(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0037462
(43) 공개일자 2025년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *C08F 267/06* (2006.01)
C08F 279/02 (2006.01) *C08F 285/00* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
C08F 267/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7000662
(22) 출원일자(국제) 2023년07월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년01월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/027653
(87) 국제공개번호 WO 2024/024912
국제공개일자 2024년02월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-122280 2022년07월29일 일본(JP)

(71) 출원인
니폰 제온 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고
(72) 발명자
하야사카 켄타로
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
송 루이총
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물, 비수계 이차 전지용 전극, 및 비수계 이차 전지**

(57) 요 약

본 발명은, 필 강도가 우수한 비수계 이차 전지용 전극을 형성 가능하고, 또한, 양호한 택성을 갖는 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물은, 입자상 결착재와, 물을 포함하고, 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 상기 입자상 결착재의 체적 평균 입자경 Db에 대한, pH 8.0에서 동적 광 산란법에 의해 측정된 상기 입자상 결착재의 평균 입자경 Da의 비가 소정 범위 내이고, 소정의 측정 조건으로 pH 6.0으로 하였을 때의 점도를 η1, pH 8.0으로 하였을 때의 점도를 η2로 한 경우에, 하기 식(I): 점도 증가율 = {(η2 - η1)/η1}[배](I)로 산출되는 점도 증가율이 소정 범위 내이다.

(52) CPC특허분류
C08F 279/02 (2013.01)
C08F 285/00 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0566 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

입자상 결착재와, 물을 포함하는 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물로서,

레이저 회절 산란법에 의해 측정된 상기 입자상 결착재의 체적 평균 입자경 Db에 대한, pH 8.0에서 동적 광 산란법에 의해 측정된 상기 입자상 결착재의 평균 입자경 $Da_{(pH\ 8.0)}$의 비($Da_{(pH\ 8.0)}$/Db)가 1.00 이상이고,

비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물은, 온도 25℃, 고형분 농도 30.0 질량%, pH 6.0으로 하였을 때의 점도를 η1, 온도 25℃, 고형분 농도 30.0 질량%, pH 8.0으로 하였을 때의 점도를 η2로 한 경우에, 하기 식(I):

점도 증가율 = {(η2 - η1)/η1}[배]・・・(I)

로 산출되는 점도 증가율이 1배 이상인,

비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 입자상 결착재는, 제1 입자상 결착재와, 상기 제1 입자상 결착재와는 조성이 다른 제2 입자상 결착재를 포함하는, 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

레이저 회절 산란법에 의해 측정된 체적 평균 입자경이, 상기 제1 입자상 결착재는 70nm 이상 200nm 이하이고, 상기 제2 입자상 결착재는 150nm 이상 500nm 이하인, 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 제1 입자상 결착재는, 코어부와, 상기 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 쉘부를 구비하는 코어쉘 구조를 갖고,

상기 제2 입자상 결착재는, 표층부와, 상기 표층부의 내측에 위치하여 코어부 및 상기 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 쉘부를 구비하는 코어쉘 입자를 갖는, 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제1 입자상 결착재의 쉘부 및 상기 제2 입자상 결착재의 표층부는, 각각, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하는, 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 제1 입자상 결착재의 코어부는, 방향족 비닐 단량체 단위 및 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 함유하는 중합체를 포함하고,

상기 제1 입자상 결착재의 쉘부는, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하는, 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 제2 입자상 결착재의 코어부는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하고,

상기 제2 입자상 결착재의 쉘부는, 방향족 비닐 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하고,

상기 제2 입자상 결착재의 표층부는, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하는, 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제2 입자상 결착재 중에서 상기 코어부가 차지하는 비율이, 50 질량% 이상 95 질량% 이하인, 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

pH가 6.0 이상 10.0 이하인, 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 10

전극 활물질과, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 포함하는, 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물.

청구항 11

제10항에 기재된 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 전극 합재층을 구비하는, 비수계 이차 전지용 전극.

청구항 12

정극, 부극, 세퍼레이터, 및 전해액을 갖고,

상기 정극 및 상기 부극 중 적어도 일방이 제11항에 기재된 비수계 이차 전지용 전극인, 비수계 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물, 비수계 이차 전지용 전극, 및 비수계 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 이차 전지 등의 비수계 이차 전지(이하, 간단히 「이차 전지」라고 약기하는 경우가 있다.)는, 소형이고 경량이며, 또한 에너지 밀도가 높고, 나아가 반복 충방전이 가능하다는 특성이 있어, 폭넓은 용도로 사용되고 있다. 그 때문에, 근년에는, 비수계 이차 전지의 가일층의 고성능화를 목적으로 하여, 전극 등의 전지 부재의 개량이 검토되고 있다.

[0003] 여기서, 리튬 이온 이차 전지 등의 이차 전지에 사용되는 전극은, 통상, 집전체와, 집전체 상에 형성된 전극 합재층(정극 합재층 또는 부극 합재층)을 구비하고 있다. 그리고, 이 전극 합재층은, 예를 들어, 전극 활물질과, 결착재를 포함하는 바인더 조성물 등을 포함하는 슬러리 조성물을 집전체 상에 도포하고, 도포한 슬러리 조성물을 건조시킴으로써 형성된다.

[0004] 예를 들어 특허문헌 1 ~ 4에서는, 바인더 조성물에 포함되는 결착재로서, 예를 들어, 방향족 비닐 단량체 단위, 지방족 공액 디엔 단량체 단위, 카르복실기 함유 단량체 단위 등의 단량체 단위를 포함하는 입자상 중합체를 사

용하고 있는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 제6645430호

(특허문헌 0002) 일본 특허 제6627763호

(특허문헌 0003) 일본 특허 제5701519호

(특허문헌 0004) 국제 공개 제2010/114119호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 여기서, 바인더의 제조 효율을 향상시키는 관점에서, 바인더 조성물은, 양호한 택성을 갖는 것이 요구되고 있다.

[0007] 한편으로, 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물로부터 전극 합재층을 형성하여 전극을 제작한 경우, 전극 합재층과 집전체의 밀착성(즉, 전극의 필 강도)을 충분히 높게 확보하는 것도 요구된다.

[0008] 그러나, 상기 종래 기술의 바인더 조성물에 있어서는, 당해 바인더 조성물의 택성을 양호하게 유지하면서, 당해 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 전극의 필 강도를 높이는 것이 곤란하였다. 특히, 근년에는 생산성의 관점에서 슬러리 조성물을 고속으로 도공하여 전극을 형성하는 것이 요구되고 있는 바, 슬러리 조성물을 고속으로 도공한 경우라도 필 강도를 높이는 것이 요구되고 있었다.

[0009] 이에, 본 발명은, 필 강도가 우수한 비수계 이차 전지용 전극을 형성 가능하고, 또한, 양호한 택성을 갖는 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은, 필 강도가 우수한 비수계 이차 전지용 전극을 형성 가능한 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은, 필 강도가 우수한 비수계 이차 전지용 전극, 및 당해 비수계 이차 전지용 전극을 구비하는 비수계 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하는 것을 목적으로 하여 예의 검토를 행하였다. 그리고, 본 발명자들은, 입자상 결착재와 물을 포함하는 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물에 있어서, 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 상기 입자상 결착재의 체적 평균 입자경 Db에 대한, pH 8.0에서 동적 광 산란법에 의해 측정된 상기 입자상 결착재의 평균 입자경 $Da_{(pH\ 8.0)}$의 비($Da_{(pH\ 8.0)}$/Db), 및 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물의, 온도 25℃, 고형분 농도 30.0 질량%, pH 6.0으로 하였을 때의 점도를 η1, 온도 25℃, 고형분 농도 30.0 질량%, pH 8.0으로 하였을 때의 점도를 η2로 한 경우에, 하기 식(I):

[0013] 점도 증가율 = {(η2 - η1)/η1}[배]・・・(I)

[0014] 로 산출되는 점도 증가율을 소정의 범위 내로 하면, 당해 바인더 조성물의 양호한 택성을 유지하면서, 당해 슬러리 조성물을 사용하여 형성되는 전극에 우수한 필 강도를 발휘시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0015] 즉, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명은,

[0016] [1] 입자상 결착재와, 물을 포함하는 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물로서,

[0017] 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 상기 입자상 결착재의 체적 평균 입자경 Db에 대한, pH 8.0에서 동적 광 산란법에 의해 측정된 상기 입자상 결착재의 평균 입자경 $Da_{(pH\ 8.0)}$의 비($Da_{(pH\ 8.0)}$/Db)가 1.00 이상이고,

[0018] 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물은, 온도 25℃, 고형분 농도 30.0 질량%, pH 6.0으로 하였을 때의 점도를 η1, 온도 25℃, 고형분 농도 30.0 질량%, pH 8.0으로 하였을 때의 점도를 η2로 한 경우에, 하기 식(I):

[0019] 점도 증가율 = {(η2 - η1)/η1}[배]···(I)

[0020] 로 산출되는 점도 증가율이 1배 이상인,

[0021] 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물

[0022] 을 제공한다. 이와 같이, 입자상 결착재의 $Da_{(pH\ 8.0)}$/Db의 비 및 점도 증가율이 소정의 범위 내인 바인더 조성물은, 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 우수한 전극을 형성할 수 있다.

[0023] 한편, 본 발명에 있어서, 중합체의 「단량체 단위」란, 「그 단량체를 사용하여 얻은 중합체 중에 포함되는, 당해 단량체 유래의 반복 단위」를 의미한다.

[0024] 또한, 본 발명에 있어서, 입자상 결착재의 평균 입자경 Da 및 Db, 그리고 점도 η1 및 η2는, 구체적으로는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명은,

[0026] [2] 상기 입자상 결착재는, 제1 입자상 결착재와, 상기 제1 입자상 결착재와는 조성이 다른 제2 입자상 결착재를 포함하는, 상기 [1]에 기재된 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 제공하는 것이 바람직하다. 입자상 결착재가 제1 입자상 결착재와 제2 입자상 결착재를 포함함으로써, 바인더 조성물은, 보다 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 보다 우수한 전극을 형성할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명은,

[0028] [3] 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 체적 평균 입자경이, 상기 제1 입자상 결착재는 70nm 이상 200nm 이하이고, 상기 제2 입자상 결착재는 150nm 이상 500nm 이하인, 상기 [2]에 기재된 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 제공하는 것이 바람직하다. 체적 평균 입자경이 소정 범위 내에 있음으로써, 바인더 조성물은, 보다 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 보다 우수한 전극을 형성할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명은,

[0030] [4] 상기 제1 입자상 결착재는, 코어부와, 상기 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 쉘부를 구비하는 코어쉘 구조를 갖고,

[0031] 상기 제2 입자상 결착재는, 표층부와, 상기 표층부의 내측에 위치하여 코어부 및 상기 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 쉘부를 구비하는 코어쉘 입자를 갖는, 상기 [2] 또는 [3]에 기재된 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 제공하는 것이 바람직하다. 입자가 소정의 구조를 가짐으로써, 바인더 조성물은, 보다 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 보다 우수한 전극을 형성할 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명은,

[0033] [5] 상기 제1 입자상 결착재의 쉘부 및 상기 제2 입자상 결착재의 표층부는, 각각, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하는, 상기 [4]에 기재된 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 제공하는 것이 바람직하다. 각 입자상 결착재가 소정의 부위에 산성 관능기 함유 단량체 단위를 함유하는 중합체를 포함함으로써, 바인더 조성물은, 보다 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 보다 우수한 전극을 형성할 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명은,

[0035] [6] 상기 제1 입자상 결착재의 코어부는, 방향족 비닐 단량체 단위 및 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 함유하는 중합체를 포함하고,

[0036] 상기 제1 입자상 결착재의 쉘부는, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하는, 상기 [4] 또는 [5]에 기재된 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 제공하는 것이 바람직하다. 제1 입자상 결착재의 코어부가 방향족 비닐 단량체 단위 및 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 함유하는 중합체를 포함하고, 쉘부가 산성 관능기 함유 단량체 단위를 소정의 비율로 함유하는 중합체를 포함함으로써, 바인더 조성물은, 보다 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 보다 우수한 전극을 형성할 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명은,

[0038] [7] 상기 제2 입자상 결착재의 코어부는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하고,

[0039] 상기 제2 입자상 결착재의 쉘부는, 방향족 비닐 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하고,

[0040] 상기 제2 입자상 결착재의 표층부는, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하는, 상기 [4] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 제공하는 것이 바람직하다. 제2 입자상 결착재가 이러한 단량체 단위의 조성을 가짐으로써, 바인더 조성물은, 보다 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 보다 우수한 전극을 형성할 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명은,

[0042] [8] 상기 제2 입자상 결착재 중에서 상기 코어부가 차지하는 비율이, 50 질량% 이상 95 질량% 이하인, 상기 [7]에 기재된 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 제공하는 것이 바람직하다. 제2 입자상 결착재의 코어부가 차지하는 비율이 소정 범위 내임으로써, 바인더 조성물은, 보다 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 보다 우수한 전극을 형성할 수 있다.

[0043] 또한, 본 발명은,

[0044] [9] pH가 6.0 이상 10.0 이하인, 상기 [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 제공하는 것이 바람직하다. pH가 상기 범위 내임으로써, 바인더 조성물은, 보다 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 보다 우수한 전극을 형성할 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명은,

[0046] [10] 전극 활물질과, 상기 [1] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 포함하는, 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물을 제공한다. 이러한 슬러리 조성물은, 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 우수한 전극을 형성할 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명은,

[0048] [11] 상기 [10]에 기재된 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 전극 합재층을 구비하는, 비수계 이차 전지용 전극을 제공한다. 이러한 전극은, 필 강도가 우수하다.

[0049] 또한, 본 발명은,

[0050] [12] 정극, 부극, 세퍼레이터, 및 전해액을 갖고,

[0051] 상기 정극 및 상기 부극 중 적어도 일방이 상기 [11]에 기재된 비수계 이차 전지용 전극인, 비수계 이차 전지를 제공한다. 이러한 비수계 이차 전지는, 필 강도가 우수한 전극을 사용함으로써 수명이 향상되고, 내부 저항 및 사이클 특성 면에서도 성능이 우수하다.

발명의 효과

[0052] 본 발명에 의하면, 필 강도가 우수한 비수계 이차 전지용 전극을 형성 가능하고, 또한, 양호한 택성을 갖는 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 제공할 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명에 의하면, 필 강도가 우수한 비수계 이차 전지용 전극을 형성 가능한 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물을 제공할 수 있다.

[0054] 또한, 본 발명에 의하면, 필 강도가 우수한 비수계 이차 전지용 전극, 및 당해 비수계 이차 전지용 전극을 구비하는 비수계 이차 전지를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0056] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물(이하, 간단히 「바인더 조성물」이라고 칭하는 경우가 있다.)은, 본 발명의 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물(이하, 간단히 「슬러리 조성물」이라고 칭하는

경우가 있다.)의 조제에 사용할 수 있다. 그리고, 본 발명의 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 사용하여 조제한 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물은, 리튬 이온 이차 전지 등의 비수계 이차 전지의 전극을 제조할 때에 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지는, 본 발명의 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 본 발명의 비수계 이차 전지용 전극(이하, 간단히 「전극」이라고 칭하는 경우가 있다.)을 사용한 것을 특징으로 한다.

[0057] 한편, 본 발명의 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물, 및 비수계 이차 전지용 전극은, 부극용인 것이 바람직하고, 본 발명의 비수계 이차 전지는, 본 발명의 비수계 이차 전지용 전극을 부극으로서 사용한 것인 것이 바람직하다.

