



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0004328
(43) 공개일자 2024년01월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 50/443 (2021.01)
H01M 50/449 (2021.01) H01M 50/463 (2021.01)
H01M 50/489 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 50/443 (2023.08)
- (21) 출원번호 10-2023-7035913
(22) 출원일자(국제) 2022년03월31일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년10월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/016947
(87) 국제공개번호 WO 2022/230621
국제공개일자 2022년11월03일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-076625 2021년04월28일 일본(JP)
- (71) 출원인
니폰 제온 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고
- (72) 발명자
사토 마사노부
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고
니폰 제온 가부시키가이샤 내
우메사토 토시유키
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고
니폰 제온 가부시키가이샤 내
- (74) 대리인
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 6 항

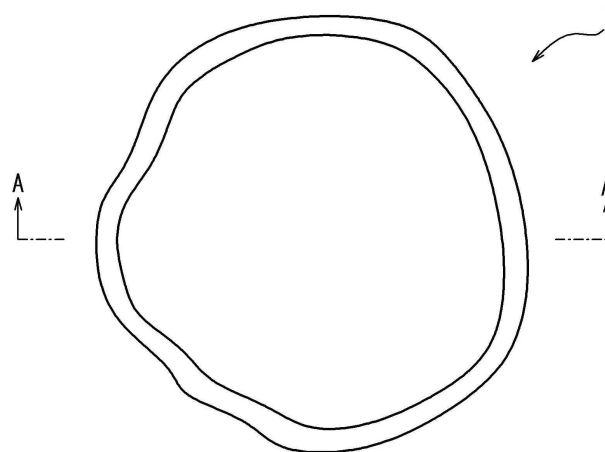
(54) 발명의 명칭 비수계 이차 전지용 적층체, 접착용 조성물 및 비수계 이차 전지

(57) 요약

전극과 세퍼레이터가 강고하게 접착되어 있고, 또한, 출력 특성이 우수한 비수계 이차 전지를 형성 가능한, 비수계 이차 전지용 적층체를 제공한다. 전극과 세퍼레이터가 접착층을 개재해 접착되어 이루어지는 비수계 이차 전지용 적층체로서, 접착층은, 입자상 중합체를 포함하는 접착용 조성물의 건조물이고, 접착용 조성물과, 전극 및 세퍼레이터 중 적어도 일방 사이의 관계가, 하기 식(1)을 만족하는, 비수계 이차 전지용 적층체로 한다.

$$20 \leq \text{도포액 잔류율}(\%) \leq 100 \cdots \text{식}(1)$$

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01M 50/449 (2023.08)

H01M 50/463 (2023.08)

H01M 50/489 (2023.08)

Y02E 60/10 (2020.08)

Y02P 70/50 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

전극과 세퍼레이터가 접착층을 개재해 접착되어 이루어지는 비수계 이차 전지용 적층체로서,

상기 접착층은, 입자상 중합체를 포함하는 접착용 조성물의 건조물이고,

상기 접착용 조성물과, 상기 전극 및 상기 세퍼레이터 중 적어도 일방 사이의 관계가, 하기 식(1)을 만족하는, 비수계 이차 전지용 적층체.

$$20 \leq \text{도포액 잔류율}(\%) \leq 100 \cdots \text{식(1)}$$

[식(1) 중, 도포액 잔류율(%)은, 하기 식(2)로 구해지고,

$$\text{도포액 잔류율}(\%) = C(\text{기재})/C(\text{PET}) \times 100 \cdots \text{식(2)}$$

식(2) 중, C(PET)는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기재 상에 상기 접착용 조성물 1000pL를 적하 후, 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 기재 상의 상기 접착용 조성물의 체적 변화를 경시 측정하였을 때에, 상기 접착용 조성물의 체적 변화가 포화되는 건조 종결 시점에 있어서, 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 기재 상에 잔류하는 상기 접착용 조성물의 체적이고, C(기재)는, 상기 전극 또는 상기 세퍼레이터에 상기 접착용 조성물 1000pL를 적하 후, 상기 건조 종결 시점에 도달하였을 때에 상기 전극 또는 상기 세퍼레이터 상에 잔류하는 상기 접착용 조성물의 체적이다.]

청구항 2

전극과 세퍼레이터가 접착층을 개재해 접착되어 이루어지는 비수계 이차 전지용 적층체로서,

상기 접착층은, 입자상 중합체를 포함하는 접착용 조성물의 건조물이고,

상기 접착용 조성물의 입도 분포(D90)과, 상기 전극의 표면 거칠기(Sa) 및 상기 세퍼레이터의 표면 거칠기(Sa) 중 적어도 일방 사이의 관계가, 하기 식(3)을 만족하는, 비수계 이차 전지용 적층체.

$$\text{접착용 조성물의 입도 분포(D90)}[\mu\text{m}] - \text{전극의 표면 거칠기(Sa)}[\mu\text{m}] \text{ 또는 세퍼레이터의 표면 거칠기(Sa)}[\mu\text{m}] > -0.25 \cdots \text{식(3)}$$

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 접착층은, 복수의 도트상의 접착층으로 구성되어 있고, 상기 도트상의 접착층 1개당의 도트 직경은 200 μm 이상이고, 또한, 상기 도트상의 접착층은 크레이터상의 요철 형상을 갖는, 비수계 이차 전지용 적층체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지용 적층체에 사용되는 입자상 중합체를 포함하는 접착용 조성물로서, 상기 입자상 중합체가, 코어부와, 상기 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 구비하는 코어셸 구조를 갖는, 접착용 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지용 적층체에 사용되는 입자상 중합체를 포함하는 접착용 조성물로서, 상기 입자상 중합체가, 체적 평균 입자경이 다른 2종류 이상의 입자상 중합체를 포함하고, 또한, 적어도 1종류의 입자상 중합체가 상기 코어셸 구조를 갖는, 접착용 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지용 적층체를 구비하는, 비수계 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 비수계 이차 전지용 적층체, 접착용 조성물 및 비수계 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 이차 전지 등의 비수계 이차 전지(이하, 「이차 전지」라고 약기하는 경우가 있다.)는, 소형이고 경량이며, 또한 에너지 밀도가 높고, 나아가 반복 충방전이 가능하다는 특성이 있어, 폭넓은 용도로 사용되고 있다. 그리고, 이차 전지는, 일반적으로, 정극, 부극, 및 정극과 부극을 격리하여 정극과 부극 사이의 단락을 방지하는 세퍼레이터 등의 전지 부재를 구비하고 있다.

[0003] 여기서, 이차 전지의 제조 프로세스에 있어서는, 전해액에 침지하기 전의 전극과 세퍼레이터를 압착시켜 적층체(이하, 「이차 전지용 적층체」라고 칭하는 경우가 있다.)로 하고, 필요에 따라 원하는 사이즈로 절단하거나, 적층, 절첩, 또는 권회하거나 하는 경우가 있다.

[0004] 그리고, 이차 전지용 적층체에 관한 기술로서, 예를 들어, 특허문헌 1에는, 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체, 소정량의 다가 알코올 화합물, 및 물을 포함하는 비수계 이차 전지용 슬러리를 잉크젯법으로 전극에 도공하고, 비수계 이차 전지용 슬러리를 건조시켜 얻어지는 접착 재료를 개재하여 전극과 세퍼레이터를 접착하여 얻어지는 이차 전지용 적층체가 개시되어 있다.

[0005] 또한 특허문헌 2에는, 코어셀 구조를 갖는 유기 입자, 착소재, 및 물을 포함하고, 소정의 성상을 만족하는 접착층용 조성물을 잉크젯법으로 다공막층 형성 세퍼레이터에 도공하고, 접착층용 조성물을 건조시켜 얻어지는 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 접착하여 얻어지는 이차 전지용 적층체가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2019/221056호
(특허문헌 0002) 국제 공개 제2020/045246호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 여기서, 이차 전지용 적층체에는, 전극과 세퍼레이터가 강고하게 접착되어 있는 것, 및 출력 특성 등의 전지 특성이 우수한 이차 전지를 형성 가능한 것이 요구되고 있다. 그러나, 상기 종래의 기술에 따라 얻어진 이차 전지용 적층체에서는, 상기과 같은 속성을 전부 높은 레벨로 병립시킨다는 점에 있어서, 가일층의 개선의 여지가 있었다.

[0008] 이에, 본 발명은, 전극과 세퍼레이터가 강고하게 접착되어 있고, 또한, 출력 특성이 우수한 이차 전지를 형성 가능한, 비수계 이차 전지용 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 접착층을 형성하는 재료로서 호적하게 사용할 수 있는 접착용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은, 출력 특성 등의 전지 특성이 우수한 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하는 것을 목적으로 하여 예의 검토를 행하였다. 그리고, 본 발명자들은, 비수계 이차 전지용 적층체에 있어서, 전극과 세퍼레이터를 접착하는 접착층을 형성하는 접착용 조성물이, 전극 및 세퍼레이터 중 적어도 일방과 소정의 관계를 만족하는 경우, 전극과 세퍼레이터가 강고하게 접착되고, 이러

한 비수계 이차 전지용 적층체는, 출력 특성이 우수한 이차 전지를 형성 가능한 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0012] 즉, 이 본 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 전극과 세퍼레이터가 접착층을 개재해 접착되어 이루어지는 비수계 이차 전지용 적층체로서, 상기 접착층은, 입자상 중합체를 포함하는 접착용 조성물의 건조물이고, 상기 접착용 조성물과, 상기 전극 및 상기 세퍼레이터 중 적어도 일방 사이의 관계가, 하기 식(1)을 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0013] $20 \leq \text{도포액 잔류율}(\%) \leq 100 \cdots \text{식(1)}$

[0014] [식(1) 중, 도포액 잔류율(%)은, 하기 식(2)로 구해지고,

[0015] $\text{도포액 잔류율}(\%) = C(\text{기재})/C(\text{PET}) \times 100 \cdots \text{식(2)}$

[0016] 식(2) 중, C(PET)는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기재 상에 상기 접착용 조성물 1000pL을 적하 후, 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 기재 상의 상기 접착용 조성물의 체적 변화를 경시 측정하였을 때에, 상기 접착용 조성물의 체적 변화가 포화되는 건조 종결 시점에 있어서, 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 기재 상에 잔류하는 상기 접착용 조성물의 체적이고, C(기재)는, 상기 전극 또는 상기 세퍼레이터에 상기 접착용 조성물 1000pL을 적하 후, 상기 건조 종결 시점에 도달하였을 때에 상기 전극 또는 상기 세퍼레이터 상에 잔류하는 상기 접착용 조성물의 체적이다.]

[0017] 이와 같이, 접착용 조성물과, 전극 및 세퍼레이터 중 적어도 일방 사이의 관계가 상기 식(1)을 만족하는 비수계 이차 전지용 적층체는, 전극과 세퍼레이터가 강고하게 접착되어 있고, 출력 특성이 우수한 비수계 이차 전지를 형성 가능하다.

[0018] 한편, 본 발명에 있어서, 「C(PET)」 및 「C(기재)」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 따라 구할 수 있다.

[0019] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 전극과 세퍼레이터가 접착층을 개재해 접착되어 이루어지는 비수계 이차 전지용 적층체로서, 상기 접착층은, 입자상 중합체를 포함하는 접착용 조성물의 건조물이고, 상기 접착용 조성물의 입도 분포(D90)과, 상기 전극의 표면 거칠기(Sa) 및 상기 세퍼레이터의 표면 거칠기(Sa) 중 적어도 일방 사이의 관계가, 하기 식(3)을 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0020] $\text{접착용 조성물의 입도 분포(D90)}[\mu\text{m}] - \text{전극의 표면 거칠기(Sa)}[\mu\text{m}] \text{ 또는 세퍼레이터의 표면 거칠기(Sa)}[\mu\text{m}] > -0.25 \cdots \text{식(3)}$

[0021] 이와 같이, 접착용 조성물의 입도 분포(D90)[μm]과, 전극의 표면 거칠기(Sa)[μm] 및 세퍼레이터의 표면 거칠기(Sa)[μm] 중 적어도 일방 사이의 관계가 상기 식(3)을 만족하는 비수계 이차 전지용 적층체는, 전극과 세퍼레이터가 강고하게 접착되어 있고, 출력 특성이 우수한 비수계 이차 전지를 형성 가능하다.

[0022] 한편, 본 발명에 있어서, 「접착용 조성물의 입도 분포(D90)」, 「전극의 표면 거칠기(Sa)」, 및 「세퍼레이터의 표면 거칠기(Sa)」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 따라 측정할 수 있다.

[0023] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체에 있어서, 상기 접착층은, 복수의 도트상의 접착층으로 구성되어 있고, 상기 도트상의 접착층 1개당의 도트 직경은 200 μm 이상이고, 또한, 상기 도트상의 접착층은 크레이터상의 요철 형상을 갖는 것이 바람직하다. 이와 같이, 접착층이 복수의 도트상의 접착층으로 구성되어 있고, 도트상의 접착층 1개당의 도트 직경이 200 μm 이상이고, 또한, 도트상의 접착층이 크레이터상의 요철 형상을 갖는 비수계 이차 전지용 적층체는, 전극과 세퍼레이터가 더욱 강고하게 접착되어 있고, 출력 특성이 더욱 향상된 비수계 이차 전지를 형성 가능하다.

[0024] 한편, 본 발명에 있어서, 「도트 직경」은, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0025] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 접착용 조성물은, 상술한 어느 하나의 비수계 이차 전지용 적층체에 사용되는 입자상 중합체를 포함하는 접착용 조성물로서, 상기 입자상 중합체가, 코어부와, 상기 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 구비하는 코어셸 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0026] 여기서, 본 발명의 접착용 조성물은, 상기 입자상 중합체가, 체적 평균 입자경이 다른 2종류 이상의 입자상 중

합체를 포함하고, 또한, 적어도 1종류의 입자상 중합체가 상기 코어셀 구조를 갖고 있어도 된다.

[0027] 이와 같이, 코어부와, 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 구비하는 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체를 포함하는 접착용 조성물은, 비수계 이차 전지용 적층체에 있어서, 전극과 세퍼레이터를 강고하게 접착하는 접착층을 형성하기 위한 재료로서 호적하게 사용할 수 있다.

[0028] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 비수계 이차 전지는, 상술한 어느 하나의 비수계 이차 전지용 적층체를 구비하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 비수계 이차 전지는, 상술한 비수계 이차 전지용 적층체를 구비하고 있기 때문에, 출력 특성 등의 전지 특성이 우수하다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 의하면, 전극과 세퍼레이터가 강고하게 접착되어 있고, 또한, 출력 특성이 우수한 비수계 이차 전지를 형성 가능한, 비수계 이차 전지용 적층체를 제공할 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명에 의하면, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 접착층을 형성하는 재료로서 호적하게 사용할 수 있는 접착용 조성물을 제공할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명에 의하면, 출력 특성 등의 전지 특성이 우수한 비수계 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1a는 본 발명에 따른 비수계 이차 전지용 적층체의 접착층의 일례를 모식적으로 나타내는 평면도이다.

