



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119487687 A

(43) 申请公布日 2025.02.18

(21) 申请号 202380037222.8

(22) 申请日 2023.05.18

(30) 优先权数据

2022-105818 2022.06.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/018521 2023.05.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/004420 JA 2024.01.04

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 松村优佑 植村幸司 尾川正浩

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.

H01M 50/443 (2006.01)

H01M 50/449 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

锂离子二次电池间隔件用水性树脂组合物、  
锂离子二次电池间隔件功能层用浆料、及锂离子  
二次电池用间隔件

(57) 摘要

本发明提供以下的锂离子二次电池间隔件  
用水性树脂组合物,其特征在于,含有有机粒子  
(A)及水性介质(B),上述有机粒子(A)的体积平  
均粒径为 $6\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。该锂离子二次电池间隔  
件用水性树脂组合物由于能以操作性优异的一  
次涂布得到与电极的密合性及耐热收缩性优异  
的间隔件,因此可适宜地用于锂离子二次电池间  
隔件。

1. 一种锂离子二次电池间隔件用水性树脂组合物,其特征在于,含有有机粒子(A)及水性介质(B),所述有机粒子(A)的体积平均粒径为 $6\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池间隔件用水性树脂组合物,其中,所述有机粒子(A)的相对于混合溶剂的溶胀率为300%以下,凝胶分率为90%以上,所述混合溶剂是在 $25^{\circ}\text{C}$ 的体积比计碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯/碳酸二乙酯=40/20/40的混合溶剂。

3. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池间隔件用水性树脂组合物,其中,所述有机粒子(A)中的粒径 $2\mu\text{m}$ 以下的粒子的体积比率为30%以下。

4. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池间隔件用水性树脂组合物,其含有0.1质量%~20质量%的分散稳定剂(C)。

5. 一种锂离子二次电池间隔件功能层用浆料,其含有权利要求1~4中任一项所述的锂离子二次电池间隔件用水性树脂组合物。

6. 一种锂离子二次电池用间隔件,其具有使用权利要求5所述的锂离子二次电池间隔件功能层用浆料而得到的涂膜。

## 锂离子二次电池间隔件用水性树脂组合物、锂离子二次电池间隔件功能层用浆料、及锂离子二次电池用间隔件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池间隔件用水性树脂组合物、功能层用浆料、及锂离子二次电池用间隔件。

### 背景技术

[0002] 近年来,在二次电池中使用了具备以提升电池构件间的粘接性为目的的粘接层、以及以提升耐热性和强度等为目的的多孔膜层等的电池构件。具体而言,把在将电极复合材料层设置于集电体上而成的电极基材上进一步形成粘接层和/或多孔膜层而成的电极、以及在间隔件基材上形成粘接层和/或多孔膜层而成的间隔件用作电池构件。并且,该粘接层及多孔膜层通常通过以下方式来形成:将含有用于发挥所期望功能的成分、粘结材料成分以及水等分散介质的浆料状的粘接层用或多孔膜层用浆料组合物供给至电极基材或间隔件基材等适当的基材上,并进行干燥。

[0003] 因此,近年来为了达成二次电池性能的进一步提升,正尝试改良设置于基材上的粘接层及多孔膜层(例如参照专利文献1)。该文献中公开了一种将粘结材料用于形成锂离子二次电池用粘接层的技术,该粘结材料包含具有具备核部及部分覆盖该核部的外表面的壳部的核壳结构的粒子状聚合物、以及丙烯酸系聚合物。另外还公开了一种将氧化铝和含有丙烯酸系聚合物的粘结材料用于形成锂离子二次电池用多孔膜的技术。并且,通过在间隔件基材上设置上述多孔膜,并进一步在该多孔膜层上设置上述粘接层,会提高电解液中的电极及间隔件间的粘接性,而实现低温输出特性及高温循环特性优异的锂离子二次电池的制造。

[0004] 然而,将这样的粘接层及多孔膜层形成于间隔件上的方法会使操作工序变得繁杂,因此正寻求简便化。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2015/064411号

### 发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本发明所要解决的课题在于提供能以一次涂布得到与电极的密合性及耐热收缩性优异的间隔件的锂离子二次电池间隔件用水性树脂组合物。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明人等为了解决上述课题而反复进行了研究,结果发现,通过使用包含具有特定粒径的有机粒子及水性介质的水性树脂组合物,能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0012] 即,本发明涉及以下的锂离子二次电池间隔件用水性树脂组合物,其特征在于,含