[0058] (비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물)

[0059] 본 발명의 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물은, 입자상 결착재와, 물을 포함하고, 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 상기 입자상 결착재의 체적 평균 입자경 Db에 대한, pH 8.0에서 동적 광 산란법에 의해 측정된 상기 입자상 결착재의 평균 입자경 $Da_{(pH\ 8.0)}$의 비($Da_{(pH\ 8.0)}$/Db)가 소정의 범위 내이고, 온도 25℃, 고형분 농도 30.0 질량%, pH 6.0으로 하였을 때의 점도를 η1, 온도 25℃, 고형분 농도 30.0 질량%, pH 8.0으로 하였을 때의 점도를 η2로 한 경우에, 하기 식(I):

[0060] 점도 증가율 = {(η2 - η1)/η1}[배]・・・(I)

[0061] 로 산출되는 점도 증가율이 소정의 범위 내이다. 본 발명의 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물은, 상기 소정의 입자상 결착재를 포함하고 있기 때문에, 양호한 택성을 갖는 동시에, 당해 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 전극에 우수한 필 강도를 발휘시킬 수 있다. 그리고, 본 발명의 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 필 강도가 우수한 전극을 사용함으로써, 이차 전지의 성능을 향상시킬 수 있고, 예를 들어, 사이클 특성 등의 전지 특성을 향상시키는 동시에, 이차 전지의 내부 저항을 저감할 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 사용하면, 당해 바인더 조성물을 사용하여 조제된 슬러리 조성물을 고속으로 도공(도포 및 건조)하여 전극을 제조한 경우라도, 형성되는 전극에 우수한 필 강도를 발휘시킬 수 있다.

[0063] <입자상 결착재>

[0064] 입자상 결착재는, 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 전극 합재층에 있어서, 전극 활물질 등의 성분이 전극 합재층으로부터 탈리하지 않도록 유지하기 위한 성분으로서 기능한다.

[0065] 그리고, 입자상 결착재는, 소정의 중합체로 이루어지는 비수용성의 입자이다. 한편, 본 발명에 있어서, 입자상 결착재 등의 입자가 「비수용성」이라는 것은, 온도 25℃에서 입자 0.5g을 100g의 물에 용해시켰을 때에, 불용분이 90 질량% 이상이 되는 것을 말한다.

[0066] 입자상 결착재는, 1종류의 입자상 결착재로 구성되어 있어도 되고, 조성이 다른 복수 종류의 입자상 결착재를 포함하고 있어도 된다. 입자상 결착재가, 조성이 다른 2종류의 입자상 결착재(이하, 「제1 입자상 결착재」 및 「제2 입자상 결착재」라고 한다.)를 포함하는 경우를 예로 들어, 각 입자상 결착재의 구조를 설명한다.

[0067] <<제1 입자상 결착재의 구조>>

[0068] 제1 입자상 결착재는, 코어부와, 상기 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 쉘부를 구비하는 코어쉘 구조를 갖는 것일 수 있다. 제1 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖는 경우, 코어부는, 방향족 비닐 단량체 단위 및 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 함유하는 중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 제1 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖는 경우, 쉘부는, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0069] 제1 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖는 경우, 입자상 결착재 중의 쉘부와 코어부의 함유비(쉘부/코어부)는, 0 질량부/100 질량부 초과여도 되고, 0.5 질량부/99.5 질량부 이상인 것이 바람직하고, 1 질량부/99 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 질량부/98 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하며, 15 질량부/85 질량부 이하인 것이 바람직하고, 10 질량부/90 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 질량부/95 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 입자상 결착재 중에서 코어부가 차지하는 비율이 상기 범위 내이면, 전극의 필 강도 및 조성물의 택성을 향상시킬 수 있다.

[0070] <<제1 입자상 결착재의 코어부를 구성하는 단량체 단위>>

[0071] 제1 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖는 경우, 코어부는, 방향족 비닐 단량체 단위 및 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 함유하는 중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 코어부는, 임의로, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 더 함유하고 있어도 된다. 또한, 코어부는, 임의로, 방향족 비닐 단량체 단위, 지방족 공액 디엔 단량체 단위, 산성 관능기 함유 단량체 단위 이외의 단량체 단위(이하, 「그 밖의 단량체 단위 1」이라고 칭하는 경우가 있다.)를 더 함유하고 있어도 된다. 코어부가 함유하는 단량체 단위의 구체예는, 후술한다.

[0072] 코어부는, 코어부 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 방향족 비닐 단량체 단위를 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 15 질량% 이상, 바람직하게는 70 질량% 이하, 보다 바람직하게는 60 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 50 질량% 이하의 비율로 함유한다. 또한, 코어부는, 제1 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 방향족 비닐 단량체 단위를 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 15 질량% 이상, 바람직하게는 70 질량% 이하, 보다 바람직하게는 60 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 50 질량% 이하의 비율로 함유한다.

[0073] 코어부는, 코어부 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 45 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이상, 바람직하게는 90 질량% 이하, 보다 바람직하게는 85 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 80 질량% 이하의 비율로 함유한다. 또한, 코어부는, 제1 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 45 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이상, 바람직하게는 90 질량% 이하, 보다 바람직하게는 85 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 80 질량% 이하의 비율로 함유한다.

[0074] 바인더 조성물이 보다 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 보다 우수한 전극을 형성할 수 있도록 하는 관점에서, 코어부 중의 방향족 비닐 단량체 단위와 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 합계 함유량은, 코어부 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 85 질량% 이상이 바람직하고, 90 질량% 이상이 보다 바람직하고, 95 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 99 질량% 이상이 특히 바람직하며, 100 질량%가 가장 바람직하다.

[0075] 코어부가 산성 관능기 함유 단량체 단위를 함유하는 경우, 코어부는, 코어부 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이상, 바람직하게는 15 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하의 비율로 함유해도 된다. 또한 이 경우, 코어부는, 제1 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이상, 바람직하게는 15 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하의 비율로 함유해도 된다.

[0076] 코어부가 그 밖의 단량체 단위 1을 함유하는 경우, 코어부는, 코어부 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 그 밖의 단량체 단위 1을 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이상, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 15 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 12 질량% 이하의 비율로 함유해도 된다. 또한 이 경우, 코어부는, 제1 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 그 밖의 단량체 단위 1을 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이상, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 15 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 12 질량% 이하의 비율로 함유해도 된다.

[0077] <<제1 입자상 결착재의 쉘부를 구성하는 단량체 단위>>

[0078] 제1 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖는 경우, 쉘부는, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 함유하는 중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 「산성 관능기 함유 단량체 단위」의 구체예는, 후술한다. 또한, 코어부가 산성 관능기 함유 단량체 단위를 함유하는 경우, 쉘부가 함유하는 산성 관능기 함유 단량체 단위는, 코어부가 함유하는 산성 관능기 함유 단량체 단위와 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0079] 쉘부는, 쉘부 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상, 특히 바

람직하게는 100 질량%의 비율로 함유한다. 또한, 쉘부는, 제1 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이상, 바람직하게는 15 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하의 비율로 함유해도 된다. 제1 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 단량체 단위의 양에 대한 쉘부 중의 산성 관능기 함유 단량체 단위의 양이 상기 하한 이상에 있음으로써, 바인더 조성물은, 보다 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 보다 우수한 전극을 형성할 수 있다. 한편, 제1 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 단량체 단위의 양에 대한 쉘부 중의 산성 관능기 함유 단량체 단위의 양이 상기 상한을 초과하면, 제1 입자상 결착재의 팽윤도가 낮아지고, 이차 전지의 사이클 특성이 저하되고, 내부 저항이 증대된다.

[0080] <<제1 입자상 결착재를 구성하는 단량체 단위에 관한 그 밖의 사항>>

[0081] 제1 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 제1 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 산성 관능기 함유 단량체 단위의 함유 비율은, 0.5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 15 질량% 이하인 것이 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0082] 제1 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖지 않는 경우, 제1 입자상 결착재는, 「제1 입자상 결착재의 코어부」를 구성하는 중합체로서 상술된 중합체로 구성되어도 된다. 한편, 제1 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖지 않는 경우, 제2 입자상 결착재는, 표층부를 구비한 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0083] <<제1 입자상 결착재의 여러 물성>>

[0084] 제1 입자상 결착재 및 제1 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 여러 물성은, 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물의 여러 물성이 소정의 범위 내가 되는 것이면, 임의의 범위 내로 할 수 있다. 제1 입자상 결착재의 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 체적 평균 입자경 Db는, 70nm 이상이 바람직하고, 90nm 이상이 보다 바람직하고, 110nm 이상이 더욱 바람직하며, 200nm 이하가 바람직하고, 170nm 이하가 보다 바람직하고, 140nm 이하가 더욱 바람직하다.

[0085] <<제2 입자상 결착재의 구조>>

[0086] 제2 입자상 결착재는, 입자상 결착재의 전체 또는 일부에, 코어부와, 상기 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 쉘부를 구비하는 코어쉘 구조를 가져도 된다. 또한, 제2 입자상 결착재는, 표층부를 구비한 구조를 가져도 된다. 제2 입자상 결착재가 표층부를 구비한 구조를 갖는 경우, 제2 입자상 결착재는, 표층부의 내측에 위치하여 코어부 및 상기 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 쉘부를 구비하는 코어쉘 입자를 가져도 된다. 제2 입자상 결착재가 표층부를 구비한 구조를 갖는 경우, 제2 입자상 결착재의 표층부는, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 제2 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖는 경우, 제2 입자상 결착재의 코어부는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하는 것이 바람직하다. 제2 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖는 경우, 제2 입자상 결착재의 쉘부는, 방향족 비닐 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0087] 제2 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖는 경우, 제2 입자상 결착재 중에서 코어부가 차지하는 비율은, 50 질량% 이상인 것이 바람직하고, 60 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 95 질량% 이하인 것이 바람직하고, 90 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 83 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0088] 제2 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖는 경우, 제2 입자상 결착재 중에서 쉘부가 차지하는 비율은, 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 40 질량% 이하인 것이 바람직하고, 30 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0089] 제2 입자상 결착재가 표층부를 구비한 구조를 갖는 경우, 제2 입자상 결착재 중에서 표층부가 차지하는 비율은, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 1 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 30 질량% 이하인 것이 바람직하고, 20 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0090] <<코어부>>

[0091] 제2 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖는 경우, 코어부는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 코어부는, 임의로, 산성 관능기 함유 단량체 단위, 불포화 카르복실산아미드 단량체 단위, 가교성 단량체 단위를 더 함유하고 있어도 된다. 또한, 코어부는, 임의로, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 산성 관능기 함유 단량체 단위, 불포화 카르복실산아미드 단량체 단위, 가교성 단량체 단위 이외의 단량체 단위(이하, 「그 밖의 단량체 단위 2」라고 칭하는 경우가 있다.)를 더 함유하고 있어도 된다. 코어부가 함유하는 단량체 단위의 구체예는, 후술한다.

[0092] 여기서, 코어부는, 코어부 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 바람직하게는 85 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상, 바람직하게는 100 질량% 이하, 보다 바람직하게는 99 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 98 질량% 이하의 비율로 함유한다. 또한, 코어부는, 제2 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상, 바람직하게는 90 질량% 이하, 보다 바람직하게는 80 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 77 질량% 이하의 비율로 함유한다.

[0093] 코어부는, 코어부 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 바람직하게는 0.12 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.48 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.96 질량% 이상, 바람직하게는 6 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3.6 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1.8 질량% 이하의 비율로 함유한다. 또한, 코어부는, 제2 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.4 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.8 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 질량% 이하의 비율로 함유한다.

[0094] 코어부는, 코어부 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 불포화 카르복실산아미드 단량체 단위를 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.0 질량% 이상, 바람직하게는 12 질량% 이하, 보다 바람직하게는 6 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하의 비율로 함유한다. 또한, 코어부는, 제2 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 불포화 카르복실산아미드 단량체 단위를 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이상, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이하의 비율로 함유한다.

[0095] 코어부는, 코어부 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 가교성 단량체 단위를 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.0 질량% 이상, 바람직하게는 12 질량% 이하, 보다 바람직하게는 6 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3.0 질량% 이하의 비율로 함유한다. 또한, 코어부는, 제2 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 가교성 단량체 단위를 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이상, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이하의 비율로 함유한다. 제2 입자상 결착재의 코어부 중의 가교성 단량체 단위의 양이 상기 범위 내에 있음으로써, 바인더 조성물은, 보다 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 보다 우수한 전극을 형성할 수 있다.

[0096] 코어부는, 코어부 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 그 밖의 단량체 단위 2를 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.0 질량% 이상, 바람직하게는 12 질량% 이하, 보다 바람직하게는 6 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3.0 질량% 이하의 비율로 함유한다. 또한, 코어부는, 제2 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 그 밖의 단량체 단위 2를 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이상, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이하의 비율로 함유한다.

[0097] <<표층부>>

[0098] 제2 입자상 결착재가 표층부를 구비한 구조를 갖는 경우, 표층부는, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 함유한다. 또한, 표층부는, 임의로, 산성 관능기 함유 단량체 단위 이외의 단량체 단위를 더 함유하고 있어도 된다. 「산성 관능기 함유 단량체 단위」의 구체예는, 후술한다. 또한, 코어부가 산성 관능기 함유 단량체 단위를 함유하는 경우, 표층부가 함유하는 산성 관능기 함유 단량체 단위는, 코어부가 함유하는 산성 관능기 함유 단량체 단

위와 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0099] 여기서, 표층부는, 표층부 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상, 특히 바람직하게는 100 질량%의 비율로 함유한다. 또한, 표층부는, 제2 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 산성 관능기 함유 단량체 단위를 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이상, 바람직하게는 15 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하의 비율로 함유한다. 제2 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 단량체 단위의 양에 대한 표층부 중의 산성 관능기 함유 단량체 단위의 양이 상기 하한 이상에 있음으로써, 바인더 조성물은, 보다 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 보다 우수한 전극을 형성할 수 있다. 한편, 제2 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 단량체 단위의 양에 대한 표층부 중의 산성 관능기 함유 단량체 단위의 양이 상기 상한을 초과하면, 제1 입자상 결착재의 팽윤도가 낮아지고, 이차 전지의 사이클 특성이 저하되고, 내부 저항이 증대된다.

[0100] <<쉘부>>

[0101] 제2 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖는 경우, 쉘부는, 방향족 비닐 단량체 단위를 함유한다. 또한, 쉘부는, 임의로, 방향족 비닐 단량체 단위 이외의 단량체 단위를 더 함유하고 있어도 된다. 「방향족 비닐 단량체 단위」의 구체예는, 후술한다.

[0102] 여기서, 쉘부는, 쉘부 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 방향족 비닐 단량체 단위를 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상, 특히 바람직하게는 100 질량%의 비율로 함유한다. 또한, 쉘부는, 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 방향족 비닐 단량체 단위를 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 25 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이하의 비율로 함유한다.