도 1b는 도 1에 나타내는 A-A선 단면도이다.

도 2는 실시예 및 비교예에 있어서의 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 과정을 나타내는 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0034] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지 등의 비수계 이차 전지를 제조할 때에 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 접착용 조성물은, 비수계 이차 전지용 적층체에 있어서, 전극과 세퍼레이터를 접착하는 접착층을 형성하는 재료로 사용할 수 있다. 그리고, 본 발명의 비수계 이차 전지는, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 구비한다.

[0035] (비수계 이차 전지용 적층체)

[0036] 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 전극과 세퍼레이터를 구비하는 비수계 이차 전지용 적층체로서, 전극과 세퍼레이터가 접착층을 개재해 접착되어 이루어지는 것이다.

[0037] 그리고, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 전극과 세퍼레이터를 접착하는 접착층이, 입자상 중합체를 포함하는 접착용 조성물의 건조물이고, 접착용 조성물과, 전극 및 세퍼레이터 중 적어도 일방 사이의 관계가, 하기 식(1)을 만족한다.

[0038] $20 \leq \text{도포액 잔류율}(\%) \leq 100 \cdots \text{식(1)}$

[0039] 여기서, 상기 식(1) 중, 도포액 잔류율(%)은, 하기 식(2)로 구해진다.

[0040] $\text{도포액 잔류율}(\%) = C(\text{기재})/C(\text{PET}) \times 100 \cdots \text{식(2)}$

[0041] 그리고, 상기 식(2) 중, C(PET)는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기재 상에 접착용 조성물 1000pL를 적하 후, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기재 상의 접착용 조성물의 체적 변화를 경시 측정하였을 때에, 접착용 조성물의 체적 변화가 포화되는 건조 종결 시점에 있어서 폴리에틸렌테레프탈레이트 기재 상에 잔류하는 접착용 조성물의 체적이다. 또한, C(기재)는, 전극 또는 세퍼레이터에 접착용 조성물 1000pL를 적하 후, 건조 종결 시점에 도달하였을 때에 전극 또는 세퍼레이터 상에 잔류하는 접착용 조성물의 체적이다.

[0042] 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 상기 접착용 조성물의 입도 분포(D90)과, 상기 전극의 표면 거칠기(Sa) 및 상기 세퍼레이터의 표면 거칠기(Sa)[μm] 중 적어도 일방 사이의 관계가, 하기 식(3)을 만족한다.

[0043] 접착용 조성물의 입도 분포(D90)[μm] - 전극의 표면 거칠기(Sa)[μm] 또는 세퍼레이터의 표면 거칠기(Sa)[μm]

> $-0.25 \cdot \dots$ 식(3)

- [0044] 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 상기 식(1) 및/또는 상기 (3)의 관계를 만족하고 있기 때문에, 전극과 세퍼레이터가 강고하게 접착되어 있고, 또한, 출력 특성이 우수한 이차 전지를 형성 가능하다. 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 이차 전지에 사용하면, 이차 전지의 충전시에 있어서의 전극 표면으로의 리튬(Li) 등의 금속 석출을 억제할 수 있다.
- [0045] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체에 있어서, 전극과 세퍼레이터가 강고하게 접착되어 있고 출력 특성이 우수한 이차 전지를 형성 가능한 이유나, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 이차 전지에 사용함으로써, 이차 전지의 충전시에 있어서의 전극 표면으로의 리튬(Li) 등의 금속 석출을 억제 가능한 이유는, 분명하지는 않지만, 이하와 같다고 추찰된다.
- [0046] 즉, 본 발명의 이차 전지용 적층체는, 전극과 세퍼레이터를 접착하는 접착층이, 입자상 중합체를 포함하는 접착용 조성물의 건조물로 형성되어 있기 때문에, 이러한 접착층은, 접착용 조성물이 건조될 때에 발생하는 커피 스테인 현상에 의해, 접착층의 외연부에 많은 입자상 중합체가 집중되어 퇴적함으로써, 접착층의 외연부에서 두께가 크고, 접착층의 중심부에서 두께가 작아져 있다. 바꾸어 말하면, 입자상 중합체를 포함하는 접착층의 건조물인 접착층은, 외연부에 많은 입자상 중합체가 모이고, 중심부의 입자상 중합체가 적어짐으로써 외연부가 볼록 형상이고 중심부가 오목 형상인 요철 형상을 갖고 있다. 그리고, 볼록 형상의 외연부에서 접착층의 높이가 높아짐으로써, 전극과 세퍼레이터가 접착층을 개재하여 강고하게 접착된다. 또한, 오목 형상인 중심부의 입자상 중합체가 적음으로써 리튬 이온 등의 금속 이온이 접착층을 지나기 쉬워지기 때문에, 이러한 비수계 이차 전지용 적층체를 구비하는 이차 전지에서는, 충전시에 있어서의 전극 표면으로의 리튬 등의 금속 석출이 억제된다고 추찰된다.
- [0047] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 상기 도포액 잔류율은 50% 이상인 것이 바람직하고, 70% 이상인 것이 보다 바람직하며, 80% 이상인 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 상기 식(3)으로 나타내어지는 「접착용 조성물의 입도 분포(D90) - 전극의 표면 거칠기(Sa)[μm] 또는 세퍼레이터의 표면 거칠기(Sa)[μm]」의 값(이하, 「D90 - Sa」라고 약기하는 경우도 있다.)은, 0.1 이상인 것이 바람직하고, 0.2 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0049] 한편, 도포액 잔류율은, 접착용 조성물에 포함되는 입자상 중합체의 체적 평균 입자경이나, 전극 또는 세퍼레이터의 표면 거칠기, 접착용 조성물을 건조시켜 접착층을 형성할 때의 건조 온도 등을 변경함으로써 제어할 수 있다.
- [0050] 또한, 접착용 조성물의 입도 분포(D90)은, 접착용 조성물에 포함되는 입자상 중합체의 체적 평균 입자경이나 접착용 조성물에 포함되는 입자상 중합체의 양 등을 변경함으로써 제어할 수 있다.
- [0051] 또한, 전극의 표면 거칠기(Sa)[μm]는, 주로 프레스시의 물의 면 조도나, 전극의 프레스 후의 밀도의 제어에 의해 조정할 수 있다. 또한, 세퍼레이터의 표면 거칠기(Sa)[μm]는, 예를 들어, 내열층으로서 세라믹스를 도공한 세퍼레이터에 있어서는, 사용하는 세라믹의 입경의 선정 등에 의해 조정 가능하다.
- [0052] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체가 구비하는 전극은, 정극뿐이어도 되고, 부극뿐이어도 되며, 정극 및 부극의 쌍방이어도 된다. 또한, 정극 및 부극의 쌍방을 세퍼레이터와 접착시켜 비수계 이차 전지용 적층체를 얻는 경우, 비수계 이차 전지용 적층체가 갖는 정극, 부극, 및 세퍼레이터의 수는, 각각, 1개여도 되고, 2개 이상이어도 된다. 즉, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 구조는, 하기 (1) ~ (6) 중 어느 것이어도 된다.
- [0053] (1) 정극/세퍼레이터
- [0054] (2) 부극/세퍼레이터
- [0055] (3) 정극/세퍼레이터/부극
- [0056] (4) 정극/세퍼레이터/부극/세퍼레이터
- [0057] (5) 세퍼레이터/정극/세퍼레이터/부극

- [0058] (6) 복수의 정극 및 부극이 세퍼레이터를 개재하여 번갈아 적층된 구조(예를 들어, 「세퍼레이터/부극/세퍼레이터/정극/세퍼레이터/부극 /세퍼레이터/정극」 등)
- [0059] <전극>
- [0060] 전극으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 집전체의 편면 또는 양면에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극 기재로 이루어지는 전극, 혹은 전극 기재의 전극 합재층 상에 다공막층을 더 형성하여 이루어지는 전극을 사용할 수 있다.
- [0061] 한편, 집전체, 전극 합재층, 및 다공막층으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2013-145763호에 기재된 것 등, 이차 전지의 분야에 있어서 사용될 수 있는 임의의 집전체, 전극 합재층, 및 다공막층을 사용할 수 있다. 여기서, 다공막층이란, 예를 들어 일본 공개특허공보 2013-145763호에 기재되어 있는 바와 같은 비도전성 입자를 포함하는 층을 가리킨다.
- [0062] 여기서, 전극과 세퍼레이터의 접촉성을 더욱 높이는 관점에서, 전극의 표면 거칠기(Sa)는, 0.1 μ m 이상인 것이 바람직하고, 1.0 μ m 미만인 것이 바람직하다.
- [0063] <세퍼레이터>
- [0064] 또한, 세퍼레이터로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 세퍼레이터 기재로 이루어지는 세퍼레이터, 또는, 세퍼레이터 기재의 편면 또는 양면에 다공막층을 형성하여 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다.
- [0065] 한편, 세퍼레이터 기재 및 다공막층으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2012-204303호나 일본 공개특허공보 2013-145763호에 기재된 것 등, 이차 전지의 분야에 있어서 사용될 수 있는 임의의 세퍼레이터 기재 및 다공막층을 사용할 수 있다.
- [0066] 여기서, 전극과 세퍼레이터의 접촉성을 더욱 높이는 관점에서, 세퍼레이터의 표면 거칠기(Sa)는, 0.05 μ m 이상인 것이 바람직하고, 1.0 μ m 미만인 것이 바람직하다.
- [0067] <접착층>
- [0068] 접착층은, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체에 있어서, 전극 및 세퍼레이터 중 적어도 일방의 표면에 형성되어 있고, 전극과 세퍼레이터를 접착하는 재료이다. 그리고, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체에 있어서, 접착층은, 입자상 중합체를 포함하는 접착용 조성물의 건조물이다. 한편, 입자상 중합체는, 접착용 조성물 중에서는 입자 형상으로 존재하지만, 접착층 중에서는, 입자 형상이어도 되고, 그 밖의 임의의 형상이어도 된다.
- [0069] (접착용 조성물)
- [0070] 접착용 조성물은, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 접착층을 형성하는 재료로서, 입자상 중합체를 포함하는 것을 필요로 한다. 접착용 조성물은, 통상, 용매 중에 입자상 중합체가 분산되어 이루어지는 슬러리 조성물로, 입자상 중합체 외에, 임의로 그 밖의 성분을 포함할 수 있다.
- [0071] <입자상 중합체>
- [0072] 접착용 조성물에 포함되는 입자상 중합체는, 전극과 세퍼레이터를 접착시키는 접착층 중의 결합재로서 기능하는 성분이다. 본 발명에서 사용하는 입자상 중합체로는, 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체 및 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체 중 어느 것을 사용해도 되는데, 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0073] <<코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체>>
- [0074] 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체는, 코어부와, 코어부의 외표면을 덮는 셸부를 구비하는 코어셀 구조를 갖고 있다. 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체를 사용함으로써, 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시킬 수 있고, 출력 특성이 더욱 우수한 이차 전지를 형성 가능하다.
- [0075] 여기서, 셸부는, 코어부의 외표면의 전체를 덮고 있어도 되고, 코어부의 외표면을 부분적으로 덮고 있어도 된다. 한편, 외관상, 코어부의 외표면이 셸부에 의해 완전히 덮여 있는 것처럼 보이는 경우라도, 셸부의 내외를 연통하는 구멍이 형성되어 있으면, 그 셸부는 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부이다.
- [0076] 한편, 입자상 중합체는, 소기의 효과를 현저하게 손상시키지 않는 한, 상술한 코어부 및 셸부 이외에 임의의 구성 요소를 구비하고 있어도 된다. 구체적으로는, 예를 들어, 입자상 중합체는, 코어부의 내부에, 코어부와는

다른 중합체로 형성된 부분을 갖고 있어도 된다. 구체예를 들면, 입자상 중합체를 시드 중합법으로 제조하는 경우에 사용한 시드 입자가, 코어부의 내부에 잔류하고 있어도 된다. 단, 소기의 효과를 현저하게 발휘하는 관점에서는, 입자상 중합체는 코어부 및 셸부만을 구비하는 것이 바람직하다.

[코어부]

-유리 전이 온도-

입자상 중합체의 코어부의 중합체의 유리 전이 온도는, 25℃ 이하인 것이 바람직하고, 10℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 0℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 코어부의 중합체의 유리 전이 온도가 상기 상한 이하이면, 코어부의 중합체가 양호한 접착성을 발현할 수 있어, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 상온에서 가압하였을 때에 한층 더 강고하게 접착시킬 수 있다.

한편, 코어부의 중합체의 유리 전이 온도는, 예를 들어, 코어부의 중합체의 조제에 사용하는 단량체의 종류나 비율을 변경함으로써 조정할 수 있다.

-조성-

코어부의 중합체를 조제하기 위하여 사용하는 단량체로는, 예를 들어, 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 염화비닐계 단량체; 아세트산비닐 등의 아세트산비닐계 단량체; 스티렌, α -메틸스티렌, 스티렌술폰산, 부톡시스티렌, 비닐 나프탈렌 등의 방향족 비닐 단량체; 비닐아민 등의 비닐아민계 단량체; N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드 등의 비닐아미드계 단량체; 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트(아크릴산부틸이라고도 한다.), 2-에틸헥실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트 등의 불소 비함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드 단량체; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 (메트)아크릴로니트릴 단량체; 2-(퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로부틸)에틸아크릴레이트 등의 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체; 말레이미드; 페닐말레이미드 등의 말레이미드 유도체 등을 들 수 있다. 이들은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

한편, 본 발명에 있어서, (메트)아크릴이란, 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미하고, (메트)아크릴로니트릴이란, 아크릴로니트릴 및/또는 메타크릴로니트릴을 의미한다.

이들 단량체 중에서도, 코어부의 중합체의 조제에 사용되는 단량체로는, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 적어도 (메트)아크릴산에스테르 단량체를 사용하는 것이 바람직하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체와 방향족 비닐 단량체의 병용, 또는 (메트)아크릴산에스테르 단량체와 (메트)아크릴로니트릴 단량체의 병용이 보다 바람직하며, (메트)아크릴산에스테르 단량체와 방향족 비닐 단량체의 병용이 특히 바람직하다. 즉, 코어부의 중합체는, 적어도 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와, 방향족 비닐 단량체 단위 또는 (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하며, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

한편, 본 발명에 있어서, 「단량체 단위를 포함한다」는 것은, 「그 단량체를 사용하여 얻은 중합체 중에 단량체 유래의 반복 단위가 포함되어 있는」 것을 의미한다.

