



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월07일  
(11) 등록번호 10-2358296  
(24) 등록일자 2022년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09J 7/20 (2018.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 50/531 (2021.01)  
(52) CPC특허분류  
C09J 7/50 (2018.01)  
H01M 10/0525 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-0135077  
(22) 출원일자 2017년10월18일  
심사청구일자 2020년08월05일  
(65) 공개번호 10-2018-0065878  
(43) 공개일자 2018년06월18일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2016-237874 2016년12월07일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2016006814 A\*  
KR1020120122541 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
린텍 가부시킴이샤  
일본 도쿄도 이따바시쿠 혼초 23-23  
(72) 발명자  
안사이 다케시  
일본국 도쿄도 이따바시쿠 혼초 23-23 린텍 가부  
시킴이샤 내  
구라타 유이치  
일본국 도쿄도 이따바시쿠 혼초 23-23 린텍 가부  
시킴이샤 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
문두현

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 백정임

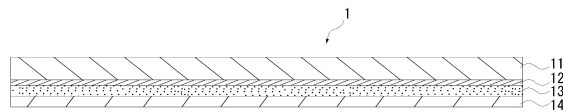
(54) 발명의 명칭 전지용 점착 시트 및 리튬이온 전지

(57) 요약

본 발명은, 고온 가열 후도 절연성이 우수하고, 또한, 전해액에 장시간 침지된 후에 고온 가열된 경우에도 절연성이 우수한 전지용 점착 시트, 및 이러한 전지용 점착 시트를 사용한 리튬이온 전지를 제공하는 것을 과제로 한다.

이러한 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 기재(11)와, 기재(11)의 한쪽의 면측에 마련된 하드 코트층(12)과, 하드 코트층(12)에 있어서의 기재(11)와는 반대의 면측에 마련된 점착제층(13)을 구비하고, 하드 코트층(12)이, 금속 산화물 졸을 함유하는 하드 코트층용 조성물로 형성된 것이고, 금속 산화물 졸이, 절연성을 갖는 금속 산화물의 졸인 전지용 점착 시트(1)를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류  
*H01M 50/531* (2021.01)

(72) 발명자  
**다카다 고우스케**  
일본국 도쿄도 이타바시구 혼초 23-23 린텍 가부시  
키가이샤 내

**아라조에 테츠야**

일본국 도쿄도 이타바시구 혼초 23-23 린텍 가부시  
키가이샤 내

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

기재와,  
 상기 기재의 한쪽의 면측에 마련된 하드 코트층과,  
 상기 하드 코트층에 있어서의 상기 기재와는 반대의 면측에 마련된 점착제층을 구비하고,  
 상기 하드 코트층이, 금속 산화물 졸을 함유하는 하드 코트층용 조성물로 형성된 것이고,  
 상기 금속 산화물 졸이, 절연성을 갖는 금속 산화물의 졸이며,  
 상기 하드 코트층이, 상기 금속 산화물 졸 유래의 금속 산화물 입자를,  $0.01\text{cm}^2/\text{m}^2$  이상,  $7\text{cm}^2/\text{m}^2$  이하 함유하는 것을 특징으로 하는 전지용 점착 시트.

**청구항 2**

제1항에 있어서,  
 상기 금속 산화물 졸이, 알루미늄 졸, 지르코니아 졸 및 마그네시아 졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 전지용 점착 시트.

**청구항 3**

제1항에 있어서,  
 상기 하드 코트층용 조성물이, 상기 금속 산화물 졸과, 활성 에너지선 경화성 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 전지용 점착 시트.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

전지의 내부에서, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 전지용 점착 시트를 사용해서, 둘 이상의 도전체끼리가 접촉한 상태로 고정되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬이온 전지.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 전지용 점착 시트 및 당해 전지용 점착 시트를 사용해서 제조된 리튬이온 전지에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 일부의 전지에서는, 양극과, 음극과, 그들의 사이에 위치하는 세퍼레이터가 적층되어 이루어지는 대상(帶狀)의 적층체가 권취(卷取)된 상태로 내부에 수용되어 있다. 양극 및 음극에는, 도전체로 이루어지는 전극 취출 탭이 각각 접속되어 있고, 이들 전극 취출 탭을 개재해서, 양극 및 음극은, 각각 전지의 양극 단자 및 음극 단자에 전기적으로 접속되어 있다.