有有机粒子(A)及水性介质(B),上述有机粒子(A)的体积平均粒径为6~20 $\mu\text{m}$ 。

[0013] 发明效果

[0014] 通过将含有本发明的锂离子二次电池间隔件用水性树脂组合物的功能层用浆料涂布于间隔件,可得到与电极的密合性及耐热收缩性优异的间隔件,因而可适宜地用于锂离子二次电池的间隔件。

### 具体实施方式

[0015] 本发明的锂离子二次电池间隔件用水性树脂组合物含有有机粒子(A)及水性介质(B),并且上述有机粒子(A)的体积平均粒径为6~20 $\mu\text{m}$ 。

[0016] 首先,对上述有机粒子(A)进行说明。上述有机粒子(A)的体积平均粒径为6~20 $\mu\text{m}$ ,通过为6 $\mu\text{m}$ 以上,所得到的多孔膜层与间隔件及电极的密合性变得优异,通过为20 $\mu\text{m}$ 以下,分散稳定性变得优异。需要说明的是,从分散稳定性进一步提升的方面出发,上述有机粒子(A)的体积平均粒径优选为6~15 $\mu\text{m}$ 。

[0017] 另外,从电极与间隔件间的密合性进一步提升的方面出发,上述有机粒子(A)的CV值优选为0~80%。

[0018] 上述有机粒子(A)的玻璃化转变温度优选为10~110 $^{\circ}\text{C}$ 。若为10 $^{\circ}\text{C}$ 以上,则在卷绕于间隔件辊(日文原文:セパレーターロール)的情况下变得不易粘连,操作性提升。若为110 $^{\circ}\text{C}$ 以下,则电极及间隔件间的粘接性进一步提升。

[0019] 上述有机粒子(A)的对于被用作电解液的混合溶剂(碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯/碳酸二乙酯=40/20/40(在25 $^{\circ}\text{C}$ 的体积比))的溶胀率优选为300%以下,更优选为150%以下。

[0020] 另外,上述有机粒子(A)的对于上述混合溶剂的凝胶分率优选为90%以上,更优选为95%以上。

[0021] 作为形成上述有机粒子(A)的有机成分,例如可举出丙烯酸系树脂、环氧树脂、氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂等树脂,优选为丙烯酸系树脂。

[0022] 上述丙烯酸系树脂例如可通过对丙烯酸系单体、乙烯基单体等单体原料进行自由基聚合而得到。

[0023] 作为上述单体,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸、巴豆酸等不饱和单羧酸、马来酸酐、马来酸、衣康酸酐、衣康酸、富马酸等不饱和二羧酸等具有羧基的单体;(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基正丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基正丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基正丁酯、1,4-环己烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯、N-(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺、甘油单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、邻苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟基乙酯、在末端具有羟基的内酯改性(甲基)丙烯酸酯等具有羟基的单体;(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基丙酯等具有氨基的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺等具有N-羟甲基酰胺基的单体、N-丁氧基甲基丙烯酰胺等具有N-烷氧基甲基酰胺基的单体

等具有氮原子的单体；(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯；聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丁二醇(甲基)丙烯酸酯等聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯；苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯腈等乙烯基单体；(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸苄酯；乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷等具有烷氧基甲硅烷基的单体；乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等二(甲基)丙烯酸酯单体等。需要说明的是，这些单体可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0024] 作为上述单体，从上述有机粒子(A)的对于混合溶剂的溶胀率及凝胶分率进一步提升的方面出发，优选使用具有烷氧基甲硅烷基的单体、二(甲基)丙烯酸酯单体等交联性单体。

[0025] 上述单体原料中的上述交联性单体优选为0.1~20质量%。若为0.1质量%以上，则对于混合溶剂的溶胀率及凝胶分率进一步提升。若为20质量%以下，则电极及间隔件间的粘接性进一步提升。

[0026] 需要说明的是，在本发明中，“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和甲基丙烯酸中的一者或两者，“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的一者或两者，“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的一者或两者。

[0027] 作为体积平均粒径为6~20 $\mu\text{m}$ 的上述有机粒子(A)的制造方法，可举出各种方法，从可在不使用特别的添加剂的情况下以简单操作得到上述有机粒子(A)的方面出发，优选悬浮聚合法。