또한, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴산에스테르 단량체」란, 중합 반응성기를 1개만 갖는 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체를 가리키는 것으로 한다.

그리고, 코어부의 중합체에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 코어부의 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 80 질량% 이하인 것이 바람직하고, 70 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

또한, 코어부의 중합체가 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하는 경우, 코어부의 중합체에 있어서의 방향족 비닐 단량체 단위의 비율은, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 코어부의 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 15 질량% 이상인 것이 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 25 질량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 95 질량% 이하인 것이 바람직하고, 80 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 70 질량% 이하인 것이 특

히 바람직하다.

- [0089] 또한, 코어부의 중합체가 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와 (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위를 포함하는 경우, 코어부의 중합체에 있어서의 (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위의 비율은, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 코어부의 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15 질량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 30 질량% 이하인 것이 바람직하고, 25 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0090] 또한, 코어부의 중합체는, 산기 함유 단량체 단위를 포함할 수 있다. 여기서, 산기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 산기 함유 단량체로는, 산기를 갖는 단량체, 예를 들어, 카르복실산기를 갖는 단량체, 술폰산기를 갖는 단량체, 인산기를 갖는 단량체를 들 수 있다.
- [0091] 그리고, 카르복실산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 모노카르복실산, 디카르복실산 등을 들 수 있다. 모노카르복실산으로는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다. 디카르복실산으로는, 예를 들어, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있다.
- [0092] 또한, 술폰산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 비닐술폰산, 메틸비닐술폰산, (메트)알릴술폰산, (메트)아크릴산-2-술폰산에틸, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, 3-알릴옥시-2-하이드록시프로판술폰산 등을 들 수 있다.
- [0093] 또한, 인산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 인산-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산메틸-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산에틸-(메트)아크릴로일옥시에틸 등을 들 수 있다.
- [0094] 한편, 본 발명에 있어서, (메트)알릴이란, 알릴 및/또는 메탈릴을 의미하고, (메트)아크릴로일이란, 아크릴로일 및/또는 메타크릴로일을 의미한다.
- [0095] 이들 중에서도, 산기 함유 단량체로는, 카르복실산기를 갖는 단량체가 바람직하고, 그 중에서도 모노카르복실산이 바람직하고, (메트)아크릴산이 보다 바람직하다.
- [0096] 또한, 산기 함유 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0097] 또한, 코어부의 중합체에 있어서의 산기 함유 단량체 단위의 비율은, 코어부의 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 15 질량% 이하인 것이 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 산기 함유 단량체 단위의 비율을 상기 범위에 들어가게 함으로써, 입자상 중합체의 조제시에, 코어부의 중합체의 분산성을 높여, 코어부의 중합체의 외표면에 대하여, 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셀부를 형성하기 쉽게 할 수 있다.
- [0098] 그리고, 코어부의 중합체는, 상기 단량체 단위에 더하여, 가교성 단량체 단위를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 가교성 단량체 단위를 형성할 수 있는 가교성 단량체란, 가열 또는 에너지선의 조사에 의해, 중합 중 또는 중합 후에 가교 구조를 형성할 수 있는 단량체이다.
- [0099] 가교성 단량체로는, 예를 들어, 당해 단량체에 2개 이상의 중합 반응성기를 갖는 다관능 단량체를 들 수 있다. 이러한 다관능 단량체로는, 예를 들어, 디비닐벤젠, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 알릴메타크릴레이트 등의 디비닐 단량체; 에틸렌디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트 등의 디(메트)아크릴산에스테르 단량체; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의 트리(메트)아크릴산에스테르 단량체; 알릴글리시딜에테르, 글리시딜메타크릴레이트 등의 에폭시기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체; γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 디(메트)아크릴산에스테르 단량체가 보다 바람직하다. 한편, 이들은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0100] 또한, 코어부의 중합체에 있어서의 가교성 단량체 단위의 비율은, 코어부의 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.2 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.4 질량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 가교성 단량체 단위의 비율을 상기 범위에 들어가게 함으로써, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시킬 수 있다.
- [0101] [셀부]
- [0102] -유리 전이 온도-

- [0103] 입자상 중합체의 셀부의 중합체의 유리 전이 온도는, 50℃ 이상인 것이 바람직하고, 55℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 60℃ 이상인 것이 더욱 바람직하며, 200℃ 이하인 것이 바람직하고, 120℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 셀부의 중합체의 유리 전이 온도가 상기 하한 이상이면, 잉크젯을 사용하여 접착용 조성물을 전극 또는 세퍼레이터 중 적어도 일방의 표면 상에 공급한 경우, 잉크젯 토출 특성을 한층 더 향상시킬 수 있다. 또한, 셀부의 중합체의 유리 전이 온도가 상기 상한 이하이면, 입자상 중합체가 알맞게 유연해지기 때문에, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 상온에서 한층 더 강고하게 접착시킬 수 있다.
- [0104] 한편, 셀부의 중합체의 유리 전이 온도는, 예를 들어, 셀부의 중합체의 조제에 사용하는 단량체의 종류나 비율을 변경함으로써 조정할 수 있다.
- [0105] 그리고, 셀부의 중합체의 유리 전이 온도는, 전극과 세퍼레이터의 접착 후에 있어서의 입자상 중합체의 형상을 유지하여, 저항의 증대를 억제하는 관점에서, 상술한 코어부의 중합체의 유리 전이 온도보다, 25℃ 이상 높은 것이 바람직하고, 50℃ 이상 높은 것이 보다 바람직하다.
- [0106] -조성-
- [0107] 셀부의 중합체를 조제하기 위하여 사용하는 단량체로는, 예를 들어, 코어부의 중합체를 제조하기 위하여 사용할 수 있는 단량체로서 예시한 단량체와 동일한 단량체를 들 수 있다. 또한, 이러한 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0108] 이들 단량체 중에서도, 셀부의 중합체의 조제에 사용되는 단량체로는, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 한층 더 강고하게 접착시키는 관점에서, (메트)아크릴산에스테르 단량체와 방향족 비닐 단량체 중 적어도 일방을 사용하는 것이 바람직하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체와 방향족 비닐 단량체의 쌍방을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 즉, 셀부의 중합체는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와 방향족 비닐 단량체 단위 중 적어도 일방을 포함하는 것이 바람직하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와 방향족 비닐 단량체 단위의 쌍방을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0109] 그리고, 셀부의 중합체에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 보다 한층 더 강고하게 접착시키는 관점에서, 셀부의 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 10 질량% 이상인 것이 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 32.5 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 90 질량% 이하인 것이 바람직하고, 85 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0110] 또한, 셀부의 중합체에 있어서의 방향족 비닐 단량체 단위의 비율은, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 보다 한층 더 강고하게 접착시키는 관점에서, 셀부의 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 50 질량% 이상인 것이 바람직하고, 65 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 99 질량% 이하인 것이 바람직하고, 95 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0111] 셀부의 중합체는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 및 방향족 비닐 단량체 단위 이외에, 산기 함유 단량체 단위를 포함할 수 있다. 여기서, 산기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 산기 함유 단량체로는, 산기를 갖는 단량체, 예를 들어, 카르복실산기를 갖는 단량체, 술폰산기를 갖는 단량체, 및 인산기를 갖는 단량체를 들 수 있다. 구체적으로는, 산기 함유 단량체로는, 코어부의 형성에 사용할 수 있는 산기 함유 단량체와 동일한 단량체를 들 수 있다.
- [0112] 이들 중에서도, 산기 함유 단량체로는, 카르복실산기를 갖는 단량체가 바람직하고, 그 중에서도 모노카르복실산이 보다 바람직하며, (메트)아크릴산이 더욱 바람직하다.
- [0113] 한편, 산기 함유 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0114] 그리고, 셀부의 중합체에 있어서의 산기 함유 단량체 단위의 비율은, 셀부의 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.4 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.7 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 15 질량% 이하인 것이 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 산기 함유 단량체 단위의 비율을 상기 범위에 들어가게 함으로써, 입자상 중합체의 분산성을 향상시켜, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 보다 한층 더 강고하게 접착시킬 수 있다.

- [0115] 여기서, 셀부의 중합체는, 수산기 함유 단량체 단위를 포함하고 있어도 된다.
- [0116] 셀부의 중합체의 수산기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 수산기 함유 단량체로는, 코어부의 형성에 사용할 수 있는 수산기 함유 단량체와 동일한 단량체를 들 수 있다.
- [0117] 그리고, 셀부의 중합체에 있어서의 수산기 함유 단량체 단위의 비율은, 셀부의 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.4 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.7 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 15 질량% 이하인 것이 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 수산기 함유 단량체 단위의 비율을 상기 범위에 들어 가게 함으로써, 입자상 중합체의 분산성을 향상시켜, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 보다 한층 더 강고하게 접착시킬 수 있다.
- [0118] 또한, 셀부의 중합체는, 가교성 단량체 단위를 포함할 수 있다. 가교성 단량체 단위를 형성할 수 있는 가교성 단량체로는, 예를 들어, 코어부의 중합체에 사용할 수 있는 가교성 단량체로서 예시한 것과 동일한 단량체를 들 수 있다. 이들 중에서도 디(메트)아크릴산에스테르 단량체, 알릴메타크릴레이트가 바람직하다. 또한, 가교성 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0119] 그리고, 셀부의 중합체에 있어서의 가교성 단량체 단위의 비율은, 셀부의 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 0.05 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.1 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.2 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 4 질량% 이하인 것이 바람직하고, 3 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 2 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0120] [코어부와 셀부의 합계에서 차지하는 셀부의 질량 비율]
- [0121] 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체는, 코어부와 셀부의 합계에서 차지하는 셀부의 질량 비율이 2 질량% 이상인 것이 바람직하며, 15 질량% 이하인 것이 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 셀부의 질량 비율이 상기 하한 이상이면, 잉크젯 토출 특성을 한층 더 향상시킬 수 있다. 또한, 셀부의 질량 비율이 상기 상한 이하이면, 전극과 세퍼레이터를 상온에서 가압하였을 때에 한층 더 강고하게 접착시킬 수 있는 동시에, 이차 전지에 한층 더 우수한 전지 특성을 발휘시킬 수 있다.
- [0122] 여기서, 코어부와 셀부의 합계에서 차지하는 셀부의 질량 비율은, 후술하는 코어부와 셀부의 두께의 비율과, 입자상 중합체의 비중으로부터 구해진다.
- [0123] [코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체의 체적 평균 입자경]
- [0124] 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체의 체적 평균 입자경(D50)은, 100nm 이상인 것이 바람직하고, 200nm 이상인 것이 보다 바람직하며, 1500nm 이하인 것이 바람직하고, 1300nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체의 체적 평균 입자경이 100nm 이상이면, 전극 또는 세퍼레이터의 리튬 이온의 패스 경로를 저해하는 것에 의한 이차 전지의 저항 상승에 의한 전지 특성의 악화를 억제할 수 있다. 또한, 체적 평균 입자경이 1500nm 이하이면, 접착용 조성물을 잉크젯법으로 도공한 경우의 노즐의 막힘을 더욱 억제할 수 있어, 잉크젯 토출 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0125] 한편, 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체의 체적 평균 입자경은, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0126] 또한, 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체의 체적 평균 입자경은, 입자상 중합체의 코어부 및/또는 셀부의 조제시에, 예를 들어, 유화제의 양, 단량체의 양 등을 조정함으로써, 원하는 범위로 조정할 수 있다.
- [0127] [체적 평균 입자경에 대한 셀부의 평균 두께의 비율]
- [0128] 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체의 체적 평균 입자경에 대한 셀부의 평균 두께의 비율은, 바람직하게는 0.1% 이상, 보다 바람직하게는 0.5% 이상, 바람직하게는 15% 이하, 보다 바람직하게는 10% 이하이다. 셀부의 평균 두께가 상기 하한 이상이면, 접착용 조성물을 잉크젯으로 도공한 경우의 잉크젯 토출 특성을 한층 더 향상시킬 수 있다. 또한, 셀부의 평균 두께가 상기 상한 이하이면, 전극과 세퍼레이터를 상온에서 가압하였을 때에 전극과 세퍼레이터를 한층 더 강고하게 접착시킬 수 있다.
- [0129] 여기서, 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체의 셀부의 평균 두께는, 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용하여, 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체의 단면 구조를 관찰함으로써 구해진다. 구체적으로는, TEM을 사용하여 입자상 중합체의 단면 구조에 있어서의 셀부의 최대 두께를 측정하고, 임의로 선택한 20개 이상의 입자상 중합체의 입

자의 셀부의 최대 두께의 평균값을, 셀부의 평균 두께로 한다. 단, 셀부가 중합체의 입자에 의해 구성되어 있고, 또한, 입자상 중합체의 입자의 직경 방향에서, 셀부를 구성하는 입자끼리가 중첩되지 않고, 그들 중합체의 입자가 단층으로 셀부를 구성하고 있는 경우에는, 셀부를 구성하는 입자의 개수 평균 입자경을 셀부의 평균 두께로 한다.

[0130] 또한, 본 발명의 접착용 조성물은, 입자상 중합체로서, 체적 평균 입자경(D50)이 서로 다른 2종류 이상의 입자상 중합체를 임의의 비율로 포함하고 있어도 되고, 예를 들어, 접착용 조성물에 포함되는 입자상 중합체로서, 체적 평균 입자경(D50)이 500nm 이상인 입자상 중합체 A와, 체적 평균 입자경(D50)이 500nm 미만인 입자상 중합체 B를 병용해도 된다. 그 때, 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 체적 평균 입자경이 서로 다른 2종류 이상의 입자상 중합체 중, 적어도 1종류의 입자상 중합체는, 상술한 코어셀 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0131] [코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체의 조제 방법]

[0132] 그리고, 상술한 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체는, 예를 들어, 코어부의 중합체의 단량체와, 셀부의 중합체의 단량체를 사용하고, 경시적으로 그들 단량체의 비율을 바꾸어 단계적으로 중합함으로써 조제할 수 있다. 구체적으로는, 입자상 중합체는, 앞선 단계의 중합체를 뒤의 단계의 중합체가 순차적으로 피복하는 연속된 다단계 유화 중합법 및 다단계 현탁 중합법에 의해 조제할 수 있다.

[0133] 여기서, 이하에, 다단계 유화 중합법에 의해 상기 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체를 얻는 경우의 일례를 나타낸다.