[0103] <<제2 입자상 결착재를 구성하는 단량체 단위에 관한 그 밖의 사항>>

[0104] 제2 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 전체 반복 단위(단량체 단위)의 양을 100 질량%로 한 경우에, 제2 입자상 결착재를 구성하는 전체 중합체 중의 산성 관능기 함유 단량체 단위의 함유 비율은, 0.5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 20 질량% 이하인 것이 바람직하고, 15 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 8 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0105] 제2 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖고, 또한 표층부를 구비한 구조를 갖지 않는 경우, 제2 입자상 결착재는, 상술한 코어부와 쉘부를 구비하는 코어쉘 구조를 갖는 입자여도 된다. 제2 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖지 않고, 또한 표층부를 구비한 구조를 갖는 경우, 제2 입자상 결착재는, 상술한 「제2 입자상 결착재의 코어부」를 구성하는 중합체로 구성되는 입자 상에, 상술한 표층부를 구비하는 구조를 갖는 입자여도 된다. 제2 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖지 않고, 또한 표층부를 구비한 구조도 갖지 않는 경우, 제2 입자상 결착재는, 상술한 「제2 입자상 결착재의 코어부」를 구성하는 중합체로 구성되는 입자여도 된다. 한편, 제2 입자상 결착재가 표층부를 구비한 구조를 갖지 않는 경우, 제1 입자상 결착재는, 코어쉘 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0106] <<제2 입자상 결착재의 여러 물성>>

[0107] 제2 입자상 결착재 및 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 여러 물성은, 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물의 여러 물성이 소정의 범위 내가 되는 것이면, 임의의 범위 내로 할 수 있다. 제2 입자상 결착재의 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 체적 평균 입자경 Db는, 150nm 이상이 바람직하고, 300nm 이상이 보다 바람직하고, 400nm 이상이 더욱 바람직하며, 500nm 이하가 바람직하고, 470nm 이하가 보다 바람직하고, 450nm 이하가 더욱 바람직하다.

[0108] <<바인더 조성물 중의 제2 입자상 결착재와 제1 입자상 결착재의 함유비>>

[0109] 바인더 조성물 중의 제2 입자상 결착재와 제1 입자상 결착재의 함유비(제2 입자상 결착재/제1 입자상 결착재)는, 10 질량부/90 질량부 이상이어도 되고, 20 질량부/80 질량부 이상이어도 되고, 30 질량부/70 질량부 이상이어도 되며, 90 질량부/10 질량부 이하여도 되고, 80 질량부/20 질량부 이하여도 되고, 70 질량부/30 질량부 이하여도 된다. 입자상 결착재 중에서 코어부가 차지하는 비율이 상기 범위 내이면, 전극의 필 강도 및 조성물의 택성을 향상시킬 수 있다.

[0110] <<입자상 결착재가 함유하는 단량체 단위>>

[0111] 입자상 결착재(예, 제1 입자상 결착재, 제2 입자상 결착재)가 함유하는 단량체 단위의 구체예는, 이하와 같다.

[0112] [(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위]

[0113] 입자상 결착재 중의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 형성할 수 있는 (메트)아크릴산에스테르 단량체로는, 예를 들어, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트 및 t-부틸아크릴레이트 등의 부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등의 옥틸아크릴레이트, 노닐아크릴레이트, 데실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, n-테트라데실아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트 등의 아크릴산알킬에스테르; 그리고 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트 및 t-부틸메타크릴레이트 등의 부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 헵틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트 등의 옥틸메타크릴레이트, 노닐메타크릴레이트, 데실메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, n-테트라데실메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트 등의 메타크릴산알킬에스테르 등을 들 수 있다. 한편, 이들은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0114] [산성 관능기 함유 단량체 단위]

[0115] 입자상 결착재 중의 산성 관능기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 산성 관능기 함유 단량체로는, 예를 들어, 인산기 함유 단량체 단위, 술폰산기 함유 단량체 단위, 및 카르복실산기 함유 단량체 단위를 들 수 있다. 그 중에서도, 카르복실산기 함유 단량체 단위가 바람직하다.

[0116] 여기서, 인산기 함유 단량체는, 인산기 및 다른 단량체와 공중합할 수 있는 중합성의 기를 갖는 단량체이다. 이 인산기 함유 단량체로는, $-O-P(=O)(-OR^{1a})-OR^{2a}$기를 갖는 단량체($R^{1a}$ 및 R^{2a}는, 독립적으로, 수소 원자, 혹은 임의의 유기기이다.), 또는 이 염을 들 수 있다. R^{1a} 및 R^{2a}로서의 유기기의 구체예로는, 옥틸기 등의 지방족기, 페닐기 등의 방향족기 등을 들 수 있다.

[0117] 인산기 함유 단량체로는, 예를 들어, 인산기 및 알릴옥시기를 포함하는 화합물을 들 수 있다. 인산기 및 알릴옥시기를 포함하는 화합물로는, 3-알릴옥시-2-하이드록시프로판인산을 들 수 있다.

[0118] 술폰산기 함유 단량체는, 술폰산기 및 다른 단량체와 공중합할 수 있는 중합성의 기를 갖는 단량체이다. 술폰산기 함유 단량체의 예를 들면, 술폰산기 및 중합성의 기 이외에 관능기를 갖지 않는 술폰산기 함유 단량체 또는 그 염, 술폰산기 및 중합성의 기에 더하여 아미드기를 함유하는 단량체 또는 그 염, 그리고, 술폰산기 및 중합성의 기에 더하여 수산기를 함유하는 단량체 또는 그 염 등을 들 수 있다.

[0119] 술폰산기 및 중합성의 기 이외에 관능기를 갖지 않는 술폰산기 함유 단량체로는, 예를 들어, 이소프렌 및 부타디엔 등의 디엔 화합물의 공액 이중 결합의 하나를 술폰화한 단량체, 비닐술폰산, 스티렌술폰산, 알릴술폰산 등을 들 수 있다. 또한, 그 염으로는, 예를 들어, 리튬염, 나트륨염, 칼륨염 등을 들 수 있다. 술폰산기 및 중합성의 기에 더하여 아미드기를 함유하는 단량체로는, 예를 들어, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산(AMPS) 등을 들 수 있다. 또한, 그 염으로는, 예를 들어, 리튬염, 나트륨염, 칼륨염 등을 들 수 있다. 술폰산기 및 중합성의 기에 더하여 수산기를 함유하는 단량체로는, 예를 들어, 3-알릴옥시-2-하이드록시프로판술폰산(HAPS) 등을 들 수 있다. 또한, 그 염으로는, 예를 들어, 리튬염, 나트륨염, 칼륨염 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 스티렌술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산(AMPS) 및 그 염이 바람직하다.

[0120] 카르복실산기 함유 단량체는, 카르복실산기 및 중합 가능한 기를 갖는 단량체로 할 수 있다. 카르복실산기 함유 단량체의 예로는, 구체적으로는, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체를 들 수 있다.

[0121] 상기 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체의 예로는, 에틸렌성 불포화 모노카르복실산 및 그 유도체, 에틸렌성 불포화 디카르복실산 및 그 산 무수물 그리고 그들의 유도체를 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 예로는, 아크릴산, 메타크릴산, 및 크로톤산을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 유도체의 예로는, 2-에틸아크릴산, 이소크로톤산, α-아세톡시아크릴산, β-trans-아릴옥시아크릴산, α-클로로-β-E-메톡시아크릴산, 및 β-디아미노아크릴산을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 디카르복실산의 예로는, 말레산, 푸마르산, 및 이타콘산을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 디카르복실산의 산 무수물의 예로는, 무수 말레산, 아크릴산 무수물, 메틸 무수 말레산, 및 디메틸 무수 말레산을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 디카르복실산의 유도체의 예로

는, 메틸말레산, 디메틸말레산, 페닐말레산, 클로로말레산, 디클로로말레산, 플루오로말레산 등의 말레산메틸알릴; 그리고 말레산디페닐, 말레산노닐, 말레산데실, 말레산도데실, 말레산옥타데실, 말레산플루오로알킬 등의 말레산에스테르를 들 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴산, 메타크릴산 등의 에틸렌성 불포화 모노카르복실산이 바람직하다.

[0122] 이들 산성 관능기 함유 단량체는 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 따라서, 비수용성 입자상 결착재는, 산성기 함유 단량체 단위를, 1종류만 포함하고 있어도 되고, 2종류 이상을 조합하여 포함하고 있어도 된다.

[0123] [불포화 카르복실산아미드 단량체 단위]

[0124] 입자상 결착재 중의 불포화 카르복실산아미드 단량체 단위를 형성할 수 있는 불포화 카르복실산아미드 단량체로는, 예를 들어, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, 하이드록시에틸아크릴아미드 등을 들 수 있다. 한편, 이들은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0125] [가교성 단량체 단위]

[0126] 입자상 결착재 중의 가교성 단량체 단위를 형성할 수 있는 가교성 단량체로는, 특별히 한정되지 않고, 중합에 의해 가교 구조를 형성할 수 있는 단량체를 들 수 있다. 가교성 단량체의 예로는, 통상, 열 가교성을 갖는 단량체를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 열 가교성의 가교성기 및 1 분자당 1개의 올레핀성 이중 결합을 갖는 가교성 단량체; 1 분자당 2개 이상의 올레핀성 이중 결합을 갖는 가교성 단량체를 들 수 있다.

[0127] 열 가교성의 가교성기의 예로는, 에폭시기, N-메틸올아미드기, 옥세타닐기, 옥사졸린기, 및 이들의 조합을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에폭시기가, 가교 및 가교 밀도의 조절이 용이한 점에서 보다 바람직하다.

[0128] 그리고, 열 가교성의 가교성기로서 에폭시기를 갖고, 또한, 올레핀성 이중 결합을 갖는 가교성 단량체의 예로는, 비닐글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르, 부테닐글리시딜에테르, o-알릴페닐글리시딜에테르 등의 불포화 글리시딜에테르; 부타디엔모노에폭시드, 클로로프렌모노에폭시드, 4,5-에폭시-2-펜텐, 3,4-에폭시-1-비닐시클로헥센, 1,2-에폭시-5,9-시클로도데카디엔 등의 디엔 또는 폴리엔의 모노에폭시드; 3,4-에폭시-1-부텐, 1,2-에폭시-5-헥센, 1,2-에폭시-9-데센 등의 알케닐에폭시드; 그리고 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜크로토네이트, 글리시딜-4-헵테노에이트, 글리시딜소르베이트, 글리시딜리놀레이트, 글리시딜-4-메틸-3-펜테노에이트, 3-시클로헥센카르복실산의 글리시딜에스테르, 4-메틸-3-시클로헥센카르복실산의 글리시딜에스테르 등의 불포화 카르복실산의 글리시딜에스테르류를 들 수 있다.

[0129] 또한, 열 가교성의 가교성기로서 N-메틸올아미드기를 갖고, 또한, 올레핀성 이중 결합을 갖는 가교성 단량체의 예로는, N-메틸올(메트)아크릴아미드 등의 메틸올기를 갖는 (메트)아크릴아미드류를 들 수 있다.

[0130] 또한, 열 가교성의 가교성기로서 옥세타닐기를 갖고, 또한, 올레핀성 이중 결합을 갖는 가교성 단량체의 예로는, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2-트리플루오로메틸옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 및 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)-4-트리플루오로메틸옥세탄을 들 수 있다.

[0131] 또한, 열 가교성의 가교성기로서 옥사졸린기를 갖고, 또한, 올레핀성 이중 결합을 갖는 가교성 단량체의 예로는, 2-비닐-2-옥사졸린, 2-비닐-4-메틸-2-옥사졸린, 2-비닐-5-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-4-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-5-메틸-2-옥사졸린, 및 2-이소프로페닐-5-에틸-2-옥사졸린을 들 수 있다.

[0132] 또한, 1 분자당 2개 이상의 올레핀성 이중 결합을 갖는 가교성 단량체의 예로는, 알릴(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판-트리(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디알릴에테르, 폴리글리콜디알릴에테르, 트리에틸렌글리콜디비닐에테르, 하이드로퀴논디알릴에테르, 테트라알릴옥시에탄, 트리메틸올프로판-디알릴에테르, 상기 이외의 다관능성 알코올의 알릴 또는 비닐에테르, 트리알릴아민, 메틸렌비스아크릴아미드, 및 디비닐벤젠을 들 수 있다.

[0133] 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 의미한다.

[0134] 가교성 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 복수 종류를 조합하여 사용해도 된다.

[0135] [방향족 비닐 단량체 단위]

[0136] 입자상 결착재 중의 방향족 비닐 단량체 단위를 형성할 수 있는 방향족 비닐 단량체로는, 예를 들어, 스티렌, α-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 부톡시스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌, 그리고, 비닐나프탈렌 등의 방향족 모노비닐 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 스티렌이 바람직하다. 이들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있으나, 1종을 단독으로 사용하는 것이 바람직하다.

[0137] [지방족 공액 디엔 단량체 단위]

[0138] 입자상 결착재 중의 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 형성할 수 있는 지방족 공액 디엔 단량체로는, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 등의 탄소수 4 이상의 공액 디엔 화합물을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그리고, 이들 중에서도, 전극의 내습성을 향상시키는 관점에서, 1,3-부타디엔, 이소프렌이 바람직하고, 1,3-부타디엔이 보다 바람직하다.

[0139] [그 밖의 단량체 단위 1]

[0140] 제1 입자상 결착재가 더 포함할 수 있는 그 밖의 단량체 단위 1로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 산성기를 함유하지 않는 친수성 단량체 단위(방향족 비닐 단량체, 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 제외한다), 상술한 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 불포화 카르복실산아미드 단량체 단위, 가교성 단량체 단위 등을 들 수 있다. 산성기를 함유하지 않는 친수성 단량체 단위(방향족 비닐 단량체 단위, 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 제외한다)로는, 하기에서 「그 밖의 단량체 단위 2」로서 예시하는 「산성기를 함유하지 않는 친수성 단량체 단위」 중, 방향족 비닐 단량체 단위, 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 제외한 것을 들 수 있다.

[0141] 그 밖의 단량체 단위 1로는, 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물의 발포를 억제하면서, 당해 바인더 조성물의 택 강도를 더욱 저감하는 관점에서, 부틸아크릴레이트 또는 아크릴로니트릴을 사용하는 것이 바람직하다.

[0142] [그 밖의 단량체 단위 2]

[0143] 제2 입자상 결착재가 더 포함할 수 있는 그 밖의 단량체 단위 2로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 산성기를 함유하지 않는 친수성 단량체 단위 등을 들 수 있다.

[0144] -산성기를 함유하지 않는 친수성 단량체 단위-

[0145] 입자상 결착재는, 그 밖의 단량체 단위로서, 산성기를 함유하지 않는 친수성 단량체 단위를 더 포함하는 것이 바람직하다. 입자상 결착재가 산성기를 함유하지 않는 친수성 단량체 단위를 더 포함하고 있으면, 바인더 조성물의 택 강도를 저감할 수 있다.

[0146] 입자상 결착재 중의 산성기를 함유하지 않는 친수성 단량체 단위를 형성할 수 있는 산성기를 함유하지 않는 친수성 단량체로는, 예를 들어, 수산기 함유 단량체; (메트)아크릴로니트릴 등의 니트릴기 함유 단량체; 폴리알킬렌옥사이드 구조 함유 단량체; 등을 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0147] 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴」이란 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미하고, 「(메트)아크릴로니트릴」은, 아크릴로니트릴 및/또는 메타크릴로니트릴을 의미한다.

