 而且,作为多孔膜层用组合物所包含的非导电性无机颗粒,优选由在二次电池的使用环境下稳定存在、电化学稳定的无机材料形成的颗粒,更优选由无机化合物形成的颗粒。从该观点出发,作为非导电性无机颗粒的优选的例子,可举出氧化铝(Alumina)、氧化铝的水合物(勃姆石, AlOOH)、三水铝石($\text{Al}(\text{OH})_3$)、氧化硅、氧化镁(Magnesia)、氢氧化镁、氧化钙、氧化钛(Titania)、钛酸钡(BaTiO_3)、 ZrO_2 、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、金刚石等共价性结晶颗粒;硫酸钡、氟化钙、氟化钡等难溶性离子结晶颗粒;滑石、蒙脱石等粘土微粒等。在这些之中,从使多孔膜层用聚合物良好地吸附、抑制具有多孔膜层的电池构件的内部电阻上升的观点出发,作为非导电性颗

粒,优选无机氧化物颗粒,更优选氧化铝颗粒、勃姆石颗粒、氧化钛颗粒。

[0181] 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一种,也可以组合使用两种以上。

[0182] -密度-

[0183] 在此,非导电性无机颗粒的密度优选为 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选为 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,优选为 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,更优选为 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。如果非导电性无机颗粒的密度为上述下限值以上,则能够充分提高多孔膜层的密度。此外,如果非导电性无机颗粒的密度为上述上限值以下,则能够使具有电池构件的二次电池的低温输出特性进一步提高,上述电池构件具有多孔膜层。

[0184] 另外,在本发明中,“非导电性无机颗粒的密度”是指使用气相置换法在温度 25°C 测定的真密度。

[0185] -体积平均粒径-

[0186] 此外,非导电性无机颗粒的体积平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.8\mu\text{m}$ 以下。如果非导电性无机颗粒的体积平均粒径为上述下限值以上,则能够抑制多孔膜层的葛尔莱值上升(即离子电导率降低),使具有电池构件的二次电池的低温输出特性进一步提高,上述电池构件具有多孔膜层。此外,如果非导电性无机颗粒的体积平均粒径为上述上限值以下,则在使用电极基材作为基材时,能够使非导电性无机颗粒良好地吸附多孔膜层用聚合物,抑制在形成多孔膜层时多孔膜层用聚合物进入(渗入)电极复合材料层中。

[0187] 此外,在本发明中,“非导电性无机颗粒的体积平均粒径”是指根据JIS Z8825,在使用激光衍射法测定出的粒径分布(体积基准)中从小径侧起计算的累积体积为50%的粒径(D50)。

[0188] -多孔膜层用聚合物-

[0189] 而且,多孔膜层用组合物所包含的多孔膜层用聚合物会保持多孔膜层所包含的成分不从多孔膜层脱离。在此,作为多孔膜层用聚合物,能够优选使用例如日本特开2017-084589号公报记载的聚合物。此外,多孔膜层聚合物能够参照该公报记载的聚合物的制备方法进行制备。

[0190] [添加量]

[0191] 而且,相对于100质量份的非导电性无机颗粒,多孔膜层用组合物中所包含的多孔膜层用聚合物的量优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上,优选为5质量份以下,更优选为4质量份以下,进一步优选为2.5质量份以下。如果多孔膜层用聚合物的含量在上述范围内,则能够使多孔膜层用组合物的粘度为适度的大小,使多孔膜层用组合物的分散性和涂覆性进一步提高。此外,如果多孔膜层用聚合物的含量为上述下限值以上,则能够使多孔膜层的耐掉粉性充分提高。进而,如果多孔膜层用聚合物的含量为上述上限值以下,则在使用电极基材作为基材时,能够抑制电池构件的内部电阻上升、使二次电池的低温输出特性充分提高。

[0192] -有机溶剂-

[0193] 而且,作为多孔膜层用组合物所包含的有机溶剂,没有特别限定,可举出例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、戊醇

等醇类;丙酮、甲乙酮、环己酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;二乙醚、二噁烷、四氢呋喃等醚类、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等酰胺系极性有机溶剂;甲苯、二甲苯、氯苯、邻二氯苯、对二氯苯等芳香族烃类等。这些可以单独使用一种、也可以混合使用两种以上。

[0194] 其中,作为有机溶剂,优选丙酮和NMP,更优选NMP。

[0195] -其它成分-

[0196] 进而,多孔膜层用组合物除上述的成分以外,还可以包含任意的其它成分。上述其它成分只要不对电池反应造成影响就没有特别限定,能够使用公知的成分。此外,这些其它成分可以单独使用一种、也可以组合使用两种以上。

[0197] 作为上述其它成分,可举出例如可以在本发明的二次电池粘接层用组合物中包含的上述的添加剂。

[0198] [多孔膜层用组合物的制备方法]

[0199] 而且,多孔膜层用组合物的制备方法没有特别限定,通常将上述的非导电性无机颗粒、多孔膜层用聚合物、有机溶剂和根据需要使用的其它成分进行混合来制备多孔膜层用组合物。混合方法没有特别限制,为了使各成分高效地分散和混合,通常使用分散机作为混合装置进行混合。

[0200] 另外,在使用通过乳液聚合法等在水中制备的聚合物来制备多孔膜层用组合物的情况下,用于多孔膜层用聚合物的制备的水可以在与有机溶剂混合前除去,也可以在混合多孔膜层用聚合物的水分散液和有机溶剂后通过使水蒸发来除去。

[0201] <<多孔膜层用组合物的涂敷>>

[0202] 此外,作为在间隔件基材或电极基材的基材上涂敷上述的多孔膜层用组合物的方法,没有特别限定,能够使用例如刮刀法、逆转辊涂法、直接辊涂法、凹版印刷法、挤压法、刷涂法等。