[0134] 중합시에는, 통상적인 방법에 따라, 유화제로서, 예를 들어, 도데실벤젠술폰산나트륨, 도데실황산나트륨 등의 음이온성 계면 활성제, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 소르비탄모노라우레이트 등의 비이온성 계면 활성제, 또는 옥타데실아민아세트산염 등의 양이온성 계면 활성제를 사용할 수 있다. 또한, 중합 개시제로서, 예를 들어, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 과황산칼륨, 쿠멘퍼옥사이드 등의 과산화물, 2,2'-아조비스(2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)-프로피온아미드), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)염산염 등의 아조 화합물을 사용할 수 있다.

[0135] 그리고, 중합 순서로는, 먼저, 코어부를 형성하는 단량체 및 유화제를 혼합하고, 일괄적으로 유화 중합함으로써 코어부를 구성하는 입자상의 중합체를 얻는다. 또한, 이 코어부를 구성하는 입자상의 중합체의 존재하에 셀부를 형성하는 단량체의 중합을 행함으로써, 상술한 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체를 얻을 수 있다.

[0136] 이 때, 코어부의 외표면을 셀부에 의해 부분적으로 덮는 입자상 중합체를 조제하는 경우에는, 셀부의 중합체를 형성하는 단량체는, 복수회로 분할하거나, 또는 연속해서 중합계에 공급하는 것이 바람직하다. 셀부의 중합체를 형성하는 단량체를 중합계에 분할하거나, 또는 연속으로 공급함으로써, 셀부를 구성하는 중합체가 입자상으로 형성되고, 이 입자가 코어부와 결합함으로써, 코어부를 부분적으로 덮는 셀부를 형성할 수 있다.

[0137] <<코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체>>

[0138] -유리 전이 온도-

[0139] 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체의 유리 전이 온도는, -40℃ 이상인 것이 바람직하고, -35℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, -30℃ 이상인 것이 더욱 바람직하며, 0℃ 이하인 것이 바람직하고, -10℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, -20℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체의 유리 전이 온도가 -40℃ 이상이면, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시킬 수 있다. 한편, 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체의 유리 전이 온도가 0℃ 이하이면, 전극이나 세퍼레이터로부터의 입자상 중합체의 탈락을 억제할 수 있다.

[0140] -조성-

[0141] 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체를 조제하기 위하여 사용하는 단량체로는, 상술한 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체의 코어부의 중합체를 제조하기 위하여 사용할 수 있는 단량체로서 예시한 단량체와 동일한 단량체를 들 수 있다. 예를 들어, 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체를 조제하기 위하여 사용하는 단량체로는, (메트)아크릴산에스테르 단량체, 방향족 비닐 단량체, 산기 함유 단량체, 및 가교성 단량체 등을 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 이러한 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0142] 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 접착층을

개재하여 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 당해 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 40 질량% 이상인 것이 바람직하고, 50 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 60 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 85 질량% 이하인 것이 바람직하고, 80 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 75 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0143] 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체에 있어서의 방향족 비닐 단량체 단위의 비율은, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 당해 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 10 질량% 이상인 것이 바람직하고, 15 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 40 질량% 이하인 것이 바람직하고, 35 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0144] 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체에 있어서의 산기 함유 단량체 단위의 비율은, 당해 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 0.5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 7 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체에 있어서의 산기 함유 단량체 단위의 비율을 상기 범위에 들어가게 함으로써, 당해 입자상 중합체의 분산성을 높일 수 있다.

[0145] 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체에 있어서의 가교성 단량체 단위의 비율은, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 당해 중합체에 포함되는 전체 반복 단위(전체 단량체 단위)를 100 질량%로 하여, 0.2 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 1 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 5 질량% 이하인 것이 바람직하고, 4 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0146] [코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체의 체적 평균 입자경]

[0147] 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체의 체적 평균 입자경은, 50nm 이상인 것이 바람직하고, 100nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 200nm 이상인 것이 더욱 바람직하며, 600nm 이하인 것이 바람직하고, 500nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 400nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체의 체적 평균 입자경이 상기 소정 범위 내이면, 접착층을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시킬 수 있다.

[0148] 한편, 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체의 체적 평균 입자경은, 입자상 중합체의 조제시에, 예를 들어, 유화제의 양, 단량체의 양 등을 조정함으로써, 원하는 범위로 할 수 있다.

[0149] [코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체의 함유량]

[0150] 접착용 조성물 중의 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체의 함유량은, 본 발명의 원하는 효과가 얻어지는 범위 내에서 적당히 조정할 수 있으나, 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체 100 질량부당, 5 질량부 이상인 것이 바람직하고, 10 질량부 이상인 것이 보다 바람직하다. 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체의 함유량이 상기 하한 이상이면, 전극 또는 세퍼레이터로부터의 입자상 중합체의 탈락을 억제할 수 있다.

[0151] [코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체의 제조 방법]

[0152] 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상술한 단량체를 포함하는 단량체 조성물을, 예를 들어 물 등의 수계 용매 중에서 중합함으로써 조제할 수 있다. 여기서, 단량체 조성물 중의 각 단량체의 비율은, 통상, 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체 중의 각 단량체 단위의 비율과 동일하게 한다. 그리고, 중합 방법 및 중합 반응으로는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 중합 방법 및 중합 반응을 이용할 수 있다.

[0153] <<전해액 팽윤도>>

[0154] 입자상 중합체의 전해액(체적비: 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 = 3/7의 혼합 용매에 대하여 1 mol/L의 농도로 LiPF_6 을 용해시킨 액)에 대한 팽윤도(이하, 간단히 「팽윤도」라고 약기하는 경우가 있다.)는, 특별히 범위를 지정하지 않지만, 전지 특성을 양호하게 유지하는 관점에서는, 전해액에 대하여 용해되지 않는 것이 바람직하다.

[0155] 한편, 입자상 중합체의 상기 전해액에 대한 팽윤도는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

- [0156] <용매>
- [0157] 상기 입자상 중합체를 분산시키는 용매로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 물, 유기 용매, 및 그들의 혼합물을 사용할 수 있다. 한편, 유기 용매로는, 특별히 한정되지 않고, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 고리형 지방족 탄화수소류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 에틸메틸케톤, 시클로헥산온 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, γ -부티로락톤, ϵ -카프로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 프로피오니트릴 등의 니트릴류; 테트라하이드로푸란, 에틸렌글리콜디에틸에테르 등의 에테르류; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올류 등을 들 수 있다.
- [0158] 상술한 것 중에서도, 설비가 간소화되는 관점에서, 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0159] 상술한 용매의 적어도 일부는, 비수계 이차 전지용 적층체의 제조 공정에 있어서, 건조 등에 의해 제거되어도 되는 것으로 한다.
- [0160] <그 밖의 성분>
- [0161] 접착용 조성물에 임의로 포함되는 그 밖의 성분으로는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 표면 장력 조정제, 상기 중합에 사용되는 분산제와는 다른 분산제, 점도 조정제, 보강재, 전해액 첨가제 등의 성분을 들 수 있다. 이들은, 전지 반응에 영향을 미치지 않는 것이면 특별히 한정되지 않고, 공지된 것, 예를 들어 국제 공개 제 2012/115096호에 기재된 것을 사용할 수 있다. 한편, 이들 성분은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0162] 접착용 조성물 중의 고형분 농도는, 특별히 한정되지 않지만, 통상 3 질량% 이상 20 질량% 이하이다.
- [0163] <접착용 조성물의 조제 방법>
- [0164] 접착용 조성물의 조제 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 입자상 중합체와, 임의의 그 밖의 성분을 용매의 존재하에서 교반 및 혼합하여 조제할 수 있다. 여기서, 교반 혼합 방법은 특별히 한정되지 않고, 기지의 방법으로 행할 수 있다. 구체적으로는, 일반적인 교반 용기, 볼 밀, 샌드 밀, 비즈 밀, 안료 분산기, 초음파 분산기, 뇌레기, 호모게나이저, 플레네터리 믹서, 필 믹스 등을 사용할 수 있다. 혼합 조건은 특별히 한정되지 않지만, 통상, 실온 이상 80℃ 이하의 범위에서, 10분간 이상 수 시간 이하 행할 수 있다.
- [0165] <접착용 조성물의 성상>
- [0166] 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체에 있어서, 접착층을 형성하는 접착용 조성물은, 이하의 성상을 갖는 것이 바람직하다.
- [0167] <<점도>>
- [0168] 접착용 조성물은, 전단 속도 100 sec^{-1} 에서의 점도 η_0 이 $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이상 3.0 이하인 것이 바람직하다. 접착용 조성물의 전단 속도 100 sec^{-1} 에서의 점도 η_0 이 상기 하한값 이상이면, 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착할 수 있고, 이차 전지의 저항의 상승을 더욱 억제할 수 있다. 또한, 접착용 조성물의 전단 속도 100 sec^{-1} 에서의 점도 η_0 이 상기 상한값 이하이면, 잉크젯법을 이용하여 노즐로부터 접착용 조성물을 토출할 때에, 노즐 막힘을 억제하여, 우수한 토출성을 확보할 수 있다.
- [0169] 또한, 접착용 조성물은, 전단 속도 10000 sec^{-1} 에서의 점도 η_1 이 $1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이상 $3.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하인 것이 바람직하다. 접착용 조성물의 전단 속도 10000 sec^{-1} 에서의 점도 η_1 이 상기 하한값 이상이면, 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착할 수 있고, 이차 전지의 저항의 상승을 더욱 억제할 수 있다. 또한, 접착용 조성물의 전단 속도 10000 sec^{-1} 에서의 점도 η_1 이 상기 상한값 이하이면, 잉크젯법을 이용하여 노즐로부터 접착용 조성물을 토출할 때에, 노즐 막힘을 보다 억제하여, 더욱 우수한 토출성을 확보할 수 있다.
- [0170] 또한, 접착용 조성물은, 점도 η_1 에 대한 점도 η_0 의 비(η_0/η_1)가 1.0 이상 3.0 이하인 것이 바람직하다. 점도 η_1 에 대한 점도 η_0 의 비(η_0/η_1)가 상기 하한값 이상이면, 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착할 수 있고, 이차 전지의 전지 저항의 상승을 더욱 억제할 수 있다. 또한, 점도 η_1 에 대한 점도 η_0 의 비(η_0/η_1)가

상기 상한값 이하이면, 잉크젯법을 이용하여 노즐로부터 접착용 조성물을 토출할 때에, 노즐 막힘을 더욱 억제하여, 더욱 우수한 토출성을 확보할 수 있다.

[0171] 한편, 「전단 속도 100 sec^{-1} 에서의 점도 η_0 」, 및 「전단 속도 10000 sec^{-1} 에서의 점도 η_1 」은, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0172] 또한, 점도 η_0 , 점도 η_1 , 및 점도 η_1 에 대한 점도 η_0 의 비(η_0/η_1)는, 접착용 조성물 중의 입자상 중합체 및 접착용 조성물의 고형분 농도 등을 조정함으로써, 적당히 조정할 수 있다.

[0173] <<접착층의 형상>>

[0174] 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체에 있어서, 접착용 조성물의 건조물인 접착층은, 상술한 바와 같이, 외연부가 볼록 형상이고, 중심부가 오목 형상인 요철 형상을 갖고 있다. 그리고, 접착층의 평면시(平面視) 형상은, 특별히 한정되지 않고, 스트라이프상, 도트상, 격자상 등의 임의의 평면시 형상으로 할 수 있다. 그 중에서도, 이차 전지의 저항을 더욱 저감하는 관점에서는, 접착층은, 복수의 도트상의 접착층으로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 도트상의 접착층은, 도 1a에 접착층(1)의 일례의 모식적인 평면도를 나타내고, 도 1b에 도 1a에 나타내는 A-A선 단면도를 나타내는 바와 같이, 크레이터상의 요철 형상을 갖는 것이 바람직하다. 한편, 도 1b에서는, 보다 이해하기 쉽도록, 접착층(1)이, 집전체(2) 상의 부극 합재층(3) 상에 형성된 도면을 나타내고 있다. 또한, 접착층이, 도트상이고, 또한, 크레이터상의 요철 형상을 갖는 복수의 접착층으로 구성되어 있는 경우, 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시키는 관점에서, 접착층 1개당의 도트 직경(직경)은, $50 \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다.

[0175] 한편, 도트상이고, 또한, 크레이터상의 요철 형상을 갖는 접착층은, 예를 들어, 후술하는 도공기를 사용하여, 잉크젯법에 의해 형성할 수 있다.

[0176] 또한, 접착층의 최대 두께는, $2 \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. 접착층의 최대 두께가 $2 \mu\text{m}$ 이상이면, 전극과 세퍼레이터의 접착력을 더욱 높일 수 있다. 한편, 본 발명에 있어서, 「접착층의 최대 두께」란, 접착층을 레이저 현미경에 의해 측정하였을 때의 접착층의 두께의 최대값을 의미한다.

[0177] 또한, 접착층의 목부량(目付量)은, 0.02 g/m^2 이상인 것이 바람직하며, 1.0 g/m^2 이하인 것이 바람직하고, 0.5 g/m^2 이하인 것이 보다 바람직하다. 접착층의 목부량이 상기 하한 이상이면, 전극과 세퍼레이터를 충분히 강고하게 접착할 수 있다. 또한, 접착층의 목부량이 상기 상한 이하이면, 이차 전지의 출력 특성을 충분히 높게 확보할 수 있다.

[0178] 한편, 본 발명에 있어서, 「접착층의 목부량」은, 전극 또는 세퍼레이터 상에 있어서, 접착용 조성물을 공급하기 전과, 접착용 조성물을 공급하여 건조시킨 후의 단위 면적당의 질량차로부터 구할 수 있다.

[0179] 또한, 접착층의 피복률은, 1% 이상인 것이 바람직하고, 5% 이상인 것이 보다 바람직하며, 50% 이하인 것이 바람직하고, 30% 이하인 것이 보다 바람직하다. 접착층의 피복률이 상기 하한 이상이면, 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착할 수 있다. 또한, 접착층의 피복률이 상기 상한 이하이면, 이차 전지의 출력 특성을 충분히 높게 확보할 수 있다.

[0180] 여기서, 「접착층의 피복률」이란, 접착층이 형성된 전극 또는 세퍼레이터의 전체의 면적에서 차지하는 접착층에 피복된 부분의 면적의 비율[(접착층에 피복된 부분의 면적/면 또는 영역 전체의 면적) $\times 100(\%)$]을 가리킨다.