[0148] 여기서, 수산기 함유 단량체로는, 예를 들어, (메트)알릴알코올, 3-부텐-1-올, 5-헥센-1-올 등의 에틸렌성 불포화 알코올; 2-하이드록시에틸비닐에테르, 2-하이드록시프로필비닐에테르 등의 비닐에테르류; (메트)알릴-2-하이드록시에틸에테르, (메트)알릴-2-하이드록시프로필에테르, (메트)알릴-3-하이드록시프로필에테르, (메트)알릴-2-하이드록시부틸에테르, (메트)알릴-3-하이드록시부틸에테르, (메트)알릴-4-하이드록시부틸에테르, (메트)알릴-6-하이드록시헥실에테르 등의 알킬렌글리콜의 모노(메트)알릴에테르류; 디에틸렌글리콜모노(메트)알릴에테르, 디프로필렌글리콜모노(메트)알릴에테르 등의 폴리옥시알킬렌글리콜모노(메트)알릴에테르류; 글리세린모노(메트)알릴에테르, (메트)알릴-2-클로로-3-하이드록시프로필에테르, (메트)알릴-2-하이드록시-3-클로로프로필에테르 등의, (폴리)알킬렌글리콜의 할로겐 및 하이드록시 치환체의 모노(메트)알릴에테르; 유게놀, 이소유게놀 등의 다가 페놀의 모노(메트)알릴에테르 및 그 할로겐 치환체; (메트)알릴-2-하이드록시에틸티오에테르, (메트)알릴-2-하이드록시프로필티오에테르 등의 알킬렌글리콜의 (메트)알릴티오에테르류 등을 들 수 있다.

[0149] 또한, 수산기 함유 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0150] 또한, 폴리알킬렌옥사이드 구조 함유 단량체로는, 예를 들어, 식(I): $CH_2=CR^1-COO-(CH_2CH_2O)_n-R^2$(식 중, R^1은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2는 탄소수가 1 이상 5 이하인 알킬기를 나타내고, n은 5 이상의 정수를 나타낸다.)로 나타내어지는 폴리에틸렌옥사이드 구조 함유 단량체를 사용할 수 있다.

[0151] 식(I) 중, R^2를 구성하는 알킬기의 탄소수는, 3 이하인 것이 바람직하고, 2 이하인 것이 보다 바람직하며, 1인 것이 더욱 바람직하다.

[0152] 또한, 식(I) 중, n은, 7 이상인 것이 바람직하고, 9 이상인 것이 바람직하며, 또한, 25 이하인 것이 바람직하고, 15 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0153] 제품명 「AM-90G」, 「AM-130G」, 「M-90G」, 「M-230G」(모두 신나카무라 화학사 제조) 등의 폴리에틸렌옥사이드 구조 함유 단량체를 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용할 수 있다.

[0154] 산성기를 함유하지 않는 친수성 단량체의 물에 대한 용해도는, 10,000 mg/L 이상인 것이 바람직하고, 12,000 mg/L 이상인 것이 보다 바람직하고, 14,000 mg/L 이상인 것이 더욱 바람직하며, 2,000,000 mg/L 이하인 것이 바람직하고, 1,900,000 mg/L 이하인 것이 보다 바람직하다. 산성기를 함유하지 않는 친수성 단량체의 물에 대한 용해도가 상기 하한 이상이면, 바인더 조성물의 택 강도를 더욱 저감할 수 있다. 한편, 산성기를 함유하지 않는 친수성 단량체의 물에 대한 용해도가 상기 상한 이하이면, 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물의 발포를 억제할 수 있다.

[0155] 한편, 본 발명에 있어서, 「물에 대한 용해도」는, 25℃하에서의 물에 대한 용해도를 가리킨다.

[0156] 그 밖의 단량체 단위 2로는, 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물의 발포를 억제하면서, 당해 바인더 조성물의 택 강도를 더욱 저감하는 관점에서, 아크릴로니트릴을 사용하는 것이 바람직하다.

[0157] <비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물의 성상>

[0158] <<평균 입자경>>

[0159] [동적 광 산란법에 의해 측정된 평균 입자경 Da]

[0160] 동적 광 산란법에 의해 측정된 입자상 결착재의 평균 입자경 Da는, pH 8.0에서 측정되고, 110nm 이상인 것이 바람직하고, 120nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 130nm 이상인 것이 더욱 바람직하며, 1μm 이하인 것이 바람직하고, 600nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 500nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0161] 동적 광 산란법에 의해 측정된 입자상 결착재의 평균 입자경 Da의 값은, 예를 들어, 입자상 결착재의 형성에 사용하는 단량체의 종류 및 양, 중합의 방법 및 조건, 입자상 결착재의 구조, 그리고, 입자상 결착재의 배합 비율(예, 제2 입자상 결착재와 제1 입자상 결착재의 함유비) 등에 의해 조절할 수 있다.

[0162] 한편, 본 발명에 있어서, 입자상 결착재의 평균 입자경 Da는, 이하의 방법에 의해 측정할 수 있다. 먼저, 입자상 결착재를 포함하는 수분산액(바인더 조성물)의 pH를 8.0으로 조정한다. pH의 조정은, 예를 들어, 산(예, 염산, 황산, 질산, 아세트산, 시트르산 등) 또는 염기(예, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아수 등)의 첨가에 의해 행할 수 있다. 이어서, 동적 광 산란법을 측정 원리로 하는 입도 분포 측정 장치(오츠카 전자 주식회사 제조, 형식 「nanoSAQLA」)를 사용하여, pH 조정 후의 수분산액(바인더 조성물)의 입도 분포를 측정하고, 측정된 입도 분포에 있어서, 소경측으로부터 계산한 광 산란 강도의 누적도수가 50%가 되는 입자경(D50)을 평균 입자경 Da로 하였다. 한편, 동적 광 산란법의 측정 조건은 이하와 같다.

[0163] 분산매: 이온 교환수

[0164] 측정 온도: 25±1℃

[0165] 측정 농도(고형분 농도): 0.5 질량%

[0166] 산란 각도: 168.8°

[0167] 광원 레이저 파장: 660nm

[0168] [레이저 회절 산란법에 의해 측정된 체적 평균 입자경 Db]

[0169] 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 입자상 결착재의 체적 평균 입자경 Db는, 50nm 이상인 것이 바람직하고, 70nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 80nm 이상인 것이 더욱 바람직하며, 1μm 이하인 것이 바람직하고, 500nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 300nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 입자상 결착재의 체적 평균 입자경 Db가 상기 소정의 범위 내이면, 바인더 조성물을 사용하여 형성된 전극의 필 강도를 충분히 향상시킬 수 있다. 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 입자상 결착재의 체적 평균 입자경 Db가 상기 하한 이상이면, 바인더 조성물을 사용하여 형성된 전극을 구비하는 이차 전지의 전해액의 주액성을 향상시키는 동시에, 당해 이차 전지의 내부 저항을 저감할 수 있다.

[0170] 따라서, 레이저 회절 산란법에 의해 측정되는 입자상 결착재의 체적 평균 입자경 Db의 값은, 예를 들어, 입자상 결착재의 표층부의 내측의 입자의 형성에 사용하는 단량체의 종류 및 양, 중합의 방법 및 조건, 입자상 결착재의 구조, 그리고, 입자상 결착재의 배합 비율(예, 제2 입자상 결착재와 제1 입자상 결착재의 함유비) 등에 의해 조절할 수 있다.

[0171] [Da/Db의 비]

[0172] 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 입자상 결착재의 체적 평균 입자경 Db에 대한, pH 8.0에서 동적 광 산란법에 의해 측정된 상기 입자상 결착재의 평균 입자경 $Da_{(pH\ 8.0)}$의 비($Da_{(pH\ 8.0)}$/Db)는, 1.00 이상일 필요가 있고, 1.05 이상인 것이 바람직하고, 1.10 이상인 것이 보다 바람직하며, 3.0 이하인 것이 바람직하고, 2.5 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.0 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0173] $Da_{(pH\ 8.0)}$/Db의 비가 상기 하한 이상이면, 바인더 조성물을 사용하여 형성된 전극의 필 강도를 충분히 향상시킬 수 있다. 여기서, 상기 $Da_{(pH\ 8.0)}$/Db의 비가 상기 하한 이상인 경우에 바인더 조성물을 사용하여 형성된 전극의 필 강도를 충분히 향상시킬 수 있는 이유는, 분명하지는 않지만, 이하와 같이 추찰된다. 즉, $Da_{(pH\ 8.0)}$/Db의 비가 상기 하한 이상인 입자상 결착재를 포함하는 바인더 조성물을 사용한 경우, 전극의 제조에 있어서, 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물을 집전체 상에 도포하여 건조시킴으로써 전극 합재층을 형성할 때, 입자상 결착재가 전극 합재층의 표면측(즉, 집전체측과는 반대측)으로 이행(마이그레이션)하는 것을 억제할 수 있기 때문에, 전극 합재층 중에 입자상 결착재가 양호하게 분산되어 존재함으로써, 전극의 필 강도를 충분히 향상시킬 수 있다고 생각된다.

[0174] 한편, 상기 $Da_{(pH\ 8.0)}$/Db의 비가 상기 상한 이하이면, 바인더 조성물의 점도가 과도하게 상승하는 것을 억제함으로써, 바인더 조성물의 택성을 양호하게 유지할 수 있다.

[0175] <바인더 조성물의 점도>

[0176] [각 pH에서의 점도]

[0177] 바인더 조성물의 점도는, pH에 의존하여 변동될 수 있다.

[0178] pH 6.0에서 측정된 바인더 조성물의 점도 η1은, 1 mPa·s 이상인 것이 바람직하고, 3 mPa·s 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 mPa·s 이상인 것이 더욱 바람직하며, 1,000 mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 500 mPa·s 이하인 것이 보다 바람직하고, 100 mPa·s 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0179] pH 8.0에서 측정된 바인더 조성물의 점도 η2는, 5 mPa·s 이상인 것이 바람직하고, 10 mPa·s 이상인 것이 보다 바람직하고, 30 mPa·s 이상인 것이 더욱 바람직하며, 10,000 mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 5,000 mPa·s 이하인 것이 보다 바람직하고, 1,500 mPa·s 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0180] 바인더 조성물의 점도의 값은, 예를 들어, 입자상 결착재의 형성에 사용하는 단량체의 종류 및 양, 중합의 방법 및 조건, 입자상 결착재의 구조, 그리고, 입자상 결착재의 배합 비율(예, 제2 입자상 결착재와 제1 입자상 결착재의 함유비) 등에 의해 조절할 수 있다.

[0181] 한편, 본 발명에 있어서, 바인더 조성물의 점도는, 이하의 방법에 의해 측정할 수 있다. 물의 첨가 또는 농축에 의한 수분 제거 건조에 의해, 얻어진 바인더 조성물의 고형분 농도(TS)를 30 질량%로 조정하고, 산(예, 염산, 황산, 질산, 아세트산, 시트르산 등) 또는 염기(예, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아수 등)를 필요에 따라 첨가하여 pH를 6.0 또는 8.0으로 조정한 후, B형 점도계를 사용하여, 바인더 조성물의 점도를 측정한다. 점도 측정시의 온도는 25℃로 할 수 있다.

[0182] [점도 증가율]

[0183] 바인더 조성물의 점도 증가율은, pH 6.0에서 측정된 바인더 조성물의 점도 η1과, pH 8.0에서 측정된 바인더 조성물의 점도 η2에 기초하여, 하기 식(I):

[0184] 점도 증가율 = {(η2 - η1)/η1}[배]···(I)

[0185] 로 산출되는 값이다. 점도 증가율은, 1.00 이상일 필요가 있고, 5 이상인 것이 바람직하고, 10 이상인 것이 보다 바람직하며, 100 이하인 것이 바람직하고, 80 이하인 것이 보다 바람직하고, 40 이하인 것이 더욱 바람직하다. 점도 증가율이 상기 하한 이상이면, 필 강도를 양호하게 유지할 수 있다. 한편, 상기 점도 증가율이 상기 상한 이하이면, 바인더 조성물의 점도가 과도하게 상승하는 것을 억제함으로써, 바인더 조성물의 점성을 더욱 양호하게 유지시킬 수 있다.

[0186] 바인더 조성물이 제1 입자상 결착재와 제2 입자상 결착재를 포함하는 경우, 평균 입자경, 평균 입자경비($Da_{(pH\ 8.0)}$/Db), 점도, 점도 증가율을, 용이하게 상술한 범위로 하는 관점에서, 바인더 조성물은, (i) 제1 입자상 결착재가 코어쉘 구조를 갖고, 또한 제1 입자상 결착재의 쉘부가 산성 관능기 함유 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하는 것, 혹은, (ii) 제2 입자상 결착재가 표층부를 구비하고, 또한 제2 입자상 결착재의 표층부가 산성 관능기 함유 단량체 단위를 80 질량% 이상의 비율로 함유하는 중합체를 포함하는 것 중 적어도 일방을 만족하는 것이 바람직하고, (i) 및 (ii)의 양방을 만족하는 것이 보다 바람직하다.

[0187] <<pH>>

[0188] 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물의 pH(수상의 pH)는, 6 이상인 것이 바람직하고, 7 이상인 것이 보다 바람직하며, 10 이하인 것이 바람직하고, 9 이하인 것이 보다 바람직하고, 8 이하인 것이 더욱 바람직하다. 바인더 조성물의 pH가 상기 하한 이상이면, 바인더 조성물을 사용하여 형성한 전극의 필 강도를 더욱 향상시킬 수 있다. 한편, 바인더 조성물의 pH가 상기 상한 이하이면, 바인더 조성물의 점도가 과도하게 상승하는 것을 억제함으로써, 바인더 조성물의 택성을 양호하게 유지할 수 있다.

[0189] 한편, pH의 조정은, 수상으로의 알칼리종의 첨가에 의해 행하여져도 된다. 알칼리종으로는, 예를 들어, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아수를 들 수 있고, 알칼리 중화시에 첨가 쇼크로 응집물이 발생하기 어려운 점에서, 암모니아수가 바람직하다.

[0190] <비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물이 함유할 수 있는 성분>

[0191] 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물은, 수상 중에, 산성 수용성 중합체, 노화 방지제, 방부제, 소포제 등을 함유하고 있어도 된다. 또한, 본 발명의 바인더 조성물은, 상술한 제1 입자상 결착재 및 제2 입자상 결착재 이외의 결착재(그 밖의 결착재)를 함유하고 있어도 된다. 그 밖의 결착재로는, 예를 들어, 수용성의 중합체나, 입자상의 중합체를 사용할 수 있다.

[0192] <<산성 수용성 중합체>>

[0193] 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물이 수상 중에 함유할 수 있는 산성 수용성 중합체는, 예를 들어, 중합에 의한 입자상 결착재의 생성시에, 입자상 결착재의 원료가 되는 단량체로부터 부생물로서 중합 생성된다. 이러한 산성 수용성 중합체는, 예를 들어, 카르복실기 함유 단량체 단위를 함유하고, 임의로, 방향족 비닐 단량체 단위, 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 더 함유할 수 있는 중합체이다. 산성 수용성 중합체에 포함될 수 있는 카르복실기 함유 단량체 단위, 방향족 비닐 단량체 단위, 및 지방족 공액 디엔 단량체 단위 등의 각 단량체 단위를 형성할 수 있는 단량체로는, 「입자상 결착재」의 항에서 상술한 단량체를 사용할 수 있다.

[0194] 이러한 산성 수용성 중합체의 중량 평균 분자량은, 500 이상인 것이 바람직하고, 700 이상인 것이 보다 바람직하고, 1,000 이상인 것이 더욱 바람직하며, 20,000 이하인 것이 바람직하고, 15,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 8,000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3,500 이하인 것이 한층 더 바람직하고, 2,000 이하인 것이 보다 한층 더 바람직하다. 산성 수용성 중합체의 중량 평균 분자량이 상기 하한 이상이면, 바인더 조성물을 사용하여 형성되는 전극의 필 강도를 더욱 향상시킬 수 있다. 한편, 산성 수용성 중합체의 중량 평균 분자량이 상기 상한 이하이면, 바인더 조성물의 점도가 과도하게 상승하는 것을 억제함으로써, 바인더 조성물의 택성을 양호하게 유지할 수 있다.