[0203] <<多孔膜层用组合物的干燥>>

[0204] 进而,作为将涂敷在基材上的多孔膜层用组合物干燥的方法,没有特别限定,能够使用公知的方法。具体而言,作为干燥方法,能够使用例如利用暖风、热风、低湿风的干燥法,真空干燥法,利用红外线、电子射线等进行照射的干燥法。干燥条件没有特别限定,干燥温度优选为50~150℃,干燥时间优选为5~30分钟。

[0205] [多孔膜层的厚度]

[0206] 而且,干燥多孔膜层用组合物所形成的多孔膜层的厚度没有特别限定,优选为0.3 μm以上且10 μm以下。如果多孔膜层的厚度为0.3 μm以上,则能够使多孔膜层的耐热性、强度进一步提高。此外,如果多孔膜层的厚度为10 μm以下,则能够使二次电池发挥优异的倍率特性。

[0207] <涂覆工序>

[0208] 而且,在本发明的二次电池用电池构件的制造方法中,例如在如上所述地得到的带多孔膜层基材的多孔膜层上通过喷墨法涂覆本发明的二次电池粘接层用组合物。

[0209] 另外,只要能够涂覆二次电池粘接层用组合物,则喷墨等的条件没有特别限定,根据得到的粘接层的期望的性状(形成量、形成面积等)适当调节即可,优选能够将二次电池粘接层用组合物涂覆成点状。

[0210] <干燥工序>

[0211] 而且,在本发明的二次电池用电池构件的制造方法中,在干燥工序中,将在多孔膜层上涂覆的二次电池粘接层用组合物干燥。由此,在多孔膜层基材上形成例如点状的多个粘接层。

[0212] 另外,二次电池粘接层用组合物的干燥没有特别限定,能够使用加热器、烘干机、加热辊等加热装置来进行。另外,涂覆了二次电池粘接层用组合物的多孔膜层在干燥时的温度没有特别限定,优选为0℃以上,更优选为10℃以上,进一步优选为15℃以上,优选为200℃以下,更优选为150℃以下,进一步优选为100℃以下。如果干燥时的温度为0℃以上,则能够充分提高干燥速度、高效地制造二次电池用电池构件。此外,如果干燥时的温度为200℃以下,则能够使干燥后得到的粘接层的形状良好、使具有多孔膜层的电池构件与其它电池构件良好地粘接。

[0213] (非水系二次电池用层叠体的制造方法)

[0214] 本发明的非水系二次电池用层叠体的制造方法包含如下工序:涂覆工序,通过喷墨法,将上述本发明的二次电池粘接层用组合物涂覆在基材的至少一面形成多孔膜层而得到的带多孔膜层基材的多孔膜层上;干燥工序,将涂覆在多孔膜层上的二次电池粘接层用组合物干燥、形成粘接层;和粘接工序,经由该粘接层粘接该带多孔膜层基材与被粘接构件;上述基材为间隔件基材或电极基材。

[0215] <涂覆工序>

[0216] 在涂覆工序中,在基材的至少一面形成多孔膜层而成的带多孔膜层基材的多孔膜层上通过喷墨法涂覆上述的本发明的二次电池粘接层用组合物。

[0217] 另外,作为带多孔膜层基材,没有特别限定,能够使用在“二次电池用电池构件”项中举出的带多孔膜层基材。此外,喷墨等的条件能够采用在“二次电池用电池构件的制造方法”项目中举出的条件。进而,作为用作基材的间隔件基材或电极基材,能够使用在“二次电池用电池构件”项中举出的间隔件基材或电极基材。

[0218] <干燥工序>

[0219] 而且,在干燥工序中,将在多孔膜层上涂覆的二次电池粘接层用组合物干燥,形成粘接层。另外,二次电池粘接层用组合物的干燥没有特别限定,能够采用在“二次电池用电池构件的制造方法”项中举出的干燥方法和干燥时间。

[0220] <粘接工序>

[0221] 进而,在粘接工序中,经由在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层,粘接带多孔膜层基材和被粘接构件。在此,粘接方法没有特别限定,能够通过例如对经由粘接层重叠的带多孔膜层基材和被粘接构件加压来进行。此时,如果带多孔膜层基材是带多孔膜层间隔件基材,则能够使用电极(正极或负极)作为被粘接构件。

[0222] (非水系二次电池的制造方法)

[0223] 本发明的非水系二次电池的制造方法的特征在于,使用通过上述的非水系二次电池用层叠体的制造方法所制造的非水系二次电池用层叠体。具体而言,通过本发明的制造方法得到的非水系二次电池具有例如正极、负极、间隔件和电解液,通过喷墨法,正极与间隔件和/或负极与间隔件经由在多孔膜层上形成的粘接层被粘接。而且,本发明的非水系二次电池使用上述的非水系二次电池用层叠体作为经由多孔膜层上的粘接层粘接的正极和

间隔件、以及/或者作为经由多孔膜层上的粘接层粘接的负极和间隔件。而且,本发明的非水系二次电池通过使用本发明的非水系二次电池粘接层用组合物,间隔件与电极(正极或负极)经由在多孔膜层上形成的粘接层牢固地粘接,所以低温输出特性优异。

[0224] 另外,在非水系二次电池中,在使用除上述的非水系二次电池用层叠体以外的正极、负极和间隔件等的情况下(例如在使用经由多孔膜层将正极基材和间隔件基材粘接而成的层叠体以及负极形成二次电池的情况等),能够使用在非水系二次电池中使用的已知的正极、负极和间隔件作为该正极、负极和间隔件。此外,作为电解液,能够使用在非水系二次电池中使用的已知的电解液。

[0225] 此外,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。例如,在二次电池是锂离子二次电池的情况下,作为支持电解质,能够使用锂盐。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的解离度,因此优选LiPF₆、LiClO₄、CF₃SO₃Li,特别优选LiPF₆。另外,电解质可以单独使用一种,也可以以任意比率组合使用两种以上。通常,存在使用解离度越高的支持电解质则锂离子电导率越高的倾向,所以能够根据支持电解质的种类调节锂离子电导率。

