

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/065909 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/62 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
C08F 220/56 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
C08L 33/00 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
C08L 51/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/036116

(22) 国際出願日: 2018年9月27日(27.09.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-188835 2017年9月28日(28.09.2017) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (**ZEON CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 足立 祐輔(**ADACHI Yusuke**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 園部 健矢(**SONOBE Kenya**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 一色 康博(**ISSHIKI Yasuhiro**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 増田 愛(**MASUDA Ai**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 (**SUGIMURA Kenji**); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** BINDER COMPOSITION FOR SECONDARY BATTERY, SLURRY COMPOSITION FOR SECONDARY BATTERY, FUNCTIONAL LAYER FOR SECONDARY BATTERY, ELECTRODE LAYER FOR SECONDARY BATTERY, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用バインダー組成物、二次電池用スラリー組成物、二次電池用機能層、二次電池用電極層および二次電池

(57) **Abstract:** Provided is a binder composition for a secondary battery, from which it is possible to prepare a low-foaming slurry composition for a secondary battery and which can improve the handling properties of a functional layer or electrode layer formed using the prepared slurry composition for a secondary battery. This binder composition for a secondary battery contains a polymer A and a solvent, the polymer A contains amide group-containing monomer units and carboxylic acid ester-containing monomer units having a C₂₋₉ alkyl chain, and the content of carboxylic acid ester-containing units in the polymer A is 12-28 mass%.

(57) 要約: 泡立ちの少ない二次電池用スラリー組成物を調製することができると共に、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性を向上させることができる二次電池用バインダー組成物を提供する。本発明の二次電池用バインダー組成物は、重合体Aおよび溶媒を含む二次電池用バインダー組成物であって、前記重合体Aが、アミド基含有単量体単位および炭素数2以上9以下のアルキル鎖を有するカルボン酸エステル含有単量体単位を含み、前記重合体A中におけるカルボン酸エステル含有単量体単位の含有量が、12質量%以上28質量%以下である。



WO 2019/065909 A1

明 細 書

発明の名称：

二次電池用バインダー組成物、二次電池用スラリー組成物、二次電池用機能層、二次電池用電極層および二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用バインダー組成物、二次電池用スラリー組成物、二次電池用機能層、二次電池用電極層および二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの非水系二次電池（以下、「二次電池」と略記する場合がある）は、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。そして二次電池は、一般に、電極層を有する電極（正極、負極）、および、正極と負極とを隔離して正極と負極との間の短絡を防ぐセパレータなどの電池部材を備えている。また近年では、耐熱性や強度の向上を目的とした多孔膜層や、電池部材間の接着性の向上を目的とした接着層、などの機能層を備える電池部材が使用されている。

[0003] ここで、上述した電池部材中の成分や、電池部材同士を接着させること等を目的として、結着性を有する結着材が使用されている。そして二次電池の更なる性能向上を達成すべく、電極合材層（正極合材層、負極合材層）等の電極層の形成や、多孔膜層、接着層等の機能層の形成に用いられる結着材の改良が試みられている（例えば、特許文献1～3参照）。

[0004] 特許文献1では、（メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位を含有する水溶性重合体を含有する蓄電デバイス用スラリーを用いることで、集電体やセパレータとの密着性に優れた層を形成できると共に、充放電特性に優れた蓄電デバイスを製造する技術が提案されている。

特許文献2では、（メタ）アクリルアミドに由来する繰り返し単位を含有する水溶性重合体と、所定の大きさの活物質と、液状媒体と、を含む蓄電デ

バイス電極用スラリーを用いることで、集電体やセパレータとの密着性に優れた層を形成できると共に、充放電特性に優れた蓄電デバイスを製造する技術が提案されている。

特許文献3では、(i) 不飽和カルボン酸類の重合性単量体と、(ii) (メタ) アクリルアミドと、(iii) ビニル単量体とを含む単量体群を重合してなる水溶性樹脂(a)と、ビニル単量体を乳化重合してなる有機粒子(b)とを含む電気化学セル用アクリル系水分散体を用いることで、金属集電体に対して十分な密着性を有し、かつ電気化学的に安定で電気化学セルが膨れにくく、従来の静電気容量・内部抵抗を維持しながら、特に二次電池のサイクル特性を向上させる技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2015-022956号公報

特許文献2：特開2015-106488号公報

特許文献3：特許第5943602号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来、二次電池においては、二次電池用スラリー組成物の泡立ちの問題や、機能層または電極層のハンドリング性の問題については、十分な検討がなされていなかった。そのため、二次電池においては、泡立ちの少ない二次電池用スラリー組成物を調製できると共に、該調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性を向上させる技術を提供することが求められている。

課題を解決するための手段

[0007] そこで、本発明者らは、泡立ちの少ない二次電池用スラリー組成物を調製できると共に、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性を向上させる技術を提供すること

を目的として鋭意検討を行った。そこで、本発明者らは検討を重ね、所定の重合体 A および溶媒を含むバインダー組成物を用いれば、泡立ちの少ない二次電池用スラリー組成物を調製することができると共に、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性を向上させることができることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池用バインダー組成物は、重合体 A および溶媒を含む二次電池用バインダー組成物であって、前記重合体 A が、アミド基含有単量体単位および炭素数 2 以上 9 以下のアルキル鎖を有するカルボン酸エステル含有単量体単位を含み、前記重合体 A 中におけるカルボン酸エステル含有単量体単位の含有量が、12 質量%以上 28 質量%以下である、ことを特徴とする。このように、アミド基含有単量体単位および所定量の炭素数 2 以上 9 以下のアルキル鎖を有するカルボン酸エステル含有単量体単位を含む重合体 A と、溶媒とを含む二次電池用バインダー組成物を用いれば、泡立ちの少ない二次電池用スラリー組成物を調製することができると共に、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性を向上させることができる。

なお、本発明において「単量体単位を含む」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に単量体由来の繰り返し単位が含まれている」ことを意味する。また、本願明細書において、「機能層のハンドリング性を向上させる」とは、例えば、本願実施例で評価した「耐ブロッキング性」を向上させることなどを含み、「電極層のハンドリング性を向上させる」とは、例えば、本願実施例で評価した「電極ロールプレス時の電極層剥がれ」を少なくすることなどを含む。

なお、本発明において、「アミド基含有単量体単位の含有割合」および「カルボン酸エステル含有単量体単位の含有割合」は、 $^1\text{H-NMR}$ などの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

[0009] ここで、本発明の二次電池用バインダー組成物において、前記重合体 A 中

におけるアミド基含有単量体単位の含有量が、25質量%以上40質量%以下であることが好ましい。前記重合体A中におけるアミド基含有単量体単位の含有量が、25質量%以上40質量%以下であれば、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性をさらに向上させることができると共に、バインダー組成物を用いて形成される電極またはセパレータを備える二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0010] また、本発明の非水系二次電池用バインダー組成物において、前記重合体Aが、酸官能基含有単量体単位をさらに含み、前記重合体A中における酸官能基含有単量体単位の含有量が、32質量%以上50質量%以下であることが好ましい。前記重合体Aが、酸官能基含有単量体単位をさらに含み、前記重合体A中における酸官能基含有単量体単位の含有量が、32質量%以上50質量%以下であれば、二次電池用スラリー組成物の増粘を抑制することができると共に、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性をさらに向上させることができる。

なお、本発明において、「酸官能基含有単量体単位の含有割合」は、 ^1H -NMRなどの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

[0011] また、本発明の二次電池用バインダー組成物において、前記重合体Aの重量平均分子量が、50,000以上10,000,000以下であることが好ましい。前記重合体Aの重量平均分子量が、50,000以上10,000,000以下であれば、二次電池用スラリー組成物の増粘を抑制することができ、また、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性をさらに向上させることができ、また、二次電池用バインダー組成物が電極活物質を含む場合、電極活物質表面を二次電池用バインダー組成物からなる結着層で良好に被覆することができ、さらに、バインダー組成物を用いて形成した機能層または電極層の接着強度を向上させることができる。

なお、本発明において、「重合体Aの重量平均分子量」は、本願実施例に

記載した方法により測定することができる。

[0012] また、本発明の二次電池用バインダー組成物において、重合体Bをさらに含み、前記重合体Bが、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族含有単量体単位の少なくともいずれかを含むことが好ましい。前記重合体Bが、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族含有単量体単位の少なくともいずれかを含めば、二次電池用スラリー組成物の増粘を抑制することができ、また、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性をさらに向上させることができ、さらに、バインダー組成物を用いて形成される機能層または電極層の接着強度を向上させることができる。

なお、本発明において、「脂肪族共役ジエン単量体単位の含有割合」および「芳香族含有単量体単位の含有割合」は、 $^1\text{H-NMR}$ などの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

[0013] そして、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池用スラリー組成物は、上述した何れかの二次電池用バインダー組成物と、非導電性微粒子とを含むことを特徴とする。このように、上述の何れかの二次電池用バインダー組成物と非導電性微粒子とを含む二次電池用スラリー組成物は、泡立ちの少なくすることができると共に、ハンドリング性が向上した機能層を形成することができ、また、耐熱性や強度に優れる多孔膜層を形成可能である。

[0014] そして、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池用スラリー組成物は、上述した何れかの二次電池用バインダー組成物と、電極活物質とを含むことを特徴とする。このように、上述の何れかの二次電池用バインダー組成物と電極活物質とを含む二次電池用スラリー組成物は、泡立ちの少なくすることができると共に、ハンドリング性が向上した電極層を形成することができ、また、ピール強度に優れており、且つ、電極を用いた二次電池に優れたサイクル特性を発揮させることができる電極層を形成可能である。

[0015] そして、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池用機能層は、上述した何れかの二次電池用スラリー組成物を用いて形成されたことを特徴とする。このように、上述した何れかの二次電池用スラリー組成物を用いて形成された二次電池用機能層は、ハンドリング性に優れている。

[0016] そして、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池用電極層は、上述した二次電池用スラリー組成物を用いて形成されたことが好ましい。上述した二次電池用スラリー組成物を用いて形成された二次電池用電極層は、ハンドリング性に優れている。

[0017] そして、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池は、正極、負極、セパレータおよび電解液を備え、前記正極、前記負極および前記セパレータの少なくともいずれかが、上述した二次電池用機能層または上述した二次電池用電極層を有することを特徴とする。このように、正極、負極およびセパレータの少なくともいずれかが、上述した二次電池用機能層または上述した二次電池用電極層を有することで、ハンドリング性に優れた二次電池用機能層または二次電池用電極層を有する二次電池を提供することができる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、泡立ちの少ない二次電池用スラリー組成物を調製することができると共に、調製した二次電池用スラリー組成物を用いてハンドリング性に優れた機能層または電極層を形成可能な二次電池用バインダー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、泡立ちを少なくすることができると共に、ハンドリング性に優れた機能層または電極層を形成可能な二次電池用スラリー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、ハンドリング性に優れた二次電池用機能層を提供することができる。

また、本発明によれば、ハンドリング性に優れた二次電池用電極層を提供

することができる。

そして、本発明によれば、ハンドリング性に優れた二次電池用機能層または二次電池用電極層を有する二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の二次電池用バインダー組成物は、電極における集電体上に形成される電極層や、当該電極層の更に上（すなわち電極基材の上）やセパレータ基材の上に形成される機能層の形成に用いられるものである。そして、本発明の二次電池用スラリー組成物は、本発明の二次電池用バインダー組成物を含み、本発明の二次電池用機能層や本発明の二次電池用電極層を調製する際の材料として用いられる。また、本発明の二次電池用機能層は、本発明の二次電池用スラリー組成物を用いて調製され、例えばセパレータや電極の一部を構成する。本発明の二次電池用電極層は、本発明の二次電池用スラリー組成物を用いて調製され、電極の一部を構成する。そして、本発明の二次電池は、本発明の二次電池用機能層または二次電池用電極層を備えるものである。

[0020] （二次電池用バインダー組成物）

本発明の二次電池用バインダー組成物は、重合体A、溶媒、および、任意の重合体Bを含み、前記重合体Aが、アミド基含有単量体単位および炭素数2以上9以下のアルキル鎖を有するカルボン酸エステル含有単量体単位を含み、前記重合体A中におけるカルボン酸エステル含有単量体単位の含有量が、12質量%以上28質量%以下である、ことを特徴とする。