[0195] 한편, 산성 수용성 중합체는, 염의 형태(산성 수용성 중합체의 염)여도 된다. 즉, 본 발명에 있어서, 「산성 수용성 중합체」에는, 당해 산성 수용성 중합체의 염도 포함된다. 또한, 본 발명에 있어서, 중합체가 「수용성」이라는 것은, 온도 25℃에서 중합체 0.5g을 100g의 물에 용해시켰을 때에, 불용분이 1.0 질량% 미만이 되는

것을 말한다.

[0196] <<노화 방지제>>

[0197] 노화 방지제로는, 힌더드페놀계 산화 방지제(예, 4-[[4,6-비스(옥틸티오)-1,3,5-트리아진-2-일]아미노]-2,6-디-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산스테아릴, 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2,4,6-트리스(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시벤질)메시틸렌), 올리고머형 페놀계 산화 방지제(예, WINGSTAY L), 포스파이트계 산화 방지제(예, 3,9-비스(옥타데실옥시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸, 3,9-비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐) 2-에틸헥실포스파이트, 아인산트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)), 황계 산화 방지제(예, 디도데실 3,3'-티오디프로피오네이트) 등을 들 수 있다.

[0198] 노화 방지제의 첨가량은, 입자상 결착재 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 1 질량부 이상인 것이 보다 바람직하며, 10 질량부 이하인 것이 바람직하고, 5 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0199] <<방부제>>

[0200] 방부제로는, 예를 들어, 이소티아졸린계 화합물이나 2-브로모-2-니트로-1,3-프로판디올 등 기지의 방부제를 들 수 있다. 여기서 이소티아졸린계 화합물로는, 특별히 한정되지 않고, 일본 공개특허공보 2013-211246호, 일본 공개특허공보 2005-097474호, 및 일본 공개특허공보 2013-206624호 등에 기재된 것을 들 수 있다. 한편, 방부제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 그리고 방부제로는, 1,2-벤조이소티아졸린-3-온, 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온, 2-브로모-2-니트로-1,3-프로판디올이 바람직하고, 1,2-벤조이소티아졸린-3-온이 보다 바람직하다.

[0201] 바인더 조성물에 포함되는 방부제의 양은, 입자상 결착재 100 질량부에 대하여, 0.01 질량부 이상인 것이 바람직하며, 0.5 질량부 이하인 것이 바람직하고, 0.4 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.3 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 방부제의 함유량이 입자상 결착재 100 질량부당 0.01 질량부 이상이면, 장기 보관 후에 있어서의 바인더 조성물 중의 응집물 생성을 한층 더 억제할 수 있고, 0.5 질량부 이하이면, 전극의 필 강도를 충분히 높게 확보할 수 있다.

[0202] <바인더 조성물의 조제 방법>

[0203] 본 발명의 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물에 포함되는 입자상 결착재가 1종류의 입자상 결착재로 구성되는 경우, 본 발명의 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물은, 단독의 반응계로 입자상 결착재를 포함하는 수분산액으로서 조제되어도 된다.

[0204] 본 발명의 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물에 포함되는 입자상 결착재가 조성이 다른 복수 종류의 입자상 결착재를 포함하는 경우, 본 발명의 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물은, 별개의 반응계로 각각의 조성을 갖는 입자상 결착재를 포함하는 수분산액을 조제하고, 각 수분산액을 혼합함으로써 조제되어도 된다. 또한, 각 수분산액의 혼합 후에, 물로 희석해도 되고, pH를 조정해도 되며, 첨가제를 추가해도 된다.

[0205] 예를 들어, 본 발명의 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물이, 입자상 결착재로서, 제1 입자상 결착재와 제2 입자상 결착재를 포함하는 경우, 제1 입자상 결착재와 제2 입자상 결착재를 별개의 반응계로 중합시켜, 제1 입자상 결착재를 포함하는 수분산액과 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액을 각각 조제하고, 제1 입자상 결착재를 포함하는 수분산액과 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액을 혼합함으로써 바인더 조성물을 조제해도 된다.

[0206] <<입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제 방법>>

[0207] 입자상 결착재를 포함하는 수분산액은, 입자상 결착재에 포함되는 구조 단위의 바탕이 되는 단량체를 에멀션 중에서 중합함으로써 조제할 수 있다. 이러한 조제 방법으로는, 예를 들어, 배치(batch)식 유화 중합법, 에멀션(Em) 프롭법, 시드 중합법을 들 수 있다.

[0208] 배치식 유화 중합법은, 예를 들어, 이하의 순서에 의해 행하여져도 된다. 입자상 결착재에 포함되는 단량체 단위의 바탕이 되는 단량체를, 물, 유화제, 및 중합 개시제와 혼합한다. 혼합물(에멀션)을 가온하여 중합 반응을 행한다. 소정의 중합 전화율이 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 입자상 결착재를 포함하는 혼합물을 얻는다. 혼합물로부터 미반응 단량체를 제거한다. 혼합물의 pH를, 상술한 수상의 바람직한 pH의 범위 내가 되도

록 조정하고, 임의로, 상술한 첨가제(예, 노화 방지제)를 첨가하여, 수분산액을 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물로서 얻는다. 중합 반응시의 가온은, 예를 들어, 40℃ 이상, 45℃ 이상, 50℃ 이상, 55℃ 이상, 또는 60℃ 이상, 90℃ 이하, 85℃ 이하, 80℃ 이하, 75℃ 이하, 또는 70℃ 이하에서 행하여도 된다. 혼합물로부터의 미반응 단량체의 제거는, 예를 들어, 가열 감압 증류, 스팀의 불어넣기에 의해 행하여도 된다.

[0209] Em 프롭법은, 예를 들어, 이하의 순서에 의해 행하여져도 된다. 코어부 형성용의 단량체를, 물, 유화제, 중합 개시제, 및 임의로 연쇄 이동제와 혼합한다. 혼합물(에멀션)을 가온하여 소정의 중합 전화율이 될 때까지 중합 반응을 행하고, 코어부로서의 시드 입자 중합체를 포함하는 혼합물을 얻는다. 이어서, 혼합물에 쉘부 형성용의 단량체, 그리고, 임의로 유화제 및 물을 연속 첨가하여 중합을 계속한다. 제2 입자상 결착재를 조제하는 경우에는, 이어서, 혼합물에 표층부 형성용의 단량체, 그리고, 임의로 유화제 및 물을 연속 첨가하여 중합을 계속한다. 소정의 중합 전화율이 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 입자상 결착재를 포함하는 혼합물을 얻는다. 혼합물로부터 미반응 단량체를 제거한다. 임의로, 혼합물의 pH를, 상술한 수상의 바람직한 pH의 범위 내가 되도록 조정하고, 상술한 첨가제(예, 노화 방지제)를 첨가하여, 코어쉘 구조를 갖는 제1 입자상 결착재, 혹은, 코어쉘 구조 및 표층부를 갖는 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액을 얻는다.

[0210] 시드 중합법에서는, 예를 들어, 코어부 형성용의 단량체 단위 중, 어느 1 이상의 단량체 단위를 포함하는 중합체로 이루어지는 시드 입자 중합체에, 코어부 형성용의 단량체, 물, 유화제, 중합 개시제, 및 임의로 연쇄 이동제와 혼합하고, 상기와 동일하게 하여 중합 반응 등을 행하여, 코어부로서의 시드 입자 중합체를 포함하는 혼합물을 얻는다. 이어서, 혼합물에 쉘부 형성용의 단량체, 그리고, 임의로 유화제 및 물을 연속 첨가하여 중합을 계속한다. 제2 입자상 결착재를 조제하는 경우에는, 이어서, 혼합물에 표층부 형성용의 단량체(산성 관능기 함유 단량체 단위, 및 임의로, 산성 관능기 함유 단량체 단위 이외의 단량체 단위 등의, 중합체(B)가 함유하는 단량체 단위), 그리고, 임의로 유화제 및 물을 연속 첨가하여 중합을 계속한다. 소정의 중합 전화율이 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 입자상 결착재를 포함하는 혼합물을 얻는다. 혼합물로부터 미반응 단량체를 제거한다.

[0211] 임의로, 혼합물의 pH를, 상술한 수상의 바람직한 pH의 범위 내가 되도록 조정하고, 상술한 첨가제(예, 노화 방지제)를 첨가하여, 코어쉘 구조를 갖는 제1 입자상 결착재, 혹은, 코어쉘 구조 및 표층부를 갖는 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액을 얻는다.

[0212] 입자상 결착재가, 예를 들어 코어쉘 구조를 갖는 경우의 제1 입자상 결착재와 같이, 단량체 조성이 다른 적어도 2개의 부분을 갖는 경우, 바인더 조성물의 조제 방법은, 예를 들어, 적어도 2단계의 중합을 포함하는 이하의 순서에 의해 행하여져도 된다. 코어부 형성용의 단량체를, 물, 유화제, 연쇄 이동제, 및 중합 개시제와 혼합한다. 혼합물을 가온하여 소정의 중합 전화율이 될 때까지 중합 반응을 행하여, 코어부에 상당하는 입자 중합체를 형성시킨다. 이어서, 반응액에 쉘부 형성용의 단량체, 그리고, 임의로 유화제 및 물을 연속 첨가하여 중합을 계속한다. 소정의 중합 전화율이 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 코어쉘 구조를 갖는 입자상 결착재를 포함하는 혼합물을 얻는다. 혼합물로부터 미반응 단량체를 제거한다. 혼합물의 pH를, 상술한 바람직한 pH의 범위 내가 되도록 조정하고, 임의로, 상술한 첨가제(예, 노화 방지제)를 첨가하여, 코어쉘 구조를 갖는 입자상 결착재와 물을 포함하는 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 얻는다.

[0213] 입자상 결착재가, 예를 들어 코어쉘 구조를 갖고, 또한 표층부를 구비한 구조를 갖는 경우의 제2 입자상 결착재와 같이, 단량체 조성이 다른 적어도 3개의 부분을 갖는 경우, 바인더 조성물의 조제 방법은, 예를 들어, 적어도 3단계의 중합을 포함하는 이하의 순서에 의해 행하여져도 된다.

[0214] 먼저, 1단째의 중합으로서, 코어부 형성용의 단량체를, 물, 유화제, 연쇄 이동제, 및 중합 개시제와 혼합한다. 혼합물을 가온하여 소정의 중합 전화율이 될 때까지 중합 반응을 행하여, 코어부로 구성되는 입자 중합체를 형성시킨다.

[0215] 이어서, 2단째의 중합으로서, 반응액에 쉘부 형성용의 단량체, 그리고, 임의로 유화제 및 물을 연속 첨가하여 중합을 계속한다. 소정의 중합 전화율이 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 코어부와 쉘부를 갖는 코어쉘 구조를 갖는 입자상 결착재와 물을 포함하는 입자 중합체를 형성시킨다.

[0216] 이어서, 3단째의 중합으로서, 반응액에 표층부 형성용의 단량체, 그리고, 임의로 유화제 및 물을 연속 첨가하여 중합을 계속한다. 각 단의 중합 후에, 반응액으로부터 미반응 단량체를 제거해도 된다. 반응 후의 반응액의 pH를, 상술한 바람직한 pH의 범위 내가 되도록 조정하고, 임의로, 상술한 첨가제(예, 노화 방지제)를 첨가하여, 표층부를 구비하고, 또한, 코어부와 쉘부를 구비하는 코어쉘 구조를 갖는 입자상 결착재의 수분산액을 얻는다.

[0217] 바인더 조성물의 조제에 사용하는 유화제로는, 예를 들어, 알킬디페닐에테르디술폰산, 도데실벤젠술폰산, 라우릴황산, 또는 이들의 염(예, 칼륨염, 나트륨염)을 들 수 있다. 유화제의 첨가량은, 입자상 결착재를 구성하는 중합체의 단량체 단위 합계량 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.2 질량부 이상인 것이 보다 바람직하며, 10 질량부 이하인 것이 바람직하고, 5 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0218] 바인더 조성물의 조제에 사용하는 중합 개시제로는, 예를 들어, 과황산칼륨, n-부틸리튬, 과황산암모늄을 들 수 있다. 중합 개시제의 첨가량은, 입자상 결착재를 구성하는 중합체의 단량체 단위 합계량 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.2 질량부 이상인 것이 보다 바람직하며, 10 질량부 이하인 것이 바람직하고, 5 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0219] 바인더 조성물의 조제에 사용하는 연쇄 이동제로는, 예를 들어, α-메틸스티렌 다이머, tert-도데실메르캅탄, 3-메르캅토-1,2-프로판디올을 들 수 있다. 연쇄 이동제의 첨가량은, 입자상 결착재를 구성하는 중합체의 단량체 단위 합계량 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.2 질량부 이상인 것이 보다 바람직하며, 10 질량부 이하인 것이 바람직하고, 5 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0220] <바인더 조성물의 택성>

[0221] 상술한 본 발명의 바인더 조성물은, 양호한 택성을 갖고 있다.

[0222] 택 강도가 낮을수록, 전극 합재층의 형성시에 건조기 등으로의 부착이 일어나지 않아 생산성이 양호해진다(택 강도가 높으면, 건조기의 벽면이나 반송기 등에 단단하게 부착되기 시작해 생산 효율이 떨어질 뿐만 아니라 균일한 품질이 얻어지지 않는 등의 문제도 발생하여 바람직하지 않다). 또한, 택 강도가 낮을수록, 롤로 가공하였을 때에 있어서의 롤로의 점착성이 낮아, 롤 가공성이 우수하다고 판단할 수 있다.

[0223] 바인더 조성물을 건조시켜 형성시킨 필름의 일방의 면에 대하여, SUS제 프로브를, 누름 속도 3 mm/s, 누름 하중: 100gf, 누름 유지 시간 1초의 조건으로, 누름 동작을 행하고, 이어서, 끌어올림 속도 3 mm/s로, SUS제 프로브를 끌어올렸을 때에 있어서의, 택 강도(N)가, 8N 이하, 바람직하게는 4N 이하인 것을 의미한다.

[0224] 한편, 본 발명에 있어서, 바인더 조성물의 택 강도는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0225] (비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물)

[0226] 본 발명의 슬러리 조성물은, 전극의 전극 합재층의 형성 용도로 사용되는 조성물로, 본 발명의 바인더 조성물과, 전극 활물질을 함유하고, 임의로, 상기 성분 이외의 성분(이하, 「그 밖의 성분」이라고 칭한다)을 더 함유한다. 그리고, 본 발명의 슬러리 조성물은, 상술한 바인더 조성물을 포함하고 있으므로, 슬러리 조성물로서 양호한 택성을 갖는 동시에, 필 강도가 우수한 전극을 형성 가능하다. 그리고, 본 발명의 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 필 강도가 우수한 전극을 사용함으로써, 이차 전지에 우수한 성능을 발휘시킬 수 있고, 예를 들어, 사이클 특성 등의 전지 특성을 향상시키는 동시에, 이차 전지의 내부 저항을 저감할 수 있다.