[0226] 进而,作为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,例如在二次电池是锂离子二次电池的情况下,作为有机溶剂,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;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,也可以使用这些有机溶剂的混合液。其中,因为介电常数高、稳定的电位区域宽,所以优选使用碳酸酯类。

[0227] 本发明的非水系二次电池的制造方法例如为如下的方法:将通过上述的本发明的非水系二次电池用层叠体的制造方法制造的非水系二次电池用层叠体或者将非水系二次电池用层叠体与除非水系二次电池用层叠体以外的正极、负极和间隔件等层叠的层叠体,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,由此进行制造。

[0228] 此外,在本发明的二次电池中,为了防止内部的压力上升、发生过充放电等,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、扁平型等任一种。

[0229] 实施例

[0230] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限定于这些实施例。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。

[0231] 此外,在将多种单体进行共聚所制造的聚合物中,聚合某单体所形成的单体单元在上述聚合物中的比例只要没有特别说明,通常与该单体在用于该聚合物的聚合的全部单体中所占的比率(投料比)一致。

[0232] 而且,在实施例和比较例中,构成有机颗粒的聚合物(核部的聚合物、壳部的聚合物)的电解液溶胀度、构成有机颗粒的各聚合物(核部的聚合物、壳部的聚合物)和其它粘结材料的玻璃化转变温度(Tg)、有机颗粒的体积平均粒径(D50)、核壳比率、被覆率、二次电池粘接层用组合物的粘度、表面张力、排出性(抑制喷嘴堵塞)、粘接力A(间隔件与电极的干粘

接力)、粘接力B(带多孔膜层间隔件与电极的干粘接力)和二次电池的低温输出特性通过下述的方法进行测定和评价。

[0233] <电解液溶胀度>

[0234] 使用用于形成有机颗粒核部和壳部的单体和各种添加剂等、在与该核部和壳部的聚合条件同样的聚合条件下,分别制备包含核部的聚合物和壳部的聚合物的水分散液。将该水分散液加入聚四氟乙烯制的培养皿,以25℃、48小时的条件进行干燥,在200℃对通过干燥得到的粉末进行热压制,由此得到厚度0.5mm的膜。将得到的膜裁断为1cm见方,作为试验片,测定该试验片的重量W2(g)。接下来,将试验片在电解液中于60℃浸渍72小时。其后,将试验片从电解液中取出,擦去表面的电解液,测定试验片的重量W3(g)。然后,按照下述式,算出电解液溶胀度(倍)。

[0235] 电解液溶胀度(倍) = $W3/W2$

[0236] 另外,作为测定用的电解液,使用在将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸亚乙烯酯(VC)以体积比:EC/DEC/VC=68.5/30/1.5混合而成的混合溶剂中以1mol/L的浓度溶解作为支持电解质的LiPF₆而得到的电解液。

[0237] <玻璃化转变温度(Tg)>

[0238] 使用用于形成有机颗粒核部和壳部的单体和各种添加剂等、在与该核部和壳部的聚合条件同样的聚合条件下,分别制备包含聚合物(核部的聚合物、壳部的聚合物)的水分散液,使其干燥,作为测定试样(1)。此外,制备包含其它粘结材料的水分散液,使其干燥,作为测定试样(2)。在铝盘中称量10mg的各测定试样,使用空的铝盘作为对照,用差示热分析测定装置(SII Technology公司制“EXSTAR DSC6220”),在测定温度范围-100℃~500℃之间,以升温速度10℃/分钟,在JIS Z 8703所规定的条件下实施测定,得到差示扫描量热分析(DSC)曲线。将在该升温过程中微分信号(DDSC)成为0.05mW/分钟/mg以上的DSC曲线的吸热峰即将出现前的基线、与吸热峰后最先出现的拐点处的DSC曲线的切线的交点作为玻璃化转变温度(℃)求出。

[0239] <有机颗粒的体积平均粒径(D50)>

[0240] 对固体成分浓度调节为0.1质量%的有机颗粒的水分散液使用激光衍射式粒径分布测定装置(BECKMAN COULTER CO.,Ltd.制,产品名“LS-230”),测定粒径分布(体积基准)。然后,在测定的粒径分布中,将从小粒径侧起算出的累计体积成为50%的粒径作为体积平均粒径(D50)。

[0241] <有机颗粒的核壳比率>

[0242] 通过以下的步骤测定有机颗粒的核壳比率。

[0243] 使制备的有机颗粒充分分散在可见光固化性树脂(日本电子株式会社制“D-800”)后,进行包埋,得到含有有机颗粒的块状片。接下来,将得到的块状片用具有金刚石刀的切片机构成厚度100nm的薄片状,制作测定用试样。其后,使用四氧化钨对测定用试样实施染色处理。

[0244] 接下来,将实施了染色处理的测定用试样设置在透射型电子显微镜(日本电子公司制“JEM-3100F”),以加速电压80kV对有机颗粒的剖面结构拍摄照片。电子显微镜的倍率以一个有机颗粒的剖面进入视野中的方式进行设定。其后,观察拍摄的有机颗粒的剖面结构,根据观察到的壳部的结构,按以下的步骤测定有机颗粒的壳部的平均厚度。

[0245] <<壳部的平均厚度的测定>>

[0246] 壳部的平均厚度通过使用透射型电子显微镜(TEM)观察有机颗粒的剖面结构来求出。具体而言,使用TEM测定有机颗粒的剖面结构中的壳部的最大厚度,将任意选择的20个以上的有机颗粒的壳部的最大厚度的平均值作为壳部的平均厚度。其中,在壳部由聚合物的颗粒构成、且在有机颗粒的径向构成壳部的颗粒彼此不重合,这些聚合物的颗粒构成单层的壳部的情况下,将构成壳部的颗粒的数均粒径作为壳部的平均厚度。然后,将测定的壳部的平均厚度除以有机颗粒的体积平均粒径(D50),由此求出有机颗粒的核壳比率。