[0003] 상기 적층체의 와인딩 파스너(winding fastener)나, 전극에의 전극 취출 탭의 고정에는, 점착 테이프가 사용된다. 특허문헌 1 및 2에는, 이와 같은 점착 테이프가 개시되어 있다. 이들 점착 테이프는, 기재와, 당해 기재의 한쪽의 면에 마련된 점착제층으로 이루어진다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 제5639733호  
(특허문헌 0002) 일본 특개2011-138632호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0005] 전지 내부에 사용되는 점착 테이프는, 전지 내부에 충전된 전해액에 접촉하거나, 충방전 등 시에 발생하는 열에 노출되거나 할 가능성이 있다. 특히 최근, 소형이며 고성능의 전지의 개발이 진행되고 있어, 전지 내부에 사용되는 점착 테이프는, 보다 엄격한 조건 하에 노출되게 된다.
- [0006] 전지 내부에 사용되는 점착 테이프를 구성하는 기재는, 일반적으로, 절연성을 갖는 재료로 이루어지지만, 이와 같은 기재가 고온에 노출되면, 탄화나 연소·분해(이하 「탄화 등」으로 하는 경우가 있다)가 발생하여, 기재 전체가 도전체로 변화하는 경우가 있다. 이 경우, 점착 테이프가 도전성을 나타내게 되고, 이 점착 테이프가 사용되는 전지에서는, 점착 테이프에 기인해서 단락이나 열폭주가 발생하여, 중대한 사고가 발생할 가능성이 있다. 따라서, 전지 내부에 사용되는 점착 테이프에는, 고온에 노출된 경우에도 절연성을 유지하는 것이 요구된다. 또한, 전지 내부에 사용되는 점착 테이프는, 전해액에 침지되는 경우가 있기 때문에, 전해액에 장시간 침지한 상태에서도 절연성을 유지하는 것이 요구된다.
- [0007] 본 발명은, 이와 같은 실상에 감안해서 이루어진 것이며, 고온 가열 후도 절연성이 우수하고, 또한, 전해액에 장시간 침지된 후에 고온 가열된 경우에도 절연성이 우수한 전지용 점착 시트, 및 이러한 전지용 점착 시트를 사용한 리튬이온 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 첫째로 본 발명은, 기재와, 상기 기재의 한쪽의 면측에 마련된 하드 코트층과, 상기 하드 코트층에 있어서의 상기 기재와는 반대의 면측에 마련된 점착제층을 구비하고, 상기 하드 코트층이, 금속 산화물 졸을 함유하는 하드 코트층용 조성물로 형성된 것이고, 상기 금속 산화물 졸이, 절연성을 갖는 금속 산화물의 졸인 것을 특징으로 하는 전지용 점착 시트를 제공한다(발명 1). 또, 본 명세서에 있어서, 시트에는 테이프의 개념도 포함되는 것으로 한다. 또한, 본 명세서에 있어서의 하드 코트층은, 기재보다도 딱딱한 재료로 이루어지는 층을 의미하며, 필름의 최표층에 존재하는 층을 의미하는 것은 아니다.
- [0009] 상기 발명(발명 1)에 따른 전지용 점착 시트는, 절연성을 갖는 금속 산화물의 졸을 함유하는 하드 코트층용 조성물로 형성된 하드 코트층(절연성의 금속 산화물 입자를 함유한다)을 가짐에 의해, 고온 가열 시의 절연성이 우수하다. 또한, 상기 금속 산화물 입자는 하드 코트층으로부터 배출하기 어렵기 때문에, 전지용 점착 시트가 전해액에 장시간 침지되고, 그 후, 고온 가열된 경우에도 절연성이 우수하다.
- [0010] 상기 발명(발명 1)에 있어서는, 상기 금속 산화물 졸이, 알루미늄 졸, 지르코니아 졸 및 마그네시아 졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다(발명 2).
- [0011] 상기 발명(발명 1, 2)에 있어서는, 상기 하드 코트층용 조성물이, 상기 금속 산화물 졸과, 활성 에너지선 경화성 성분을 함유하는 것이 바람직하다(발명 3).
- [0012] 상기 발명(발명 1~3)에 있어서는, 상기 하드 코트층이, 상기 금속 산화물 졸 유래의 금속 산화물 입자를, 0.01 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> 이상, 7cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> 이하 함유하는 것이 바람직하다(발명 4).
- [0013] 둘째로 본 발명은, 전지의 내부에서, 상기 전지용 점착 시트(발명 1~4)를 사용해서, 둘 이상의 도전체끼리가 접촉한 상태로 고정되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬이온 전지를 제공한다(발명 5).

**발명의 효과**

- [0014] 본 발명에 따른 전지용 점착 시트 및 리튬이온 전지에 의하면, 전지용 점착 시트가 고온 가열 시의 절연성이 우

수하고, 또한, 전지용 점착 시트가 전해액에 장시간 침지된 후에 고온 가열된 경우에도 절연성이 우수하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0015] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 전지용 점착 시트의 단면도.
- 도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬이온 전지의 부분 단면 분해 사시도.
- 도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬이온 전지의 전극체의 전개 사시도.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0016] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명한다.

[0017] [전지용 점착 시트]

[0018] 도 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 일 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)는, 기재(11)와, 기재(11)의 한 쪽의 면측에 마련된 하드 코트층(12)과, 하드 코트층(12)에 있어서의 기재(11)와는 반대측에 마련된 점착제층(13)과, 점착제층(13)에 있어서의 하드 코트층(12)과는 반대측에 마련된 박리 시트(14)로 구성된다.

[0019] 여기에서, 본 명세서에 있어서의 「전지용 점착 시트」는, 전지의 제조에 있어서 전해액에 접촉할 가능성이 있는 개소에서 사용되는 점착 시트이고, 바람직하게는 전지의 내부에서 사용되는 점착 시트이고, 전지 내장용 점착 시트여도 된다. 전지로서는, 비수계 전지인 것이 바람직하다. 따라서, 당해 전지에 사용하는 전해액은 비수계 전해액인 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서의 전지용 점착 시트는, 비수계 전지 내부의 전해액에 침지할 가능성이 있는 부위 또는 전해액에 접촉할 가능성이 있는 부위에 첨부되는 점착 시트인 것이 바람직하다. 비수계 전지로서는, 리튬이온 전지가 특히 바람직하다.