[0227] <바인더 조성물의 배합량>

[0228] 슬러리 조성물 중의 바인더 조성물의 배합량은, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 바인더 조성물의 배합량은, 전극 활물질 100 질량부당, 고형분 환산으로, 입자상 결착재의 양이 0.5 질량부 이상 15 질량부 이하가 되는 양으로 할 수 있다.

[0229] <전극 활물질>

[0230] 그리고, 전극 활물질로는, 특별히 한정되지 않고, 이차 전지에 사용되는 기지의 전극 활물질을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 이차 전지의 일례로서의 리튬 이온 이차 전지의 전극 합재층에 있어서 사용할 수 있는 전극 활물질로는, 특별히 한정되지 않고, 이하의 전극 활물질을 사용할 수 있다.

[0231] [정극 활물질]

[0232] 리튬 이온 이차 전지의 정극의 정극 합재층에 배합되는 정극 활물질로는, 예를 들어, 전이 금속을 함유하는 화합물, 예를 들어, 전이 금속 산화물, 전이 금속 황화물, 리튬과 전이 금속의 복합 금속 산화물 등을 사용할 수 있다. 한편, 전이 금속으로는, 예를 들어, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo 등을 들 수 있다.

[0233] 구체적으로는, 정극 활물질로는, 특별히 한정되지 않고, 리튬 함유 코발트 산화물($LiCoO_2$), 망간산리튬

($LiMn_2O_4$), 리튬 함유 니켈 산화물($LiNiO_2$), Co-Ni-Mn의 리튬 함유 복합 산화물, Ni-Mn-Al의 리튬 함유 복합 산화물, Ni-Co-Al의 리튬 함유 복합 산화물, 올리빈형 인산철리튬($LiFePO_4$), 올리빈형 인산망간리튬($LiMnPO_4$), $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$(0 < X < 2)로 나타내어지는 리튬 과잉의 스피넬 화합물, $Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 등을 들 수 있다.

[0234] 한편, 상술한 정극 활물질은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0235] [부극 활물질]

[0236] 리튬 이온 이차 전지의 부극의 부극 합재층에 배합되는 부극 활물질로는, 예를 들어, 탄소계 부극 활물질, 금속계 부극 활물질, 및 이들을 조합한 부극 활물질 등을 들 수 있다.

[0237] 여기서, 탄소계 부극 활물질이란, 리튬을 삽입(「도프」라고도 한다.) 가능한, 탄소를 주골격으로 하는 활물질을 말한다. 그리고, 탄소계 부극 활물질로는, 구체적으로는, 코크스, 메소카본 마이크로 비즈(MCMB), 메소페이즈 피치계 탄소 섬유, 열 분해 기상 성장 탄소 섬유, 페놀 수지 소성체, 폴리아크릴로니트릴계 탄소 섬유, 의사 등방성 탄소, 푸르푸릴알코올 수지 소성체(PFA), 및 하드 카본 등의 탄소질 재료, 그리고, 천연 흑연 및 인조 흑연 등의 흑연질 재료를 들 수 있다.

[0238] 또한, 금속계 부극 활물질이란, 금속을 포함하는 활물질로, 통상은, 리튬의 삽입이 가능한 원소를 구조에 포함하고, 리튬이 삽입된 경우의 단위 질량당의 이론 전기 용량이 500 mAh/g 이상인 활물질을 말한다. 그리고, 금속계 활물질로는, 예를 들어, 리튬 금속, 리튬 합금을 형성할 수 있는 단체 금속(예를 들어, Ag, Al, Ba, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, Zn, Ti 등) 및 그들의 산화물, 황화물, 질화물, 규화물, 탄화물, 인화물 등을 들 수 있다. 또한, 티탄산리튬 등의 산화물을 들 수 있다.

[0239] 그리고, 금속계 부극 활물질 중에서도, 규소를 포함하는 활물질(실리콘계 부극 활물질)이 바람직하다. 실리콘계 부극 활물질을 사용함으로써, 리튬 이온 이차 전지를 고용량화할 수 있기 때문이다.

[0240] 실리콘계 부극 활물질로는, 예를 들어, 규소(Si), 규소와 코발트, 니켈, 철 등과의 합금, SiO_x, Si 함유 재료와 탄소 재료의 혼합물, Si 함유 재료를 도전성 카본으로 피복 또는 복합화하여 이루어지는 Si 함유 재료와 도전성 카본의 복합화물 등을 들 수 있다.

[0241] 여기서, SiO_x는, SiO 및 SiO_2 중 적어도 일방과, Si를 함유하는 화합물로, x는, 통상 0.01 이상 2 미만이다. 그리고, SiO_x는, 예를 들어, 일산화규소(SiO)의 불균화 반응을 이용하여 형성할 수 있다. 구체적으로는, SiO_x는, SiO를, 임의로 폴리비닐알코올 등의 폴리머의 존재하에서 열처리하여, 규소와 이산화규소를 생성시킴으로써 조제할 수 있다. 한편, 열처리는, SiO와, 임의로 폴리머를 분쇄 혼합한 후, 불활성 가스 분위기하에서 행할 수 있다.

[0242] Si 함유 재료와 탄소 재료의 혼합물로는, 규소나 SiO_x 등의 Si 함유 재료와, 탄소질 재료나 흑연질 재료 등의 탄소 재료를, 임의로 폴리비닐알코올 등의 폴리머의 존재하에서 분쇄 혼합한 것을 들 수 있다. 한편, 탄소질 재료나 흑연질 재료로는, 탄소계 부극 활물질로서 사용할 수 있는 재료를 사용할 수 있다.

[0243] Si 함유 재료와 도전성 카본의 복합화물로는, 예를 들어, SiO와, 폴리비닐알코올 등의 폴리머와, 임의로 탄소 재료와의 분쇄 혼합물을, 예를 들어 불활성 가스 분위기하에서 열처리하여 이루어지는 화합물을 들 수 있다. 여기서, 분쇄 혼합물을 열처리할 때의 온도가 높은 경우에는, 탄화한 폴리머나 임의 성분으로서 배합한 탄소 재료로 이루어지는 도전성 카본의 매트릭스 중에 SiO의 불균화 반응에 의해 생성된 SiO_x가 분산된 복합화물(Si-SiO_x-C 복합체)이 생성된다. 또한, 분쇄 혼합물을 열처리할 때의 온도가 비교적 낮은 경우에는, SiO 중의 Si의 일부가 도전성 카본으로 치환된 복합화물(SiO-C)이 생성된다.

[0244] 한편, 상술한 부극 활물질은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0245] <그 밖의 성분>

[0246] 슬러리 조성물에 배합할 수 있는 그 밖의 성분으로는, 특별히 한정하지 않고, 분산제, 점도 조정제(증점제), 포스파이트계 산화 방지제, 금속 포착제, 도전재 등을 들 수 있다. 한편, 그 밖의 성분은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0247] <슬러리 조성물의 조제>

[0248] 슬러리 조성물의 조제 방법은, 특별히 한정은 되지 않는다.

[0249] 예를 들어, 바인더 조성물과, 전극 활물질과, 필요에 따라 사용되는 그 밖의 성분을, 바인더 조성물에 통상 포함되는 수상(수계 매체)의 존재하에서 혼합하여 슬러리 조성물을 조제할 수 있다.

[0250] 한편, 혼합 방법은 특별히 제한되지 않지만, 통상 사용될 수 있는 교반기나, 분산기를 사용하여 혼합할 수 있다.

[0251] (비수계 이차 전지용 전극)

[0252] 본 발명의 비수계 이차 전지용 전극은, 상술한 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 전극 합재층을 구비한다. 따라서, 전극 합재층은, 상술한 슬러리 조성물의 건조물로 이루어지고, 통상, 전극 활물질과, 입자상 결착재에서 유래하는 성분을 함유하고, 임의로, 그 밖의 성분을 더 함유한다. 한편, 전극 합재층 중에 포함되어 있는 각 성분은, 상기 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물 중에 포함되어 있던 것으로, 그들 각 성분의 호적한 존재비는, 슬러리 조성물 중의 각 성분의 호적한 존재비와 동일하다. 또한, 입자상 결착재는, 슬러리 조성물 중에서는 입자 형상으로 존재하지만, 슬러리 조성물을 사용하여 형성된 전극 합재층 중에서는, 입자 형상이어도 되고, 그 밖의 임의의 형상이어도 된다.

[0253] 그리고, 본 발명의 비수계 이차 전지용 전극은, 상술한 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물을 사용하여 전극 합재층을 형성하고 있으므로, 우수한 필 강도를 갖고 있다. 따라서, 본 발명의 비수계 이차 전지용 전극을 구비하는 비수계 이차 전지는, 우수한 성능을 발휘할 수 있으며, 예를 들어, 사이클 특성 등의 전지 특성이 우수한 동시에, 내부 저항이 저감되어 있다.

[0254] <비수계 이차 전지용 전극의 제조>

[0255] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지용 전극의 전극 합재층은, 예를 들어, 이하의 방법을 이용하여 형성할 수 있다.

[0256] 1) 본 발명의 슬러리 조성물을 집전체의 표면에 도포하고, 이어서 건조시키는 방법;

[0257] 2) 본 발명의 슬러리 조성물에 집전체를 침지 후, 이것을 건조시키는 방법; 및

[0258] 3) 본 발명의 슬러리 조성물을 이형 기재 상에 도포하고, 건조시켜 전극 합재층을 제조하고, 얻어진 전극 합재층을 집전체의 표면에 전사하는 방법.

[0259] 이들 중에서도, 상기 1)의 방법이, 전극 합재층의 층두께 제어를 하기 쉬운 점에서 특히 바람직하다. 상기 1)의 방법은, 상세하게는, 슬러리 조성물을 집전체 상에 도포하는 공정(도포 공정)과, 집전체 상에 도포된 슬러리 조성물을 건조시켜 집전체 상에 전극 합재층을 형성하는 공정(건조 공정)을 포함한다.

[0260] [도포 공정]

[0261] 상기 슬러리 조성물을 집전체 상에 도포하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않고 공지의 방법을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 도포 방법으로는, 닥터 블레이드법, 딥법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 브러시 도포법 등을 이용할 수 있다. 이 때, 슬러리 조성물을 집전체의 편면에만 도포해도 되고, 양면에 도포해도 된다. 도포 후 건조 전의 집전체 상의 슬러리막의 두께는, 건조시켜 얻어지는 전극 합재층의 두께에 따라 적당히 설정할 수 있다.

[0262] 한편, 본 발명의 슬러리 조성물을 사용하면, 슬러리 조성물을 집전체 상에 고속으로 도포하여 전극을 제조한 경우라도, 형성되는 전극에 우수한 필 강도를 발휘시킬 수 있으므로, 상기 슬러리 조성물을 고속 도공에 사용할 수 있다.

[0263] 여기서, 슬러리 조성물을 도포하는 집전체로는, 전기 도전성을 갖고, 또한, 전기 화학적으로 내구성이 있는 재료가 사용된다. 구체적으로는, 집전체로는, 예를 들어, 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인리스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등으로 이루어지는 집전체를 사용할 수 있다. 한편, 상기의 재료는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0264] [건조 공정]

[0265] 집전체 상의 슬러리 조성물을 건조시키는 방법으로는, 특별히 한정되지 않고 공지의 방법을 이용할 수 있으며,

예를 들어 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조법, 진공 건조법, 적외선이나 전자선 등의 조사에 의한 건조법을 이용할 수 있다. 이와 같이 집전체 상의 슬러리 조성물을 건조시킴으로써, 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여, 집전체와 전극 합재층을 구비하는 비수계 이차 전지용 전극을 얻을 수 있다. 한편, 본 발명의 슬러리 조성물을 사용하면, 집전체 상에 도포된 슬러리 조성물을 고속으로 건조시켜 전극을 제조한 경우라도, 형성되는 전극에 우수한 필 강도를 발휘시킬 수 있다.

[0266] 한편, 건조 공정 후, 금형 프레스 또는 롤 프레스 등을 사용하여, 전극 합재층에 가압 처리를 실시해도 된다. 가압 처리에 의해, 전극 합재층과 집전체의 밀착성을 향상시키는 동시에 얻어지는 전극 합재층을 고밀도화할 수 있다. 또한, 전극 합재층이 경화성의 중합체를 포함하는 경우에는, 전극 합재층의 형성 후에 상기 중합체를 경화시키는 것이 바람직하다.

[0267] (비수계 이차 전지)

[0268] 본 발명의 비수계 이차 전지는, 정극과, 부극과, 전해액과, 세퍼레이터를 구비하고 있고, 상술한 비수계 이차 전지용 전극을 정극 및 부극 중 적어도 일방으로서 사용한다. 그리고, 본 발명의 비수계 이차 전지는, 상술한 비수계 이차 전지용 전극을 정극 및 부극 중 적어도 일방으로서 사용하여 제조되기 때문에, 우수한 성능을 발휘할 수 있으며, 예를 들어, 사이클 특성 등의 전지 특성이 우수한 동시에, 내부 저항이 저감되어 있다.

[0269] 한편, 이하에서는, 일례로서 이차 전지가 리튬 이온 이차 전지인 경우에 대하여 설명하는데, 본 발명은 하기의 일례에 한정되는 것은 아니다.

[0270] <전극>

[0271] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지에서 사용할 수 있는, 상술한 본 발명의 비수계 이차 전지용 전극 이외의 전극으로는, 특별히 한정되지 않고, 이차 전지의 제조에 사용되고 있는 기지의 전극을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 상술한 본 발명의 비수계 이차 전지용 전극 이외의 전극으로는, 기지의 제조 방법을 이용하여 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극 등을 사용할 수 있다.

[0272] <전해액>

[0273] 전해액으로는, 통상, 유기 용매에 지지 전해질을 용해시킨 유기 전해액이 사용된다. 리튬 이온 이차 전지의 지지 전해질로는, 예를 들어, 리튬염이 사용된다. 리튬염으로는, 예를 들어, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, $LiClO_4$, CF_3SO_3Li, $C_4F_9SO_3Li$, CF_3COOLi, $(CF_3CO)_2NLi$, $(CF_3SO_2)_2NLi$, $(C_2F_5SO_2)NLi$ 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 용매에 녹기 쉬워 높은 해리도를 나타내므로, $LiPF_6$, $LiClO_4$, CF_3SO_3Li가 바람직하다. 한편, 전해질은 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 통상은, 해리도가 높은 지지 전해질을 사용할수록 리튬 이온 전도도가 높아지는 경향이 있으므로, 지지 전해질의 종류에 의해 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.

[0274] 전해액에 사용하는 유기 용매로는, 지지 전해질을 용해할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 디메틸카보네이트(DMC), 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 비닐렌카보네이트(VC) 등의 카보네이트류; γ-부티로락톤, 포름산메틸 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류; 술포란, 디메틸술폭시드 등의 함황 화합물류; 등이 호적하게 사용된다. 또한 이들 용매의 혼합액을 사용해도 된다. 그 중에서도, 유전율이 높아, 안정적인 전위 영역이 넓으므로, 카보네이트류를 사용하는 것이 바람직하다. 통상, 사용하는 용매의 점도가 낮을수록 리튬 이온 전도도가 높아지는 경향이 있으므로, 용매의 종류에 의해 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.

[0275] 한편, 전해액 중의 전해질의 농도는 적당히 조정할 수 있다. 또한, 전해액에는, 기지의 첨가제를 첨가할 수 있다.