[0247] <有机颗粒的被覆率>

[0248] 通过以下的步骤测定有机颗粒的被覆率。

[0249] 与上述有机颗粒的核壳比率的测定方法同样地进行,对有机颗粒的剖面结构拍摄照片,在拍摄的有机颗粒的剖面结构中,计测核部的周长D1和核部的外表面与壳部相接的部分的长度D2,算出该有机颗粒的核部的外表面被壳部覆盖的比例[被覆比例Rc(%)]= $(D2/D1) \times 100$ 。

[0250] 对任意选择的20个有机颗粒测定上述的被覆比例Rc,将其平均值作为有机颗粒的核部的外表面被壳部覆盖的平均比例,将该平均比例作为有机颗粒的被覆率。

[0251] <二次电池粘接层用组合物的粘度>

[0252] 使用流变仪(Anton-Paar公司制“MCR502”),在温度25℃分别测定剪切速度为 100sec^{-1} 时的粘度 η_0 和剪切速度 10000sec^{-1} 时的粘度 η_1 。然后,使用得到的粘度 η_0 和粘度 η_1 的值,算出粘度 η_0 与粘度 η_1 的比(η_0/η_1)。

[0253] <二次电池粘接层用组合物的表面张力>

[0254] 将制备的二次电池粘接层用组合物注入到玻璃培养皿上。然后,使用铂平板,通过平板法测定表面张力。测定使用协和界面科学制的全自动表面张力计“CBVP-Z”进行2次,根据测定值求出表面张力的平均值,将该平均值作为二次电池粘接层用组合物的表面张力。

[0255] <排出性(抑制喷嘴堵塞)>

[0256] 使用具有喷墨头(Konica公司制“KM1024 Shear-mode Type”)的喷墨方式的浆料供给机,以飞行速度成为6~10m/秒的条件排出二次电池粘接层用组合物。排出停止后,放置,通过可否再次排出,按照以下的基准评价喷嘴堵塞。放置越长,表示排出性越良好。

[0257] A:即使放置时间为30分钟以上,也能够再次排出。

[0258] B:在放置时间小于20分钟时能够再次排出,但在20分钟以上且小于30分钟时,因喷嘴堵塞,不能再次排出。

[0259] C:在放置时间小于10分钟时能够再次排出,但在10分钟以上且小于20分钟时,因喷嘴堵塞,不能再次排出。

[0260] D:在放置时间小于10分钟时,因喷嘴堵塞,不能再次排出。

[0261] <粘接力A(间隔件与电极的干粘接力)的评价>

[0262] 将得到的层叠体A的电极(负极)的集流体侧的面向下,在电极(负极)的表面粘贴透明胶带。此时,作为透明胶带,使用JIS Z1522所规定的透明胶带。此外,预先将透明胶带固定在水平的试验台上。然后,沿铅直上方以50mm/分钟的拉伸速度拉伸间隔件的一端,将其剥离,测定剥离时的应力。

[0263] 合计进行6次该测定,将应力的平均值作为剥离强度求出,按照以下的基准对间隔

件基材与电极(负极)经由粘接层的粘接性进行评价。剥离强度越大,表示经由粘接层的间隔件与电极(负极)的粘接性越高。

[0264] A:剥离强度为1.5N/m以上

[0265] B:剥离强度为1.0N/m以上且小于1.5N/m

[0266] C:剥离强度为0.5N/m以上且小于1.0N/m

[0267] D:剥离强度小于0.5N/m

[0268] <粘接力B(带多孔膜层间隔件与电极的干粘接力)的评价>

[0269] 将得到的层叠体B的电极(负极)的集流体侧的面向下,在电极(负极)的表面粘贴透明胶带。此时,作为透明胶带,使用JIS Z1522所规定的透明胶带。此外,预先将透明胶带固定在水平的试验台上。然后,沿铅直上方以50mm/分钟的拉伸速度拉伸带多孔膜层间隔件的一端,将其剥离,测定剥离时的应力。

[0270] 合计进行6次该测定,将应力的平均值作为剥离强度求出,按照以下的基准对带多孔膜层间隔件与电极(负极)经由多孔膜层上的粘接层的粘接性进行评价。剥离强度越大,表示带多孔膜层间隔件与电极(负极)的经由多孔膜层上的粘接层的粘接性越高。

[0271] A:剥离强度为1.5N/m以上

[0272] B:剥离强度为1.0N/m以上且小于1.5N/m

[0273] C:剥离强度为0.5N/m以上且小于1.0N/m

[0274] D:剥离强度小于0.5N/m

[0275] <二次电池的低温输出特性>

[0276] 将制造的二次电池在温度25℃的环境下,恒电流恒电压(CCCV)充电至4.3V。其后,求出在温度-10℃的环境下通过0.2C的恒电流法放电至3.0V时的电容量和通过1C的恒电流法放电至3.0V时的电容量。

[0277] 然后,求出电容量的比 $[=(1C\text{的电容量}/0.2C\text{的电容量}) \times 100(\%)]$ 。对5个电池单元的二次电池进行这些测定,将各电池单元的电容量的比的平均值作为放电容量维持率,用以下的基准进行评价。放电容量维持率的值越大,表示低温输出特性越优异。

[0278] A:放电容量维持率为80%以上

[0279] B:放电容量维持率为70%以上且小于80%

[0280] C:放电容量维持率为60%以上且小于70%

[0281] D:放电容量维持率且小于60%

[0282] (实施例1)

[0283] <具有核壳结构的有机颗粒的制备>

[0284] 首先,在形成核部时,在带搅拌机的5MPa耐压容器中加入88份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯、6份的作为(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸正丁酯、5份的作为含酸基单体的甲基丙烯酸、1份的作为交联性单体的二甲基丙烯酸乙二醇酯、1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60℃,引发聚合。在聚合转化率成为96%的时刻,为了形成壳部,连续添加80.7份的作为(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸正丁酯、1份的作为含酸基单体的甲基丙烯酸、18份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯、0.3份的作为交联性单体的甲基丙烯酸烯丙酯,加热至70℃,继续聚合。然后,在聚合转化率成为96%的时刻进行冷却,终止反应,得到包含具有核壳