[0020] 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)에 있어서의 하드 코트층(12)은, 금속 산화물 졸을 함유하는 하드 코트층용 조성물로 형성된 것이고, 그 금속 산화물 졸은, 절연성을 갖는 금속 산화물의 졸이다. 즉, 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)에 있어서의 하드 코트층(12)은, 당해 금속 산화물 졸에 유래하는, 절연성을 갖는 금속 산화물 입자를 함유한다. 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)에서는, 이러한 하드 코트층(12)을 가짐에 의해, 당해 하드 코트층(12)이 절연층으로서 기능하기 때문에, 통상의 상태에서 절연성이 우수하다. 또한, 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)에서는, 고온에 노출되어, 기재(11)나 하드 코트층(12) 중의 매트릭스(유기 성분)가 탄화 등 한 경우여도, 절연성을 갖는 금속 산화물 입자가 절연성의 막으로서 잔존하기 때문에, 전지용 점착 시트(1) 자체의 절연성이 확보된다. 또한, 전지용 점착 시트(1)에 부분적으로 높은 전압이 인가되어, 전지용 점착 시트(1)에 대해서 두께 방향으로 전류가 흘러, 기재(11)에 있어서의 당해 전류의 경로가 도체로 변화하고, 또한 하드 코트층(12) 중의 매트릭스가 당해 전류의 경로를 따라 탄화 등 한 경우여도, 당해 경로에 절연성을 갖는 금속 산화물 입자가 절연체로서 존재하기 때문에, 전지용 점착 시트(1) 자체의 절연성이 확보된다. 추가로 또한, 전지용 점착 시트(1)에서는, 피착체에 의해 가까운 위치에 하드 코트층(12), 나아가서 절연성의 막이 존재하게 되기 때문에, 절연 파괴에 의한 도체로의 우회 경로가 보다 형성되기 어려운 것으로 된다.

[0021] 한편, 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)의 하드 코트층(12)에 포함되는 금속 산화물 입자는, 전해액 중의 전해질인 헥사플루오로인산리튬 등의 염이 물과 반응했을 때에 발생하는 불화수소산에의 분해용해성이 낮기 때문에, 전지용 점착 시트(1)가 전지의 전해액에 장시간 침지된 경우에도, 하드 코트층(12)으로부터 탈출하기 어렵다. 따라서, 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)는, 전해액에 장시간 침지되고, 그 후, 고온 가열된 경우에도, 절연성이 우수하다.

[0022] 즉, 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)는, 상기 하드 코트층(12)의 존재에 의해, 통상시에 있어서도, 고온 가열된 경우이거나, 또한, 전해액에 장시간 침지된 후에 고온 가열된 경우여도, 절연성이 우수하다.

[0023] 이상과 같은 작용 효과를 갖는 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)를 사용한 전지에서는, 점착 시트에 기인하는 성능의 저하가 억제되고, 전지의 오작동, 열폭주 및 단락이 억제되어, 안전성이 높은 것으로 된다.

[0024] 1. 각 구성 요소

[0025] 1-1. 기재

[0026] 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)에서는, 기재(11)는, 절연 파괴가 발생하는 최소의 전압이 높은 것이

바람직하며, 예를 들면, 당해 전압이, 1kV 이상인 것이 바람직하고, 2kV 이상인 것이 특히 바람직하고, 5kV 이상인 것이 더 바람직하다. 당해 전압이 1kV 이상임에 의해, 기재(11)의 절연 파괴가 발생하기 어려워, 전지용 점착 시트(1)의 신뢰성이 보다 높은 것으로 된다.

[0027] 또한, 기재(11)는, UL94 규격의 난연 레벨 V-0을 충족시키는 난연성을 갖는 것이 바람직하다. 기재(11)가 이와 같은 난연성을 가짐에 의해, 통상의 전지의 사용에 의해 발열한 경우에도, 기재(11)의 변성이나 변형이 억제된다. 또한, 전지에 불량이 발생하여, 과도하게 발열한 경우에도, 기재(11)의 발화나 연소가 억제되어, 중대한 사고가 방지된다.

[0028] 기재(11)의 재료는, 절연성, 난연성, 내열성, 전해액과의 반응성, 전해액의 투과성 등의 관점에서 적의(適宜) 선택할 수 있다. 특히, 기재(11)로서는, 수지 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 수지 필름으로서, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름 등의 폴리올레핀 필름, 폴리이미드 필름, 폴리이미드 필름, 폴리이미드이미드 필름 등의 주쇄에 질소를 포함하는 중합체로 이루어지는 필름, 셀로판, 디아세틸셀룰로오스 필름, 트리아세틸셀룰로오스 필름, 아세틸셀룰로오스부티레이트 필름, 폴리염화비닐 필름, 폴리염화비닐리덴 필름, 폴리비닐알코올 필름, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 필름, 폴리스티렌 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리메틸렌텐 필름, 폴리설폰 필름, 폴리에테르에테르케톤 필름, 폴리에테르설폰 필름, 폴리에테르이미드 필름, 불소 수지 필름, 아크릴 수지 필름, 폴리우레탄 수지 필름, 노르보르넨계 중합체 필름, 환상 올레핀계 중합체 필름, 환상 공역 디엔계 중합체 필름, 비닐 지환식 탄화수소 중합체 필름 등의 수지 필름 또는 그들의 적층 필름을 들 수 있다. 특히, 절연성 및 난연성의 관점에서, 주쇄에 질소를 포함하는 중합체의 필름(당해 중합체 이외의 성분을 함유해도 된다. 본 명세서에서 마찬가지로)이 바람직하고, 주쇄에 질소 함유 환 구조를 갖는 중합체의 필름이 특히 바람직하고, 주쇄에 질소 함유 환 구조 및 방향환 구조를 갖는 중합체의 필름이 더 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면, 폴리이미드 필름, 폴리에테르이미드 필름 또는 폴리에테르에테르케톤 필름이 바람직하고, 이들 중에서도 절연성 및 난연성이 특히 우수한 폴리이미드 필름이 바람직하다.