[0276] <세퍼레이터>

[0277] 세퍼레이터로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2012-204303호에 기재된 것을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 세퍼레이터 전체의 막두께를 얇게 할 수 있고, 이에 의해, 이차 전지 내의 전극 활물질의 비율을 높여 체적당의 용량을 높일 수 있다는 점에서, 폴리올레핀계(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리염화비닐)의 수지로 이루어지는 미다공막이 바람직하다.

[0278] 그리고, 본 발명의 이차 전지는, 예를 들어, 정극과 부극을 세퍼레이터를 개재하여 중첩하고, 이것을 필요에 따라 전지 형상에 따라 감기, 접기 등을 하여 전지 용기에 넣고, 전지 용기에 전해액을 주입하여 봉구함으로써 제

조할 수 있다. 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지에서는, 정극 및 부극 중 적어도 일방, 바람직하게는 부극으로서, 상술한 비수계 이차 전지용 전극을 사용한다. 한편, 본 발명의 비수계 이차 전지에는, 이차 전지의 내부의 압력 상승, 과충방전 등의 발생을 방지하기 위하여, 필요에 따라, 퓨즈, PTC 소자 등의 과전류 방지 소자, 익스팬디드 메탈, 리드판 등을 설치해도 된다. 이차 전지의 형상은, 예를 들어, 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등 어느 것이어도 된다.

[0279] **실시예**

[0280] 이하, 본 발명에 대하여 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하의 설명에 있어서, 양을 나타내는 「%」 및 「부」는, 특별히 언급하지 않는 한, 질량 기준이다.

[0281] 그리고, 실시예 및 비교예에 있어서, 입자상 결착재의 동적 광 산란법에 의해 측정된 평균 입자경 Da, 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 체적 평균 입자경 Db, 바인더 조성물의 점도 및 택성, 부극의 필 강도, 그리고, 리튬 이온 이차 전지의 내부 저항 및 사이클 특성은, 이하의 방법으로 측정 또는 평가하였다.

[0282] (측정 또는 평가 방법)

[0283] <동적 광 산란법에 의해 측정된 입자상 결착재의 평균 입자경 Da>

[0284] 바인더 조성물에 대하여 염산 또는 수산화나트륨을 필요에 따라 첨가하여, 바인더 조성물의 pH를 6.0 또는 8.0으로 조정하였다. 동적 광 산란법을 측정 원리로 하는 입도 분포 측정 장치(오츠카 전자 주식회사 제조, 형식 「nanoSAQLA」)를 사용하여, 상기에서 얻어진 pH 조정 후의 바인더 조성물(입자상 결착재의 수분산액)의 입도 분포(체적 기준)를 측정하고, 측정된 입도 분포에 있어서, 소경측으로부터 계산한 광 산란 강도의 누적도수가 50%가 되는 입자경(D50)을 평균 입자경 Da로 하였다. 한편, 동적 광 산란법의 측정 조건은 이하와 같다.

[0285] 분산매: 이온 교환수

[0286] 측정 온도: 25±1℃

[0287] 측정 농도(고형분 농도): 0.5 질량%

[0288] 산란 각도: 168.8°

[0289] 광원 레이저 파장: 660nm

[0290] <레이저 회절 산란법에 의해 측정된 입자상 결착재의 체적 평균 입자경 Db>

[0291] 레이저 회절 산란법을 측정 원리로 하는 입도 분포 측정 장치(베크만·쿨터, 제품명 「LS13 320 XR」)를 사용하여, 얻어진 바인더 조성물(입자상 결착재의 수분산액)의 입도 분포(체적 기준)를 측정하고, 측정된 입도 분포에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경(D50)을 평균 입자경 Db로 하였다.

[0292] <바인더 조성물의 점도>

[0293] 물의 첨가 또는 농축에 의한 수분 제거에 의해, 얻어진 바인더 조성물의 고형분 농도를 30 질량%로 조정하고, 염산 또는 수산화나트륨을 필요에 따라 첨가하여 pH를 6.0 또는 8.0으로 조정한 후, B형 점도계(토키 산업사 제조, 제품명 「TVB-10」, 회전수: 60 rpm)를 사용하여, 바인더 조성물의 점도를 측정하였다. 점도 측정시의 온도는 25℃였다.

[0294] <바인더 조성물의 택성>

[0295] 바인더 조성물을 구리박 상에 건조 후의 필름 두께가 5μm가 되도록 도포하고, 110℃에서 5분간 건조시켜, 바인더 필름을 제작하였다. 제작한 필름을 30mm × 20mm의 치수로 잘라내어 시험편으로 하였다. 당해 시험편의 일방의 면에 대하여, SUS제 프로브(10mmφ)를, 누름 속도 3 mm/s, 누름 하중: 100gf, 누름 유지 시간 1초의 조건으로, 누름 동작을 행하고, 이어서, 끌어올림 속도 3 mm/s로, SUS제 프로브를 끌어올렸을 때에 있어서의, 택 강도(N)를 측정하고, 하기의 기준에 의해 평가하였다. 택 강도가 낮을수록, 건조기 등으로의 부착이 일어나지 않아 생산성이 양호해진다(택 강도가 높으면, 건조기의 벽면이나 반송기 등에 단단하게 부착되기 시작해 생산 효율이 떨어질 뿐만 아니라 균일한 품질이 얻어지지 않는 등의 문제도 발생하여 바람직하지 않다). 또한, 택 강도가 낮을수록, 롤로 가공하였을 때에 있어서의 롤로의 점착성이 낮아, 롤 가공성이 우수하다고 판단할 수 있다.

[0296] A: 택 강도가 4N 이하

[0297] B: 택 강도가 4N보다 크고 8N 이하

[0298] C: 택 강도가 8N보다 큼

[0299] <부극의 필 강도>

[0300] 제작한 부극을 길이 100mm, 폭 10mm의 장방형으로 잘라내어 시험편으로 하였다. 이 시험편을, 부극 합재층의 표면을 아래로 하여, 부극 합재층의 표면에 셀로판 테이프를 첩부하였다. 이 때, 셀로판 테이프로는 JIS Z1522에 규정되는 것을 사용하였다. 또한, 셀로판 테이프는 시험대에 고정해 두었다. 그 후, 집전체의 일단을 연직 상방으로 인장 속도 50 mm/분으로 잡아당겨 떼어냈을 때의 응력을 측정하였다. 이 측정을 3회 행하여, 그 평균값을 구하고, 당해 평균값을 필 강도로 하여, 하기의 기준으로 평가하였다.

[0301] A: 필 강도가 10 N/m 이상

[0302] B: 필 강도가 7 N/m 이상 10 N/m 미만

[0303] C: 필 강도가 7 N/m 미만

[0304] <리튬 이온 이차 전지의 내부 저항>

[0305] 리튬 이온 이차 전지의 내부 저항을 평가하기 위하여, 이하와 같이 하여 IV 저항을 측정하였다. 온도 25℃에서, 전압이 4.2V가 될 때까지 0.1C의 충전 레이트로 충전하고, 10분간 휴지한 후, 0.1C의 방전 레이트로 3.0V까지 정전류(CC) 방전시키는 조작을 3회 반복하는 컨디셔닝 처리를 실시하였다. 그 후, -10℃ 분위기하에서, 1C(C는 정격 용량(mA)/1시간(h)으로 나타내어지는 수치)로 3.75V까지 충전한 후, 3.75V를 중심으로 하여 0.5C, 1.0C, 1.5C, 2.0C로, 20초간 충전과 20초간 방전을 각각 행하였다. 그리고, 각각의 경우에 대하여, 충전측에 있어서의 15초 후의 전지 전압을 전류값에 대하여 플롯하고, 그 기울기를 IV 저항(Ω)으로서 구하였다. 얻어진 IV 저항의 값(Ω)에 대하여, 비교예 1의 IV 저항과 비교하여, 하기의 기준에 의해 평가를 행하였다. 한편, IV 저항의 값이 작을수록, 이차 전지의 내부 저항이 낮은 것을 나타낸다.

[0306] A: 비교예 1의 IV 저항에 대하여, 80% 이상 85% 미만

[0307] B: 비교예 1의 IV 저항에 대하여, 85% 이상 95% 미만

[0308] C: 비교예 1의 IV 저항에 대하여, 95% 이상 105% 미만

[0309] D: 비교예 1의 IV 저항에 대하여, 105% 이상

[0310] <리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성>

[0311] 실시예, 비교예에서 제작한 리튬 이온 이차 전지를, 전해액 주액 후, 온도 25℃에서 5시간 정치하였다. 다음으로, 온도 25℃, 0.2C의 정전류법으로, 셀 전압 3.65V까지 충전하고, 그 후, 온도 60℃에서 12시간 에이징 처리를 행하였다. 그리고, 온도 25℃, 0.2C의 정전류법으로, 셀 전압 3.00V까지 방전하였다. 그 후, 0.2C의 정전류법으로, 정전류(CC)-정전압(CV) 충전(상한 셀 전압 4.20V)을 행하고, 0.2C의 정전류법으로 3.00V까지 CC 방전하였다. 이 0.2C에 있어서의 충방전을 3회 반복 실시하였다.

[0312] 그 후, 온도 25℃의 환경하, 셀 전압 4.20-3.00V, 1.0C의 충방전 레이트로 충방전의 조작을 100 사이클 행하였다. 그 때, 제1회째의 사이클의 방전 용량을 X1, 제100회째의 사이클의 방전 용량을 X2라고 정의하였다. 그 방전 용량 X1 및 방전 용량 X2를 이용하여, $\Delta C' = (X2/X1) \times 100(\%)$으로 나타내어지는 용량 변화율을 구하고, 이하의 기준에 의해 평가하였다. 이 용량 변화율 ΔC'의 값이 클수록, 사이클 특성이 우수한 것을 나타낸다.

[0313] A: ΔC'이 93% 이상

[0314] B: ΔC'이 90% 이상 93% 미만

[0315] C: ΔC'이 87% 이상 90% 미만

[0316] D: ΔC'이 87% 미만

[0317] (실시예 1)

[0318] <제1 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제>

[0319] 먼저, 1단째의 중합에서는, 교반기 장착 5 MPa 내압 용기 A에, 방향족 비닐 단량체로서 스티렌 24.0 부, 지방족 공액 디엔 단량체로서 1,3-부타디엔 73.0 부, 유화제로서 알킬디페닐에테르디술폰산염 0.6 부, 이온 교환수 143 부, 연쇄 이동제로서 tert-도데실메르캅탄 0.1 부 및 중합 개시제로서 과황산칼륨 0.3 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 55℃로 가온하여 중합을 개시시키고, 10시간 반응시켰다. 이어서 65℃로 가온하고, 6시간 더 반응시켰다. 그 후, 2단째의 중합으로서, 메타크릴산 3 부를 첨가하고, 85℃로 가온하여, 6시간 더 반응시켰다. 그 후, 가열 감압 증류에 의해 미반응 단량체의 제거를 행하고, 노화 방지제로서 Wingstay L 분산물 1 부를 첨가하여, 제1 입자상 결착재를 포함하는 수분산액을 얻었다.

[0320] <제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제>

[0321] 먼저, 1단째의 중합에서는, 교반기를 구비한 반응기 B에, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서 부틸아크릴레이트 76.5 부, 산성 관능기 함유 단량체(에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체)로서 메타크릴산 1.0 부, 불포화 카르복실산아미드 단량체로서 N-메틸올아크릴아미드 1.5 부, 가교성 단량체 단위(불포화 카르복실산 에폭시 단량체)로서 알릴글리시딜에테르 1.5 부, 그 밖의 단량체 2로서 아크릴로니트릴 1.5 부, 유화제로서 도데실벤젠술폰산나트륨 0.3 부, 중합 개시제로서 과황산암모늄 0.5 부, 이온 교환수 300 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 70℃로 가온하여 4시간 반응을 진행시켰다. 이어서, 2단째의 중합에서는, 방향족 비닐 단량체로서 스티렌 15.0 부를, 첨가 시간 1시간 이내에 중합계 내에 첨가하였다. 첨가 종료 후, 80℃로 가온하여 2시간 반응을 진행시켰다. 그 후, 3단째의 중합에서는, 산성 관능기 함유 단량체(에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체)로서 메타크릴산 3.0 부를 첨가하고, 4시간 더 반응시켰다. 이렇게 하여 얻어진 중합 생성물을 포함한 수분산액을 30℃ 이하까지 냉각하였다. 이상에 의해, 1단째의 중합으로 형성된 중합체를 포함하는 코어부와 2단째의 중합으로 형성된 중합체를 포함하는 쉘부를 갖는 코어쉘 입자의 표층부에, 3단째의 중합으로 형성된 중합체를 포함하는 구조를 갖는 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액을 얻었다.

[0322] <수분산액의 혼합에 의한 바인더 조성물의 조제>

[0323] 제1 입자상 결착재를 포함하는 수분산액과 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액을 혼합하여, 리튬 이온 이차 전지 부극용 바인더 조성물을 얻었다. 바인더 조성물에 포함되는 입자상 결착재의 질량비는, 제1 입자상 결착재가 80%, 제2 입자상 결착재가 20%의 배합 비율이었다.

[0324] 얻어진 바인더 조성물을 사용하여, 입자상 결착재의 동적 광 산란법에 의해 측정된 pH 6.0 및 8.0에서의 평균 입자경 Da, 레이저 회절 산란법에 의해 측정된 체적 평균 입자경 Db, 및 바인더 조성물의 택성을 측정 또는 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0325] <비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물의 조제>

[0326] 디스퍼 장착의 플래네터리 믹서에, 부극 활물질로서의 인조 흑연(탭 밀도: 0.85 g/cm^3, 용량: 360 mAh/g) 100 부, 도전재로서의 카본 블랙(TIMCAL사 제조, 제품명 「SuperC65」) 1 부, 증점제로서의 카르복시메틸셀룰로오스(다이셀사 제조, 제품명 「Daicel2200」)의 2% 수용액을 고형분 상당으로 1.2 부 첨가하여 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물을 이온 교환수로 고형분 농도 60%로 조정한 후, 25℃에서 60분간 혼합하였다. 다음으로, 이온 교환수로 고형분 농도 52%로 조정한 후, 25℃에서 15분간 더 혼합하여 혼합액을 얻었다. 얻어진 혼합액에, 상술에서 조제된 바인더 조성물을 고형분 상당량으로 2.0 부, 및 이온 교환수를 넣어, 최종 고형분 농도가 48%가 되도록 조정하였다. 10분간 더 혼합한 후, 감압하에서 탈포 처리함으로써, 유동성이 좋은 부극용 슬러리 조성물을 얻었다.

[0327] <부극의 형성>

[0328] 얻어진 부극용 슬러리 조성물을, 콤마 코터로, 집전체인 두께 15μm의 구리박 상에, 1.2 m/min의 속도(통상 속도)로, 건조 후의 단위 면적당 질량이 10.5 mg/cm^{2}가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 구리박을 1.2 m/min의 속도로 120℃의 오븐 내를 1분간, 130℃의 오븐을 1분간에 걸쳐 반송함으로써 행하였다.