结构的有机颗粒的水分散液。得到的有机颗粒中的核部和壳部的电解液溶胀度、核部和壳部的玻璃化转变温度、体积平均粒径、核壳比率以及被覆率示于表1。

[0285] <其它粘结材料的制备>

[0286] 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份的作为乳化剂的月桂基硫酸钠(花王chemical公司制:Emal 2F)、以及0.5份的过硫酸铵,用氮气置换气相部,升温至60℃。

[0287] 另一方面,用另一个容器混合50份的离子交换水、0.5份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、以及94份的作为聚合性单体的丙烯酸丁酯、2份的丙烯腈、2份的甲基丙烯酸、1份的N-羟甲基丙烯酰胺及1份的烯丙基缩水甘油醚,得到单体混合物。历经4小时向上述的反应器连续地添加该单体混合物,进行聚合。添加过程中在60℃进行反应。添加结束后,进一步在70℃搅拌3小时,终止反应,制造包含作为其它粘结材料的丙烯酸系聚合物的水分散液。使用该水分散液,测定其它粘结材料(丙烯酸系聚合物)的玻璃化转变温度。结果示于表1。

[0288] <二次电池粘接层用组合物的制备>

[0289] 在搅拌容器内混合100份(固体成分相当量)的如上所述地得到的具有核壳结构的有机颗粒的水分散液和15份(固体成分相当量)的其它粘结材料(丙烯酸系聚合物)的水分散液。在得到的混合液中添加0.1份(固体成分相当量)的作为触变剂的纤维素纳米纤维的水分散液(Sugino Machine公司制“WFO-1002”)、0.3份的作为表面张力调节剂的聚氧化烯衍生物的非离子表面活性剂的水溶液(花王公司制“LS-106”),进一步加入离子交换水,得到固体成分浓度为4%的二次电池粘接层用组合物。使用该二次电池粘接层用组合物测定剪切速度为 100sec^{-1} 时的粘度 η_0 、剪切速度为 10000sec^{-1} 时的粘度 η_1 和表面张力,求出粘度 η_0 与粘度 η_1 的比。然后,评价排出性(喷嘴堵塞)。结果示于表1。

[0290] <多孔膜层用组合物的制备>

[0291] 混合100份的作为非导电性颗粒的氧化铝(住友化学公司制“AKP3000”,体积平均粒径:0.5 μm)、1.0份的作为分散剂的聚羧酸铵(东亚合成公司制“ARON A-6114”)和水。水的量以固体成分浓度成为50%的方式进行调节。使用无介质分散装置处理混合物,使氧化铝分散。在得到的分散液中添加1.5份(固体成分相当量)的溶解有作为触变剂的羧甲基纤维素(Daicel Chemical公司制“Daicel 1220”)的水溶液,进行混合。添加的触变剂(羧甲基纤维素)在混合物中溶解。接下来,添加3份(固体成分相当量)的作为多孔膜层用聚合物的丙烯酸系共聚物的水分散液和0.2份的作为表面张力调节剂的脂肪族聚醚型的非离子性表面活性剂,进一步以固体成分浓度成为40%的方式添加水,得到多孔膜层用组合物。

[0292] <带多孔膜层间隔件的制作>

[0293] 将制备的多孔膜层用组合物封入聚乙烯制容器,静置30天。其后,将搅拌叶片插入聚乙烯制容器,以转速250rpm搅拌,在目视确认不到容器底部的附着物后,进一步继续搅拌30分钟,由此使多孔膜层用组合物中的非导电性颗粒(氧化铝)再分散。

[0294] 此外,准备通过湿式法制造的单层的聚乙烯制间隔件基材(宽度250mm、长度1000mm、厚度12 μm)。然后,用凹版印刷涂布机(涂敷速度:20m/分钟)以干燥后的厚度成为2.5 μm 的方式将再分散了的多孔膜层用组合物涂敷在间隔件基材的一侧的表面上。接下来,用50℃的干燥炉对涂敷了多孔膜层用组合物的间隔件基材进行干燥,卷绕,由此得到在间隔

件基材的一侧的表面上形成多孔膜层而成的带多孔膜层间隔件。

[0295] <形成了粘接层的带多孔膜层间隔件的制作>

[0296] 使用具有喷墨头(Konica公司制“KM1024(Shear-mode Type)”)的喷墨方式的浆料供给机,在如上所述地得到的带多孔膜层间隔件的多孔膜层上以飞行速度成为6~10m/秒的条件排出制备的二次电池粘接层用组合物,将排出的二次电池粘接层用组合物干燥。然后,得到在多孔膜层上形成了点状的多个粘接层的带多孔膜层间隔件。

[0297] <正极的制作>

[0298] 在行星式搅拌机中投入100份的作为正极活性物质的 LiCoO_2 [体积平均粒径(D50):12 μm]、2份的作为导电材料的乙炔黑(电气化学工业公司制“HS-100”)、以固体成分相当量计2份的作为正极复合材料层用粘结材料的聚偏二氟乙烯(Kureha公司制“#7208”)、和N-甲基吡咯烷酮,使总固体成分浓度成为70%,进行混合,得到正极用浆料组合物。

[0299] 用缺角轮涂布机将得到的正极用浆料组合物以干燥后的膜厚成为150 μm 左右的方式涂敷在作为集流体的厚度20 μm 的铝箔上,使其干燥,得到正极原材料。该干燥通过将铝箔以0.5m/分钟的速度在60℃的烘箱内运送2分钟而进行。其后,用辊压机对正极原材料进行压延,得到正极复合材料层的厚度为95 μm 的正极。