[0181] 접착층의 피복률은, 전극 또는 세퍼레이터에 형성되는 접착층의 배열의 패턴을 변경함으로써 조정할 수 있다. 구체적으로는, 전극 또는 세퍼레이터에 있어서, 접착층이 도트상의 패턴이 되도록 배열시켜 배치되어 있는 경우, 접착층의 도트의 반경 및 중심 간 거리를 변경함으로써, 접착층의 피복률을 조정할 수 있다. 예를 들어, 직교하는 2방향에 각각 일정한 간격으로 도트가 형성되어 이루어지는 도트상의 패턴으로 접착층이 배치된 전극 또는 세퍼레이터에 있어서, 접착층의 피복률은, 도트의 중심 간 거리(피치) x 및 y , 그리고, 도트의 반경 r 을 이용하여 하기의 식(4)에 의해 구할 수 있다.

[0182] 접착층의 피복률 = $\{\pi r^2/(x \cdot y)\} \times 100(\%) \cdots \text{식(4)}$

[0183] (비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법)

- [0184] 상술한 본 발명의 이차 전지용 적층체의 제조 방법은, 예를 들어, 하기의 일례에 따른 제조 방법에 따라, 효율적으로 제조할 수 있다. 일례에 따른 제조 방법은, 전극 및 세퍼레이터 중 적어도 일방의 첩합면에 상술한 접착용 조성물을 공급하는 공정(A)를 실시한 후, 접착용 조성물이 공급된 첩합면에 다른 부재를 접촉시키지 않고, 전극 및 세퍼레이터를 첩합 개시 위치까지 반송하는 공정(B)를 실시하고, 또한, 첩합면을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 첩합하는 공정(C)를 실시하여, 이차 전지용 적층체를 제조한다. 한편, 「첩합 개시 위치」란, 전극과 세퍼레이터의 첩합에 있어서, 전극의 첩합면과 세퍼레이터의 첩합면을 맞게 하는 위치를 가리킨다.
- [0185] <공정(A)>
- [0186] 공정(A)에서는, 전극 및 세퍼레이터 중 적어도 일방의 첩합면에 상술한 접착용 조성물을 공급한다. 한편, 이차 전지용 적층체의 제조에 사용되는 전극은, 롤상으로 감겨 있어도 되고, 미리 절단되어 있어도 된다. 또한, 이차 전지용 적층체의 제조에 사용되는 세퍼레이터는, 롤상으로 감겨 있어도 되고, 미리 절단되어 있어도 된다. 그 중에서도, 이차 전지용 적층체를 효율 좋게 연속적으로 제조하는 관점에서는, 세퍼레이터로는, 롤상으로 감겨 있는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0187] 그리고, 첩합면으로의 접착용 조성물의 공급은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 잉크젯법, 스프레이법, 디스펜서법, 그라비아 코팅법, 스크린 인쇄법 등의 방법을 이용하여 행할 수 있다. 그 중에서도, 생산성 및 형성형상의 자유도의 높이의 관점에서는, 접착용 조성물의 공급은, 잉크젯법에 의해 행하는 것이 바람직하다. 첩합면에 접착용 조성물을 공급함에 있어서, 전극 및 세퍼레이터 중의 적어도 일방에 대하여 접착용 조성물을 공급하면 된다. 전극은, 정극이어도 되고 부극이어도 된다.
- [0188] 한편, 접착용 조성물은, 첩합면의 전체면에 공급해도 되고, 첩합면의 일부에만 공급해도 된다. 그리고, 첩합면의 일부에만 접착용 조성물을 공급하는 경우, 접착용 조성물은, 특별히 한정되지 않고, 스트라이프상, 도트상, 격자상 등의 임의의 평면시 형상이 되도록 공급할 수 있다. 그 중에서도, 이차 전지용 적층체를 사용하여 이차 전지를 제조할 때의 전해액의 주액성을 높이는 관점에서는, 접착용 조성물은, 도트상으로 공급하는 것이 바람직하다.
- [0189] <공정(B)>
- [0190] 공정(B)에서는, 접착용 조성물이 공급된 첩합면에 다른 부재를 접촉시키지 않고, 전극 및 세퍼레이터를 첩합 개시 위치까지 반송한다. 이와 같이, 접착용 조성물이 공급된 첩합면에 다른 부재를 접촉시키지 않으면, 블로킹 등의 문제가 발생하지 않으므로, 접착성이 우수한 접착층을 형성할 수 있는 동시에, 이차 전지용 적층체를 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0191] 한편, 전극 및 세퍼레이터의 반송은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 롤러, 벨트 컨베이어, 머니플레이터, 흡착 밴드 등의 임의의 반송 기구를 사용하여 행할 수 있다. 그 중에서도, 이차 전지용 적층체의 제조 효율을 더욱 높이는 관점에서는, 전극 및 세퍼레이터 중 적어도 일방을, 롤러를 사용하여 반송하는 것이 바람직하다.
- [0192] <공정(C)>
- [0193] 공정(C)에서는, 첩합면을 개재하여 전극과 세퍼레이터를 첩합하는 첩합 공정과, 임의로, 후술하는 절단 공정을 실시할 수 있다. 여기서, 첩합은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 첩합면을 개재하여 중첩한 전극과 세퍼레이터의 적층체를 예를 들어 상온에서 가압 및/또는 가열함으로써 행할 수 있다. 여기서, 공정(A)를 완료하고 나서 공정(C)를 개시할 때까지의 시간 간격을, 접착용 조성물이 완전히 건조되기 위하여 필요로 하는 시간보다 짧게 하는 것이 바람직하다. 즉, 공정(C)를 개시하는 시점에 있어서, 접착용 조성물이 완전히 건조되어 있지 않은 것이 바람직하다. 공정(C)를, 접착용 조성물이 미건조인 타이밍에 개시할 수 있으면, 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착할 수 있다.
- [0194] 한편, 공정(C)에 있어서 적층체에 가하는 압력, 전극과 세퍼레이터를 첩합할 때의 온도, 그리고, 적층체를 가압 및/또는 가열하는 시간은, 사용하는 접착용 조성물의 양 등에 따라 적당히 조정할 수 있다. 예를 들어, 적층체를 가압할 때의 압력은, 사용하는 접착용 조성물의 양 등에 따라 적당히 조정할 수 있으나, 1 MPa 초과 5 MPa 이하인 것이 바람직하다.
- [0195] 또한, 접착용 조성물의 건조는, 특별히 한정되지 않고, 히터, 드라이어, 히트 롤러 등의 가열 장치를 사용하여 행할 수 있다. 접착용 조성물이 공급된 전극 및/또는 세퍼레이터의 건조시의 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 60℃ 이상인 것이 바람직하고, 70℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 80℃ 이상인 것이 바람직하며, 100℃ 이하인 것이 바람직하다. 건조시의 온도가 상기 하한값 이상이면, 전극과 세퍼레이터를 더욱 강고하게 접착시켜, 이차

전지의 전지 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 건조시의 온도가 상기 상한값 이하이면, 접착층이 형성되기 쉬워져, 비수계 이차 전지용 적층체의 생산성을 향상시킬 수 있다. 여기서, 건조 시간은, 특별히 한정되지 않지만, 0.1초간 이상 120초간 이하인 것이 바람직하다.

[0196] <<절단 공정>>

[0197] 절단 공정은, 첩합 공정에서 얻어진 첩합체를 원하는 치수로 절단하는 공정이다. 절단은, 예를 들어, 첩합체의 두께 방향 양측으로부터 절단날로 첩합체를 끼워 넣어 절단하는 절단기 등, 이차 전지의 제조의 분야에 있어서 사용할 수 있는 임의의 절단기를 사용할 수 있다.

[0198] (비수계 이차 전지)

[0199] 본 발명의 비수계 이차 전지는, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 구비하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 이차 전지는, 본 발명의 이차 전지용 적층체를 구비하므로, 출력 특성 등의 전지 특성이 우수하다. 한편, 본 발명의 비수계 전지의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않는다. 일례에 있어서, 본 발명의 이차 전지용 적층체를 사용하여 이차 전지를 제조할 때에는, 이차 전지용 적층체와, 전해액을 사용하여 이차 전지를 조립하는 공정(조립 공정)을 실시한다.

[0200] <조립 공정>

[0201] 여기서, 전해액으로는, 통상, 유기 용매에 지지 전해질을 용해시킨 유기 전해액이 사용된다. 예를 들어, 이차 전지가 리튬 이온 이차 전지인 경우에는, 지지 전해질로는, 리튬염이 사용된다. 리튬염으로는, 예를 들어, 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 , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 용매에 녹기 쉬워 높은 해리도를 나타내므로, LiPF_6 , LiClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 가 바람직하고, LiPF_6 이 특히 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.

[0202] 또한, 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, 디메틸술포ไซด์ 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.

[0203] 한편, 전해액 중의 전해질의 농도는 적당히 조정할 수 있다. 또한, 전해액에는, 기지의 첨가제를 첨가해도 된다.

[0204] 그리고, 이차 전지는, 본 발명의 이차 전지용 적층체에 대하여, 필요에 따라 추가의 전지 부재(전극 및/또는 세퍼레이터 등)를 더 적층한 후, 얻어진 적층체를 필요에 따라 전지 형상에 따라 감기, 접기 등을 하여 전지 용기에 넣고, 전지 용기에 전해액을 주입하여 봉구함으로써 조립할 수 있다. 한편, 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. 또한, 이차 전지의 형상은, 예를 들어, 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등 어느 것이어도 된다.

[0205] 실시예

[0206] 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.

[0207] 또한, 복수 종류의 단량체를 공중합하여 제조되는 중합체에 있어서, 어느 단량체를 중합하여 형성되는 단량체 단위의 상기 중합체에 있어서의 비율은, 별도로 언급하지 않는 한, 통상은, 그 중합체의 중합에 사용하는 전체 단량체에서 차지하는 당해 어느 단량체의 비율(투입비)과 일치한다.

- [0208] 실시예 및 비교예에 있어서의 각종 측정 및 평가는 이하의 방법에 의해 행하였다.
- [0209] <유리 전이 온도>
- [0210] 각 제조예에서 제작한 입자상 중합체의 수분산액을 온도 130℃하에서 1시간 건조시킴으로써 측정 시료로 하였다. 측정 시료 10mg을 알루미늄 팬에 계량하고, 시차 열 분석 측정 장치(에스아이아이·나노테크놀로지사 제조 「EXSTAR DSC6220」)로, 측정 온도 범위 -100℃ ~ 500℃ 사이에서, 승온 속도 10℃/분으로, JIS Z8703에 규정된 조건하에서 측정을 실시하여, 시차 주사 열량 분석(DSC) 곡선을 얻었다. 한편, 레퍼런스로서 빈 알루미늄 팬을 사용하였다. 이 승온 과정에서, 미분 신호(DDSC)가 0.05 mW/분/mg 이상이 되는 DSC 곡선의 흡열 피크가 나오기 직전의 베이스라인과, 흡열 피크 후에 최초로 나타나는 변곡점에서의 DSC 곡선의 접선과의 교점을, 유리 전이 온도(℃)로서 구하였다.
- [0211] <체적 평균 입자경(D50)>
- [0212] 각 제조예에서 조제한 입자상 중합체의 체적 평균 입자경(D50)은, 레이저 회절법으로 측정하였다. 구체적으로는, 조제한 입자상 중합체를 포함하는 수분산 용액(고형분 농도 0.1 질량%)을 시료로 하고, 레이저 회절식 입자경 분포 측정 장치(베크만·쿨터사 제조, 제품명 「LS-13 320」)에 의해 얻어진 입도 분포(체적 기준)에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경을 구하여, 체적 평균 입자경(D50)[nm]으로 하였다.
- [0213] <팽윤도>
- [0214] 각 제조예에서 조제한 입자상 중합체의 수분산액을 건조시키고, 얻어진 건조물 0.2g 정도를 온도 200℃, 압력 5 MPa의 프레스 조건으로 2분간 프레스하여, 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 1cm 정방형으로 채단하여 시험편으로 하고, 이 시험편의 질량 W2(g)를 측정하였다. 이어서, 시험편을, 전해액(체적비: 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트 = 3/7의 혼합 용매에 대하여 1 mol/L의 농도로 LiPF₆을 용해시킨 액)에 온도 60℃에서 72시간 침지하였다. 그 후, 시험편을 당해 전해액으로부터 꺼내서, 표면의 혼합 용매를 닦아내고, 시험편의 질량 W3(g)을 측정하였다. 그리고, 하기 식에 따라, 팽윤도(%)를 산출하였다.
- [0215]
$$\text{팽윤도}(\%) = W3/W2 \times 100$$
- [0216] <접착용 조성물의 입도 분포>
- [0217] 각 실시예 및 비교예에서 조제한 접착용 조성물을 레이저 회절법으로 측정하였다. 구체적으로는, 조제한 접착용 조성물을 포함하는 수분산 용액(고형분 농도 0.1 질량%)을 시료로 하고, 레이저 회절식 입자경 분포 측정 장치(베크만·쿨터사 제조, 제품명 「LS-13 320」)에 의해 얻어진 입도 분포(체적 기준)에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경을 접착용 조성물의 입도 분포(D50)[nm]으로 하였다. 또한, 상기 입도 분포에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 90%가 되는 입자경을 접착용 조성물의 입도 분포(D90)[nm]으로 하였다.
- [0218] <접착용 조성물의 슬러리 물성>
- [0219] 레오미터(안톤파사 제조 「MCR502」)를 사용하여, 온도 25℃에서, 전단 속도 100 sec⁻¹에서의 점도 η_0 , 및 전단 속도 10000 sec⁻¹에서의 점도 η_1 을 각각 측정하였다. 그리고 얻어진 점도 η_0 및 점도 η_1 의 값을 이용하여, 점도 η_1 에 대한 점도 η_0 의 비(η_0/η_1)를 산출하였다.
- [0220] <표면 거칠기(Sa)>
- [0221] 각 실시예 및 비교예에서 제작한 전극(부극 또는 정극) 및 세퍼레이터를, 레이저 변위계 현미경(키엔스 제조, 형식: VK-X1000)을 사용하여 관찰하였다. 전극 및 세퍼레이터의 각각에 대하여, 임의의 500 μm 사방의 영역에서 측정하고, 산술 평균 높이를 산출하였다. 전극 및 세퍼레이터의 합계 10개소에서 상기와 동일한 측정을 하여 얻어진 산술 평균 높이의 평균값을, 각각 전극의 표면 거칠기(Sa)[μm], 세퍼레이터의 표면 거칠기(Sa)[μm]로 하였다.
- [0222] <접착층의 도트 직경 및 형상>
- [0223] 각 실시예 및 비교예에서 조제한 접착용 조성물을, 각 실시예 및 비교예에 있어서 도 2에 나타내는 원단(20A)으로서 사용한 전극 또는 세퍼레이터와 동일한 전극 또는 세퍼레이터에 공급하고, 각 실시예 및 비교예와 동일한

조건으로 접착용 조성물을 건조시켜, 접착층을 형성하였다. 그리고, 레이저 현미경을 사용하여, 접착층의 도트 직경을 측정하고, 접착층의 형상을 관찰하였다.