そして、本発明の二次電池用バインダー組成物を用いることで、泡立ちの少ない二次電池用スラリー組成物を調製できると共に、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性を向上させることができる。加えて本発明の二次電池用バインダー組成物中の重合体Aは、優れた結着性を有するものであるため、本発明の二次電池用バインダー組成物は、電極用バインダー組成物および機能層用バイン

ダー組成物の何れとしても良好に使用することができる。以下では、本発明の二次電池用バインダー組成物について、当該二次電池用バインダー組成物を電極層および機能層の形成に用いる場合を例に挙げて説明する。

[0021] <重合体 A>

重合体 A は、アミド基含有単量体単位と、炭素数 2 以上 9 以下のアルキル鎖を有するカルボン酸エステル含有単量体単位とを含み、任意に、アミド基含有単量体単位および炭素数 2 以上 9 以下のアルキル鎖を有するカルボン酸エステル含有単量体単位以外の単量体単位を含んでいてもよい。重合体 A がこのような単量体組成を有することで、泡立ちの少ない二次電池用スラリー組成物を調製することができる。加えて、このような単量体組成を有する重合体 A を含む機能層または電極層は、ハンドリング性に優れている。

また、重合体 A は、水溶性重合体であることが好ましい。重合体 A が水溶性重合体であることにより、スラリー組成物の粘性を制御することができ、均一な膜厚を有する、機能層または電極層が得られる。

なお、本発明において、重合体が「水溶性」であるとは、25℃において、その重合体 0.5 g を 100 g の水に溶解した際に、不溶分が 0.5 質量%未満となることをいう。

[0022] [アミド基含有単量体単位]

アミド基含有単量体単位を形成し得るアミド基含有単量体としては、メタクリルアミド、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、などが挙げられる。これらは、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。そしてこれらの中でも、スラリー組成物の粘性の観点から、アクリルアミドが好ましい。

[0023] そして、重合体 A 中におけるアミド基含有単量体単位の含有量（重合体 A に含まれる全単量体単位中に占めるアミド基含有単量体単位の割合）は、25 質量%以上であることが好ましく、27 質量%以上であることがより好ま

しく、30質量%以上であることが特に好ましく、また、40質量%以下であることが好ましく、37質量%以下であることがより好ましい。重合体A中におけるアミド基含有単量体単位の含有量を上記下限値以上とすることで、バインダー組成物を用いて形成される電極またはセパレータを備える二次電池のサイクル特性を向上させることができる。一方、重合体A中におけるアミド基含有単量体単位の含有量を上記上限値以下とすることで、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性をさらに向上させることができる。

なお、重合体A中におけるアミド基含有単量体単位の含有量（重合体Aに含まれる全単量体単位中に占めるアミド基含有単量体単位の割合）は、 ^1H -NMRなどの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

[0024] [炭素数2以上9以下のアルキル鎖を有するカルボン酸エステル含有単量体単位]

炭素数2以上9以下のアルキル鎖を有するカルボン酸エステル含有単量体単位を形成し得る炭素数2以上9以下のアルキル鎖を有するカルボン酸エステル含有単量体としては、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノナニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。そしてこれらの中でも、活物質への親和性の観点から、ブチルアクリレートが好ましい。

なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートおよび／メタクリレートを意味する。

[0025] そして、カルボン酸エステル含有単量体単位におけるアルキル鎖の炭素数は、2以上であることが必要であり、3以上であることが好ましく、また、9以下であることが必要であり、8以下であることが好ましく、6以下であ

ることがより好ましく、5以下であることが特に好ましい。カルボン酸エステル含有単量体単位におけるアルキル鎖の炭素数を上記下限値以上とすることで、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性をさらに向上させることができる。一方、カルボン酸エステル含有単量体単位におけるアルキル鎖の炭素数を上記上限値以下とすることで、泡立ちの少ない二次電池用スラリー組成物を調製することができると共に、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性をさらに向上させることができる。

[0026] そして、重合体A中におけるカルボン酸エステル含有単量体単位の含有量（重合体Aに含まれる全単量体単位中に占めるカルボン酸エステル含有単量体単位の割合）は、12質量%以上であることが必要であり、17質量%以上であることが好ましく、18質量%以上であることがより好ましく、また、28質量%以下であることが必要であり、25質量%以下であることが好ましく、23質量%以下であることがより好ましい。重合体A中におけるカルボン酸エステル含有単量体単位の含有量を上記下限値以上とすることで、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性をさらに向上させることができると共に、二次電池用バインダー組成物が電極活物質を含む場合、電極活物質表面を二次電池用バインダー組成物からなる結着層で良好に被覆することができる。一方、重合体A中におけるカルボン酸エステル含有単量体単位の含有量を上記上限値以下とすることで、泡立ちの少ない二次電池用スラリー組成物を調製することができると共に、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性をさらに向上させることができる。

なお、重合体A中におけるカルボン酸エステル含有単量体単位の含有量（重合体Aに含まれる全単量体単位中に占めるカルボン酸エステル含有単量体単位の割合）は、 $^1\text{H-NMR}$ などの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

また、重合時の添加量と重合体中の単量体単位の量は概ね一致する。

[0027] [その他の単量体単位]

アミド基含有単量体単位および炭素数 2 以上 9 以下のアルキル鎖を有するカルボン酸エステル含有単量体単位以外の単量体単位としては、特に限定されないが、例えば、酸基含有単量体単位が挙げられる。なお、その他の単量体単位は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0028] [[酸基含有単量体単位]]

酸基含有単量体単位を形成し得る酸基含有単量体（その他単量体）としては、酸基を含有する単量体であれば特に限定されず、カルボン酸基（カルボキシル基）を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、リン酸基を有する単量体、などが挙げられる。

[0029] カルボン酸基を有する単量体としては、例えば、モノカルボン酸、ジカルボン酸、およびこれらの塩（ナトリウム塩、リチウム塩など）が挙げられる。モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸が挙げられる。ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸が挙げられる。

スルホン酸基を有する単量体としては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、（メタ）アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、およびこれらの塩（リチウム塩、ナトリウム塩など）が挙げられる。

なお、本発明において、「（メタ）アリル」とは、アリルおよび／またはメタリルを意味し、「（メタ）アクリル」とは、アクリルおよび／メタクリルを意味する。

リン酸基を有する単量体としては、例えば、リン酸-2-（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-（メタ）アクリロイルオキシエチル、およびこれらの塩（ナトリウム塩、リチウム塩など）が挙げられる。なお、本発明において、

「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイルおよび／またはメタクリロイルを意味する。

[0030] これらの中でも、酸基含有単量体としては、カルボン酸基を有する単量体が好ましく、メタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸、マレイン酸、がより好ましく、重合体Aにおける共重合性の観点から、アクリル酸が更に好ましい。

[0031] そして、重合体A中における酸官能基含有単量体単位の含有量（重合体Aに含まれる全単量体単位中に占める酸基含有単量体単位の割合）は、32質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることが特に好ましく、また、50質量%以下であることが好ましく、48質量%以下であることがより好ましい。重合体A中における酸基含有単量体単位の含有量を上記下限値以上とすることで、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性をさらに向上させることができると共に、二次電池用バインダー組成物が電極活物質を含む場合、電極活物質表面を二次電池用バインダー組成物からなる結着層で良好に被覆することができる。一方、重合体A中における酸基含有単量体単位の含有量を上記上限値以下とすることで、増粘が抑制された二次電池用スラリー組成物を調製することができる。

なお、重合体A中における酸官能基含有単量体単位の含有量（重合体Aに含まれる全単量体単位中に占める酸基含有単量体単位の割合）は、 $^1\text{H-NMR}$ などの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

[0032] [重合体Aの調製方法]

重合体Aは、上述した単量体を含む単量体組成物を、例えば水などの水系溶媒中で重合することにより、製造し得る。この際、単量体組成物中の各単量体の含有割合は、重合体A中の各繰り返し単位（単量体単位）の含有量（含有割合）に準じて定めることができる。

そして、重合様式は、特に制限なく、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法も用いることができる。また、重合反応

としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの反応も用いることができる。

また、重合に使用される乳化剤、分散剤、重合開始剤、重合助剤などの添加剤は、一般に用いられるものを使用しうる。これらの添加剤の使用量も、一般に使用される量としうる。重合条件は、重合方法および重合開始剤の種類などに応じて適宜調整しうる。

[0033] [重合体Aの性状]

重合体Aの重量平均分子量は、50,000以上であることが好ましく、100,000以上であることがより好ましく、300,000以上であることがさらに好ましく、1,000,000以上であることが特に好ましく、3,000,000以上であることが最も好ましく、また、10,000,000以下であることが好ましく、8,000,000以下であることがより好ましく、7,000,000以下であることがさらに好ましく、6,000,000以下であることが特に好ましく、5,000,000以下であることが最も好ましい。重合体Aの重量平均分子量を上記下限値以上とすることで、バインダー組成物を用いて形成される機能層または電極層の接着強度を向上させることができる。一方、重合体Aの重量平均分子量を上記上限値以下とすることで、増粘が抑制された二次電池用スラリー組成物を調製することができ、また、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性をさらに向上させることができ、また、二次電池用バインダー組成物が電極活物質を含む場合、電極活物質表面を二次電池用バインダー組成物からなる結着層で良好に被覆することができる。

なお、重合体Aの「重量平均分子量」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定する。

[0034] [[ガラス転移温度 T_g]]

重合体Aのガラス転移温度 T_g は、30℃以上であることが好ましく、40℃以上であることがより好ましく、50℃以上であることが特に好ましく

、200℃以下であることが好ましく、180℃以下であることがより好ましく、150℃以下であることがさらに好ましい。

[0035] 重合体Aは、固形分濃度が10質量%以上での水溶解液において、粘度が100 mPa・s以上となる重合物であることが好ましい。前記水溶解液とは、重合体Aの重合物をそのまま10%までイオン交換水で希釈したものあるいは、重合体Aの乾燥物を水溶解する場合、まず100 mL ビーカーに、ポリマー分5 g に対しイオン交換水45 g を入れ、60℃に加温しながら、スターラーチップを400 rpm で回転させて2時間、さらに、ホモディスパー2.5型（プライミクス株式会社）を使用し、室温で2000 rpm 以下、2時間攪拌した水溶液を指す。

粘度計測定条件は、水平が取られたブルックフィールド粘度計（B型粘度計）で、液温25℃に合わせたサンプルを、回転数60 rpm で測定し、1分後の数値を読み取る。仮に回転数60 rpm で測定粘度領域の上限を超えてしまった場合は、6 rpm、3 rpm、0.6 rpm のいずれかで測定可能な回転数へ変更する。なお、粘度計のスピンデルについては、粘度計の取扱説明書を参考とし粘度領域に合わせる形で選択をする。

[0036] <重合体B>

重合体Bは、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族含有単量体単位の少なくともいずれかを含み、好ましくは、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族含有単量体単位のいずれも含み、任意に、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族含有単量体単位以外の単量体単位を含んでいてもよい。重合体Bがこのような単量体組成を有することで、二次電池用スラリー組成物の増粘を抑制することができる。また、このような単量体組成を有する重合体Bを含む機能層または電極層は、ハンドリング性に優れている。さらに、バインダー組成物を用いて形成される機能層または電極層の接着強度を向上させることができる。また、重合体Bは溶解型でなく、粒子状であることが好ましい。

[0037] [脂肪族共役ジエン単量体単位]

脂肪族共役ジエン単量体単位を形成し得る脂肪族共役ジエン単量体としては、特に限定されることなく、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソプレン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。中でも、脂肪族共役ジエン単量体としては、1, 3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましく、架橋密度や架橋点間距離の観点から、1, 3-ブタジエンがより好ましい。なお、脂肪族共役ジエン単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0038] そして、重合体B中における脂肪族共役ジエン単量体単位の含有量（重合体Bに含まれる全単量体単位中に占める脂肪族共役ジエン単量体単位の割合）は、20質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることが特に好ましく、また、70質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、40質量%以下であることが特に好ましい。重合体B中における脂肪族共役ジエン単量体単位の含有量を上記下限値以上とすることで、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性をさらに向上させることができる。一方、重合体B中における脂肪族共役ジエン単量体単位の含有量を上記上限値以下とすることで、増粘が抑制された二次電池用スラリー組成物を調製することができる。