[0029] 기재(11)의 두께는, 5~200 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 10~100 $\mu$ m인 것이 특히 바람직하고, 15~40 $\mu$ m인 것이 더 바람직하다. 기재(11)의 두께가 5 $\mu$ m 이상임에 의해, 기재(11)에 적당한 강성이 부여되어, 기재(11)에 하드 코트층(12)을 형성할 때에 경화 수축이 발생한 경우에도 결의 발생이 효과적으로 억제된다. 또한, 기재(11)의 두께가 200 $\mu$ m 이하임에 의해, 전지용 점착 시트(1)가 적당한 유연성을 가져, 전극과 전극 취출 탭을 고정하는 경우와 같이, 단차가 존재하는 면에 전지용 점착 시트(1)를 첩부하는 경우에도, 당해 단차에 대해서 양호하게 추종할 수 있다.

[0030] 1-2. 하드 코트층

[0031] (1) 하드 코트층의 조성

[0032] 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)의 하드 코트층(12)은, 절연성을 갖는 금속 산화물의 졸인 금속 산화물 졸을 함유하는 하드 코트층용 조성물로 형성된 것이다. 환언하면, 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)의 하드 코트층(12)은, 당해 금속 산화물 졸에 유래하는, 절연성을 갖는 금속 산화물 입자를 함유한다. 이러한 하드 코트층(12)을 갖는 전지용 점착 시트(1)는, 상술한 바와 같이, 통상시에 있어서도, 고온 가열된 경우이거나, 또한, 전해액에 장시간 침지된 후에 고온 가열된 경우에도, 절연성이 우수하다.

[0033] 하드 코트층(12)은, 활성 에너지선의 조사에 의해서 경화시킨 것임이 바람직하다. 따라서, 하드 코트층(12)을 형성하기 위한 하드 코트층용 조성물은, 활성 에너지선 경화성 성분과, 상기 금속 산화물 졸을 함유하는 것이 바람직하다.

[0034] (1-1) 활성 에너지선 경화성 성분

[0035] 활성 에너지선 경화성 성분으로서, 활성 에너지선의 조사에 의해 경화해서 원하는 경도를 발휘하는 것이면 특히 한정되지 않는다.

[0036] 구체적인 활성 에너지선 경화성 성분으로서, 다관능성 (메타)아크릴레이트계 모노머, (메타)아크릴레이트계 프리폴리머 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 다관능성 (메타)아크릴레이트계 모노머 및/또는 (메타)아크릴레이트계 프리폴리머인 것이 바람직하다. 다관능성 (메타)아크릴레이트계 모노머 및 (메타)아크릴레이트계 프리폴리머는, 각각 단독으로 사용해도 되며, 양자를 병용해도 된다. 또, 본 명세서에 있어서, (메타)아크릴레이트란, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 양쪽을 의미한다. 다른 유사 용어도 마찬가지이다.



- [0037] 다관능성 (메타)아크릴레이트계 모노머로서는, 예를 들면, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 네오헨틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 히드록시피발산네오헨틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디시클로펜타닐디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 인산디(메타)아크릴레이트, 알릴화시클로헥실디(메타)아크릴레이트, 이소시아누레이트디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트 등의 다관능성 (메타)아크릴레이트를 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다. 또, 다관능 (메타)아크릴레이트계 모노머는, 특히 제약되지 않지만, 전해액 침지 하에서 하드 코트층(12)으로부터 금속 산화물 입자의 배출을 방지하는 관점에서, 분자량 1000 미만의 것이 보다 바람직하다.
- [0038] 한편, (메타)아크릴레이트계 프리폴리머로서는, 예를 들면, 폴리에스테르아크릴레이트계, 에폭시아크릴레이트계, 우레탄아크릴레이트계, 폴리올아크릴레이트계 등의 프리폴리머를 들 수 있다. 프리폴리머는, 1종을 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0039] 본 실시형태의 하드 코트층(12)을 구성하는 활성 에너지선 경화성 성분은, 경화 후의 유리 전이점이 130℃ 이상인 것이 바람직하고, 150℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 유리 전이점이 관측되지 않는 것이 특히 바람직하다. 활성 에너지선 경화성 성분의 유리 전이점이 상술한 바와 같음에 의해, 하드 코트층(12)의 내열성이 우수한 것으로 되고, 이와 같은 하드 코트층(12)이 마련된 전지용 점착 시트(1)를 포함하는 전지의 성능 및 안전성도 우수한 것으로 된다.
- [0040] 또, 본 실시형태의 하드 코트층(12)에서 활성 에너지선 경화성 성분을 2종 이상 사용할 경우, 그들의 활성 에너지선 경화성 성분은, 서로 상용성이 우수한 것이 바람직하다.
- [0041] (1-2) 금속 산화물 졸
- [0042] 본 실시형태로 사용하는 금속 산화물 졸은, 절연성을 갖는 금속 산화물의 졸이다. 금속 산화물 졸 중의 금속 산화물 입자는, 실리카졸 등의 비금속 산화물 졸 중의 비금속 산화물 입자와 비교해서, 전해액에 장시간 침지된 경우에도, 하드 코트층(12)으로부터 배출하기 어려워, 당해 금속 산화물 입자가 갖는 고온 가열 시의 절연성을 유지할 수 있다.
- [0043] 이러한 금속 산화물 졸로서는, 알루미늄아 졸, 지르코니아 졸, 마그네시아 졸, 티타니아 졸, 티탄산바륨 졸, 하프니아 졸, 이트리아 졸, 게르마니아 졸, 산화아연 졸, 산화구리 졸, 산화텅스텐 졸, 산화코발트 졸, 산화주석 졸 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히, 절연성이 우수함과 함께, 전해액에 장시간 침지된 경우에도 금속 산화물 입자가 하드 코트층(12)으로부터 배출하기 어려운, 알루미늄아 졸, 지르코니아 졸 및 마그네시아 졸이 바람직하고, 알루미늄아 졸 및 지르코니아 졸이 더 바람직하다. 이들은, 1종을 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0044] 금속 산화물 졸의 분산매는, 활성 에너지선 경화성 성분과의 상용성의 관점에서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 메틸이소부틸케톤, 아세트산에틸, 톨루엔인 것이 바람직하다. 또한, 금속 산화물 졸에 있어서의 금속 산화물 입자의 농도는, 10~50질량%인 것이 바람직하고, 12~40질량%인 것이 특히 바람직하고, 15~30질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0045] 금속 산화물 졸 중에 포함되는 금속 산화물 입자의 평균 입경은, 1~1000nm인 것이 바람직하고, 5~500nm인 것이 특히 바람직하고, 10~200nm인 것이 더 바람직하다. 금속 산화물 입자의 평균 입경이 1nm 이상임으로써, 하드 코트층(12)에 강성이 부여되어, 고온 하 또는 전해액 침지 하에서의 충격 등에 의해 전지용 점착 시트(1)가 찢어지거나 구멍이 뚫리거나 하는 등의 파손을 방지할 수 있다. 또한, 금속 산화물 입자의 평균 입경이 1000nm 이하임으로써, 하드 코트층용 조성물 중에 있어서의 금속 산화물 입자의 분산성이 우수한 것으로 되어, 기재(11) 상에 하드 코트층(12)을 형성했을 때에, 하드 코트층(12)에 있어서의 기재(11)와는 반대측의 면에 있어서의 요철의 발생을 효과적으로 방지할 수 있다. 또한, 당해 면 상에 점착제층(13)을 형성함으로써, 점착제층(13)에 있어서의 하드 코트층(12)과는 반대측의 면에 있어서 매우 높은 평활성을 얻을 수 있다. 이것에 의해, 점착제층(13)은 피착체에 대해서 우수한 밀착성을 발휘할 수 있다. 또, 금속 산화물 입자의 평균 입경은, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치에 의해서 측정된 것으로 한다.