[0224] <(D90 - Sa)>

[0225] 각 실시예 및 비교예에서 조제한 접착용 조성물의 입도 분포(D90)[μm]과, 각 실시예 및 비교예에 있어서 도 2에 나타내는 원단(20A)으로서 사용한 전극(부극 또는 정극) 또는 세퍼레이터의 표면 거칠기(Sa)의 차를 (D90 - Sa)[μm]로 하였다.

[0226] <도포액 잔류율>

[0227] [C(PET)]

[0228] 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기재(표면 거칠기(Sa) < 0.1 μm , 이형 처리 없음) 상에, 각 실시예 및 비교예에서 조제한 접착용 조성물 1000pL를, KM1024(시어 모드 타입)의 잉크젯 헤드로부터 공급하였다. 그리고, 상온(25℃)하에서 PET 기재 상의 접착용 조성물의 체적의 경시 측정을 행하고, 접착용 조성물의 체적 변화가 포화된 시점을 건조 종결 시점으로 하였다.

[0229] 다음으로, 레이저 변위계 현미경(키엔스 제조, 형식: VK-X1000)을 사용하여, PET 기재의 임의의 500 μm 사방의 영역의 3차원 높이를 측정하였다. 그리고, PET 기재의 베이스라인의 위치를 기준으로 하여, 이 기준보다 상측으로 볼록하게 되어 있는 접착용 조성물의 체적을 산출하고, 얻어진 체적을 PET 기관 상의 도포액 잔류량으로 하였다.

[0230] PET 기재의 합계 100개소에서 상기와 동일한 측정을 행하고, 얻어진 도포액 잔류량의 평균값을 C(PET)로 하였다.

[0231] [C(기재)]

[0232] 각 실시예 및 비교예에 있어서 도 2에 나타내는 원단(20A)으로서 사용한 전극(부극 또는 정극) 또는 세퍼레이터와 동일한 전극 또는 세퍼레이터 상에, 각 실시예 및 비교예에서 조제한 접착용 조성물 1000pL를 KM1024(시어 모드 타입)의 잉크젯 헤드로부터 공급하였다. 그리고, 상온(25℃)하에서 전극(부극 또는 정극) 또는 세퍼레이터 상의 접착용 조성물의 체적의 경시 측정을 행하였다. 그리고, 상술한 건조 종결 시점에 도달하였을 때에, 전극(부극 또는 정극) 또는 세퍼레이터의 베이스라인의 위치를 기준으로 하여, 이 기준보다 상측으로 볼록하게 되어 있는 접착용 조성물의 체적에 대하여, 상술한 「C(PET)」의 경우와 동일한 방법으로 산출하고, 얻어진 체적을 전극(부극 또는 정극) 또는 세퍼레이터 상의 도포액 잔류량으로 하였다.

[0233] 전극(부극 또는 정극) 또는 세퍼레이터의 합계 100개소에서 상기와 동일한 측정을 행하고, 얻어진 도포액 잔류량의 평균값을 C(기재)로 하였다.

[0234] 그리고, 얻어진 C(기재) 및 C(PET)를 이용하여, 하기 식(2)에 따라 도포액 잔류율(%)을 구하였다.

[0235] 도포액 잔류율(%) = C(기재)/C(PET) $\times$ 100 $\cdots$ 식(2)

[0236] <잉크젯 토출 특성>

[0237] 각 실시예 및 비교예에서 조제한 접착용 조성물에 대하여, 고성능 헤드 탑재 토출 실험 키트(마이크로젯사 제조, IJK-200S)를 사용하여 토출 시험을 실시하였다. 그리고, 토출 특성을 이하의 기준으로 평가하였다.

[0238] A: 토출 가능하고, 정치 시간 5분 이상이라도 재토출 가능

[0239] B: 토출 가능하고, 정치 시간 5분으로 재토출 불가능해짐

[0240] C: 토출 불가능

[0241] <전극과 세퍼레이터의 접착성>

[0242] 실시예 1 ~ 7, 10, 비교예 1 ~ 3에 있어서, 도 2에 나타내는 원단(20A)으로서 사용한 전극(부극 또는 정극)과 동일한 전극(부극 또는 정극) 상에, 각 실시예 및 비교예에서 조제한 접착용 조성물을 각 실시예 및 비교예와 동일한 조건으로 공급하였다. 그리고, 접착용 조성물이 공급된 전극(부극 또는 정극)과, 각 실시예 및 비교예에서 사용한 세퍼레이터와 동일한 세퍼레이터를, 온도 25℃, 선압 20 kgf/cm의 프레스 조건으로 라인 속도 1 m/min으로, 프레스 롤(후술하는 도 2의 압착 롤러(61, 62))로 프레스하여, 첩합한 후의 적층체(즉, 1매의 전극(부극 또는 정극)과 1매의 세퍼레이터가, 접착층을 개재해 접착되어 이루어지는 적층체)를, 롤(후술하는 도 2의

반송 롤러(91))의 롤에 안기기 전에 잘라내어 채취하여, 시험편으로 하였다.

- [0243] 또한, 실시예 8 및 9에 있어서, 도 2에 나타내는 원단(20A)으로서 사용한 세퍼레이터와 동일한 세퍼레이터 상에, 실시예 8 및 9에서 조제한 접착용 조성물을 실시예 8 및 9와 동일한 조건으로 공급하였다. 그리고, 접착용 조성물이 공급된 세퍼레이터와, 실시예 8 및 9에서 사용한 부극과 동일한 부극을, 온도 25℃, 선압 20 kgf/cm의 프레스 조건으로 라인 속도 1 m/min으로, 프레스 롤러(후술하는 도 2의 압착 롤러(61, 62))로 프레스하여, 첩합한 후의 적층체(즉, 1매의 세퍼레이터와 1매의 부극이, 접착층을 개재해 접착되어 이루어지는 적층체)를, 롤(후술하는 도 2의 반송 롤러(91))의 롤에 안기기 전에 잘라내어 채취하여, 시험편으로 하였다.
- [0244] 이들 시험편을, 각각, 전극의 집전체측의 면을 아래로 하여, 전극의 집전체측의 표면에 셀로판 테이프를 첩부하였다. 이 때, 셀로판 테이프로는 JIS Z1522에 규정되는 것을 사용하였다. 또한, 셀로판 테이프는 수평한 시험대에 고정해 두었다. 그리고, 세퍼레이터의 일단을 연직 방향으로 인장 속도 50 mm/min으로 잡아당겨 떼어냈을 때의 응력을 측정하였다.
- [0245] 이 측정을 함께 6회 행하고, 응력의 평균값을 필 강도로서 구하여, 전극과 세퍼레이터의 접착성(드라이 접착성)을 하기의 기준으로 평가하였다.
- [0246] 필 강도가 클수록, 전극과 세퍼레이터의 접착성이 높은 것을 나타낸다.
- [0247] A: 필 강도가 5.0 N/m 이상
- [0248] B: 필 강도가 2.0 N/m 이상 5.0 N/m 미만
- [0249] C: 필 강도가 1.0 N/m 이상 2.0 N/m 미만
- [0250] D: 필 강도가 0.5 N/m 이상 1.0 N/m 미만
- [0251] <부극 표면으로의 리튬 석출률>
- [0252] 각 실시예 및 비교예에서 제조한 리튬 이온 이차 전지를, 온도 -10℃의 환경하, 1C의 정전류로 충전 심도(SOC) 100%까지 만충전하였다. 또한, 만충전한 이차 전지를 해체하여 부극을 꺼내고, 부극이 갖는 부극 합제층의 표면 상태를 관찰하였다. 그리고, 부극 합제층의 표면에 석출된 리튬의 면적을 측정하고, 부극 표면으로의 리튬 석출률 = (석출된 리튬의 면적/부극 합제층의 표면의 면적) × 100(%)을 산출하였다. 그리고, 이하의 기준으로 평가하였다. 부극 표면으로의 리튬 석출률이 낮을수록, 충전시에 있어서의 부극 표면으로의 리튬 석출이 억제되어 있는 것을 나타낸다.
- [0253] A: 리튬 석출률이 10% 미만
- [0254] B: 리튬 석출률이 10% 이상 15% 미만
- [0255] C: 리튬 석출률이 15% 이상 20% 미만
- [0256] <출력 특성>
- [0257] 각 실시예 및 비교예에서 제작한 리튬 이온 이차 전지를, 온도 25℃의 분위기하에서, 4.3V까지 정전류 정전압(CCCV) 충전하여, 셀을 준비하였다. 준비한 셀을, 온도 -10℃의 분위기하에서, 0.2 C 및 1 C의 정전류법에 의해 3.0V까지 방전하고, 전기 용량을 구하였다. 그리고, 전기 용량의 비(= (1C에서의 전기 용량/0.2C에서의 전기 용량) × 100(%))로 나타내어지는 방전 용량 유지율을 구하였다. 이들 측정을, 리튬 이온 이차 전지 5셀에 대하여 행하고, 구해진 방전 용량 유지율의 평균값을, 출력 특성으로 하여, 이하의 기준으로 평가하였다. 이 값이 클수록, 출력 특성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0258] A: 방전 용량 유지율의 평균값이 80% 이상
- [0259] B: 방전 용량 유지율의 평균값이 70% 이상 80% 미만
- [0260] C: 방전 용량 유지율의 평균값이 60% 이상 70% 미만
- [0261] (제조예 1)
- [0262] <입자상 중합체 1의 제조>
- [0263] 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 100 부, 과황산암모늄 0.1 부를, 각각 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 온도 80℃로 승온하였다. 한편, 다른 용기에서, 이온 교환수 40 부, 유화제로서 도데실벤젠술포산나

트륨 0.2 부, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌 28.3 부, 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 2-에틸헥실아크릴레이트 66.6 부, 산성기 함유 단량체로서 메타크릴산 3 부, 및 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.1 부를 혼합하여, 코어부 형성용 단량체 조성물을 얻었다. 이 코어부 형성용 단량체 조성물의 1/10양을 3시간에 걸쳐 상기 반응기에 연속적으로 첨가하여 온도 80℃에서 중합 반응을 행하였다. 중합 전환율이 95%가 될 때까지 중합을 계속시킨 후, 과황산암모늄 0.2 부를 더 첨가하고, 남은 9/10의 코어부 형성용 단량체 조성물을 3시간에 걸쳐 상기 반응기에 연속적으로 첨가하여 온도 80℃에서 중합 반응을 행하였다. 중합 전환율이 95%가 될 때까지 중합을 계속시킴으로써, 코어부를 구성하는 입자상의 중합체를 포함하는 수분산액을 얻었다. 이어서, 이 수분산액에, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌 1.3 부, 아크릴산부틸 0.65 부, 및 산성기 함유 단량체로서 메타크릴산 0.05 부를 포함하는 셀부 형성용 단량체 조성물을 60분간에 걸쳐 연속으로 공급하고, 중합을 계속하였다. 중합 전환율이 98%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시킴으로써, 입자상 중합체 1을 포함하는 수분산액을 조제하였다.

[0264] 얻어진 입자상 중합체 1의 유리 전이 온도, 체적 평균 입자경(D50), 및 팽윤도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0265] 또한, 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용하여 입자상 중합체 1의 단면 구조를 관측함으로써, 입자상 중합체 1이, 셀부가 코어부의 외표면을 부분적으로 덮고 있는 코어셀 구조를 갖는 것을 확인하였다.

[0266] (제조예 2)

[0267] <입자상 중합체 2의 제조>

[0268] 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 100 부, 과황산암모늄 0.3 부를, 각각 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 온도 80℃로 승온하였다. 한편, 다른 용기에서, 이온 교환수 40 부, 유화제로서 도데실벤젠술폰산나트륨 0.2 부, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌 28.3 부, 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 2-에틸헥실아크릴레이트 66.6 부, 산성기 함유 단량체로서 메타크릴산 3 부, 및 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.1 부를 혼합하여, 코어부 형성용 단량체 조성물을 얻었다. 이 코어부 형성용 단량체 조성물을 3시간에 걸쳐 상기 반응기에 연속적으로 첨가하여 온도 80℃에서 중합 반응을 행하였다. 중합 전환율이 95%가 될 때까지 중합을 계속시킴으로써, 코어부를 구성하는 입자상의 중합체를 포함하는 수분산액을 얻었다. 이어서, 이 수분산액에, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌 1.3 부, 아크릴산부틸 0.65 부, 및 산성기 함유 단량체로서 메타크릴산 0.05 부를 포함하는 셀부 형성용 단량체 조성물을 60분간에 걸쳐 연속으로 공급하고, 중합을 계속하였다. 중합 전환율이 98%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시킴으로써, 입자상 중합체 2를 포함하는 수분산액을 조제하였다.

[0269] 얻어진 입자상 중합체 2의 유리 전이 온도, 체적 평균 입자경(D50), 및 팽윤도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0270] 또한, 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용하여 입자상 중합체 2의 단면 구조를 관측함으로써, 입자상 중합체 2가, 셀부가 코어부의 외표면을 부분적으로 덮고 있는 코어셀 구조를 갖는 것을 확인하였다.

[0271] (제조예 3)

[0272] <입자상 중합체 3의 제조 방법>

[0273] 제조예 2의 입자상 중합체의 제조에 있어서, 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 100 부, 과황산암모늄 0.3 부에 더하여, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨을 0.02 부 첨가한 것 이외에는, 제조예 2와 동일하게 하여, 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체 3의 수분산액을 조제하였다. 그리고, 제조예 1과 동일하게 하여 각종 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0274] (제조예 4)

[0275] <입자상 중합체 4의 제조>

[0276] 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 90 부, 및 과황산암모늄 0.5 부를, 각각 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 온도 80℃로 승온하였다. 한편, 다른 용기에서 이온 교환수 15 부, 유화제로서의 네오펠렉스 G15(카오 케미컬사 제조) 1.0 부, 그리고 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 2-에틸헥실아크릴레이트 70.0 부, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌 25.0 부, 가교성 단량체로서의 알릴글리시딜에테르 1.7 부 및 알릴메타크릴레이트 0.3 부, 그리고, 산성기 함유 단량체로서의 아크릴산 3.0 부를 혼합하여 단량체 조성물을

얻었다.

[0277] 이 단량체 조성물을 4시간에 걸쳐 상기 반응기에 연속적으로 첨가하여 중합을 행하였다. 연속 첨가 중에는, 온도 80℃에서 반응을 행하였다. 연속 첨가 종료 후, 온도 80℃에서 3시간 더 교반하고 반응을 종료하였다.