なお、重合体B中における脂肪族共役ジエン単量体単位の含有量（重合体Bに含まれる全単量体単位中に占める脂肪族共役ジエン単量体単位の割合）は、 $^1\text{H-NMR}$ などの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

[0039] [芳香族含有単量体単位]

芳香族含有単量体単位を形成し得る芳香族含有単量体としては、特に限定されることなく、スチレン、スチレンスルホン酸およびその塩、 α -メチルスチレン、ブトキシスチレン、ビニルナフタレン、等の芳香族ビニル単量体、などが挙げられる。中でも、芳香族含有単量体としては、機能層や電極層

の接着強度の観点から、スチレンが好ましい。なお、芳香族含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0040] そして、重合体B中における芳香族含有単量体単位の含有量（重合体Bに含まれる全単量体単位中に占める芳香族含有単量体単位の割合）は、30質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましく、59質量%以上であることが特に好ましく、また、80質量%以下であることがより好ましく、72質量%以下であることがより好ましく、65質量%以下であることがより好ましい。重合体B中における芳香族含有単量体単位の含有量を上記下限値以上とすることで、バインダー組成物を用いて形成される機能層または電極層の接着強度を向上させることができる。一方、重合体B中における芳香族含有単量体単位の含有量を上記上限値以下とすることで、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性をさらに向上させることができる。

なお、重合体B中における芳香族含有単量体単位の含有量（重合体Bに含まれる全単量体単位中に占める芳香族含有単量体単位の割合）は、 $^1\text{H-NMR}$ などの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

[0041] [その他の単量体単位]

脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族含有単量体単位以外の単量体単位としては、特に限定されないが、例えば、酸基含有単量体単位、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位が挙げられる。なお、その他の単量体単位は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0042] [[酸基含有単量体単位]]

酸基含有単量体単位を形成し得る酸基含有単量体（その他単量体）としては、酸基を含有する単量体であれば特に限定されず、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸を有する単量体、ヒドロキシル基を有する単量体などが挙げられる。

[0043] カルボン酸基を有する単量体としては、例えば、モノカルボン酸、ジカルボン酸、およびこれらの塩（ナトリウム塩、リチウム塩など）が挙げられる。モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸が挙げられる。ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸が挙げられる。これらの中でも、メタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸、マレイン酸、がより好ましく、スラリー組成物の安定性の観点から、イタコン酸が更に好ましい。

[0044] そして、重合体B中におけるその他の単量体単位の含有量（重合体Bに含まれる全単量体単位中に占めるその他の単量体単位の割合）は、0.5質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましく、また、6質量%以下であることが好ましく、4質量%以下であることがより好ましい。重合体B中におけるその他の単量体単位の含有量を上記下限値以上とすることで、スラリー組成物に良好な粘性を付与することができる。一方、重合体B中におけるその他の単量体単位の含有量を上記上限値以下とすることで、機能層または電極層に良好な密着強度を付与することができる。

なお、重合体B中におけるその他の単量体単位の含有量（重合体Bに含まれる全単量体単位中に占めるその他の単量体単位の割合）は、 $^1\text{H-NMR}$ などの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

[0045] 〔〔ガラス転移温度 T_g 〕〕

重合体Bのガラス転移温度 T_g は、 -30°C 以上であることが好ましく、 -10°C 以上であることがより好ましく、 50°C 以下であることが好ましく、 40°C 以下であることがより好ましい。

[0046] 重合体Bは、固形分濃度が10質量%以上での水分散体において、粘度が $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満となる重合物であることが好ましい。測定条件は重合体Aと同様で行う。

[0047] <重合体Aの質量および重合体Bの質量の合計に対する重合体Aの質量の割合（重合体Aの質量／重合体Aの質量および重合体Bの質量の合計）>

重合体Aの質量および重合体Bの質量の合計に対する重合体Aの質量の割

合（重合体Aの質量／重合体Aの質量および重合体Bの質量の合計）としては、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、また、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることが特に好ましく、50質量%以下であることが最も好ましい。前記割合を上記下限値以上とすることで、スラリー組成物に良好な粘性を付与することができる。一方、前記割合を上記上限値以下とすることで、機能層または電極層に良好な密着強度を付与することができる。

[0048] <溶媒>

本発明の二次電池用バインダー組成物が含有する溶媒としては、特に限定されることなく、水が挙げられる。なお、溶媒は、水溶液であってもよく、水と少量の有機溶媒との混合溶液であってもよい。

[0049] <その他の成分>

本発明の非水系二次電池電極用バインダー組成物は、上記成分の他に、補強材、レベリング剤、粘度調整剤、電解液添加剤等の成分を含有していてもよい。これらは、電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限られず、公知のもの、例えば国際公開第2012/115096号に記載のものを使用することができる。また、これらの成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0050] <二次電池用バインダー組成物の調製方法>

本発明の二次電池用バインダー組成物の調製方法は、特に限定されないが、例えば、水溶性重合体である重合体Aの調製を水系媒体中で実施し、重合体Aが水溶液として得られる場合には、重合体Aの水溶液をそのまま二次電池用バインダー組成物としてもよいし、重合体Aの水溶液に任意のその他の成分を加えて二次電池用バインダー組成物としてもよい。ここでその他の成分としては、後述する「二次電池用スラリー組成物」の項に記載するその他の成分が挙げられる。また、二次電池用バインダー組成物は水以外の溶媒を含んでいてもよい。

[0051] (二次電池用スラリー組成物)

本発明の二次電池用スラリー組成物は、少なくとも、上述した重合体A、溶媒、任意の重合体Bを含む二次電池用バインダー組成物を含み、さらに、非導電性粒子または電極活物質、任意のその他の成分を含有する、水を分散媒とした二次電池用スラリー組成物である。

また本発明の二次電池用スラリー組成物が非導電性粒子を含む場合、本発明の二次電池用スラリー組成物を用いて得られる機能層は、耐熱性や強度に優れる多孔膜層として良好に機能することができる。

また本発明の二次電池用スラリー組成物が電極活物質を含む場合、本発明の二次電池用スラリー組成物を用いて得られる電極層は、ピール強度に優れており、且つ、電極を用いた二次電池に優れたサイクル特性を発揮させることができる電極層として良好に機能することができる。

[0052] <電極活物質を含むスラリー組成物の全固形分質量に対する重合体Aの質量の割合(重合体Aの質量/スラリー組成物の全固形分組成物の質量)>

電極活物質を含むスラリー組成物の全固形分質量に対する重合体Aの質量の割合(重合体Aの質量/スラリー組成物の全固形分質量)としては、0.2質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、また、2.0質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以下であることがより好ましい。前記割合を上記下限値以上とすることで、スラリー組成物が電極活物質を含む場合において電極活物質の分散性が悪化することを防止することができる。一方、前記割合を上記上限値以下とすることで、得られる二次電池において、セル容量低下およびセル抵抗増大を防止することができる。

[0053] <電極活物質を含むスラリー組成物の全固形分質量に対する重合体Bの質量の割合(重合体Bの質量/スラリー組成物の全固形分質量)>

電極活物質を含むスラリー組成物の全固形分質量に対する重合体Bの質量の割合(重合体Bの質量/スラリー組成物の全固形分質量)としては、0.2質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好

ましく、また、3. 0質量%以下であることが好ましく、2. 5質量%以下であることがより好ましい。前記割合を上記下限値以上とすることで、得られる電極層の接着強度を向上させることができる。一方、前記割合を上記上限値以下とすることで、得られる二次電池において、セル容量低下およびセル抵抗増大を防止することができる。

[0054] <非導電性粒子を含むスラリー組成物の全固形分質量に対する重合体Aの質量の割合（重合体Aの質量／スラリー組成物の全固形分組成物の質量）>

非導電性粒子を含むスラリー組成物の全固形分質量に対する重合体Aの質量の割合（重合体Aの質量／スラリー組成物の全固形分質量）としては、0. 2質量%以上であることが好ましく、0. 5質量%以上であることがより好ましく、1. 0質量%以上であることが特に好ましく、また、7. 0質量%以下であることが好ましく、4. 0質量%以下であることがより好ましく、3. 0質量%以下であることが特に好ましい。前記割合を上記下限値以上とすることで、強度に優れる多孔膜層を形成することができる。一方、前記割合を上記上限値以下とすることで、耐熱性に優れる多孔膜層を形成することができる。

[0055] <非導電性粒子を含むスラリー組成物の全固形分質量に対する重合体Bの質量の割合（重合体Bの質量／スラリー組成物の全固形分質量）>

非導電性粒子を含むスラリー組成物の全固形分質量に対する重合体Bの質量の割合（重合体Bの質量／スラリー組成物の全固形分質量）としては、0. 2質量%以上であることが好ましく、0. 5質量%以上であることがより好ましく、2. 0質量%以上であることが特に好ましく、また、7. 0質量%以下であることが好ましく、5. 0質量%以下であることがより好ましく、4. 0質量%以下であることが特に好ましい。前記割合を上記下限値以上とすることで、強度に優れる多孔膜層を形成することができる。一方、前記割合を上記上限値以下とすることで、耐熱性に優れる多孔膜層を形成することができる。

[0056] <非導電性粒子>

ここで、非導電性粒子は、水および二次電池の非水系電解液に溶解せず、それらの中においても、その形状が維持される粒子である。そして、非導電性粒子は、電気化学的にも安定であるため、二次電池の使用環境下で機能層中に安定に存在する。

[0057] そして、非導電性粒子としては、例えば各種の無機微粒子や有機微粒子を使用することができる。

具体的には、非導電性粒子としては、無機微粒子と、有機微粒子との双方を用いることができるが、通常は無機微粒子が用いられる。なかでも、非導電性粒子の材料としては、二次電池の使用環境下で安定に存在し、電気化学的に安定である材料が好ましい。このような観点から非導電性粒子の材料の好ましい例を挙げると、酸化アルミニウム（アルミナ）、水和アルミニウム酸化物（ベーマイト）、酸化ケイ素、酸化マグネシウム（マグネシア）、酸化カルシウム、酸化チタン（チタニア）、 BaTiO_3 、 ZrO 、アルミナーシリカ複合酸化物等の酸化物粒子；窒化アルミニウム、窒化ホウ素等の窒化物粒子；シリコン、ダイヤモンド等の共有結合性結晶粒子；硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等の難溶性イオン結晶粒子；タルク、モンモリロナイト等の粘土微粒子；などが挙げられる。また、これらの粒子は必要に応じて元素置換、表面処理、固溶体化等が施されていてもよい。

上述した非導電性粒子は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。そして非導電性粒子としては、酸化アルミニウム（アルミナ）が好ましい。また非導電性粒子の粒径は、特に限定されることなく、従来使用されている非導電性粒子と同様とすることができる。

[0058] <スラリー組成物の全固形分質量に対する非導電性粒子の質量の割合（非導電性粒子の質量／スラリー組成物の全固形分質量）>

スラリー組成物の全固形分質量に対する非導電性粒子の質量の割合（非導電性粒子の質量／スラリー組成物の全固形分質量）としては、85質量%以上であることが好ましく、87質量%以上であることがより好ましく、91質量%以上であることが特に好ましく、また、99質量%以下であることが好

ましく、97質量%以下であることがより好ましい。前記割合を上記下限値以上とすることで、良好な耐熱性が得ることができる。一方、前記割合を上記上限値以下とすることで、機能層に良好な密着強度を付与することができる。

[0059] <電極活物質>

電極活物質は、リチウムイオン二次電池の電極（正極、負極）において電子の受け渡しをする物質である。そして、リチウムイオン二次電池の電極活物質（正極活物質、負極活物質）としては、通常は、リチウムを吸蔵および放出し得る物質を用いる。

[0060] [正極活物質]