- [0046] 하드 코트층용 조성물 중에 있어서의 금속 산화물 줄의 함유량은, 활성 에너지선 경화성 성분 100용적부에 대해서, 1용적부 이상인 것이 바람직하고, 5용적부 이상인 것이 특히 바람직하고, 10용적부 이상인 것이 더 바람직하다. 또한, 당해 함유량은, 500용적부 이하인 것이 바람직하고, 200용적부 이하인 것이 특히 바람직하고, 100용적부 이하인 것이 더 바람직하다. 하드 코트층용 조성물 중에 있어서의 금속 산화물 줄의 함유량이 상기한 범위에 있음으로써, 하드 코트층(12)의 강도를 유지하면서, 절연성, 특히 전해액 장기 침지 후의 고온 가열 시의 절연성을 보다 우수한 것으로 할 수 있다.
- [0047] 또한, 하드 코트층(12) 중에 있어서의 금속 산화물 입자의 함유량은,  $0.01\text{cm}^3/\text{m}^2$  이상인 것이 바람직하고,  $0.1\text{cm}^3/\text{m}^2$  이상인 것이 특히 바람직하고,  $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2$  이상인 것이 더 바람직하다. 또한, 당해 함유량은,  $7\text{cm}^3/\text{m}^2$  이하인 것이 바람직하고,  $5\text{cm}^3/\text{m}^2$  이하인 것이 특히 바람직하고,  $3\text{cm}^3/\text{m}^2$  이하인 것이 더 바람직하다. 하드 코트층(12) 중에 있어서의 금속 산화물 입자의 함유량이 상기한 범위에 있음으로써, 하드 코트층(12)의 강도를 유지하면서, 절연성, 특히 전해액 장기 침지 후의 고온 가열 시의 절연성을 보다 우수한 것으로 할 수 있다.
- [0048] (1-3) 그 밖의 성분
- [0049] 본 실시형태의 하드 코트층(12)을 형성하기 위한 조성물은, 상술한 성분 이외에, 각종 첨가제를 함유해도 된다. 각종 첨가제로서는, 예를 들면, 광중합개시제, 산화방지제, 대전방지제, 실란커플링제, 노화방지제, 열중합금지제, 착색제, 계면활성제, 보존안정제, 가소제, 활제, 소포제, 유기계 충전제 등을 들 수 있다.
- [0050] 활성 에너지선으로서 자외선을 사용해서 하드 코트층(12)을 형성할 경우, 광중합개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 광중합개시제로서는, 사용하는 활성 에너지선 경화성 성분의 광중합개시제로서 기능하는 것이면 특히 한정되지 않지만, 예를 들면, 아실포스핀옥사이드계 화합물, 벤조인 화합물, 아세토페논 화합물, 티타노센 화합물, 티오잔톤 화합물, 피옥사이드 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤질디페닐설파이드, 테트라메틸티우람모노설파이드, 아조비스이소부티로니트릴, 디벤질, 디아세틸,  $\beta$ -클로로안트라퀴논 등을 예시할 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0051] 하드 코트층용 조성물 중에 있어서의 상기 광중합개시제의 함유량은, 통상은, 활성 에너지선 경화성 성분 100질량부에 대해서, 0.1~20질량부인 것이 바람직하고, 1~15질량부인 것이 특히 바람직하다.
- [0052] (2) 하드 코트층의 두께
- [0053] 하드 코트층(12)의 두께는,  $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고,  $0.5\sim 7\mu\text{m}$ 인 것이 특히 바람직하고,  $1\sim 4\mu\text{m}$ 인 것이 더 바람직하다. 하드 코트층(12)의 두께가  $0.1\mu\text{m}$  이상임에 의해, 전해액에 의한 하드 코트층(12)의 투과가 효과적으로 차단됨과 함께, 상술한 절연성이 보다 우수한 것으로 된다. 또한, 하드 코트층(12)의 두께가  $10\mu\text{m}$  이하임에 의해, 전지용 점착 시트(1)가 적당한 유연성을 가져, 전극과 전극 취출 탭을 고정하는 경우와 같이, 단차가 존재하는 면에 전지용 점착 시트(1)를 첨부하는 경우여도, 전지용 점착 시트(1)가 당해 단차에 대해서 양호하게 추종할 수 있다.
- [0054] (3) 하드 코트층의 물성
- [0055] 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)에서는, 기재(11)에 마련된 상태에 있어서의 하드 코트층(12)은, #0000의 스틸울을 사용해서,  $250\text{g}/\text{cm}^2$ 의 하중에서 하드 코트층(12)을 10cm, 10왕복 마찰하여, 흠집이 발생하지 않는 것이 바람직하다. 이와 같은 내스틸울성의 평가를 가지면, 전해액의 하드 코트층(12)의 투과가 효과적으로 차단되어, 하드 코트층(12)의 팽윤에 의한 금속 산화물 입자의 발출이 효과적으로 억제된다.
- [0056] 1-3. 점착제층
- [0057] 점착제층(13)을 구성하는 점착제로서는 특히 한정되지 않으며, 전해액에의 용출성, 난연성, 내열성, 절연성 등의 관점에서 적의 선택할 수 있다. 특히, 점착제층(13)을 구성하는 점착제로서는, 아크릴계 점착제, 실리콘계 점착제, 고무계 점착제 및 우레탄계 점착제가 바람직하다. 그 중에서도, 하드 코트층(12)이나 전극 등과의 밀착성, 점착력의 미묘한 조정의 용이함 등의 관점에서, 아크릴계 점착제가 특히 바람직하다.
- [0058] 아크릴계 점착제는, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)를 함유하는 점착성 조성물(이하 「점착성 조성물 P」로 하는 경우가 있다)로부터 얻어지는 것이 바람직하다. 점착성 조성물 P는, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A) 이외에, 가교제(B)를 함유하는 것이 바람직하고, 추가로 실란커플링제(C)를 함유하는 것이 특히 바람직하다.