[0278] 얻어진 수분산체를 온도 25℃로 냉각 후, 이것에 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 pH를 8.0으로 조정하고, 그 후 스티름을 도입해 미반응의 단량체를 제거하여, 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체 4의 수분산액을 얻었다. 그리고, 제조예 1과 동일하게 하여 각종 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

			제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4
입자상 중합체의 종류			입자상 중합체 1	입자상 중합체 2	입자상 중합체 3	입자상 중합체 4
조성 [질량%]	코어부	2EHA	66.6	66.6	66.6	70
		St	28.3	28.3	28.3	25
		MAA	3	3	3	—
		AA	—	—	—	3
		AGE	—	—	—	1.7
		AMA	—	—	—	0.3
		EDMA	0.1	0.1	0.1	—
	셸부	St	1.3	1.3	1.3	—
		BA	0.65	0.65	0.65	
		MAA	0.05	0.05	0.05	
질량비(코어부/셸부)			98/2	98/2	98/2	—
유리 전이 온도 [℃]	코어부	-18	-18	-18	-25	
	셸부	53	53	53		
체적 평균 입자경(D50)[nm]			900	700	270	200
팽윤도[%]			170	170	170	170

[0280] 한편, 표 1 중,

[0281] 「2EHA」는, 2-에틸헥실아크릴레이트를 나타내고,

[0282] 「St」는, 스티렌을 나타내고,

[0283] 「MAA」는, 메타크릴산을 나타내고,

[0284] 「AA」는, 아크릴산을 나타내고,

[0285] 「AGE」는, 알릴글리시딜에테르를 나타내고,

[0286] 「AMA」는, 알릴메타크릴레이트를 나타낸다.

[0287] 「EDMA」는, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트를 나타내고,

[0288] 「BA」는, 아크릴산부틸을 나타낸다.

[0289] <부극 원단의 제작>

[0290] 교반기 장착 5 MPa 내압 용기에, 1,3-부타디엔 33 부, 이타콘산 3.5 부, 스티렌 63.5 부, 유화제로서 도데실벤젠술폰산나트륨 0.4 부, 이온 교환수 150 부, 및 중합 개시제로서의 과황산칼륨 0.5 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 온도 50℃로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전화율이 96%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 부극 합재층용 결착재(SBR)를 포함하는 혼합물을 얻었다. 상기 부극 합재층용 결착재를 포함하는 혼합물에, 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, pH 8로 조정 후, 가열 감압 증류에 의해 미반응 단량체의 제거를 행하였다. 그 후, 온도 30℃ 이하까지 냉각하여, 원하는 부극 합재층용 결착재를 포함하는 수분산액을 얻었다.

[0291] 다음으로, 부극 활물질로서의 인조 흑연(체적 평균 입자경: 15.6 μm) 100 부, 점도 조정제로서의 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염(닛폰 제지사 제조, 제품명 「MAC350HC」)의 2% 수용액을 고형분 상당으로 1 부, 및 이온 교환수를 혼합하여 고형분 농도 68%로 조정한 후, 온도 25℃에서 60분간 더 혼합하였다. 또한, 이온 교환수로 고형분 농도를 62%로 조정한 후, 온도 25℃에서 15분간 더 혼합하였다. 얻어진 혼합액에, 상기의 부극 합재층용 결착재를 포함하는 수분산액을 고형분 상당으로 1.5 부, 및 이온 교환수를 넣어, 최종 고형분 농도가 52%가 되

도록 조정하고, 10분간 더 혼합하였다. 이것을 감압하에서 탈포 처리하여 유동성이 좋은 이차 전지 부극용 슬러리 조성물을 얻었다.

[0292] 얻어진 이차 전지 부극용 슬러리 조성물을, 콤팩터로, 집전체인 두께 20 μm 의 구리박의 양면 상에, 건조 후의 막두께가 150 μm 정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 구리박을 0.5 m/분의 속도로 온도 60℃의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 그 후, 온도 120℃에서 2분간 가열 처리하여, 프레스 전의 부극 원단을 얻었다.

[0293] 이 프레스 전의 부극 원단을 롤 프레스로 압연하여, 프레스 후의 부극 원단으로서, 이하에 나타내는 4종류의 프레스 후의 부극 원단을 얻었다.

[0294] 부극(1) 원단(부극 합재층의 두께: 95 μm , 표면 거칠기(Sa): 0.5 μm)

[0295] 부극(2) 원단(부극 합재층의 두께: 88 μm , 표면 거칠기(Sa): 0.3 μm)

[0296] 부극(3) 원단(부극 합재층의 두께: 100 μm , 표면 거칠기(Sa): 0.8 μm)

[0297] 부극(4) 원단(부극 합재층의 두께: 103 μm , 표면 거칠기(Sa): 1.0 μm)

[0298] <정극 원단의 제작>

[0299] 정극 활물질로서의 체적 평균 입자경 12 μm 의 LiCoO_2 를 100 부와, 도전재로서의 아세틸렌 블랙(덴카 주식회사 제조, 제품명 「HS-100」)을 2 부와, 결합재로서의 폴리불화비닐리덴(쿠레하사 제조, 제품명 「#7208」)을 고형분 상당으로 2 부와, 용매로서의 N-메틸피롤리돈을 혼합하여 전체 고형분 농도를 70%로 하였다. 이들을 플래네티리 믹서에 의해 혼합하여, 이차 전지 정극용 슬러리 조성물을 얻었다.

[0300] 얻어진 이차 전지 정극용 슬러리 조성물을, 콤팩터로, 집전체인 두께 20 μm 의 알루미늄박의 양면 상에, 건조 후의 막두께가 150 μm 정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 알루미늄박을 0.5 m/분의 속도로 온도 60℃의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 그 후, 온도 120℃에서 2분간 가열 처리하여, 정극 원단을 얻었다.

[0301] 그리고, 얻어진 정극 원단을, 롤 프레스기를 사용하여 압연함으로써, 정극 합재층을 구비하는 프레스 후의 정극 원단(표면 거칠기(Sa): 0.2 μm)을 얻었다.

[0302] <세퍼레이터 원단의 준비>

[0303] 폴리에틸렌(PE)제의 세퍼레이터 원단(제품명 아사히카세이 제조 「ND412」, 표면 거칠기(Sa): 0.2 μm)을 준비하였다.

[0304] (실시예 1)

[0305] <접착용 조성물의 조제>

[0306] 코어셀 구조를 갖는 체적 평균 입자경(D50)이 500nm 이상인 입자상 중합체 A로서의 입자상 중합체 1의 수분산액과, 코어셀 구조를 갖는 체적 평균 입자경(D50)이 500nm 미만인 입자상 중합체 B로서의 입자상 중합체 3의 수분산액을, 고형분량의 질량비(입자상 중합체 A:입자상 중합체 B)가 20:80이 되도록 배합하고, 또한, 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체 C로서의 입자상 중합체 4의 수분산액을, 고형분량의 질량비(입자상 중합체 A와 입자상 중합체 B의 합계:입자상 중합체 C)가 100:10이 되도록 혼합하고, 또한, 이온 교환수를 첨가하여, 고형분 농도가 10.5%가 되도록 희석하였다. 얻어진 혼합물에 대하여, 프로필렌글리콜을 더 첨가해, 고형분 농도가 10%가 되도록 조정하여, 접착용 조성물을 얻었다.

[0307] 얻어진 접착용 조성물을 사용하여, 접착용 조성물의 입도 분포, 접착용 조성물의 슬러리 물성, 접착층의 형상, (D90 - Sa), 도포액 잔류율, 잉크젯 토출 특성, 전극과 세퍼레이터의 접착성을 측정 및 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0308] <적층체의 제조>

[0309] 제작한 접착용 조성물, 부극 원단, 정극 원단, 및 세퍼레이터 원단을 사용해, 도 2에 나타내는 바와 같이 하여 적층체를 제작하였다.

[0310] 구체적으로는, 원단 롤로부터 권출한 원단(20A)으로서의 부극(1) 원단을 10 m/분의 속도로 반송하면서, 원단(20A)의 일방의 표면 상에, 잉크젯 방식의 도공기(52)(코니카 제조, KM1024(시어 모드 타입))의 잉크젯 헤드

부터 접착용 조성물을 공급하여, 원단 롤로부터 권출된 원단(30A)으로서의 세퍼레이터와 원단과 원단(20A)을 압착 롤러(61, 62)로 첩합하였다. 또한, 원단(20A)의 타방의 표면 상에, 잉크젯 방식의 도공기(51)(코니카 제조, KM1024(시어 모드 타입))의 잉크젯 헤드로부터 접착용 조성물을 공급하여, 원단 롤로부터 권출된 원단(10A)으로서의 세퍼레이터와, 원단(20A) 및 원단(30A)의 적층체를, 압착 롤러(61, 62)로 첩합하였다. 또한, 원단(10A)의 원단(20A)측과는 반대측의 표면에, 잉크젯 방식의 도공기(53)(코니카 제조, KM1024(시어 모드 타입))의 잉크젯 헤드로부터 접착용 조성물을 공급하여, 미리 절단해 둔 기재(40)로서의 정극을 재치한 후, 원단(10A), 원단(20A), 및 원단(30A)의 적층체와, 기재(40)를 압착 롤러(61, 62)로 첩합하였다. 그리고, 잉크젯 방식의 도공기(54)(코니카 제조, KM1024(시어 모드 타입))의 잉크젯 헤드로부터 기재(40)로 접착용 조성물을 공급한 후, 절단기(70)로 절단하여, 세퍼레이터, 부극(1), 세퍼레이터, 정극이 이 순서로 적층되어 이루어지는 적층체를 얻었다. 여기서, 기재(40) 및 원단(20)의 각각의 집전체의 단부에는, 전극 합제층(정극 합제층 또는 부극 합제층)이 형성되지 않은 부분이 형성되고, 미리 원하는 사이즈의 태브가 형성되도록 타발(打拔)되어 있어, 전극과 세퍼레이터의 첩합면 X, Y(면 Z)의 동일한 단연측에 정극 태브 및 부극 태브가 배치되도록 적층을 행하였다.

[0311] 한편, 압착 롤러(61, 62)를 사용한 첩합은, 온도 25℃, 압력 2 MPa로 행하였다.

[0312] 또한, 공급한 접착용 조성물은, 반송 롤러(91)의 일부에 히트 롤러(92)를 사용함으로써 건조시켰다. 그 때, 건조 온도는 90℃, 건조 시간은 1초로 하였다.

[0313] 또한, 잉크 헤드로부터의 접착용 조성물의 공급은, 접착용 조성물을 건조시켜 얻어지는 접착층이 도트상의 패턴으로서 배열되고, 도트 직경이 400 μm, 도트의 간격이 400 μm 피치가 되도록 조정하였다.

[0314] <이차 전지의 제조>

[0315] 상기와 같이 하여 얻은 적층체를 5개 중첩하고, 온도 70℃, 압력 1 MPa로 10초간 프레스하여 얻어진 중첩체를 제작하여, 외장으로서의 알루미늄 포장재 외장으로 감싸고, 전해액(용매: 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트/비닐렌카보네이트 = 68.5/30/1.5(체적비), 전해질: 농도 1M의 LiPF₆)을 주액하였다. 그 후, 알루미늄 포장재 외장의 개구를 온도 150℃의 히트 시일로 폐구하여, 용량 800 mAh의 적층형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다. 얻어진 이차 전지를 사용하여, 부극 표면으로의 리튬 석출률, 및 출력 특성을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0316] (실시예 2)

[0317] 접착용 조성물을 조제할 때에, 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체 A와, 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체 B의 고형분량의 질량비(입자상 중합체 A:입자상 중합체 B)를 10:90으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 접착용 조성물을 조제하고, 적층체 및 이차 전지를 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0318] (실시예 3)

[0319] 접착용 조성물을 조제할 때에, 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체 A와, 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체 B의 고형분량의 질량비(입자상 중합체 A:입자상 중합체 B)를 30:70으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 접착용 조성물을 조제하고, 적층체 및 이차 전지를 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0320] (실시예 4)

[0321] 접착용 조성물을 조제할 때에, 코어셀 구조를 갖는 체적 평균 입자경(D50)이 500nm 미만인 입자상 중합체 B를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 접착용 조성물을 조제하고, 적층체 및 이차 전지를 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0322] (실시예 5)

[0323] 접착용 조성물을 조제할 때에, 코어셀 구조를 갖는 체적 평균 입자경(D50)이 500nm 이상인 입자상 중합체 A로서, 제조예 2에서 얻어진 입자상 중합체 2의 수분산액을 사용한 것 이외에는, 실시예 4와 동일하게 하여, 접착용 조성물을 조제하고, 적층체 및 이차 전지를 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0324] (실시예 6)

- [0325] 적층체를 제조할 때에, 도 2에 나타내는 원단(20A)로서, 표면 거칠기(Sa)가 0.5 μm 인 부극(1) 원단 대신에, 상기와 같이 하여 제작한 표면 거칠기(Sa)가 0.3 μm 인 부극(2) 원단을 사용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 접착용 조성물을 조제하고, 적층체 및 이차 전지를 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0326] (실시예 7)
- [0327] 이차 전지를 제작할 때에, 적층체로서, 이하와 같이 하여 제작한 적층체를 사용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 접착용 조성물을 조제하고, 이차 전지를 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0328] <적층체의 제조>
- [0329] 적층체를 제조할 때에, 도 2에 나타내는 원단(20A)로서, 표면 거칠기(Sa)가 0.5 μm 인 부극(1) 원단 대신에, 상기와 같이 하여 제작한 표면 거칠기(Sa)가 0.2 μm 인 정극 원단을 사용하고, 기재(40)로서, 정극 대신에 부극(1) 원단으로부터 형성된 부극(1)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행함으로써, 세퍼레이터, 정극, 세퍼레이터, 부극이 이 순서로 적층되어 이루어지는 적층체를 얻었다.
- [0330] (실시예 8)
- [0331] 이차 전지를 제작할 때에, 적층체로서, 이하와 같이 하여 제조한 적층체를 사용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 접착용 조성물을 조제하고, 이차 전지를 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0332] <적층체의 제조>
- [0333] 적층체를 제조할 때에, 도 2에 나타내는 원단(20A)로서, 표면 거칠기(Sa)가 0.5 μm 인 부극(1) 원단 대신에, 상기와 같이 준비한 표면 거칠기(Sa)가 0.2 μm 인 세퍼레이터를 사용하고, 원단(30A)로서, 세퍼레이터 대신에 상기와 같이 하여 제작한 부극(1) 원단을 사용하고, 원단(10A)로서, 세퍼레이터 대신에 상기와 같이 하여 제작한 정극 원단을 사용하고, 기재(40)로서, 상기와 같이 준비한 세퍼레이터를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행함으로써, 부극(1), 세퍼레이터, 정극, 세퍼레이터가 이 순서로 적층되어 이루어지는 적층체를 얻었다.
- [0334] (실시예 9)
- [0335] 적층체를 제조할 때에, 공급한 접착용 조성물의 건조 온도를 50℃로 변경한 것 이외에는, 실시예 8과 동일하게 하여, 접착용 조성물을 조제하고, 적층체 및 이차 전지를 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0336] (실시예 10)
- [0337] 적층체를 제조할 때에, 도 2에 나타내는 원단(20A)로서, 표면 거칠기(Sa)가 0.5 μm 인 부극(1) 원단 대신에, 상기와 같이 하여 제작한 표면 거칠기(Sa)가 0.8 μm 인 부극(3) 원단을 사용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 접착용 조성물을 조제하고, 적층체 및 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0338] (비교예 1)
- [0339] 접착용 조성물로서, 실시예 1에서 사용한 접착용 조성물 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 접착용 조성물을 사용하였다. 또한, 적층체를 제조할 때에, 도 2에 나타내는 원단(20A)로서, 표면 거칠기(Sa)가 0.5 μm 인 부극 원단(1) 대신에, 상기와 같이 하여 제작한 표면 거칠기(Sa)가 1.0 μm 인 부극 원단(4)을 사용하였다. 그 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 적층체 및 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0340] <접착용 조성물의 조제>
- [0341] 접착용 조성물의 조제에 있어서, 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체로서의 입자상 중합체 3의 수분산액과, 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체로서의 입자상 중합체 4를, 고형분량의 질량비(입자상 중합체 3:입자상 중합체 4)가 100:10이 되도록 혼합하여, 입자상 중합체를 포함하는 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 접착용 조성물을 얻었다.