[0329] 얻어진 부극 원단을 롤 프레스로 압연하여, 부극 합재층의 밀도가 1.70 g/cm^{3}인 부극(통상 도공 속도에 의한 부극)을 얻었다. 그리고, 부극의 필 강도를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 슬러리 조성물을 구리박 상에 도포할 때의 속도를 1.2 m/min에서 3.6 m/min(고속)으로 변경하는 동시에, 건조시의 반송 속도도 1.2 m/min에서 3.6 m/min으로 변경하여, 120℃의 오븐 내를 20초간, 150℃의 오븐을 20초간에 걸쳐 반송한 것 이외에는 상기와 동일한 조작을 행하여, 고속 도공으로 제조한 경우의 부극을 얻었다. 그리고, 고속 도공으로 제조

한 경우의 부극의 필 강도를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0330] <정극의 형성>

[0331] 정극 활물질로서의 메디안 직경 12㎛의 $LiCoO_2$를 100 부와, 도전재로서의 아세틸렌 블랙(덴키 화학 공업사 제조, 제품명 「HS-100」)을 2 부와, 결착재로서의 폴리불화비닐리덴(쿠레하사 제조, 제품명 「#7208」)을 고형분 상당으로 2 부와, 용매로서의 N-메틸피롤리돈을 혼합하여 전체 고형분 농도를 70%로 하였다. 이들을 플래네터리 믹서에 의해 혼합하여, 정극용 슬러리 조성물을 얻었다.

[0332] 얻어진 정극용 슬러리 조성물을, 콤마 코터로, 집전체인 두께 20㎛의 알루미늄박 상에, 건조 후의 단위 면적당 질량이 23 mg/cm^2가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 알루미늄박을 0.5 m/분의 속도로 60℃의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 그 후, 120℃에서 2분간 가열 처리하여, 정극 원단을 얻었다. 그리고, 정극 원단을 롤 프레스로 압연하여, 정극 합재층의 밀도가 4.0 g/cm^3인 정극을 얻었다.

[0333] <세퍼레이터의 준비>

[0334] 세퍼레이터 기재로 이루어지는 세퍼레이터로서, 단층의 폴리프로필렌제 세퍼레이터(셀가드사 제조, 제품명 「셀가드 2500」)를 준비하였다.

[0335] <리튬 이온 이차 전지의 제작>

[0336] 상술한 바와 같이 제작한 프레스 후의 리튬 이온 이차 전지용 정극과 프레스 후의 리튬 이온 이차 전지용 부극(통상 도공 속도에 의한 부극)을, 세퍼레이터(두께 20㎛의 폴리프로필렌제 미다공막)를, 세퍼레이터/정극/세퍼레이터/부극이 되도록 개재시킴으로써, 적층체를 얻었다. 다음으로, 전극 및 세퍼레이터의 적층체를, 직경 20mm의 심(芯)에 대하여 권회함으로써, 정극, 세퍼레이터, 및 부극을 구비하는 권회체를 얻었다. 계속해서, 얻어진 권회체를, 10 mm/초의 속도로, 두께 4.5mm가 될 때까지 일방향에서 압축함으로써 편평체를 얻었다. 한편, 얻어진 편평체는 평면시(平面視) 타원형을 하고 있고, 그 장경과 단경의 비(장경/단경)는 7.7이었다. 또한, 비수계 전해액(농도 1.0M의 $LiPF_6$ 용액, 용매: 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC) = 3/7(질량비)의 혼합 용매에, 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC) 2 체적%를 더 첨가)을 준비하였다.

[0337] 다음으로, 상기 편평체를, 상기 비수계 전해액과 함께 알루미늄제의 라미네이트 케이스 내에 수용하였다. 그리고, 부극 리드 및 정극 리드를 소정의 개소에 접속한 후에, 라미네이트 케이스의 개구부를 열로 봉구함으로써, 비수계 이차 전지로서의 라미네이트형 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 한편, 얻어진 이차 전지는, 폭 35mm × 높이 48mm × 두께 5mm의 파우치형이고, 공칭 용량은 700 mAh였다.

[0338] 그리고, 이 리튬 이온 이차 전지의 내부 저항 및 사이클 특성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0339] (실시예 2)

[0340] 수분산액의 혼합에 의한 바인더 조성물의 조제시에, 바인더 조성물에 포함되는 입자상 결착재의 질량비를, 제1 입자상 결착재가 50%, 제2 입자상 결착재가 50%인 배합 비율로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0341] (실시예 3)

[0342] 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제시에, 1단째의 중합에서 사용한 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 부틸아크릴레이트의 첨가량을 76.5 부에서 74.5 부로 변경하고, 3단째의 중합에서 사용한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로서의 메타크릴산의 첨가량을 3.0 부에서 5.0 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0343] (실시예 4)

[0344] 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제시에, 1단째의 중합에서 사용한 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 부틸아크릴레이트의 첨가량을 76.5 부에서 75.5 부로 변경하고, 3단째의 중합에서 사용한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로서의 메타크릴산의 첨가량을 3.0 부에서 20.0 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제

작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0345] (실시예 5)

[0346] 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제시에, 1단째의 중합에서 사용한 단량체의 조성을, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서 부틸아크릴레이트 79.5 부, 산성 관능기 함유 단량체(에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체)로서 메타크릴산 1.0 부, 그 밖의 단량체로서 아크릴로니트릴 1.5 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0347] (실시예 6)

[0348] 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제시에, 1단째의 중합에서 사용한 단량체의 조성을, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서 부틸아크릴레이트 78.0 부, 산성 관능기 함유 단량체(에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체)로서 메타크릴산 1.0 부, 불포화 카르복실산아미드 단량체로서 N-메틸올아크릴아미드 1.5 부, 그 밖의 단량체로서 아크릴로니트릴 1.5 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0349] (실시예 7)

[0350] 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제시에, 1단째의 중합에서 사용한 단량체의 조성을, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서 부틸아크릴레이트 78.0 부, 산성 관능기 함유 단량체(에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체)로서 메타크릴산 1.0 부, 가교성 단량체 단위(불포화 카르복실산 에폭시 단량체)로서 알릴글리시딜에테르 1.5 부, 그 밖의 단량체로서 아크릴로니트릴 1.5 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0351] (실시예 8)

[0352] 제1 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제시에, 1단째의 중합에서 사용한 단량체의 조성을, 방향족 비닐 단량체로서 스티렌 19.0 부, 지방족 공액 디엔 단량체로서 1,3-부타디엔 68.0 부, 그 밖의 단량체 1로서 부틸아크릴레이트 10.0 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0353] (실시예 9)

[0354] 제1 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제시에, 1단째의 중합에서 사용한 그 밖의 단량체 1을, 부틸아크릴레이트에서 아크릴로니트릴로 변경한 것 이외에는, 실시예 8과 동일하게 하여, 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0355] (실시예 10)

[0356] 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제시에, 1단째의 중합에서 사용한 단량체의 조성을, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서 부틸아크릴레이트 82.5 부, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로서 메타크릴산 1.0 부, 그 밖의 단량체로서 아크릴로니트릴 1.5 부로 변경하고, 3단째의 중합을 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0357] (실시예 11)

[0358] 제1 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제시에, 1단째의 중합에서 사용한 단량체의 조성을, 방향족 비닐 단량체로서 스티렌 59.0 부, 지방족 공액 디엔 단량체로서 1,3-부타디엔 39.0 부, 산성 관능기 함유 단량체(에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체)로서 이타콘산 2.0 부로 변경하고, 2단째의 중합을 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여, 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0359] (비교예 1)

[0360] 제1 입자상 결착재를 포함하는 수분산액을, 그대로 바인더 조성물(제1 입자상 결착재 100%)로 한 것 이외에는, 실시예 11과 동일하게 하여, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0361] (비교예 2)

[0362] 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액을, 그대로 바인더 조성물(제2 입자상 결착재 100%)로 한 것 이외에는, 실시예 10과 동일하게 하여, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0363] (비교예 3)

[0364] 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제시에, 1단째의 중합에서 사용한 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 부틸아크릴레이트의 첨가량을 76.5 부에서 79.5 부로 변경하고, 3단째의 중합을 행하지 않고, 이와 같이 하여 얻어진 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액을, 그대로 바인더 조성물(제2 입자상 결착재 100%)로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0365] (비교예 4)

[0366] 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제시에, 1단째의 중합에서 사용한 단량체의 조성을, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서 부틸아크릴레이트 81.5 부, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로서 메타크릴산 1.0 부, 그 밖의 단량체로서 아크릴로니트릴 1.5 부로 변경하고, 2단째의 중합에서 사용한 단량체의 조성을, 방향족 비닐 단량체로서 스티렌 15.0 부, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로서 메타크릴산 1.0 부로 변경하고, 3단째의 중합을 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 11과 동일하게 하여, 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0367] (비교예 5)

[0368] 제2 입자상 결착재를 포함하는 수분산액의 조제시에, 1단째의 중합에서 사용한 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 부틸아크릴레이트의 첨가량을 74.5 부에서 79.5 부로 변경하고, 3단째의 중합을 행하지 않고, 수분산액의 혼합에 의한 바인더 조성물의 조제시에, 폴리카르복실산인 아론 T-50(토아 합성 주식회사 제조)을 첨가하여, 바인더 조성물의 조성비를, 제1 입자상 결착재가 47.5%, 제2 입자상 결착재가 47.5%, 폴리카르복실산인 아론 T-50이 5.0%가 되는 배합 비율로 변경한 것 이외에는, 실시예 11과 동일하게 하여, 바인더 조성물, 비수계 이차 전지 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극, 리튬 이온 이차 전지를 제작 또는 준비하고, 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0369] 한편, 표 1 중,

[0370] 「St」는, 스티렌을 나타내고,

[0371] 「BD」는, 1,3-부타디엔을 나타내고,

[0372] 「IA」는, 이타콘산을 나타내고,

[0373] 「BA」는, 부틸아크릴레이트를 나타내고,

[0374] 「AN」은, 아크릴로니트릴을 나타내고,

[0375] 「MAA」는, 메타크릴산을 나타내고,

[0376] 「NMA」는, N-메틸올아크릴아미드를 나타내고,

[0377] 「AGE」는, 알릴글리시딜에테르를 나타내고,

[0378] 「유화제」는, 도데실벤젠술폰산나트륨을 나타낸다.

표 1

[0379]

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
제1 중합체	1단계의 중합 첨가	방향족 비닐 단량체	St	St	St	St	St	St	St	St	St	St	St	St			St	St
			24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	19.0	19.0	24.0	59.0	59.0			59.0	59.0
		지방족 공역 디엔 단량체	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD			BD	BD
			73.0	73.0	73.0	73.0	73.0	73.0	73.0	68.0	68.0	73.0	39.0	39.0			39.0	39.0
		산성 관능기 함유 단량체 (카르복실기 함유 단량체)	종류										IA	IA			IA	IA
			양(질량부)										2.0	2.0			2.0	2.0
		그 밖의 단량체 1	종류							BA	AN							
			양(질량부)							10.0	10.0							
	2단계의 중합 첨가	산성 관능기 함유 단량체 단위 (카르복실기 함유 단량체)	종류	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA						
			양(질량부)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0						
	각 단량체 단위의 함유 합계		양(질량부)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0			100.0	100.0
	중합체 중의 유화제량		양(질량부)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7			0.7	0.7
제2 중합체	1단계의 중합 첨가	(메트)아크릴산에스테르 단량체	종류	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA	BA		BA	BA	BA	BA
			양(질량부)	76.5	76.5	74.5	75.5	79.5	78.0	76.5	76.5	82.5	74.5		82.5	79.5	81.5	79.5
		산성 관능기 함유 단량체 단위 (카르복실기 함유 단량체)	종류	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA		MAA	MAA	MAA	MAA
			양(질량부)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0
		폴포화 카르복실산이미드 단량체	종류	NMA	NMA	NMA	NMA	NMA	NMA	NMA	NMA	NMA	NMA		NMA	NMA		NMA
			양(질량부)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5		1.5
		기교성 단량체 단위 (폴포화 카르복실산 에폭시 단량체)	종류	AGE	AGE	AGE	AGE		AGE	AGE	AGE	AGE	AGE		AGE	AGE		AGE
			양(질량부)	1.5	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5		1.5
		그 밖의 단량체 2	종류	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN		AN	AN	AN	AN
			양(질량부)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5
	2단계의 중합 첨가	방향족 비닐 단량체	종류	St	St	St	St	St	St	St	St	St	St		St	St	St	St
			양(질량부)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0		15.0	15.0	15.0	15.0
		산성 관능기 함유 단량체 단위 (카르복실기 함유 단량체)	종류														MAA	
			양(질량부)														1.0	
	3단계의 중합 첨가	산성 관능기 함유 단량체 단위 (카르복실기 함유 단량체)	종류	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA					
			양(질량부)	3.0	5.0	20.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	5.0					
	각 단량체 단위의 함유 합계		양(질량부)	100.0	100.0	116.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	0.0	100.0	100.0	100.0	
	중합체 중의 유화제량		양(질량부)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
제1 중합체와의 혼합			종류															아트 T-505
			양(질량부)															
특성	제1 중합체	블렌드비	[%]	80	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100			50	47.5
	제2 중합체	블렌드비	[%]	20	50	50	50	50	50	50	50	50	50		100	100	50	47.5
	B형 점도(@pH 6 고형분 농도 30%)	η1(mPa・s)	[mPa・s]	40	20	40	60	20	20	20	20	20	3	6	3	3	4	20
	B형 점도(@pH 8 고형분 농도 30%)	η2(mPa・s)	[mPa・s]	1,200	400	600	1,000	600	600	600	600	300	50	10	5	5	7	300
		(η2-η1)/η1		29.0	19.0	14.0	15.7	39.0	39.0	39.0	39.0	14.0	15.7	0.7	0.7	0.7	0.8	14.0
		@pH6/@pH8																
	레이저 회절 산란법에 의해 측정된 체적 평균 입자경	D1 (제1 중합체)	[nm]	120	120	120	120	120	120	120	120	75	170	—	—	—	130	130
		D2 (제2 중합체)	[nm]	430	430	430	450	430	430	430	430	330	430	—	—	—	300	300
	동적 광산란법에 의해 측정된 평균 입자경	Db	[nm]	125	140	160	200	140	140	85	85	85	190	130	286	340	125	125
		Da	[nm]	200	180	230	250	180	180	170	170	170	200	125	281	355	109	109
		Da/Db	[—]	1.60	1.29	1.28	1.25	1.29	1.29	2.00	2.00	2.00	1.05	0.96	0.97	1.04	0.87	0.87
평가	바인더의 탁성			A	A	A	A	B	B	A	A	B	A	A	C	B	B	B
	필 강도			A	A	A	A	B	B	A	A	B	A	C	C	C	C	C
	고속 도공의 필 강도			A	A	A	A	B	A	B	B	B	B	C	C	C	C	C
	내부 저항			B	A	A	B	A	A	A	A	B	A	C	B	B	C	C
	사이클 특성			B	A	A	B	B	B	A	A	B	B	C	C	C	C	C

[0380] 표 1로부터, 본 발명의 범위 내인 실시예 1 ~ 11에서 제작한 바인더 조성물을 사용하면, 필 강도가 우수한 비수계 이차 전지용 전극을 형성 가능하고, 또한, 양호한 택성을 갖는 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 제공할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0381] **산업상 이용가능성**

[0382] 본 발명에 의하면, 필 강도가 우수한 비수계 이차 전지용 전극을 형성 가능하고, 또한, 양호한 택성을 갖는 비수계 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 제공할 수 있다.

[0383] 또한, 본 발명에 의하면, 필 강도가 우수한 비수계 이차 전지용 전극을 형성 가능한 비수계 이차 전지 전극용 슬러리 조성물을 제공할 수 있다.

[0384] 또한, 본 발명에 의하면, 필 강도가 우수한 비수계 이차 전지용 전극, 및 당해 비수계 이차 전지용 전극을 구비

하는 비수계 이차 전지를 제공할 수 있다.