또, 본 명세서에 있어서, 「중합체」에는 「공중합체」의 개념도 포함되는 것으로 한다.

[0059] (1) 각 성분

[0060] (1-1) (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)

[0061] (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)는, 당해 중합체를 구성하는 모노머 단위로서, 알킬기의 탄소수가 1~20인 (메타)아크릴산알킬에스테르를 함유함으로써, 바람직한 점착성을 발현할 수 있다. 알킬기의 탄소수가 1~20인 (메타)아크릴산알킬에스테르로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산프로필, (메타)아크릴산n-부틸, (메타)아크릴산n-펜틸, (메타)아크릴산n-헥실, (메타)아크릴산2-에틸헥실, (메타)아크릴산이소옥틸, (메타)아크릴산n-데실, (메타)아크릴산n-도데실, (메타)아크릴산미리틸, (메타)아크릴산팔미틸, (메타)아크릴산스테아릴 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 점착성을 보다 향상시키는 관점에서, 알킬기의 탄소수가 1~8인 (메타)아크릴산에스테르가 포함되는 것이 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0062] (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)는, 당해 중합체를 구성하는 모노머 단위로서, 알킬기의 탄소수가 1~20인 (메타)아크릴산알킬에스테르를 50질량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 60질량% 이상 함유하는 것이 특히 바람직하고, 70질량% 이상 함유하는 것이 더 바람직하다. 상기 (메타)아크릴산알킬에스테르를 50질량% 이상 함유하면, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)는 호적인 점착성을 발휘할 수 있다. 또한, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)는, 당해 중합체를 구성하는 모노머 단위로서, 알킬기의 탄소수가 1~20인 (메타)아크릴산알킬에스테르를 99질량% 이하 함유하는 것이 바람직하고, 97질량% 이하 함유하는 것이 특히 바람직하고, 90질량% 이하 함유하는 것이 더 바람직하다. 상기 (메타)아크릴산알킬에스테르를 99질량% 이하로 함에 의해, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A) 중에 다른 모노머 성분을 호적인 양 도입할 수 있다.

[0063] 또한, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)는, 당해 중합체를 구성하는 모노머 단위로서, 알킬기의 탄소수가 1~20인 (메타)아크릴산알킬에스테르로서, 호모폴리머로서의 유리 전이 온도(Tg)가 0℃를 초과하는 모노머(하드 모노머)와, 호모폴리머로서의 유리 전이 온도(Tg)가 0℃ 이하인 모노머(소프트 모노머)를 조합해서 사용하는 것도 바람직하다. 이것에 의해, 전해액에 대한 내용출성을 보다 우수한 것으로 할 수 있다. 이 경우, 하드 모노머와 소프트 모노머와의 질량비는, 5:95~40:60인 것이 바람직하고, 20:80~30:70인 것이 특히 바람직하다.

[0064] 상기 하드 모노머로서는, 예를 들면, 아크릴산메틸(Tg 10℃), 메타크릴산메틸(Tg 105℃), 아크릴산이소보르닐(Tg 94℃), 메타크릴산이소보르닐(Tg 180℃), 아크릴산아다만틸(Tg 115℃), 메타크릴산아다만틸(Tg 141℃) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0065] 상기 하드 모노머 중에서도, 점착성 등의 특성에의 악영향을 방지하면서 하드 모노머의 성능을 보다 발휘시키는 관점에서, 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸 및 아크릴산이소보르닐이 바람직하고, 아크릴산메틸 및 메타크릴산메틸이 특히 바람직하다.