[0028] 就通过上述悬浮聚合法得到作为上述有机粒子(A)的丙烯酸系树脂粒子的方法而言，例如可举出以下方法：对由包含上述单体原料和聚合引发剂的聚合性单体成分、以及包含临界胶束浓度(表面活性剂在水溶液中形成胶束的最低浓度)以上的表面活性剂的水溶液所形成的混合液进行搅拌而制备乳液，在该乳液中加入包含分散稳定剂的水溶液而使表面活性剂的浓度低于临界胶束浓度后，在50~100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行自由基聚合。

[0029] 作为上述聚合引发剂，例如可举出2,2'-偶氮二(异丁腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、偶氮双氰基戊酸等偶氮化合物；过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化二叔丁基、过氧化氢异丙苯、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢等有机过氧化物；过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠等无机过氧化物等。需要说明的是，这些聚合引发剂可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0030] 作为上述水性介质(B)，可举出水、与水混溶的有机溶剂、以及它们的混合物。作为与水混溶的有机溶剂，例如可举出甲醇、乙醇、正丙醇及异丙醇等醇；丙酮、甲乙酮等酮；乙二醇、二乙二醇、丙二醇等聚亚烷基二醇；聚亚烷基二醇的烷基醚；N-甲基-2-吡咯烷酮等内酰胺等。在本发明中，可以仅使用水，另外也可以使用水及与水混溶的有机溶剂的混合物，也可以仅使用与水混溶的有机溶剂。从安全性、对环境的负荷的方面出发，优选仅为水、或者为水及与水混溶的有机溶剂的混合物，特别优选仅使用水。

[0031] 关于上述水性介质(B)，简便且优选的是直接使用通过悬浮聚合法制造上述有机

粒子(A)时所使用的水性介质。

[0032] 作为上述乳化剂,例如可举出高级醇的硫酸酯及其盐、烷基苯磺酸盐、聚氧乙烯烷基苯磺酸盐、聚氧乙烯烷基二苯基醚磺酸盐、聚氧乙烯烷基醚的硫酸半酯盐、烷基二苯基醚二磺酸盐、琥珀酸二烷基酯磺酸盐等阴离子性乳化剂;聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯二苯基醚、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物、乙炔二醇系等非离子性乳化剂;烷基铵盐等阳离子性乳化剂;烷基(酰胺)甜菜碱、烷基二甲基氧化胺等两性离子乳化剂等。需要说明的是,这些乳化剂可以单独使用,也可以并用2种以上。另外,这些乳化剂为临界胶束浓度以上,优选为临界胶束浓度的0.1~10倍。

[0033] 关于由包含上述丙烯酸系单体和聚合引发剂的聚合性单体成分、以及包含表面活性剂的水溶液所形成的混合液的搅拌,特别优选一边施加剪切一边进行搅拌,例如可以使用均质混合机、高压均质机、超声波分散装置、高压喷射型分散装置、静态混合器等搅拌装置。通过一边施加剪切一边进行搅拌,从而可容易地制备体积平均粒径为6~20 $\mu\text{m}$ 的乳液。

[0034] 在如上述操作而得到的乳液中加入包含分散稳定剂的水溶液,制成乳液中的表面活性剂的浓度为临界浓度的0.01以上且低于1.0的分散液后,进行悬浮聚合,由此可得到体积平均粒径为6~20 $\mu\text{m}$ 的上述有机粒子。

[0035] 作为上述分散稳定剂,例如可举出聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、甲基纤维素、羟乙基纤维素等水溶性树脂等。需要说明的是,这些分散稳定剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0036] 本发明的锂离子二次电池间隔件用水性树脂组合物含有上述有机粒子(A)和水性介质(B),优选通过上述悬浮聚合法得到的树脂粒子(A)分散在水性介质(B)中。

[0037] 另外,根据需要而经过脱溶剂工序,由此可降低本发明的水性树脂组合物中的有机溶剂量。

[0038] 关于通过上述方法得到的本发明的水性树脂组合物,从涂敷操作性进一步提升的方面出发,相对于水性树脂组合物的总量而优选含有5~60质量%的上述有机粒子(A),更优选含有10~50质量%。