具体的には、正極活物質としては、遷移金属を含有する化合物、例えば、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属との複合金属酸化物などを用いることができる。なお、遷移金属としては、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等が挙げられる。

[0061] ここで、遷移金属酸化物としては、例えば MnO 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、非晶質 MoO_3 、非晶質 V_2O_5 、非晶質 V_6O_{13} 等が挙げられる。

遷移金属硫化物としては、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_2 、 FeS などが挙げられる。

リチウムと遷移金属との複合金属酸化物としては、層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、スピネル型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。

[0062] 層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、リチウム含有コバルト酸化物（ LiCoO_2 ）、リチウム含有ニッケル酸化物（ LiNiO_2 ）、 $\text{Co}-\text{Ni}-\text{Mn}$ のリチウム含有複合酸化物（ $\text{Li}(\text{CoMnNi})\text{O}_2$ ）、 $\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Al}$ のリチウム含有複合酸化物、 $\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al}$ のリチウム含有複合酸化物、 LiMaO_2 と Li_2MbO_3 との固溶体などが挙

げられる。なお、 Co-Ni-Mn のリチウム含有複合酸化物としては、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ などが挙げられる。また、 LiMaO_2 と Li_2MbO_3 との固溶体としては、例えば、 $x\text{LiMaO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MbO}_3$ などが挙げられる。ここで、 x は $0 < x < 1$ を満たす数を表し、 Ma は平均酸化状態が $3+$ である1種類以上の遷移金属を表し、 Mb は平均酸化状態が $4+$ である1種類以上の遷移金属を表す。このような固溶体としては、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ などが挙げられる。

なお、本明細書において、「平均酸化状態」とは、前記「1種類以上の遷移金属」の平均の酸化状態を示し、遷移金属のモル量と原子価とから算出される。例えば、「1種類以上の遷移金属」が、 $50\text{mol}\%$ の Ni^{2+} と $50\text{mol}\%$ の Mn^{4+} から構成される場合には、「1種類以上の遷移金属」の平均酸化状態は、 $(0.5) \times (2+) + (0.5) \times (4+) = 3+$ となる。

[0063] スピネル型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)や、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)の Mn の一部を他の遷移金属で置換した化合物が挙げられる。具体例としては、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などの $\text{Li}_s[\text{Mn}_{2-t}\text{Mc}_t]\text{O}_4$ が挙げられる。ここで、 Mc は平均酸化状態が $4+$ である1種類以上の遷移金属を表す。 Mc の具体例としては、 Ni 、 Co 、 Fe 、 Cu 、 Cr 等が挙げられる。また、 t は $0 < t < 1$ を満たす数を表し、 s は $0 \leq s \leq 1$ を満たす数を表す。なお、正極活物質としては、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) で表されるリチウム過剰のスピネル化合物なども用いることができる。

[0064] オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、オリビン型リン酸鉄リチウム(LiFePO_4)、オリビン型リン酸マンガンリチウム(LiMnPO_4)などの Li_yMdPO_4 で表されるオリビン型リン酸リチウム化合物が挙げられる。ここで、 Md は平均酸化状態が $3+$ である1種類以上の遷移金属を表し、例えば Mn 、 Fe 、 Co 等が挙げられる。ま

た、 y は $0 \leq y \leq 2$ を満たす数を表す。さらに、 Li_yMdPO_4 で表されるオリビン型リン酸リチウム化合物は、 Md が他の金属で一部置換されていてもよい。置換しうる金属としては、例えば、 Cu 、 Mg 、 Zn 、 V 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ti 、 Al 、 Si 、 B および Mo などが挙げられる。

[0065] [負極活物質]

また、負極活物質としては、例えば、炭素系負極活物質、金属系負極活物質、およびこれらを組み合わせた負極活物質などが挙げられる。

[0066] ここで、炭素系負極活物質とは、リチウムを挿入（「ドーピング」）可能な、炭素を主骨格とする活物質をいい、炭素系負極活物質としては、例えば炭素質材料と黒鉛質材料とが挙げられる。

[0067] 炭素質材料は、炭素前駆体を 2000°C 以下で熱処理して炭素化させることによって得られる、黒鉛化度の低い（即ち、結晶性の低い）材料である。なお、炭素化させる際の熱処理温度の下限は特に限定されないが、例えば 500°C 以上とすることができる。

そして、炭素質材料としては、例えば、熱処理温度によって炭素の構造を容易に変える易黒鉛性炭素や、ガラス状炭素に代表される非晶質構造に近い構造を持つ難黒鉛性炭素などが挙げられる。

ここで、易黒鉛性炭素としては、例えば、石油または石炭から得られるタールピッチを原料とした炭素材料が挙げられる。具体例を挙げると、コークス、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維などが挙げられる。

また、難黒鉛性炭素としては、例えば、フェノール樹脂焼成体、ポリアリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成体（PFA）、ハードカーボンなどが挙げられる。

[0068] 黒鉛質材料は、易黒鉛性炭素を 2000°C 以上で熱処理することによって得られる、黒鉛に近い高い結晶性を有する材料である。なお、熱処理温度の上限は、特に限定されないが、例えば 5000°C 以下とすることができる。

そして、黒鉛質材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げら

れる。

ここで、人造黒鉛としては、例えば、易黒鉛性炭素を含んだ炭素を主に 2800℃以上で熱処理した人造黒鉛、MCMBを2000℃以上で熱処理した黒鉛化MCMB、メソフェーズピッチ系炭素繊維を2000℃以上で熱処理した黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維などが挙げられる。

[0069] また、金属系負極活物質とは、金属を含む活物質であり、通常は、リチウムの挿入が可能な元素を構造に含み、リチウムが挿入された場合の単位質量当たりの理論電気容量が500mAh/g以上である活物質をいう。金属系活物質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金を形成し得る単体金属（例えば、Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn、Tiなど）およびその合金、並びに、それらの酸化物、硫化物、窒化物、ケイ化物、炭化物、燐化物などが用いられる。これらの中でも、金属系負極活物質としては、ケイ素を含む活物質（シリコン系負極活物質）が好ましい。シリコン系負極活物質を用いることにより、リチウムイオン二次電池を高容量化することができるからである。

[0070] シリコン系負極活物質としては、例えば、ケイ素（Si）、ケイ素を含む合金、SiO、SiO_x、Si含有材料を導電性カーボンで被覆または複合化してなるSi含有材料と導電性カーボンとの複合化物などが挙げられる。なお、これらのシリコン系負極活物質は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類上を組み合わせ用いてもよい。

[0071] ケイ素を含む合金としては、例えば、ケイ素と、アルミニウムと、鉄などの遷移金属とを含み、さらにスズおよびリチウム等の希土類元素を含む合金組成物が挙げられる。

[0072] SiO_xは、SiOおよびSiO₂の少なくとも一方と、Siとを含有する化合物であり、xは、通常、0.01以上2未満である。そして、SiO_xは、例えば、一酸化ケイ素（SiO）の不均化反応を利用して形成することができる。具体的には、SiO_xは、SiOを、任意にポリビニルアルコールな

どのポリマーの存在下で熱処理し、ケイ素と二酸化ケイ素とを生成させることにより、調製することができる。なお、熱処理は、 SiO と、任意にポリマーとを粉碎混合した後、有機物ガス及び／又は蒸気を含む雰囲気下、 900°C 以上、好ましくは 1000°C 以上の温度で行うことができる。

[0073] Si 含有材料と導電性カーボンとの複合物としては、例えば、 SiO と、ポリビニルアルコールなどのポリマーと、任意に炭素材料との粉碎混合物を、例えば有機物ガスおよび／または蒸気を含む雰囲気下で熱処理してなる化合物を挙げることができる。また、複合物は、 SiO の粒子に対して、有機物ガスなどを用いた化学的蒸着法によって表面をコーティングする方法、 SiO の粒子と黒鉛または人造黒鉛をメカノケミカル法によって複合粒子化（造粒化）する方法などの公知の方法でも得ることができる。

[0074] <スラリー組成物の全固形分質量に対する電極活物質の質量の割合（電極活物質の質量／スラリー組成物の全固形分質量）>

スラリー組成物の全固形分質量に対する電極活物質の質量の割合（電極活物質の質量／スラリー組成物の全固形分質量）としては、 90 質量％以上であることが好ましく、 92 質量％以上であることがより好ましく、 97 質量％以上であることが特に好ましく、また、 99 質量％以下であることが好ましく、 98 質量％以下であることがより好ましい。前記割合を上記下限値以上とすることで、得られる二次電池におけるセル容量低下を防止することができる。一方、前記割合を上記上限値以下とすることで、得られる二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0075] <その他の成分>

二次電池用スラリー組成物は、上述した成分以外にも、その他の任意の成分を含んでいてもよい。前記任意の成分は、機能層や電極層を用いた二次電池における電池反応に過度に好ましくない影響を及ぼさないものであれば、特に制限は無い。また、前記任意の成分の種類は、 1 種類でもよく、 2 種類以上でもよい。

前記任意の成分としては、例えば、粒子状結着材、濡れ剤、レベリング剤

、電解液分解抑制剤、などが挙げられる。

[0076] <二次電池用スラリー組成物の調製>

上述した二次電池用スラリー組成物は、上記各成分を分散媒としての水系媒体中に分散させることにより調製することができる。具体的には、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい漬機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどの混合機を用いて上記各成分と水系媒体とを混合することにより、二次電池用スラリー組成物を調製することができる。ここで、また、高い分散シェアを加えることができる観点から、ビーズミル、ロールミル、フィルミックス等の高分散装置を用いてもよい。なお、上記各成分と水系媒体との混合は、通常、室温～80℃の範囲で、10分～数時間行うことができる。

ここで、水系媒体としては、通常は水を用いるが、任意の化合物の水溶液や、少量の有機媒体と水との混合溶液などを用いてもよい。なお、水系媒体として使用される水には、バインダー組成物が含有していた水も含まれ得る。

[0077] (二次電池用機能層)

本発明の二次電池用機能層は、上述した非導電粒子を含む二次電池用スラリー組成物から形成されたものであり、例えば、上述した二次電池用スラリー組成物を適切な基材の表面に塗布して塗膜を形成した後、形成した塗膜を乾燥することにより、形成することができる。即ち、本発明の二次電池用機能層は、上述した二次電池用スラリー組成物の乾燥物よりなり、通常、上記重合体Aと、上記非導電性粒子と、任意に上記その他の成分とを含有する。

なお、本発明の二次電池用機能層に含まれる各成分（水などの分散媒を除く）の存在比は、通常、上述した二次電池用スラリー組成物中に含まれる各成分の存在比と同様となり、二次電池用機能層中の各成分の好適な存在比も、上述した二次電池用スラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同様である。

そして、本発明の二次電池用機能層は、本発明の二次電池用スラリー組成

物から形成されているため、また耐熱性や強度に優れる多孔膜層として良好に機能する。加えて、本発明の二次電池用機能層は、二次電池のサイクル特性などの電池特性を高めることができる。

[0078] <基材>

二次電池用機能層を形成する基材としては、特に限定されず、例えばセパレータの一部を構成する部材として二次電池用機能層を使用する場合には、基材としてはセパレータ基材を用いることができ、また、電極の一部を構成する部材として機能層を使用する場合には、基材としては集電体上に電極層を形成してなる電極基材を用いることができる。また、基材上に形成した機能層の用法に特に制限は無く、例えばセパレータ基材等の上に機能層を形成してそのままセパレータ等の電池部材として使用してもよいし、電極基材上に機能層を形成して電極として使用してもよいし、離型基材上に形成した機能層を基材から一度剥離し、他の基材に貼り付けて電池部材として使用してもよい。

しかし、機能層から離型基材を剥がす工程を省略して電池部材の製造効率を高める観点からは、基材としてセパレータ基材又は電極基材を用いることが好ましい。

[0079] [セパレータ基材]

セパレータ基材としては、特に限定されないが、有機セパレータ基材などの既知のセパレータ基材が挙げられる。有機セパレータ基材は、有機材料からなる多孔性部材であり、有機セパレータ基材の例を挙げると、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂などを含む微多孔膜などが挙げられ、強度に優れることからポリエチレン製の微多孔膜が好ましい。なお、有機セパレータ基材の厚さは、任意の厚さとすることができ、通常 $0.5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $40\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。