[0066] 상기 소프트 모노머로서는, 탄소수가 2~12인 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 갖는 아크릴산알킬에스테르를 바람직하게 들 수 있다. 예를 들면, 아크릴산2-에틸헥실(Tg -70℃), 아크릴산n-부틸(Tg -54℃) 등이 바람직하고, 아크릴산n-부틸이 특히 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0067] (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)는, 소망에 따라, 당해 중합체를 구성하는 모노머 단위로서, 다른 모노머를 함유해도 된다. 다른 모노머로서는, 반응성을 갖는 관능기를 포함하는 모노머여도 되고, 반응성을 갖는 관능기를 포함하지 않는 모노머여도 된다.

[0068] 반응성을 갖는 관능기를 포함하는 모노머(반응성 관능기 함유 모노머)로서는, 분자 내에 카르복시기를 갖는 모노머(카르복시기 함유 모노머), 분자 내에 수산기를 갖는 모노머(수산기 함유 모노머), 분자 내에 아미노기를 갖는 모노머(아미노기 함유 모노머) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)는, 당해 중합체를 구성하는 모노머 단위로서, 카르복시기 함유 모노머를 포함하는 것이 바람직하다. 후술하는 가교제(B)로서 금속 킬레이트계 가교제를 사용했을 때에, 카르복시기 함유 모노머 유래의 카르복시기는, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)의 가교 시에 금속 킬레이트계 가교제와 반응하고, 그것에 의해서, 삼차원 망목 구조인 가교 구조가 형성된다. 이 카르복시기와 금속 킬레이트계 가교제와의 반응에 의한 가교 구조를 갖는 점착체는, 전해액, 특히 비수계 전해액에 대한 내성이 높아, 당해 전해액에 접촉해도 용출하기 어렵다.

[0069] 카르복시기 함유 모노머로서는, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산 등의 에틸렌성 불포화 카르복시산을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴산이 바람직하다. 아크릴산에 의하면,

상기한 효과가 보다 우수한 것으로 된다. 상기 카르복시기 함유 모노머는, 각각 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0070] (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)는, 당해 중합체를 구성하는 모노머 단위로서, 카르복시기 함유 모노머를, 하한값으로서 0.5질량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 1질량% 이상 함유하는 것이 특히 바람직하고, 3질량% 이상 함유하는 것이 더 바람직하다. 또한, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)는, 당해 중합체를 구성하는 모노머 단위로서, 카르복시기 함유 모노머를, 상한값으로서 30질량% 이하 함유하는 것이 바람직하고, 25질량% 이하 함유하는 것이 특히 바람직하고, 20질량% 이하 함유하는 것이 더 바람직하다. (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)가 모노머 단위로서 상기한 양으로 카르복시기 함유 모노머를 함유하면, 얻어지는 점착제에 있어서 상기한 효과가 보다 우수한 것으로 된다.

[0071] 수산기 함유 모노머로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산2-히드록시에틸, (메타)아크릴산2-히드록시프로필, (메타)아크릴산3-히드록시프로필, (메타)아크릴산2-히드록시부틸, (메타)아크릴산3-히드록시부틸, (메타)아크릴산4-히드록시부틸 등의 (메타)아크릴산히드록시알킬에스테르 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0072] 아미노기 함유 모노머로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산아미노에틸, (메타)아크릴산n-부틸아미노에틸 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0073] 또, 카르복시기와 금속 킬레이트계 가교제와의 반응에 의한 가교 구조에 의해서 얻어지는 효과를 저해하지 않기 위해서도, 반응성 관능기 함유 모노머는, 상술의 카르복시기 함유 모노머만으로 하는 것이 바람직하다.

[0074] 한편, 반응성을 갖는 관능기를 포함하지 않는 모노머로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산메톡시에틸, (메타)아크릴산에톡시에틸 등의 (메타)아크릴산알콕시알킬에스테르, (메타)아크릴산N,N-디메틸아미노에틸, (메타)아크릴산N,N-디메틸아미노프로필, (메타)아크릴로일모르폴린 등의 비가교성의 3급 아미노기를 갖는 (메타)아크릴산에스테르, (메타)아크릴아미드, 디메틸아크릴아미드, 아세트산비닐, 스티렌 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0075] (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)의 중합 태양은, 랜덤 공중합체여도 되고, 블록 공중합체여도 된다.

[0076] (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)의 중량 평균 분자량은, 하한값으로서 5만 이상인 것이 바람직하고, 10만 이상인 것이 보다 바람직하고, 20만 이상인 것이 특히 바람직하고, 50만 이상인 것이 더 바람직하다. (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)의 중량 평균 분자량의 하한값이 상기이면, 얻어지는 점착제의 전해액에의 내용출성이 보다 우수한 것으로 된다.

[0077] 또한, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)의 중량 평균 분자량은, 상한값으로서 250만 이하인 것이 바람직하고, 200만 이하인 것이 보다 바람직하고, 150만 이하인 것이 특히 바람직하고, 120만 이하인 것이 더 바람직하다. (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)의 중량 평균 분자량의 상한값이 상기이면, 얻어지는 점착제의 점착력이 보다 우수한 것으로 된다. 또, 본 명세서에 있어서의 중량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정된 표준 폴리스티렌 환산의 값이다.