[0300] <负极的制作>

[0301] 在带搅拌机的5MPa耐压容器中加入33.5份的1,3-丁二烯、3.5份的衣康酸、62份的苯乙烯、1份的丙烯酸-2-羟基乙酯、0.4份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、150份的离子交换水和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℃,引发聚合。在聚合转化率成为96%的时刻,进行冷却,终止反应,得到包含负极复合材料层用粘结材料(SBR)的混合物。在包含该负极复合材料层用粘结材料的混合物中添加5%氢氧化钠水溶液,将pH调节至8后,通过加热减压蒸馏进行未反应单体的除去。其后,冷却至30℃以下,得到包含负极复合材料层用粘结材料的水分散液。

[0302] 此外,将100份的作为负极活性物质的人造石墨[体积平均粒径(D50):15.6 μm]和以固体成分相当量计1份的作为增稠剂的羧甲基纤维素钠盐(日本制纸公司制“MAC350HC”)的2%水溶液的混合物用离子交换水调节成固体成分浓度为68%后,在25℃混合60分钟。进一步用离子交换水调节成固体成分浓度为62%后,在25℃混合15分钟。加入离子交换水和以固体成分相当量计1.5份的上述的负极复合材料层用粘结材料(SBR),调节至最终固体成分浓度成为52%,进一步混合10分钟。在减压下对其进行脱泡处理,制备了流动性好的负极用浆料组合物。

[0303] 用缺角轮涂布机将得到的负极用浆料组合物以干燥后的膜厚成为150 μm 左右的方式涂敷于作为集流体的厚度20 μm 的铜箔上,使其干燥,得到负极原材料。该干燥通过将铜箔以0.5m/分钟的速度在60℃的烘箱内历经2分钟运送来进行。其后,用辊压机压延负极原材料,得到负极复合材料层的厚度为100 μm 的负极。

[0304] <层叠体A的制作>

[0305] 使用具有喷墨头(Konica公司制“KM1024(Shear-mode Type)”)的喷墨方式的浆料供给机,在间隔件基材上以飞行速度成为6~10m/秒的条件排出二次电池粘接层用组合物,干燥后,在间隔件基材上以涂敷量即粘接层的形成量成为0.15g/m²的方式形成点状的多个粘接层。在此,形成的一个点的大小为15000 μm^2 。然后,将该在间隔件基材上形成了粘接层

的间隔件与电极(负极)经由粘接层重叠,以加热温度80℃、加压压力2.5MPa的条件加压保持10秒来贴合,由此得到层叠体A。使用该层叠体A进行粘接力A的评价。结果示于表1。

[0306] <层叠体B的制作>

[0307] 使用具有喷墨头(Konica公司制“KM1024(Shear-mode Type)”)的喷墨方式的浆料供给机,在带多孔膜层间隔件的多孔膜层上以飞行速度成为6~10m/秒的条件排出二次电池粘接层用组合物,干燥后,在带多孔膜层间隔件上以涂敷量(形成量)成为0.15g/m²的方式形成点状的多个粘接层。在此,形成的一个点的大小为15000μm²。然后,将该在带多孔膜层间隔件基材的多孔膜层上形成了粘接层的带多孔膜层间隔件与电极(负极)经由粘接层重叠,以加热温度80℃、加压压力2.5MPa的条件加压保持10秒来贴合,由此得到层叠体B。使用该层叠体B,进行粘接力B的评价。结果示于表1。

[0308] <二次电池的制造>

[0309] 准备铝包材外包装作为电池的外包装。此外,将如上所述地制作的正极切成4.6cm×4.6cm的正方形,作为二次电池用正极。此外,将如上所述地制作的带多孔膜层间隔件切成5.2cm×5.2cm的正方形,作为二次电池用间隔件。进而,将上述的负极切成5cm×5cm的正方形,作为二次电池用负极。然后,将二次电池用正极以集流体侧的表面接触铝包材外包装的方式配置在铝包材外包装内。此外,将二次电池用间隔件以形成了粘接层的多孔膜层的表面接触该二次电池用正极的方式配置在二次电池用正极的正极复合材料层的表面上。进而,将二次电池用负极以负极复合材料层侧的表面与间隔件相对的方式配置在二次电池用间隔件上。

[0310] 接下来,以不残留空气的方式注入电解液(溶剂:碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯/碳酸亚乙烯酯=68.5/30/1.5(体积比),电解质:浓度1mol/L的LiPF₆)。进而,为了密封铝包材外包装的开口,进行150℃的热封来封口铝包材外包装,制造作为二次电池的锂离子二次电池。

[0311] 对该锂离子二次电池评价低温输出特性。结果示于表1。

[0312] (实施例2)

[0313] 在制备二次电池粘接层用组合物时,如表1那样变更用于有机颗粒的核部和壳部的形成的单体,除此以外,与实施例1同样地进行,制备或制作具有核壳结构的有机颗粒、其它粘结材料、二次电池粘接层用组合物、多孔膜层用组合物、带多孔膜层间隔件、形成了粘接层的带多孔膜层间隔件、正极、负极、层叠体A、层叠体B和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0314] (实施例3)

[0315] 在制备二次电池粘接层用组合物时,将作为触变剂的纤维素纳米纤维替换为0.3份的羧甲基纤维素,除此以外,与实施例1同样地进行,制备或制作具有核壳结构的有机颗粒、其它粘结材料、二次电池粘接层用组合物、多孔膜层用组合物、带多孔膜层间隔件、形成了粘接层的带多孔膜层间隔件、正极、负极、层叠体A、层叠体B和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0316] (实施例4)

[0317] 在制造二次电池粘接层用组合物时,将作为触变剂的纤维素纳米纤维替换为0.05份的(甲基)丙烯酸系共聚物(PMAA:Polymethacrylic acid,聚甲基丙烯酸),除此以外,与实施例1同样地进行,制备或制作具有核壳结构的有机颗粒、其它粘结材料、二次电池粘接

层用组合物、多孔膜层用组合物、带多孔膜层间隔件、形成了粘接层的带多孔膜层间隔件、正极、负极、层叠体A、层叠体B和二次电池。然后，与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0318] (实施例5)