[0080] [電極基材]

電極基材（正極基材および負極基材）としては、特に限定されないが、集

電体上に電極層が形成された電極基材が挙げられる。

ここで、集電体、電極層中の電極活物質（正極活物質、負極活物質）および電極層用結着材（正極合材層用結着材、負極合材層用結着材）、並びに、集電体上への電極層の形成方法は、既知のものをを用いることができ、例えば特開2013-145763号公報に記載のものが挙げられる。また電極層用結着材として、本発明の二次電池用バインダー組成物に含まれる重合体Aを使用してもよい。

[0081] [離型基材]

機能層を形成する離型基材としては、特に限定されず、既知の離型基材を用いることができる。

[0082] <二次電池用機能層の形成方法>

上述したセパレータ基材、電極基材などの基材上に機能層を形成する方法としては、以下の方法が挙げられる。

- 1) 二次電池用スラリー組成物をセパレータ基材又は電極基材の表面に塗布し、次いで乾燥する方法；
- 2) 二次電池用スラリー組成物にセパレータ基材又は電極基材を浸漬後、これを乾燥する方法；
- 3) 二次電池用スラリー組成物を、離型基材上に塗布、乾燥して機能層を製造し、得られた二次電池用機能層をセパレータ基材又は電極基材の表面に転写する方法；

これらの中でも、前記1)の方法が、二次電池用機能層の膜厚制御をしやすいことから特に好ましい。該1)の方法は、詳細には、二次電池用スラリー組成物をセパレータ基材又は電極基材上に塗布する工程（塗布工程）、セパレータ基材又は電極基材上に塗布された二次電池用スラリー組成物を乾燥させて機能層を形成する工程（機能層形成工程）を含む。

[0083] [塗布工程]

塗布工程において、二次電池用スラリー組成物を基材上に塗布する方法は、特に制限は無く、例えば、ドクターブレード法、リバーシロール法、ダイ

レクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。

[0084] [機能層形成工程]

また、機能層形成工程において、基材上の二次電池用スラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥条件は特に限定されないが、乾燥温度は好ましくは50～100℃で、乾燥時間は好ましくは5～30分である。

なお、基材上に形成された二次電池用機能層の厚さは、適宜調整することができる。

[0085] (二次電池用電極層)

本発明の二次電池用電極層は、上述した電極活物質を含む二次電池用スラリー組成物から形成されたものであり、例えば、上述した二次電池用スラリー組成物を適切な集電体の表面に塗布して塗膜を形成した後、形成した塗膜を乾燥することにより、形成することができる。即ち、本発明の二次電池用電極層は、上述した二次電池用スラリー組成物の乾燥物よりなり、通常、上記重合体Aと、上記電極活物質と、任意に上記その他の成分とを含有する。

なお、本発明の二次電池用電極層に含まれる各成分（水などの分散媒を除く）の存在比は、通常、上述した二次電池用スラリー組成物中に含まれる各成分の存在比と同様となり、二次電池用電極層中の各成分の好適な存在比も、上述した二次電池用スラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同様である。

そして、本発明の二次電池用電極層は、本発明の二次電池用スラリー組成物から形成されているため、高いピール強度を有し、且つ、二次電池に優れたサイクル特性を発揮させることができる。

[0086] <二次電池用電極層の形成方法>

なお、本発明の二次電池用電極層は、例えば、上述した二次電池用スラリー組成物を集電体上に塗布する工程（塗布工程）と、集電体上に塗布された

二次電池用スラリー組成物を乾燥して集電体上に電極層を形成する工程（乾燥工程）とを経て形成される。

[0087] [塗布工程]

上記二次電池用スラリー組成物を集電体上に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバーズロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。この際、スラリー組成物を集電体の片面だけに塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。塗布後乾燥前の集電体上のスラリー膜の厚みは、乾燥して得られる電極層の厚みに応じて適宜に設定しうる。

[0088] ここで、二次電池用スラリー組成物を塗布する集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などからなる集電体を用い得る。中でも、負極に用いる集電体としては、銅箔が特に好ましい。また、正極に用いる集電体としては、アルミニウム箔が特に好ましい。なお、前記の材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0089] [乾燥工程]

集電体上の二次電池用スラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。このように集電体上の二次電池用スラリー組成物を乾燥することで、集電体上に電極層を形成し、集電体と電極層とを備える二次電池用電極を得ることができる。

[0090] なお、乾燥工程の後、金型プレスまたはロールプレスなどを用い、電極層に加圧処理（プレス加工）を施してもよい。プレス加工により、電極層と集電体との密着性を向上させることができる。また、電極層を高密度化し、二

次電池を小型化することができる。

[0091] (二次電池)

本発明の二次電池は、上述した本発明の二次電池用機能層または本発明の二次電池用電極層を備えるものである。より具体的には、本発明の二次電池は、正極、負極、セパレータ、および電解液を備え、上述した二次電池用機能層または二次電池用電極層が、電池部材である正極、負極およびセパレータの少なくとも1つに含まれる。

本発明の二次電池は、本発明の二次電池用機能層または二次電池用電極層を備えているので、ハンドリング性に優れた二次電池用機能層または二次電池用電極層を有する二次電池を提供することができる。

[0092] <正極、負極およびセパレータ>

本発明の二次電池に用いる正極、負極およびセパレータは、少なくとも一つが二次電池用機能層または二次電池用電極層を有している。具体的には、二次電池用機能層を有する正極および負極としては、集電体上に二次電池用電極層としての電極層を形成してなる電極基材の上に機能層を設けてなる電極を用いることができる。また、二次電池用機能層を有するセパレータとしては、セパレータ基材の上に二次電池用機能層を設けてなるセパレータを用いることができる。なお、電極基材およびセパレータ基材としては、「基材」の項で挙げたものと同様のものを用いることができる。二次電池用電極層を有する正極および負極としては、集電体上に二次電池用電極層としての電極層を形成してなる電極を用いることができる。

[0093] <正極、負極>

上述のように、二次電池に用いる正極、負極およびセパレータの少なくとも一つが、本発明の二次電池用機能層または二次電池用電極層を有していれば、負極が既知の負極であってもよく、正極が既知の正極であってもよく、そして、二次電池の正極および負極が、それぞれ既知の電極であってもよい。

[0094] [セパレータ]

セパレータとしては、二次電池に用いる正極および負極の少なくとも一つが、本発明の二次電池用機能層または二次電池用電極層を有していれば、例えば特開2012-204303号公報に記載のものを用いることができる。これらの中でも、セパレータ全体の膜厚を薄くすることができ、これにより、リチウムイオン二次電池内の電極活物質の比率を高くして体積あたりの容量を高くすることができるという点より、ポリオレフィン系の樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル）からなる微多孔膜が好ましい。

[0095] <電解液>

電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。支持電解質としては、例えば、リチウムイオン二次電池においてはリチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。なかでも、溶媒に溶解やすく高い解離度を示すので、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。なお、電解質は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0096] 電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えばリチウムイオン二次電池においては、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが好適に用いられる。またこれらの溶媒の混合

液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いのでカーボネート類が好ましい。通常、用いる溶媒の粘度が低いほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、溶媒の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

なお、電解液中の電解質の濃度は適宜調整することができる。また、電解液には、既知の添加剤を添加してもよい。

[0097] <二次電池の製造方法>

二次電池は、例えば、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて、巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することで製造し得る。なお、正極、負極、セパレータのうち、少なくとも一つの部材を、本発明の二次電池用機能層または二次電池用電極層を有する部材とする。ここで、電池容器には、必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をしてもよい。電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

実施例

[0098] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

また、複数種類の単量体を共重合して製造される重合体において、ある単量体を重合して形成される繰返し単位（単量体単位）の前記重合体における割合は、別に断らない限り、通常は、その重合体の重合に用いる全単量体に占める当該ある単量体の比率（仕込み比）と一致する。

実施例および比較例において、（i）重合体Aの重量平均分子量、（i i）スラリー組成物の泡立ち、（i i i）スラリー組成物の増粘、（i v）接着強度、（v）電極ロールプレス時の電極層剥がれ、（v i）セパレータの耐ブロッキング性、（v i i）二次電池のサイクル特性は、下記の方法で測

定および評価した。

[0099] < (i) 重合体 A の重量平均分子量 >

重合体 A の重量平均分子量を、ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) により測定した。まず、溶離液約 5 m L に、重合体 A の固形分濃度が約 0. 5 g / L となるように加えて、室温で緩やかに溶解させた。目視で重合体 A の溶解を確認後、0. 4 5 μ m フィルターにて穏やかに濾過を行い、測定用試料を調製した。そして、標準物質で検量線を作成することにより、標準物質換算値としての重量平均分子量を算出した。

なお、測定条件は、以下のとおりである。

<<測定条件>>

カラム：昭和電工社製、製品名 S h o d e x O H p a k (S B - G , S B - 8 0 7 H Q , S B - 8 0 6 M H Q)

溶離液：0. 1 M トリス緩衝液 (0. 1 M 塩化カリウム添加)

流速：0. 5 m L / 分

試料濃度：0. 0 5 g / L (固形分濃度)

注入量：2 0 0 μ L

カラム温度：4 0 $^{\circ}$ C

検出器：示差屈折率検出器 R I (東ソー社製、製品名「R I - 8 0 2 0」)

標準物質：単分散プルラン (昭和電工社製)

[0100] < (i i) スラリー組成物の泡立ち >

調製したスラリー組成物を内径 6 c m の容器に 1 0 0 g 入れ、直径 3 c m の鋸歯ディスクタービン型の羽根を取り付けたディスパーで、スラリー組成物を 5 分間 2 0 0 0 r p m で混合した。その後、スラリー組成物を加圧対応ケースに入れ、窒素ガスでケース内圧 0. 1 M P a とし、3 分間保持した。取り出し後、2 0 倍ルーペを使用し、スラリー組成物液面に存在する直径 0. 1 m m 以上の気泡の数を数えた。

気泡の数が少ないほど、スラリー組成物の泡立ちが抑制されていることを

示す。

A : 1 個以下

B : 2 個以上 6 個未満

C : 6 個以上 1 0 個未満

D : 1 0 個以上

[0101] < (i i i) スラリー組成物の増粘 >

調製した二次電池用スラリー組成物の粘度 η を、B 型粘度計を用いて、温度 2 5 °C、回転速度 6 0 r p m、回転時間 6 0 秒間の条件で測定し、下記のように評価した。

調製したスラリー組成物の、重合体 B (固形分相当) 1 . 5 部添加前時点の粘度を $\eta 0$ とした。さらに重合体 B を添加し、混合した後の粘度を $\eta 1$ とし、それらの比率をスラリー粘度比率 $\eta 2$ とした。

$$\eta 2 = \eta 1 / \eta 0$$

スラリー粘度比率 $\eta 2$ の値が 1 . 0 に近い程、スラリーの増粘が抑制され、スラリー組成物の調製および取り扱いが容易であることを示す。

A : スラリー粘度比率 $\eta 2$ が 1 . 1 未満

B : スラリー粘度比率 $\eta 2$ が 1 . 1 以上 1 . 2 未満

C : スラリー粘度比率 $\eta 2$ が 1 . 2 以上 1 . 3 未満

D : スラリー粘度比率 $\eta 2$ が 1 . 3 以上

[0102] < (i v) 接着強度 >

接着強度は、ピール強度として測定した。負極をそれぞれ、幅 1 c m × 長さ 1 0 c m の矩形に切り、得られた試験片を、負極合材層面を上にして固定した。固定した試験片の負極合材層の表面にセロハンテープを貼り付けた後、試験片の一端からセロハンテープを 5 0 m m / 分の速度で 1 8 0 ° 方向に引き剥がしたときの応力を測定した。同様の測定を 5 回行い、その平均値をピール強度とし、接着強度を以下の基準にて判定した。ピール強度が大きいほど、接着強度が高いことを示す。