[0039] 另外,关于本发明的水性树脂组合物,从涂敷操作性进一步提升的方面出发,相对于水性树脂组合物的总量而优选含有95~40质量%的上述水性介质(B),更优选含有90~50质量%。

[0040] 根据需要,本发明的水性树脂组合物也可以包含亚硝酸钠、氢醌等水溶性阻聚剂。

[0041] 另外,根据需要,本发明的水性树脂组合物也可以并用固化剂、固化催化剂、润滑剂、填充剂、触变剂、增粘剂、蜡、热稳定剂、耐光稳定剂、荧光增白剂、发泡剂等添加剂、pH调节剂、流平剂、抗凝胶化剂、分散稳定剂、抗氧化剂、自由基捕捉剂、耐热性赋予剂、无机填充剂、有机填充剂、增塑剂、增强剂、催化剂、抗菌剂、防霉剂、防锈剂、热塑性树脂、热固性树脂、颜料、染料、导电性赋予剂、抗静电剂、透湿性提升剂、拒水剂、拒油剂、中空发泡体、含结晶水的化合物、阻燃剂、吸水剂、吸湿剂、除臭剂、整泡剂、消泡剂、防霉剂、防腐剂、防藻剂、颜料分散剂、防粘连剂、抗水解剂、颜料。

[0042] 本发明的锂离子二次电池间隔件功能层用浆料含有本发明的水性树脂组合物、非导电性粒子以及水溶性聚合物。在功能层用浆料中,相对于非导电性粒子100质量份,优选以0.1~100质量%含有水性树脂组合物中的有机粒子(A),并以0.1~100质量%含有水溶

性聚合物。

[0043] 作为上述非导电性粒子,例如可以使用无机粒子、有机粒子,优选无机粒子。

[0044] 作为上述无机粒子,例如可举出氧化铝(alumina)、氧化硅、氧化镁、氧化钛、BaTiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、氧化铝-二氧化硅复合氧化物等氧化物粒子、氮化铝、氮化硼等氮化物粒子、硅、金刚石等共价键性晶体粒子、硫酸钡、氟化钙、氟化钡等难溶性离子晶体粒子、滑石、蒙脱石等粘土微粒等。这些之中,优选氧化铝(alumina)。需要说明的是,这些无机粒子可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0045] 另外,作为上述有机粒子,例如可举出聚乙烯、聚苯乙烯、聚二乙烯基苯、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物交联物、以及聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、三聚氰胺树脂、酚树脂、苯并胍胺-甲醛缩合物等各种交联高分子粒子、聚砜、聚丙烯腈、聚芳酰胺、聚缩醛、热塑性聚酰亚胺等耐热性高分子粒子等。需要说明的是,这些有机粒子可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0046] 作为上述水溶性聚合物,例如可举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素等纤维素系聚合物及它们的铵盐和碱金属盐;聚(甲基)丙烯酸及其铵盐和碱金属盐;聚乙烯醇、丙烯酸或丙烯酸盐与乙烯醇的共聚物、马来酸酐或马来酸或富马酸与乙烯醇的共聚物等聚乙烯醇化合物;聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、改性聚丙烯酸、氧化淀粉、磷酸淀粉、酪蛋白、各种改性淀粉等。需要说明的是,这些水溶性聚合物可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0047] 作为上述粒子状聚合物,例如可举出交联聚(甲基)丙烯酸粒子、交联聚(甲基)丙烯酸酯粒子、交联聚苯乙烯粒子、(甲基)丙烯酸酯与苯乙烯的共聚交联树脂粒子、三聚氰胺树脂粒子、尼龙粒子、聚酰亚胺粒子、聚酰胺酰亚胺粒子、酚树脂粒子、聚四氟乙烯粒子、氟树脂粒子、硅酮树脂粒子等。需要说明的是,这些粒子状聚合物可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0048] 本发明中的功能层可通过将上述功能层用浆料涂敷于间隔件上来形成。作为将上述功能层用浆料组合物涂布于基材上的方法,没有特别限定,可以使用公知的方法。具体而言,作为涂布方法,可使用刮刀法、浸渍法、反向辊法、直接辊法、凹版法、挤压法、刷涂法等。此时,可以将功能层用浆料组合物仅涂布于基材的单面,也可以涂布于两面。