[0319] 在制备二次电池粘接层用组合物时，如表1那样变更作为其它粘结材料的丙烯酸系聚合物的含量(固体成分)，除此以外，与实施例1同样地进行，制备或制作具有核壳结构的有机颗粒、其它粘结材料、二次电池粘接层用组合物、多孔膜层用组合物、带多孔膜层间隔件、形成了粘接层的带多孔膜层间隔件、正极、负极、层叠体A、层叠体B和二次电池。然后，与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0320] (实施例6)

[0321] 在制备二次电池粘接层用组合物时，如表1那样变更作为表面张力调节剂的聚氧化烯衍生物非离子表面活性剂的水溶液的含量(固体成分)，除此以外，与实施例1同样地进行，制备或制作具有核壳结构的有机颗粒、其它粘结材料、二次电池粘接层用组合物、多孔膜层用组合物、带多孔膜层间隔件、形成了粘接层的带多孔膜层间隔件、正极、负极、层叠体A、层叠体B和二次电池。然后，与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0322] (实施例7)

[0323] 在制备二次电池粘接层用组合物时，分别如表1那样变更作为触变剂的纤维素纳米纤维的含量(固体成分)和作为表面张力调节剂的聚氧化烯衍生物非离子表面活性剂的含量(固体成分)，除此以外，与实施例1同样地进行，制备或制作具有核壳结构的有机颗粒、其它粘结材料、二次电池粘接层用组合物、多孔膜层用组合物、带多孔膜层间隔件、形成了粘接层的带多孔膜层间隔件、正极、负极、层叠体A、层叠体B和二次电池。然后，与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0324] (实施例8)

[0325] 在制备二次电池粘接层用组合物时，如表1那样变更作为触变剂的纤维素纳米纤维的含量，除此以外，与实施例1同样地进行，制备或制作具有核壳结构的有机颗粒、其它粘结材料、二次电池粘接层用组合物、多孔膜层用组合物、带多孔膜层间隔件、形成了粘接层的带多孔膜层间隔件、正极、负极、层叠体A、层叠体B和二次电池。然后，与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0326] (比较例1)

[0327] 代替具有核壳结构的有机颗粒而使用以下的方式制造的单相结构(非核壳)的有机颗粒，除此以外，与实施例1同样地进行，制备或制作其它粘结材料、二次电池粘接层用组合物、多孔膜层用组合物、带多孔膜层间隔件、形成了粘接层的带多孔膜层间隔件、正极、负极、层叠体A、层叠体B和二次电池。然后，与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0328] <单相结构(非核壳)的有机颗粒的制备>

[0329] 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份的作为乳化剂的月桂基硫酸钠(花王chemical公司制，产品名“Emal 2F”)、以及0.5份的过硫酸铵，用氮气置换气相部，升温至60℃。

[0330] 另一方面，用另一个容器混合50份的离子交换水、0.5份的作为乳化剂的十二烷基

苯磺酸钠、以及40份的作为聚合性单体的丙烯酸正丁酯、1份的丙烯酸、58份的苯乙烯、1份的二甲基丙烯酸乙二醇酯,得到单体混合物。历经2小时向上述反应器连续地添加该单体混合物,进行聚合。添加过程中在60℃进行反应。添加结束后,进一步在70℃搅拌2小时,终止反应,制造包含单相结构(非核壳)的有机颗粒的水分散液。

[0331] (比较例2)

[0332] 在制备二次电池粘接层用组合物时,如表1那样变更作为触变剂的纤维素纳米纤维的含量(固体成分),除此以外,与实施例1同样地进行,制备或制作具有核壳结构的有机颗粒、其它粘结材料、二次电池粘接层用组合物、多孔膜层用组合物、带多孔膜层的间隔件、形成了粘接层的带多孔膜层间隔件、正极、负极、层叠体A、层叠体B和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0333] (比较例3)

[0334] 在制备二次电池粘接层用组合物时,分别如表1那样变更作为触变剂的纤维素纳米纤维的含量(固体成分)和其它粘结材料的含量(固体成分),除此以外,与实施例1同样地进行,制备或制作具有核壳结构的有机颗粒、其它粘结材料、二次电池粘接层用组合物、多孔膜层用组合物、带多孔膜层间隔件、形成了有粘接层的带多孔膜层间隔件、正极、负极、层叠体A、层叠体B和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0335] (比较例4)

[0336] 在制备二次电池粘接层用组合物时,不使用触变剂,除此以外,与实施例1同样地进行,制备或制作具有核壳结构的有机颗粒、其它粘结材料、二次电池粘接层用组合物、多孔膜层用组合物、带多孔膜层间隔件、形成了粘接层的带多孔膜层间隔件、正极、负极、层叠体A、层叠体B和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0337] 另外,在以下所示的表1中,

[0338] “BA”表示丙烯酸正丁酯,

[0339] “MMA”表示甲基丙烯酸单元,

[0340] “ST”表示苯乙烯单元,

[0341] “AMA”表示甲基丙烯酸烯丙酯单元,

[0342] “EDMA”表示二甲基丙烯酸乙二醇酯单元,

[0343] “CNF”表示纤维素纳米纤维,

[0344] “PMAA”表示(甲基)丙烯酸系共聚物,

[0345] “CMC”表示羧甲基纤维素,

[0346] “LS-106”表示聚氧化烯衍生物非离子表面活性剂的水溶液,

[0347] “ACL”表示丙烯酸系聚合物。

[0348] [表1]

[0349]