A : ピール強度が 5 N / m 以上

B : ピール強度が 4 N/m 以上 5 N/m 未満

C : ピール強度が 3 N/m 以上 4 N/m 未満

D : ピール強度が 3 N/m 未満

[0103] < (v) 電極ロールプレス時の電極層剥がれ >

調製した二次電池用スラリー組成物を用いて、幅 8 cm 長さ 30 cm の銅箔上に、塗工幅 6 cm 、塗布量 13 mg/cm^2 となるように電極層を形成した。ロールプレス前の電極質量 $W1$ を計測し、プレス後の電極質量 $W2$ を計測して、電極層の剥がれ質量 $W3$ を下記式 (1) から算出し、電極ロールプレス時の電極層剥がれを下記評価基準で評価した。電極層剥がれ質量 $W3$ が小さいほど、剥がれが抑制されていることを示す。

$$W3 \text{ (g)} = W1 - W2 \cdots (1)$$

A : 電極層の剥がれ質量 $W3$ が 0.001 g 未満

B : 電極層の剥がれ質量 $W3$ が 0.001 g 以上 0.01 g 未満

C : 電極層の剥がれ質量 $W3$ が 0.01 g 以上 0.5 g 未満

D : 電極層の剥がれ質量 $W3$ が 0.5 g 以上

[0104] < (vi) セパレータの耐ブロッキング性 >

機能層を有するセパレータおよび機能層が塗工されていないセパレータを、それぞれ、幅 5 cm × 長さ 5 cm の正方形に裁断した。得られた正方形片について、機能層を有するセパレータと機能層が塗工されていないセパレータとを、機能層を間に挟むように、2枚重ね合わせて、 40°C 、 10 g/cm^2 の加圧下に置いて、測定試料を作製した。さらに得られた測定試料を24時間放置した。24時間放置後の測定試料において、重ね合わせられたセパレータ、片1枚全体を固定し、もう1枚を 0.3 N/m の力で引っ張り、剥離可能か否かを確認し、接着状態（ブロッキング状態）を下記基準で評価した。接着が観察されないほど耐ブロッキング性が良好であることを表す。

A : 重ね合わせられたセパレータ同士が接着していない。

B : 重ね合わせられたセパレータ同士が剥がれる。

C : 重ね合わせられたセパレータ同士が接着し剥がれない。

[0105] < (v i i) 二次電池のサイクル特性 >

ラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、25℃の環境下で、24時間静置させた後に、0.1Cの定電流法により、セル電圧4.25Vまで充電し、セル電圧3.0Vまで放電する充放電の操作を行い、初期容量C0を測定した。さらに、60℃の環境下で、0.1Cの定電流法によって、セル電圧4.25Vまで充電し、セル電圧3.0Vまで放電する充放電を繰り返し、100サイクル後の容量C2を測定した。そして、下記式にしたがって容量維持率C3を算出した。

$$C3(\%) = (C2 / C0) \times 100$$

この値が大きいほど、サイクル特性に優れることを示す。

A：容量維持率C3が95%以上

B：容量維持率C3が90%以上95%未満

C：容量維持率C3が80%以上90%未満

D：容量維持率C3が80%未満

[0106] (実施例1)

<重合体Aの調製>

ガラス製1Lフラスコに、イオン交換水789部を投入して、温度40℃に加熱し、流量100mL／分の窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、カルボキシル基含有単量体としてのアクリル酸45部と、アミド基含有単量体としてのアクリルアミド35部と、カルボン酸エステル含有単量体としてのブチルアクリレート20部とを混合して、フラスコ内に注入した。その後、重合開始剤としての過硫酸カリウムの2.5%水溶液8.9部をシリンジでフラスコ内に添加した。過硫酸カリウムの添加から15分後に、重合促進剤としてのテトラメチルエチレンジアミンの2.0%水溶液22.2部をシリンジで添加し、重合反応を開始した。

重合開始剤としての過硫酸カリウムの添加から4時間後、重合開始剤としての過硫酸カリウムの2.5%水溶液4.4部をフラスコ内に追加し、更に重合促進剤としてのテトラメチルエチレンジアミンの2.0%水溶液11.

1部を追加して、温度を60℃まで昇温し、60℃で維持し、重合反応を進めた。重合開始剤の追加から3時間後、フラスコを空气中に開放して重合反応を停止させ、重合生成物を温度80℃で脱臭し、残留モノマーを除去することにより、重合体Aを得た。上述した方法で、得られた重合体Aの重量平均分子量を測定した。結果を表1-1に示す。

[0107] <重合体Bの調製>

攪拌機付き5MPa耐圧容器Aに、芳香族含有単量体としてのスチレン3.15部と、脂肪族共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン1.66部と、その他単量体としてのイタコン酸0.19部と、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム0.2部と、イオン交換水20部と、重合開始剤としての過硫酸カリウム0.03部と、を入れ、十分に攪拌した後、60℃に加温して重合を開始させ、6時間反応させてシード粒子を得た。

上記の反応後、75℃に加温し、芳香族含有単量体としてのスチレン58.85部と、脂肪族共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン33.34部と、その他単量体としてのイタコン酸0.81部と、その他単量体である(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのメチルメタクリレート1部と、連鎖移動剤としてのtert-ドデシルメルカプタン0.25部と、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム0.35部と、を入れた別の容器Bから、これらの混合物の耐圧容器Aへの添加を開始し、これと同時に、重合開始剤として過硫酸カリウム1部の耐圧容器Aへの添加を開始することで2段目の重合を開始した。

また、2段目の重合を開始から4時間後(単量体組成物全体のうち70%添加後)、耐圧容器Aに、その他単量体としての2-ヒドロキシエチルアクリレート1部、1時間半に亘って加えた。

すなわち、単量体組成物全体としては、芳香族ビニル単量体としてのスチレン62部と、脂肪族共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン35部と、その他単量体としてのイタコン酸1部と、その他単量体としての2-ヒドロキシエチルアクリレート1部と、その他単量体としてのメチルメタクリ

レート 1 部とを用いた。

2 段目の重合開始から 5 時間半後、これら単量体組成物を含む混合物の全量添加が完了し、その後、さらに 85℃に加熱して 6 時間反応させた。

重合転化率が 97%になった時点で冷却し反応を停止した。この重合物を含む混合物に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH8に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。さらにその後冷却し、所望の重合物を含む粒子状の重合体 B を得た。

[0108] <二次電池用スラリー組成物の調製>

ディスパー付きのプラネタリーミキサーに、電極活物質としての比表面積 $4\text{ m}^2/\text{g}$ の人造黒鉛（体積平均粒子径：24.5 μm ）97.5 部と、重合体 A（固形分相当）1.0 部とを加え、イオン交換水で固形分濃度 55%に調整し、室温下で 60 分混合した。次に、イオン交換水で固形分濃度 50%に調整し、さらに 15 分混合して混合液を得た。

前記混合液に、重合体 B（固形分相当）1.5 部を加え、10 分間混合した。これを減圧下で脱泡処理して、流動性の良い二次電池用スラリー組成物を得た。上述した方法で、得られた二次電池用スラリー組成物の泡立ちおよび増粘を評価した。さらに、得られた二次電池用スラリー組成物を用いて、電極ロールプレス時の電極層剥がれを評価した。結果を表 1-1 に示す。

[0109] <負極の製造>

上述の二次電池用スラリー組成物を、コンマコーターで、厚さ 18 μm の銅箔（集電体）の上に、乾燥後の膜厚が 150 μm 程度になるように塗布した。この二次電池用スラリー組成物が塗布された銅箔を、0.5 m/分の速度で温度 75℃のオーブン内を 2 分間、さらに温度 120℃のオーブン内を 2 分間かけて搬送することにより、銅箔上のスラリー組成物を乾燥させ、負極原反を得た。この負極原反をロールプレスで圧延して、負極合材層の厚みが 80 μm の負極を得た。

上述した方法で、得られた負極について、接着強度（負極合材層と銅箔（集電体）の密着強度）を測定した。

[0110] <正極の製造>

プラネタリーミキサーに、正極活物質としてのスピネル構造を有する LiCoO_2 : (平均粒子径 $14.8 \mu\text{m}$) 95 部、正極合材層用バインダーとしての P V D F (ポリフッ化ビニリデン) を固形分相当で 3 部、導電材としてのアセチレンブラック (平均粒子径 : 50nm) 2 部、および、溶媒としての N-メチルピロリドン 20 部を加えて混合し、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物 (本発明の二次電池用スラリー組成物ではない) を得た。

得られたリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔 (集電体) 上に、乾燥後の膜厚が $100 \mu\text{m}$ 程度になるように塗布した。このリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物が塗布されたアルミニウム箔を、 0.5m/分 の速度で温度 60°C のオーブン内を 2 分間、さらに温度 120°C のオーブン内を 2 分間かけて搬送することにより、アルミニウム箔上のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を乾燥させ、正極原反を得た。この正極原反をロールプレスで圧延して、正極合材層の厚みが $70 \mu\text{m}$ の正極を得た。

[0111] <セパレータの用意>

単層のポリプロピレン製セパレータ (幅 65mm 、長さ 500mm 、厚さ $25 \mu\text{m}$; 乾式法により製造 ; 気孔率 55%) を用意した。このセパレータを、 $5 \text{cm} \times 5 \text{cm}$ の正方形に切り抜いて、下記のリチウムイオン二次電池に使用した。

[0112] <二次電池の作製>

電池の外装として、アルミニウム包材外装を用意した。上記正極を、 $4 \text{cm} \times 4 \text{cm}$ の正方形に切り出して、集電体側の表面がアルミニウム包材外装に接するように配置した。次に、正極の正極合材層の面上に、上記正方形のセパレータを配置した。さらに、上記負極を、 $4.2 \text{cm} \times 4.2 \text{cm}$ の正方形に切り出して、これをセパレータ上に、負極合材層側の表面がセパレータに向かい合うよう配置した。その後、電解液として濃度 1.0M の LiP

F₆溶液（溶媒はエチレンカーボネート（EC）／ジエチルカーボネート（DEC）＝1／2（体積比）の混合溶媒、添加剤としてビニレンカーボネート2体積％（溶媒比）含有）を充填した。さらに、アルミニウム包材の開口を密封するために、150℃のヒートシールをしてアルミニウム包材外装を閉口し、ラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を製造した。上述した方法で、得られたリチウムイオン二次電池について、サイクル特性を評価した。

[0113]（実施例2～8、比較例1～6）

重合体Aの調製時に、使用する単量体の種類および割合を表1-1～表1-3のように変更した以外は、実施例1と同様にして、重合体A、重合体Bおよび二次電池用スラリー組成物を調製し、セパレータを用意し、負極、正極および二次電池を製造した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1-1～表1-3に示す。

[0114]（実施例9）

重合体Aの調製時に、各単量体と同様に、イソプロピルアルコールを2.5部添加して、分子鎖の成長反応を調整することで、重量平均分子量80000の重合体を得たこと以外は、実施例1と同様にして、重合体A、重合体Bおよび二次電池用スラリー組成物を調製し、セパレータを用意し、負極、正極および二次電池を製造した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1-2に示す。

[0115]（実施例10）

実施例1において、重合体Aの調製時に、イオン交換水789部を投入する代わりに、イオン交換水589部を投入し、分子鎖の成長反応を調整して、重量平均分子量8500000の重合体を得たこと以外は、実施例1と同様にして、重合体A、重合体Bおよび二次電池用スラリー組成物を調製し、セパレータを用意し、負極、正極および二次電池を製造した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1-2に示す。

[0116]（実施例11）

重合体Bの調製を下記のように行ったこと以外は、実施例1と同様にして、重合体Aおよび二次電池用スラリー組成物を調製し、セパレータを用意し、負極、正極および二次電池を製造した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1-2に示す。

[0117] <重合体Bの調製>

攪拌機付き5MPa耐圧容器Aに、芳香族含有単量体としてのスチレン3.15部と、脂肪族共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン1.66部と、その他単量体としてのイタコン酸0.19部と、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム0.2部と、イオン交換水20部と、重合開始剤としての過硫酸カリウム0.03部と、を入れ、十分に攪拌した後、60℃に加温して重合を開始させ、6時間反応させてシード粒子を得た。