[0049] 作为对基材上的功能层用浆料组合物进行干燥的方法,没有特别限定,可以使用公知的方法,例如可举出利用温风、热风、低湿风的干燥法、真空干燥法、利用红外线、电子束等的照射的干燥法。通过如此地对基材上的功能层用浆料组合物进行干燥,从而可得到在基材上形成有功能层的本发明的间隔件。

[0050] 本发明的间隔件与极材的密合性优选为10N/m以上。

[0051] 另外,本发明的间隔件的热收缩率优选为5%以下。

[0052] 实施例

[0053] 以下,举出具体的实施例来更详细地说明本发明。

[0054] 有机粒子的粒径使用激光衍射法来测定。具体而言,将包含有机粒子的水分散液(固体成分浓度25质量%)作为试样,在由激光衍射式粒径分布测定装置(Malvern Panalytical公司制,“Mastersizer 2000”)得到的粒度分布(体积基准)中,求得从小径侧起计算的累积体积成为50%的粒径,并作为体积平均粒径( $\mu\text{m}$ )。

[0055] 关于有机粒子的对于电解液的凝胶率,通过将有机粒子的水分散液在108°C干燥4小时除去水而制成厚度300 $\mu\text{m}$ 的膜。精密称量约1g的膜片,将膜片的质量设为 $W_0$ 。将该膜片在约100g的混合溶剂(EC/MEC/DEC(在25°C的体积混合比)=40/20/40)中在60°C浸渍72小时。其后,从混合溶剂捞起膜片。用毛巾擦掉所捞起的膜片的混合溶剂,接着在108°C真空干燥4小时,测量其质量(不溶成分的质量) $W_1$ 。然后,依照下式算出有机粒子的对于混合溶剂的凝胶分率(%)。

[0056] 对于混合溶剂的凝胶分率(%) =  $(W_1/W_0) \times 100$

[0057] 关于有机粒子的对于电解液的溶胀率,通过将有机粒子的水分散液在108°C干燥4小时除去水而制成厚度300 $\mu\text{m}$ 的膜。精密称量约1g的膜片,将膜片的质量设为 $W_0$ 。将该膜片在约100g的混合溶剂(EC/MEC/DEC(在25°C的体积混合比)=40/20/40)中在60°C浸渍72小时。其后,从混合溶剂捞起膜片。用毛巾擦掉所捞起的膜片的混合溶剂,测量其质量 $W_1$ 。然后,依照下式算出有机粒子的对于混合溶剂的溶胀率(%)。

[0058] 对于混合溶剂的溶胀率(%) =  $(W_1/W_0) \times 100 - 100$

[0059] 关于玻璃化转变温度( $T_g$ )的算出方法,在铝锅中计量10mg的测定试样,通过差示热分析测定装置(TA Instuments制“QA-100”),并使用空的铝锅作为参考基准,在测定温度范围-100°C~500°C之间,以升温速度10°C/min在常温常湿下测定DSC曲线。求出在该升温过程中,微分信号(DDSC)成为0.05mW/min/mg以上的DSC曲线的吸热峰出现之前的基线与吸热峰后最初出现的拐点处的DSC曲线的切线的交点,并作为玻璃化转变温度( $T_g$ )。

[0060] (实施例1:水性树脂组合物(1)的合成)

[0061] 在由苯乙烯121.4g、丙烯酸2-乙基己酯76.2g、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷2.4g形成的混合液中溶解过氧化辛酸叔丁酯1.00g并作为聚合性单体成分。与此分开地,在水200.0g中溶解烷基苯磺酸盐(第一工业制药株式会社制“NEOGEN S-20F”)3.00g。在该水溶液中混合上述聚合性单体成分,使用T.K.Homomixer(特殊机化工业株式会社制),以转速6000rpm搅拌10分钟。将所得到的乳液装入具备搅拌机和温度计的容量2L的反应容器内,进一步加入将聚乙烯醇(株式会社KURARAY制“44-88”)8.0g溶解于水430.7g而得的水溶液,在氮气流中一边搅拌一边在75°C进行5小时聚合。其后升温至85°C,进行2小时聚合,得到水性树脂组合物(1)。水性树脂组合物(1)中的有机粒子(A-1)的体积平均粒径为7.2 $\mu\text{m}$ 。

[0062] (实施例2:水性树脂组合物(2)的合成)