二次电池粘接层用组合物															
有机颗粒	结构	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	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4		
		核壳	核壳	核壳	核壳	核壳	核壳	核壳	核壳	核壳	非核壳	核壳	核壳	核壳	
		80.7	38.7	80.7	80.7	80.7	80.7	80.7	80.7	80.7	—	80.7	80.7	80.7	
		1	1	1	1	1	1	1	1	1	—	1	1	1	
		18	60	18	18	18	18	18	18	18	—	18	18	18	
		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3	0.3	0.3	
		1.3	2.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	—	1.3	1.3	1.3	
		电解液浓度[倍]													
		玻璃化转变温度T _g [℃]	-34	21	-34	-34	-34	-34	-34	-34	-34	—	-34	-34	-34
		ST	88	58	88	88	88	88	88	88	88	58	88	88	88
触变剂	核	组成	BA	6	6	6	6	6	6	6	40	6	6	6	
		[质量%]	5	40	5	5	5	5	5	5	1	5	5	5	
		MAA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		EDMA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		电解液浓度[倍]													
		玻璃化转变温度T _g [℃]	9.6	2	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	2	9.6	9.6	9.6	
		核壳比率[%]	95	60	95	95	95	95	95	95	60	95	95	95	
		被覆率[%]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	—	10	10	
		63	62	63	63	63	63	63	63	63	—	63	63	63	
		体积平均粒径[nm]	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	
性状	种类	含量[质量份(相对于100质量份的有机颗粒的含量)]	CNF	CNF	CNF	CNF	CNF	CNF	CNF	CNF	CNF	CNF	CNF	CNF	
		0.1	0.1	0.3	0.05	0.1	0.1	0.4	0.6	0.1	0.1	0.7	0.2	—	
		剪切速度为100sec ⁻¹ 时的粘度η ₁ [mPa·s]	2.5	2.5	7.1	1.5	7.6	2.5	6.2	9.7	2.5	11.7	9.3	0.9	
		剪切速度为10000sec ⁻¹ 时的粘度η ₀ [mPa·s]	0.8	0.8	1.2	0.9	2.2	0.8	0.9	1.0	0.8	1.5	2.5	0.8	
		η ₀ 与η ₁ 的比(η ₀ /η ₁)[-]	3.1	3.1	5.9	1.7	3.5	3.1	6.9	9.7	3.1	7.8	3.7	1.1	
		表面张力[mN/m]	50	50	54	53	56	36	58	45	50	55	57	55	
		LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	
		LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	LS-106	
		种类													
		含量[质量份(相对于100质量份的有机颗粒的含量)]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
其它粘结材料	固体成分浓度[%] <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
		ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	
		-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38		
		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15		
		含量[质量份(相对于100质量份的有机颗粒的含量)]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
		排出性(抑制颗粒堵塞)	A	A	B	A	B	A	C	C	C	—	—	—	
		粘接力A(同颗粒与电极的粘接力)	A	A	B	A	A	A	A	A	A	D	A	A	
		粘接力B(带多孔膜层间颗粒与电极的粘接力)	A	B	A	B	A	B	A	B	B	—	A	A	
		低温输出特性	A	B	A	B	A	B	A	B	C	—	A	C	
评价	评价	玻璃化转变温度T _g [℃]	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	ACI	
		-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38		
		含量[质量份(相对于100质量份的有机颗粒的含量)]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
		排出性(抑制颗粒堵塞)	A	A	B	A	B	A	C	C	C	—	—	—	
		粘接力A(同颗粒与电极的粘接力)	A	A	B	A	A	A	A	A	A	D	A	A	
		粘接力B(带多孔膜层间颗粒与电极的粘接力)	A	B	A	B	A	B	A	B	B	—	A	A	
		低温输出特性	A	B	A	B	A	B	A	B	C	—	A	C	
		评价													

[0350] 由表1可知,在使用包含具有核壳结构的有机颗粒、触变剂和水、且剪切速度为100sec⁻¹时的粘度 η_0 、剪切速度为10000sec⁻¹时的粘度 η_1 和粘度 η_0 与粘度 η_1 的比 (η_0/η_1) 分别

在本发明规定的特定范围内的二次电池粘接层用组合物的实施例1~8中,能够经由在多孔膜层上形成的粘接层使带多孔膜层基材与电极牢固地粘接。

[0351] 另一方面,由表1可知,使用作为非核壳结构的单一结构的有机颗粒的比较例1不能经由在多孔膜层上形成的粘接层使带多孔膜层间隔件与电极牢固地粘接、且得到的二次电池的低温输出特性降低。

[0352] 此外,由表1可知,使用剪切速度为 100sec^{-1} 时的粘度 η_0 在本发明规定的特定的范围外的二次电池粘接层用组合物的比较例2、和剪切速度为 10000sec^{-1} 时的粘度 η_1 在本发明规定的特定的范围外的比较例3不能通过喷墨法良好地排出二次电池粘接层用组合物。

[0353] 进而,由表1可知,使用不包含触变剂且粘度 η_0 与粘度 η_1 的比(η_0/η_1)在本发明规定的特定的范围外的二次电池粘接层用组合物的比较例4不能经由在多孔膜层上形成的粘接层使带多孔膜层间隔件与电极牢固地粘接,并且,得到的二次电池的低温输出特性降低。

[0354] 产业上的可利用性

[0355] 根据本发明,能够提供一种二次电池粘接层用组合物,该二次电池粘接层用组合物即使在使用喷墨法的情况下,也能够带多孔膜层基材的多孔膜层上高效地形成粘接层,经由该粘接层能够使带多孔膜层基材与被粘接构件牢固地粘接。

[0356] 此外,根据本发明,能够提供经一种经由在带多孔膜层基材的多孔膜层上形成的粘接层能够与被粘接构件牢固地粘接的非水系二次电池用电池构件及其制造方法。

[0357] 进而,根据本发明,能够提供非水系二次电池用层叠体的非水系二次电池用层叠体的制造方法,其能够高效地制造非水系二次电池用层叠体,该非水系二次电池用层叠体是带多孔膜层的基材与被粘接部材经由形成在带多孔膜层的材的多孔膜层上的粘接层而牢固地粘接而成的,能够使二次电池发挥优异的低温输出特性。

[0358] 而且,根据本发明,能够提供一种低温输出特性优异的非水系二次电池。