上記の反応後、75℃に加温し、芳香族含有単量体としてのスチレン75.85部と、脂肪族共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン16.34部と、その他単量体としてのイタコン酸0.81部と、その他単量体である(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのメチルメタクリレート1部と、連鎖移動剤としてのtert-ドデシルメルカプタン0.25部と、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム0.35部と、を入れた別の容器Bから、これらの混合物の耐圧容器Aへの添加を開始し、これと同時に、重合開始剤として過硫酸カリウム1部の耐圧容器Aへの添加を開始することで2段目の重合を開始した。

また、2段目の重合を開始から4時間後(単量体組成物全体のうち70%添加後)、耐圧容器Aに、その他単量体としての2-ヒドロキシエチルアクリレート1部、1時間半に亘って加えた。

すなわち、単量体組成物全体としては、芳香族ビニル単量体としてのスチレン79部と、脂肪族共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン18部と、その他単量体としてのイタコン酸1部と、その他単量体としての2-ヒドロキシエチルアクリレート1部と、その他単量体としてのメチルメタクリレート1部とを用いた。

2 段目の重合開始から 5 時間半後、これら単量体組成物を含む混合物の全量添加が完了し、その後、さらに 85℃に加温して 6 時間反応させた。

重合転化率が 97%になった時点で冷却し反応を停止した。この重合物を含む混合物に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH8に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。さらにその後冷却し、所望の重合物を含む粒子状重合体 B を得た。

[0118] (実施例 12)

重合体 B の製造を下記のように行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、重合体 A および二次電池用スラリー組成物を調製し、セパレータを用意し、負極、正極および二次電池を製造した。そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1-2 に示す。

[0119] <重合体 B の調製>

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器 A に、芳香族含有単量体としてのスチレン 3.15 部と、脂肪族共役ジエン単量体としての 1,3-ブタジエン 1.66 部と、その他単量体としてのイタコン酸 0.19 部と、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム 0.2 部と、イオン交換水 20 部と、重合開始剤としての過硫酸カリウム 0.03 部と、を入れ、十分に攪拌した後、60℃に加温して重合を開始させ、6 時間反応させてシード粒子を得た。

上記の反応後、75℃に加温し、芳香族含有単量体としてのスチレン 24.85 部と、脂肪族共役ジエン単量体としての 1,3-ブタジエン 67.34 部と、その他単量体としてのイタコン酸 0.81 部と、その他単量体である(メタ)アクリル酸エステル単量体としてのメチルメタクリレート 1 部と、連鎖移動剤としての tert-ドデシルメルカプタン 0.25 部と、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム 0.35 部と、を入れた別の容器 B から、これらの混合物の耐圧容器 A への添加を開始し、これと同時に、重合開始剤として過硫酸カリウム 1 部の耐圧容器 A への添加を開始することで 2 段目の重合を開始した。

また、2 段目の重合を開始から 4 時間後(単量体組成物全体のうち 70%

添加後)、耐圧容器Aに、その他単量体としての2-ヒドロキシエチルアクリレート1部、1時間半に亘って加えた。

すなわち、単量体組成物全体としては、芳香族ビニル単量体としてのスチレン28部と、脂肪族共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン69部と、その他単量体としてのイタコン酸1部と、その他単量体としての2-ヒドロキシエチルアクリレート1部と、その他単量体としてのメチルメタクリレート1部とを用いた。

2段目の重合開始から5時間半後、これら単量体組成物を含む混合物の全量添加が完了し、その後、さらに85℃に加温して6時間反応させた。

重合転化率が97%になった時点で冷却し反応を停止した。この重合物を含む混合物に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH8に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。さらにその後冷却し、所望の重合物を含む粒子状重合体Bを得た。

[0120] (実施例13～15)

実施例1において、重合体Bの製造に使用したイタコン酸およびスチレンの量を表1-2に記載の量に変更した以外は、実施例1と同様にして、重合体Aおよび二次電池用スラリー組成物を調製し、セパレータを用意し、負極、正極および二次電池を製造した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1-2に示す。

[0121] (実施例16)

二次電池用スラリー組成物(セパレータ塗工用組成物)の調製、並びに、負極、セパレータおよび二次電池の製造を下記のように行ったこと以外は、実施例1と同様にして、重合体Aおよび重合体Bを調製し、正極を製造した。そして、電極ロールプレス時の電極層剥がれ評価を行う代わりに、セパレータの耐ブロッキング性の評価を行い、また、接着強度評価を下記のように行ったこと以外は、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1-2に示す。

[0122] <負極の製造>

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、1, 3-ブタジエン 33 部、イタコン酸 3.5 部、スチレン 63.5 部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.4 部、イオン交換水 150 部および重合開始剤としての過硫酸カリウム 0.5 部を入れ、十分に攪拌した後、50℃に加温して重合を開始した。重合転化率が 96% になった時点で冷却し反応を停止して、粒子状結着材 (SBR) を含む混合物を得た。上記粒子状結着材を含む混合物に、5% 水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH 8 に調整後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。その後、30℃以下まで冷却し、所望の粒子状結着材を含む水分散液を得た。

次に、負極活物質としての人造黒鉛 (平均粒子径: 15.6 μm) 100 部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (日本製紙社製「MAC 350HC」) の 2% 水溶液を固形分相当で 1 部、および、イオン交換水を混合して固形分濃度 68% に調製した後、25℃で 60 分間混合した。さらにイオン交換水で固形分濃度 62% に調製した後、さらに 25℃で 15 分間混合した。上記混合液に、上記の粒子状結着材 (SBR) を固形分相当で 1.5 質量部およびイオン交換水を入れ、最終固形分濃度 52% となるように調整し、さらに 10 分間混合した。これを減圧下で脱泡処理して流動性の良い二次電池負極用スラリー組成物を得た。

そして、上記で得られた負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ 20 μm の銅箔の上に、乾燥後の膜厚が 150 μm 程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、銅箔を 0.5 m/分の速度で 60℃のオーブン内を 2 分間かけて搬送することにより行った。その後、120℃にて 2 分間加熱処理してプレス前の負極原反を得た。このプレス前の負極原反をロールプレスで圧延して、負極合材層の厚みが 80 μm のプレス後の負極を得た。

[0123] <二次電池用スラリー組成物 (セパレータ塗工用組成物) の調製>

非導電性粒子としての酸化アルミニウム (アルミナ) (体積平均粒子径: 0.5 μm) を 94 部、分散剤としてのポリカルボン酸アンモニウム (東亜

合成製、アロン A-6114) を 1.0 部および水を混合した。水の量は、固形分濃度が 50% となるように調整した。メディアレス分散装置を用いて混合物を処理し、酸化アルミニウム (アルミナ) を分散させて、スラリーを得た。得られたスラリーに重合体 A (固形分相当) 2.0 部を添加し、混合した。添加した重合体 A は、混合物中で溶解した。次いで、重合体 B 3.0 部 (固形分相当) と、濡れ剤としての脂肪族ポリエーテル型のノニオン性界面活性剤 0.2 部とを添加し、更に水を固形分濃度が 40% になるように添加して、二次電池用スラリー組成物 (セパレータ塗工用組成物) を得た。そして、上述した方法で、得られた二次電池用スラリー組成物 (セパレータ塗工用組成物) の泡立ちおよび増粘を評価した。結果を表 1-2 に示す。

[0124] <セパレータの製造>

調製した二次電池用スラリー組成物 (セパレータ塗工用組成物) をポリエチレン製容器に封入し、30 日間静置した。その後、ポリエチレン製容器に攪拌翼を挿入し、回転数 250 rpm で攪拌し、容器底部の固着物が目視で確認されなくなってから更に 30 分間攪拌を続けることにより、機能層用組成物中の非導電性粒子 (酸化アルミニウム (アルミナ)) を再分散させた。

また、湿式法により製造された、単層のポリエチレン製セパレータ基材 (幅 250 mm、長さ 1000 mm、厚さ 12 μ m) を用意した。そして、再分散させたセパレータ塗工用組成物を、セパレータ基材の片面 (セパレーターの耐ブロッキング試験用および接着強度評価用) または、両方 (サイクル試験用) の表面上に、乾燥後の厚さが 2.5 μ m になるようにグラビアコーター (塗布速度: 20 m/分) で塗布した。次いで、セパレータ塗工用組成物を塗布したセパレータ基材を 50℃ の乾燥炉で乾燥し、巻き取ることにより、セパレータ基材上に機能層を形成してなるセパレータを作製した。このセパレータを、5 cm $\times$ 5 cm の正方形に切り抜いて、下記のリチウムイオン二次電池に使用した。

[0125] <二次電池の作製>

電池の外装として、アルミニウム包材外装を用意した。正極を、4 cm $\times$

4 c mの正方形に切り出して、集電体側の表面がアルミニウム包材外装に接するように配置した。次に、正極の正極合材層の面上に、上記正方形のセパレータを配置した。さらに、上記負極を、4. 2 c m×4. 2 c mの正方形に切り出して、これをセパレータ上に、負極合材層側の表面がセパレータに向かい合うよう配置した。その後、電解液として濃度1. 0 MのL i P F₆溶液（溶媒はエチレンカーボネート（E C）／ジエチルカーボネート（D E C）＝1／2（体積比）の混合溶媒、添加剤としてビニレンカーボネート2体積％（溶媒比）含有）を充填した。さらに、アルミニウム包材の開口を密封するために、150℃のヒートシールをしてアルミニウム包材外装を閉口し、ラミネートセル型のリチウムイオン二次電池を製造した。上述した方法で、得られたリチウムイオン二次電池について、サイクル特性を評価した。

[0126] < (i i i) 接着強度 >

接着強度は、ピール強度として測定した。セパレータをそれぞれ、幅1 c m×長さ10 c mの矩形に切り、得られた試験片を固定した（表面が機能層となっている）。固定した試験片の機能層の表面にセロハンテープを貼り付けた後、試験片の一端からセロハンテープを50 m m／分の速度で180°方向に引き剥がしたときの応力を測定した。同様の測定を5回行い、その平均値をピール強度とし、接着強度を以下の基準にて判定した。ピール強度が大きいほど、接着強度が高いことを示す。

- A：ピール強度が5 N／m以上
- B：ピール強度が4 N／m以上5 N／m未満
- C：ピール強度が3 N／m以上4 N／m未満
- D：ピール強度が3 N／m未満

[0127]

[表1-1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	
重合体A	アミド基含有 単量体	種類	アクリルアミド	アクリルアミド	アクリルアミド	アクリルアミド	アクリルアミド	アクリルアミド	アクリルアミド	アクリルアミド	
		添加量 (部)	35	38	26	27	40	39	35	35	
	カルボキシル基 含有単量体	種類	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	
		添加量 (部)	45	43	48	49	32	48	45	45	
		種類	ブチル アクリレート	ブチル アクリレート	ブチル アクリレート	ブチル アクリレート	ブチル アクリレート	ブチル アクリレート	エチル アクリレート	2-エチル ヘキシル アクリレート	
		アルキル鎖 の炭素数	4	4	4	4	4	4	2	8	
		添加量 (部)	20	19	28	24	28	13	20	20	
重量平均分子量		4000000	4000000	4000000	4000000	4000000	4000000	4000000	4000000		
重合体B	脂肪族共役ジエン 単量体	種類	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	
		添加量 (部)	35	35	35	35	35	35	35	35	
	芳香族含有 単量体	種類	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	
		添加量 (部)	82.0	82.0	82.0	82.0	82.0	82.0	82.0	82.0	
	その他 単量体	種類	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	
		添加量 (部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
		種類	2-ヒドロキシエチル アクリレート	2-ヒドロキシエチル アクリレート	2-ヒドロキシエチル アクリレート	2-ヒドロキシエチル アクリレート	2-ヒドロキシエチル アクリレート	2-ヒドロキシエチル アクリレート	2-ヒドロキシエチル アクリレート	2-ヒドロキシエチル アクリレート	
		添加量 (部)	1	1	1	1	1	1	1	1	
		種類	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	
		添加量 (部)	1	1	1	1	1	1	1	1	
負極用 スラリー組成物	電極活物質	種類	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	
		添加量 (部)	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	
	重合体A	添加量 (部)	1	1	1	1	1	1	1	1	
		重合体B	添加量 (部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	セパレータ用 スラリー組成物	非導電性微粒子	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
			添加量 (部)	-	-	-	-	-	-	-	-
分散剤		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	
		添加量 (部)	-	-	-	-	-	-	-	-	
重合体A		添加量 (部)	-	-	-	-	-	-	-	-	
重合体B		添加量 (部)	-	-	-	-	-	-	-	-	
評価	スラリー組成物の増立ち		A	A	B	B	B	A	A	B	
	スラリー組成物の増粘		A	A	B	B	A	B	A	A	
	接着強度		A	A	A	A	A	A	A	A	
	電極ロールプレス時の今期層剥がれ		A	B	B	A	B	B	A	A	
	セパレータの耐ブロッキング性		-	-	-	-	-	-	-	-	
二次電池のサイクル特性			A	A	B	B	A	A	A	A	