[0063] 除了将T.K.Homomixer的转速变更为3500rpm以外,与实施例1同样地操作而得到水性树脂组合物(2)。水性树脂组合物(2)中的有机粒子(A-2)的体积平均粒径为9.5 $\mu\text{m}$ 。

[0064] (实施例3:水性树脂组合物(3)的合成)

[0065] 在由苯乙烯140.5g、丙烯酸2-乙基己酯57.1g、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷2.4g形成的混合液中溶解过氧化辛酸叔丁酯1.00g并作为聚合性单体成分,除了上述以外,与实施例1同样地操作而得到水性树脂组合物(3)。水性树脂组合物(3)中的有机粒子(A-3)的体积平均粒径为6.8 $\mu\text{m}$ 。

[0066] (实施例4:水性树脂组合物(4)的合成)

[0067] 在由甲基丙烯酸甲酯121.4g、丙烯酸2-乙基己酯76.2g、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷2.4g形成的混合液中溶解过氧化辛酸叔丁酯1.00g并作为聚合性单体成分,除了上述以外,与实施例1同样地操作而得到水性树脂组合物(4)。水性树脂组合物(4)中的有

机粒子(A-4)的体积平均粒径为7.0 $\mu\text{m}$ 。

[0068] (实施例5:水性树脂组合物(5)的合成)

[0069] 在由苯乙烯121.4g、丙烯酸2-乙基己酯76.2g、乙二醇二甲基丙烯酸酯2.4g形成的混合液中溶解过氧化辛酸叔丁酯1.00g并作为聚合性单体成分,除了上述以外,与实施例1同样地操作而得到水性树脂组合物(5)。水性树脂组合物(5)中的有机粒子(A-5)的体积平均粒径为6.2 $\mu\text{m}$ 。

[0070] (比较例1:水性树脂组合物(R1)的合成)

[0071] 除了将T.K.Homomixer的转速变更为10000rpm以外,与实施例1同样地操作而得到水性树脂组合物(R1)。水性树脂组合物(R1)中的有机粒子(RA-1)的体积平均粒径为1.9 $\mu\text{m}$ 。

[0072] (比较例2:水性树脂组合物(R2)的合成)

[0073] 在由苯乙烯121.4g、丙烯酸2-乙基己酯76.2g形成的混合液中溶解过氧化辛酸叔丁酯1.00g并作为聚合性单体成分。与此分开地,在水200.0g中溶解烷基苯磺酸盐(第一工业制药株式会社制“NEOGEN S-20F”)3.00g。在该水溶液中混合上述聚合性单体成分,使用T.K.Homomixer(特殊机化工业株式会社制),以转速8000rpm搅拌10分钟。将所得到的乳液装入具备搅拌机和温度计的容量2L的反应容器内,进一步加入将聚乙烯醇(株式会社KURARAY制“44-88”)8.0g溶解于水430.7g而得的水溶液,在氮气流中一边搅拌一边在75 $^{\circ}\text{C}$ 进行5小时聚合。其后升温至85 $^{\circ}\text{C}$ ,进行2小时聚合,得到水性树脂组合物(R2)。水性树脂组合物(R2)中的有机粒子(A-1)的体积平均粒径为3.2 $\mu\text{m}$ 。

[0074] (比较例3:水性树脂组合物(R3)的合成)

[0075] 向具备搅拌器及温度计的反应器中分别供给离子交换水70g、作为乳化剂的月桂基硫酸钠(花王化学公司制“EMAL 2F”)0.15g、以及作为聚合引发剂的过硫酸铵0.5g,用氮气对气相部进行置换,升温至60 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0076] 另一方面,向另一容器中供给离子交换水50g、作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠0.5g、作为聚合性单体的丙烯酸丁酯94g、丙烯腈2g、甲基丙烯酸2g、N-羟甲基丙烯酰胺1g及烯丙基缩水甘油醚1g,并进行混合,由此得到单体混合物。用4小时将该单体混合物连续地添加至上述反应器而进行聚合。需要说明的是,在单体混合物的添加中,在温度60 $^{\circ}\text{C}$ 下继续聚合反应。添加结束后,进一步在温度70 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌3小时,结束聚合反应,得到水性树脂组合物(R3)。水性树脂组合物(R3)中的有机粒子(RA-3)的体积平均粒径为0.3 $\mu\text{m}$ 。

[0077] [功能层用浆料的制备]