[0342] (비교예 2)

[0343] 접착용 조성물로서, 실시예 1에서 사용한 접착용 조성물 대신에, 이하와 같이 하여 조제한 접착용 조성물을 사용한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여, 적층체 및 이차 전지를 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0344] <접착용 조성물의 조제>

[0345] 코어셀 구조를 갖는 입자상 중합체 A로서의 입자상 중합체 3의 수분산액과, 코어셀 구조를 갖지 않는 입자상 중합체 C로서의 입자상 중합체 4의 수분산액을, 고형분량의 질량비(입자상 중합체 A:입자상 중합체 C)가 100:10이 되도록 혼합한 후, 입자상 중합체 A와, 칩소재로서의 셀룰로오스 나노파이버 수분산액(스기노 머신사 제조 「WFO-1002」)의 고형분량의 질량비(입자상 중합체 A:칩소재)가 100:0.1이 되도록 혼합하여, 교반을 행하였다. 또한, 이온 교환수를 첨가하여, 고형분 농도가 10.5%가 되도록 희석하였다. 얻어진 혼합물에 대하여, 프로필렌 글리콜을 더 첨가해, 고형분 농도가 10%가 되도록 조정하여, 접착용 조성물을 얻었다.

[0346] (비교예 3)

[0347] 적층체를 제조할 때에, 접착용 조성물을 건조시켜 얻어지는 접착층의 도트 직경이 180 μ m가 되도록 잉크젯 헤드를 조정한 것 이외에는, 비교예 2와 동일하게 하여, 접착용 조성물을 조제하고, 적층체 및 이차 전지를 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정을 행하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 2

		실시예 1		실시예 2		실시예 3		실시예 4		실시예 5	
비 수 계 이 차 전 지 용 적 용 체	정확용 조성물	인자상 중합체 A		인자상 중합체 1		인자상 중합체 3		인자상 중합체 4		인자상 중합체 2	
		인자상 중합체 B		인자상 중합체 3		인자상 중합체 3		인자상 중합체 3		인자상 중합체 1	
평가	코어셀 구조를 갖는 인자상 중합체	고형분량의 정량비 (인자상 중합체 A : 인자상 중합체 B)		20 : 80		30 : 70		-		-	
	코어셀 구조를 갖지 않는 인자상 중합체	인자상 중합체 C		인자상 중합체 4		인자상 중합체 4		인자상 중합체 4		인자상 중합체 4	
	인도 분포	D50 [nm]		330		310		360		900	
	슬러리 특성	전단 속도 100s ⁻¹ 의 점도 η_0 [mPa·s]		740		620		780		940	
		전단 속도 1000s ⁻¹ 의 점도 η_1 [mPa·s]		2.5		2.7		2.4		2	
		점도 η_1 에 대한 점도 η_0 의 비 (η_0/η_1) [-]		2.2		2.3		2.2		1.8	
		점도 η_1 에 대한 점도 η_0 의 비 (η_0/η_1) [-]		1.14		1.17		1.09		1.11	
	도 2에 나타내는 환단(20A)	종류		부극		부극		부극		부극	
	공급 조건	표면 거칠기(Sa) [μ m]		0.5		0.5		0.5		0.5	
		공급 방식		임크젯		임크젯		임크젯		임크젯	
		공급 패턴		도트		도트		도트		도트	
		도트 직경 [μ m]		400		400		400		400	
평가	정확용	간조 온도 [°C]		90		90		90		90	
		도트의 형상		크레이터상		크레이터상		크레이터상		크레이터상	
		(D90 - Sa) [μ m]		0.24		0.12		0.28		0.44	
		도포액 건류율 [%]		90		75		100		100	
	도포액 건류율 [%]	임크젯 토출 특성		A		A		B		C	
		전극과 세퍼레이터의 정합성		A		B		A		A	
		부극 표면으로의 리튬 식출		A		A		A		A	
		활력 특성		A		A		A		A	
	평가	전극과 세퍼레이터의 정합성		A		B		A		A	
		부극 표면으로의 리튬 식출		A		A		A		A	

[0348]

II 3

		실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
비수계	인자상 중합체 A	인자상 중합체 1	인자상 중합체 1	인자상 중합체 1	인자상 중합체 1	인자상 중합체 1
	인자상 중합체 B	인자상 중합체 3	인자상 중합체 3	인자상 중합체 3	인자상 중합체 3	인자상 중합체 3
	코어-셸 구조를 갖는 인자상 중합체					
	고형도항의 질량비 (인자상 중합체 A : 인자상 중합체 B)	10 : 90	10 : 90	10 : 90	10 : 90	10 : 90
	인자상 중합체 C	인자상 중합체 4	인자상 중합체 4	인자상 중합체 4	인자상 중합체 4	인자상 중합체 4
적층용 조성물	코어-셸 구조를 갖지 않는 인자상 중합체					
	인도 분포	D50 [nm]	310	310	310	310
이차전자	전단 속도 100s^{-1} 의 점도 η_0 [mPa·s]	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
	전단 속도 10000s^{-1} 의 점도 η_1 [mPa·s]	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
지시용 적층체	점도 η_1 에 대한 점도 η_0 의 비 (η_0/η_1) [-]	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17
	종류	분극	정극	세퍼레이터	세퍼레이터	분극
공급 조건	도 2에 나타내는 원단(20A)					
	표면 거칠기(Sa) [μm]	0.3	0.2	0.2	0.2	0.8
적층률	공급 방식	인크젭	인크젭	인크젭	인크젭	인크젭
	공급 패턴	도트	도트	도트	도트	도트
적층체	도트 직경 [μm]	400	400	400	400	400
	건조 온도 [$^{\circ}\text{C}$]	90	90	90	50	90
(D90 - Sa) [μm]	건조 후의 형상	크레이티스상	크레이티스상	크레이티스상	크레이티스상	크레이티스상
		0.32	0.42	0.42	0.42	-0.18
도포액 잔류율 [%]		100	100	100	95	30
평가	인크젭 도출 특성	A	A	A	A	A
	정극과 세퍼레이터의 적층성	A	A	A	A	B
	부근 표면으로의 리플 석출	A	A	B	A	B
	층간 결함 발생	A	A	B	A	B

표 4

		비교예 1	비교예 2	비교예 3
비수계 이차 전지용 적층체	인자상 중합체 A	-	-	-
	인자상 중합체 B	인자상 중합체 3	인자상 중합체 3	인자상 중합체 3
	고분공량의 질량비 (인자상 중합체 A : 인자상 중합체 B)	-	-	-
	인자상 중합체 C	인자상 중합체 4	인자상 중합체 4	인자상 중합체 4
	D50 [nm]	270	270	270
	D90 [nm]	330	330	330
	전단 속도 100s^{-1} 의 점도 η_0 [mPa·s]	2.9	8	8
	전단 속도 10000s^{-1} 의 점도 η_1 [mPa·s]	2.5	2.5	2.5
	점도 η_1 에 대한 점도 η_0 의 비 (η_0/η_1) [-]	1.16	3.20	3.20
	중류	부극	부극	부극
	도 2에 나타내는 점도(20℃)	1.0	1.0	1.0
	평균 입자 크기	인크레	인크레	인크레
	평균 표면	도트	도트	도트
	도트 직경 [μm]	400	400	180
	건조 온도 [℃]	90	90	90
평가	도트의 형상	크레이터상	원기둥상	원기둥상
	(D90 - Sa) [μm]	-0.67	-0.67	-0.67
	도포액 잔류율 [%]	0	15	15
	인크레 특색 특성	A	A	A
	전극과 세퍼레이터의 접착성	D	C	C
	부극 표면의 리튬석출	C	B	A
	도트 특성	C	A	A
	인크레 특색 특성	A	A	A
	전극과 세퍼레이터의 접착성	D	C	C
	부극 표면의 리튬석출	C	B	A

[0350]

[0351]

표 2 및 3으로부터, 실시예 1 ~ 10의 적층체는, 전극과 세퍼레이터가 강고하게 접촉되어 있고, 출력 특성이 우수한 이차 전지를 형성 가능한 것을 알 수 있다.

[0352]

또한, 표 4로부터, 도포액 잔류율이 0%이고, (D90 - Sa)가 -0.25 미만인 비교예 1의 적층체는, 전극과 세퍼레이터가 강고하게 접촉되어 있지 않고, 출력 특성이 우수한 이차 전지를 형성할 수 없는 것을 알 수 있다. 또한, 도포액 잔류율이 15%이고, (D90 - Sa)가 -0.25 미만인 비교예 2, 3의 적층체는, 전극과 세퍼레이터가 강고하게 접촉되어 있지 않은 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0354]

본 발명에 의하면, 전극과 세퍼레이터가 강고하게 접촉되어 있고, 또한, 출력 특성이 우수한 비수계 이차 전지를 형성 가능한, 비수계 이차 전지용 적층체를 제공할 수 있다.

[0355]

또한, 본 발명에 의하면, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 접착층을 형성하는 재료로서 효과적으로 사용할 수 있는 접착층 조성물을 제공할 수 있다.

[0356]

또한, 본 발명에 의하면, 출력 특성 등의 전지 특성이 우수한 비수계 이차 전지를 제공할 수 있다.

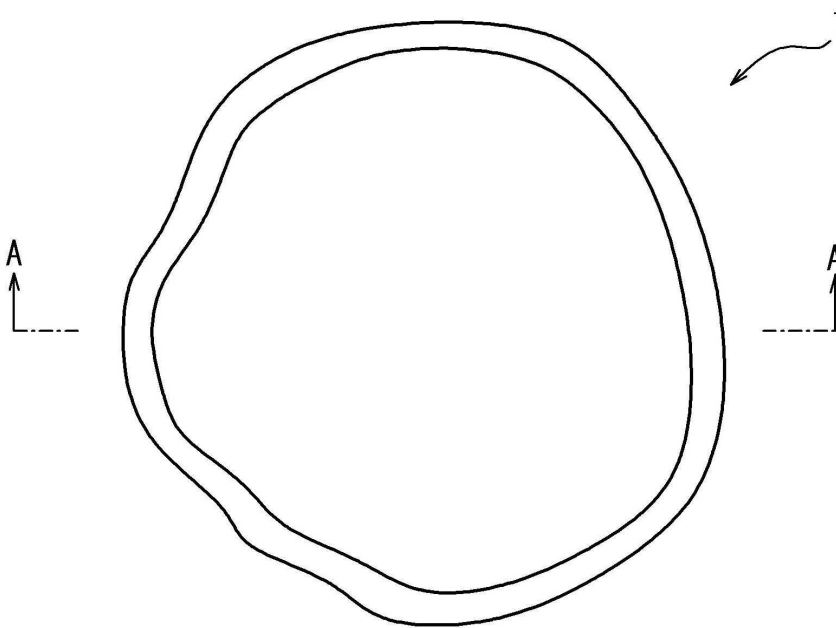
부호의 설명

[0357]

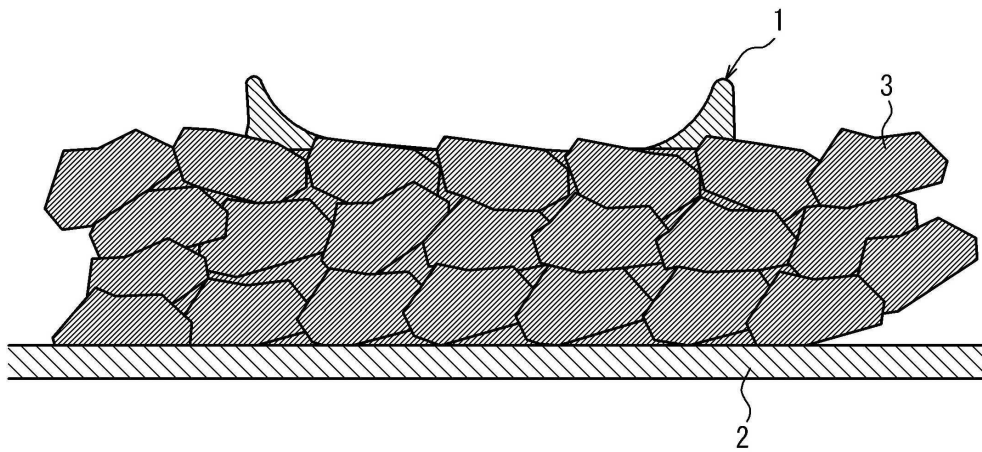
- 1 접착층
- 2 집전체
- 3 부극 합재층
- 10A 원단
- 20A 원단
- 30A 원단
- 40 기재
- 51 ~ 54 도공기(노즐 헤드)
- 61, 62 압착 롤러
- 70 절단기
- 91 반송 롤러
- 92 히트 롤러

도면

도면1a



도면1b



도면2