[表1-2]

			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
重合体A	アミド基含有単量体	種類	アクリルアミド	アクリルアミド	アクリルアミド	アクリルアミド	アクリルアミド	アクリルアミド	アクリルアミド	アクリルアミド
		添加量(部)	35	35	35	35	35	35	35	35
		種類	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸
	カルボキシル基含有単量体	添加量(部)	45	45	45	45	45	45	45	45
		種類	ブチルアクリレート	ブチルアクリレート	ブチルアクリレート	ブチルアクリレート	ブチルアクリレート	ブチルアクリレート	ブチルアクリレート	ブチルアクリレート
		アルキル鎖の炭素数	4	4	4	4	4	4	4	4
	添加量(部)	20	20	20	20	20	20	20	20	
重量平均分子量			80000	850000	400000	400000	400000	400000	400000	400000
重合体B	脂肪族共役ジエン単量体	種類	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン
		添加量(部)	35	35	18	69	35	35	35	35
	芳香族含有単量体	種類	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン
		添加量(部)	62.0	62.0	79.0	28.0	62.4	61.0	58.0	62.0
	その他単量体	種類	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸
		添加量(部)	1.0	1.0	1.0	1.0	0.6	2.0	5.0	1.0
		種類	2-ヒドロキシエチルアクリレート	2-ヒドロキシエチルアクリレート	2-ヒドロキシエチルアクリレート	2-ヒドロキシエチルアクリレート	2-ヒドロキシエチルアクリレート	2-ヒドロキシエチルアクリレート	2-ヒドロキシエチルアクリレート	2-ヒドロキシエチルアクリレート
		添加量(部)	1	1	1	1	1	1	1	1
		種類	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート
		添加量(部)	1	1	1	1	1	1	1	1
負極用スラリー組成物	電極活物質	種類	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	—
		添加量(部)	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	—
	重合体A	添加量(部)	1	1	1	1	1	1	1	—
		重合体B	添加量(部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—
セパレータ用スラリー組成物	非導電性微粒子	種類	—	—	—	—	—	—	—	アルミナ
		添加量(部)	—	—	—	—	—	—	—	94
	分散剤	種類	—	—	—	—	—	—	—	ポリカルボン酸アンモニウム
		添加量(部)	—	—	—	—	—	—	—	1
	重合体A	添加量(部)	—	—	—	—	—	—	—	2
	重合体B	添加量(部)	—	—	—	—	—	—	—	3
	スラリー組成物の泡立ち	A	A	A	A	A	A	A	A	
	スラリー組成物の層粘	A	B	B	A	B	A	A	A	
	接着強度	B	A	B	A	B	B	B	A	
	電極ロールプレス時の合剤剥がれ	A	B	A	B	A	A	B	—	
セパレータの耐ブロッキング性	—	—	—	—	—	—	—	A		
評価	二次電池のサイクル特性		A	A	A	A	A	A	A	

[表1-3]

重合体A	アミド基含有単量体	種類	比較例1 アクリルアミド	比較例2 アクリルアミド	比較例3 アクリルアミド	比較例4 アクリルアミド	比較例5 アクリルアミド	比較例6 アクリルアミド	
		添加量(部)	0	42	40	35	35	35	
	カルボキシル基含有単量体	種類	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	アクリル酸	
		添加量(部)	50	28	50	35	45	45	
	カルボン酸エステル含有単量体	種類	ブチルアクリレート	ブチルアクリレート	ブチルアクリレート	ブチルアクリレート	メチルアクリレート	ドデシルアクリレート	
		アルキル鎖の炭素数	4	4	4	4	1	10	
		添加量(部)	50	30	10	30	20	20	
	重量平均分子量		4000000	4000000	4000000	4000000	4000000	4000000	
	脂肪族共役ジエン単量体	種類	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	ブタジエン	
		添加量(部)	35	35	35	35	35	35	
重合体B	芳香族含有単量体	種類	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	
		添加量(部)	62.0	62.0	62.0	62.0	62.0	62.0	
	その他単量体	種類	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	イタコン酸	
		添加量(部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
		種類	2-ヒドロキシエチルアクリレート	2-ヒドロキシエチルアクリレート	2-ヒドロキシエチルアクリレート	2-ヒドロキシエチルアクリレート	2-ヒドロキシエチルアクリレート	2-ヒドロキシエチルアクリレート	
		添加量(部)	1	1	1	1	1	1	
		種類	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	
		添加量(部)	1	1	1	1	1	1	
	負極用スラリー組成物	電極活物質	種類	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛
			添加量(部)	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5
重合体A		添加量(部)	1	1	1	1	1	1	
重合体B		添加量(部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
セパレータ用スラリー組成物	非導電性微粒子	種類	-	-	-	-	-	-	
		添加量(部)	-	-	-	-	-	-	
	分散剤	種類	-	-	-	-	-	-	
		添加量(部)	-	-	-	-	-	-	
	重合体A	添加量(部)	-	-	-	-	-	-	
	重合体B	添加量(部)	-	-	-	-	-	-	
評価	スラリー組成物の泡立ち		D	A	A	D	A	D	
	スラリー組成物の増粘		C	A	C	A	A	A	
	擦着強度		B	A	A	C	A	C	
	電極ロールプレス時の合剤層剥がれ		D	D	D	B	D	C	
	セパレータの耐ブロッキング性		-	-	-	-	-	-	
	二次電池のサイクル特性		D	C	B	C	C	C	

[0128] 上述の表1-1～表1-3の実施例1～16および比較例1～6より、アミド基含有単量体単位および所定量の炭素数2以上9以下のアルキル鎖を有するカルボン酸エステル含有単量体単位を含む重合体Aと、溶媒とを含む二次電池用バインダー組成物を用いれば、泡立ちの少ない二次電池用スラリー組成物を調製することができると共に、調製した二次電池用スラリー組成物を用いて形成した機能層または電極層のハンドリング性を向上させることができることが分かる。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明によれば、泡立ちの少ない二次電池用スラリー組成物を調製することができると共に、調製した二次電池用スラリー組成物を用いてハンドリン

グ性に優れた機能層または電極層を形成可能な二次電池用バインダー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、泡立ちを少なくすることができると共に、ハンドリング性に優れた機能層または電極層を形成可能な二次電池用スラリー組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、ハンドリング性に優れた二次電池用機能層を提供することができる。

また、本発明によれば、ハンドリング性に優れた二次電池用電極層を提供することができる。

そして、本発明によれば、ハンドリング性に優れた二次電池用機能層または二次電池用電極層を有する二次電池を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 重合体 A および溶媒を含む二次電池用バインダー組成物であって、
前記重合体 A が、アミド基含有単量体単位および炭素数 2 以上 9 以下のアルキル鎖を有するカルボン酸エステル含有単量体単位を含み、
前記重合体 A 中におけるカルボン酸エステル含有単量体単位の含有量が、12 質量%以上 28 質量%以下である、二次電池用バインダー組成物。
- [請求項2] 前記重合体 A 中におけるアミド基含有単量体単位の含有量が、25 質量%以上 40 質量%以下である請求項 1 記載の二次電池用バインダー組成物。
- [請求項3] 前記重合体 A が、酸官能基含有単量体単位をさらに含み、
前記重合体 A 中における酸官能基含有単量体単位の含有量が、32 質量%以上 50 質量%以下である、請求項 1 または 2 に記載の二次電池用バインダー組成物。
- [請求項4] 前記重合体 A の重量平均分子量が、50,000 以上 10,000,000 以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の二次電池用バインダー組成物。
- [請求項5] 前記二次電池用バインダー組成物が重合体 B をさらに含み、
前記重合体 B が、脂肪族共役ジエン単量体単位および芳香族含有単量体単位の少なくともいずれかを含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の二次電池用バインダー組成物。
- [請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の二次電池用バインダー組成物と、非導電性微粒子を含む二次電池用スラリー組成物。
- [請求項7] 請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の二次電池用バインダー組成物と、電極活物質を含む二次電池用スラリー組成物。
- [請求項8] 請求項 6 に記載の二次電池用スラリー組成物を用いて形成された二次電池用機能層。
- [請求項9] 請求項 7 に記載の二次電池用スラリー組成物を用いて形成された二

次電池用電極層。

- [請求項10] 正極、負極、セパレータおよび電解液を備え、
 前記正極、前記負極および前記セパレータの少なくともいずれかが
 、請求項8に記載の二次電池用機能層または請求項9に記載の二次電池用電極層を有する、二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/036116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/62 (2006.01) i, C08F220/06 (2006.01) i, C08F220/56 (2006.01) i, C08L33/00 (2006.01) i, C08L51/04 (2006.01) i, H01M2/16 (2006.01) i, H01M4/13 (2010.01) i, H01M4/139 (2010.01) i, H01M10/0566 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M4/62, C08F220/06, C08F220/56, C08L33/00, C08L51/04, H01M2/16, H01M4/13, H01M4/139, H01M10/05661

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-153529 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 24 August 2015, paragraphs [0024]-[0039], [0057], [0079], [0085] (Family: none)	1, 7, 9-10 2-6, 8
A	JP 2015-88484 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 07 May 2015 & WO 2015/046191 A1 & CN 105531854 A & KR 10-2016-0061317 A	1-10
A	JP 2014-505344 A (LG CHEM, LTD.) 27 February 2014 & US 2014/0050965 A1 & US 2015/0349312 A1 & WO 2012/111956 A2 & EP 2677590 A2 & KR 10-2012-0093772 A & CN 103477491 A	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 December 2018 (14.12.2018)

Date of mailing of the international search report
25 December 2018 (25.12.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/036116

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-522843 A (LG CHEM, LTD.) 13 June 2013 & US 2013/0017429 A1 & WO 2011/115376 A2 & EP 2549564 A2 & KR 10-2011-0104791 A & CA 2793246 A1 & CN 102893427 A	1-10
A	JP 2015-103482 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 04 June 2015 (Family: none)	1-10
A	WO 2014/196547 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 11 December 2014 & US 2016/0126551 A1 & CN 105247718 A & KR 10-2016-0015222 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C08F220/06(2006.01)i, C08F220/56(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/62, C08F220/06, C08F220/56, C08L33/00, C08L51/04, H01M2/16, H01M4/13, H01M4/139, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2015-153529 A (日本ゼオン株式会社) 2015.08.24, [0024]～[0039], [0057], [0079], [0085] (ファミリーなし)	1, 7, 9-10 2-6, 8
A	JP 2015-88484 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 2015.05.07, & WO 2015/046191 A1 & CN 105531854 A & KR 10-2016-0061317 A	1-10

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

14.12.2018

国際調査報告の発送日

25.12.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡部 朋也

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 6 4 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-505344 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2014.02.27, & US 2014/0050965 A1 & US 2015/0349312 A1 & WO 2012/111956 A2 & EP 2677590 A2 & KR 10-2012-0093772 A & CN 103477491 A	1-10
A	JP 2013-522843 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2013.06.13, & US 2013/0017429 A1 & WO 2011/115376 A2 & EP 2549564 A2 & KR 10-2011-0104791 A & CA 2793246 A1 & CN 102893427 A	1-10
A	JP 2015-103482 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2015.06.04, (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2014/196547 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014.12.11, & US 2016/0126551 A1 & CN 105247718 A & KR 10-2016-0015222 A	1-10