[0078] 在聚乙烯醇(DIC株式会社制“DICNAL VA-29”)30.0质量份与分散剂(Tetsutani株式会社制“BYK-154”)0.36质量份的混合溶液中,一边用均质分散机以000转搅拌一边缓缓加入氧化铝(住友化学株式会社制“AKP-3000”)30.0质量份,进行5分钟的分散。变均匀后,添加上述所得到的水性树脂组合物6.0质量份、离子交换水15.8质量份,用均质分散机以5000rpm进行10分钟的分散。将得到的浆料用100目的金属网进行过滤,由此得到功能层浆料。

[0079] [间隔件的制造]

[0080] 用涂布棒将功能层浆料以干燥膜厚成为4 $\mu\text{m}$ 的方式涂敷于厚度12 $\mu\text{m}$ 的聚乙烯间隔件基材,得到具有功能层的间隔件。干燥温度设为80 $^{\circ}\text{C}$ ,干燥时间设为1分钟。

[0081] [密合性的评价]

[0082] 如下地测定剥离强度,评价密合性。具体而言,以使负极(宝泉株式会社制,HS-LIB-N-Gr-001)的复合材料层与间隔件上的功能层相对向的方式,在温度80°C下,以负荷6.5MPa加压1分钟,由此制作了将负极及间隔件贴合而成的试验样品。将其切成宽度20mm、高度120mm,在负极表面贴附双面胶带后,用双面胶带固定于金属板。

[0083] 测定将试验片中间隔件侧的一端以10mm/秒的速度沿铅垂方向拉伸剥离时的应力。与该电极的剥离强度的值越大越优选。

[0084] 使用机器:株式会社岛津Autograph AG-10KNX Plus

[0085] 使用夹具:拉伸用卡盘

[0086] 试验速度:100mm/min

[0087] 使用单元:50N

[0088] 测量温度:室温

[0089] [耐热收缩性的评价]

[0090] 将涂敷了功能层的间隔件切成5cm见方,将试验片夹在厚纸中,以内温150°C的干燥机加热1小时后取出。测定相对的2边的中点彼此的距离,并作为收缩后的尺寸(mm)。使用所得到的初始尺寸和收缩后的尺寸,通过下述计算式计算MD方向(长尺寸方向)的长度及TD方向(横向方向)的长度,根据其平均值得到热收缩率(%)。该热收缩率的值越小越优选。

[0091] 热收缩率(%) = {初始尺寸(mm) - 收缩后的尺寸(mm)} / 初始尺寸(mm) × 100

[0092] 将上述实施例1~5及比较例1~3的评价结果示于表1及2中。

[0093] [表1]

表1		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
[0094] 有机粒子(A)	体积平均粒径_μm	7.2	9.5	6.8	7.0	6.2
	CV值	69	74	70	58	60
	粒径为2 μm以下的粒子的 体积比率_%	17	18	15	15	14
	玻璃化转变温度_°C	21	21	36	21	21
	对于混合溶剂的凝胶率_%	99	99	99	97	98
	对于混合溶剂的溶胀分率_%	84	77	77	98	89
评价结果	与负极的密合性_N/m	11.5	15.6	13.2	13.5	14.0
	热收缩率_%	4	3	3	3	4

[0095] [表2]

表2		比较例1	比较例2	比较例3
[0096] 有机粒子	体积平均粒径_μm	<b>1.9</b>	<b>3.2</b>	<b>0.3</b>
	CV值	<b>54</b>	<b>71</b>	<b>32</b>
	粒径为2 μm以下的粒子的 体积比率_%	<b>51</b>	<b>34</b>	<b>100</b>
	玻璃化转变温度_°C	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>20</b>
	对于混合溶剂的凝胶率_%	<b>100</b>	<b>66</b>	<b>83</b>
	对于混合溶剂的溶胀分率_%	<b>75</b>	<b>396</b>	<b>178</b>
评价结果	与负极的密合性_N/m	没有密合	<b>3.5</b>	没有密合
	热收缩率_%	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>

[0097] 关于涂布有作为本发明的水性树脂组合物的实施例1~5的组合物的间隔件,确认了与电极的密合性及耐热收缩性优异。

[0098] 另一方面,比较例1~3是有机粒子(A)的体积平均粒径比本发明的下限更小的例子,确认了与电极的密合性不充分。