[0078] 또, 점착성 조성물 P에 있어서, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)는, 1종을 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0079] (1-2) 가교제(B)

[0080] 가교제(B)로서는, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)가 갖는 반응성 관능기와 반응하는 것이면 되며, 예를 들면, 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 아민계 가교제, 펠라민계 가교제, 아지리딘계 가교제, 히드라진계 가교제, 알데히드계 가교제, 옥사졸린계 가교제, 금속 알콕시드계 가교제, 금속 킬레이트계 가교제, 금속염계 가교제, 암모늄염계 가교제 등을 들 수 있다. 가교제(B)는, 1종을 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0081] 가교제(B)로서는, 상기한 것 중에서도, 금속 킬레이트계 가교제를 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)는, 당해 중합체를 구성하는 모노머 단위로서, 카르복시기 함유 모노머를 포함하는 것이 바람직하다. 이 조합에 의해, 상술한 바와 같이, 얻어지는 점착제는, 전해액, 특히 비수계 전해액에 대한 내성이 높아, 당해 전해액에 접촉해도 용출하기 어렵다. 따라서, 점착제가 전지 성능에 악영향을 끼치지 않아, 점착제 용출에 기인하는 전지의 오작동 등이 억제된다.

- [0082] 금속 킬레이트계 가교제로서는, 금속 원자가 알루미늄, 지르코늄, 티타늄, 아연, 철, 주석 등인 금속 킬레이트 화합물을 사용할 수 있다. 그 중에서도 알루미늄 킬레이트 화합물이 특히 바람직하다. 알루미늄 킬레이트 화합물은, 상술한 전해액에의 내용출성을 특히 효과적으로 발휘한다.
- [0083] 알루미늄 킬레이트 화합물로서는, 예를 들면, 디이소프로폭시알루미늄모노올레일아세토아세테이트, 모노이소프로폭시알루미늄비스올레일아세토아세테이트, 모노이소프로폭시알루미늄모노올레에이트모노에틸아세토아세테이트, 디이소프로폭시알루미늄모노라우릴아세토아세테이트, 디이소프로폭시알루미늄모노스테아릴아세토아세테이트, 디이소프로폭시알루미늄모노이소스테아릴아세토아세테이트, 모노이소프로폭시알루미늄모노-N-라우로일-β-알라네이트모노라우릴아세토아세테이트, 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트), 모노아세틸아세토네이트알루미늄비스(이소부틸아세토아세테이트) 킬레이트, 모노아세틸아세토네이트알루미늄비스(2-에틸헥실아세토아세테이트) 킬레이트, 모노아세틸아세토네이트알루미늄비스(도데실아세토아세테이트) 킬레이트, 모노아세틸아세토네이트알루미늄비스(올레일아세토아세테이트) 킬레이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 상기 효과의 관점에서, 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트)가 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0084] 또한, 그 밖의 금속 킬레이트 화합물로서는, 예를 들면, 티타늄테트라프로피오네이트, 티타늄테트라-n-부티레이트, 티타늄테트라-2-에틸헥사노에이트, 지르코늄sec-부티레이트, 지르코늄디에톡시-tert-부티레이트, 트리에탄올아민티타늄디프로피오네이트, 티타늄라테이트의 암모늄염, 테트라옥틸렌글리콜티타네이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0085] 상기한 금속 킬레이트계 가교제는, 1종을 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0086] 본 실시형태에 따른 점착제 조성물 P 중에 있어서의 금속 킬레이트계 가교제(B)의 함유량은, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A) 100질량부에 대해서, 하한값으로서 0.1질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.2질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.3질량부 이상인 것이 특히 바람직하고, 0.5질량부 이상인 것이 더 바람직하다. 또한, 금속 킬레이트계 가교제(B)의 함유량은, 상한값으로서 5질량부 이하인 것이 바람직하고, 4질량부 이하인 것이 특히 바람직하고, 3질량부 이하인 것이 더 바람직하다. 금속 킬레이트계 가교제(B)의 함유량이 상기한 범위에 있음에 의해, 상술한 효과가 보다 우수한 것으로 된다.
- [0087] 또한, 본 실시형태에 따른 점착제 조성물 P는, 금속 킬레이트계 가교제(B) 이외의 가교제를 함유해도 된다. 금속 킬레이트계 가교제(B) 이외의 가교제로서는, 예를 들면, 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 아민계 가교제, 멜라민계 가교제, 아지리딘계 가교제, 히드라진계 가교제, 알데히드계 가교제, 옥사졸린계 가교제, 금속 알콕시드계 가교제, 금속염계 가교제, 암모늄염계 가교제 등을 들 수 있다. 상기한 것 중에서도, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)의 카르복시기와 금속 킬레이트계 가교제(B)와의 반응을 저해하지 않고, 또한 카르복시기와 반응하는 이소시아네이트계 가교제가 바람직하다.
- [0088] 이소시아네이트계 가교제는, 적어도 폴리이소시아네이트 화합물을 포함하는 것이다. 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 톨릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, 자일릴렌다이소시아네이트 등의 방향족 폴리이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 지방족 폴리이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄다이소시아네이트 등의 지환식 폴리이소시아네이트 등, 및 그들의 뷰렛체, 이소시아누레이트체, 또한 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 피마자유 등의 저분자 활성 수소 함유 화합물과의 반응물인 어덕트체 등을 들 수 있다. 그 중에서도 수산기와의 반응성의 관점에서, 트리메틸올프로판 변성의 방향족 폴리이소시아네이트, 트리메틸올프로판 변성 톨릴렌다이소시아네이트 및 트리메틸올프로판 변성 자일릴렌다이소시아네이트가 특히 바람직하고, 트리메틸올프로판 변성 톨릴렌다이소시아네이트가 더 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0089] 이소시아네이트계 가교제를 병용할 경우, 금속 킬레이트계 가교제(B)와 이소시아네이트계 가교제와의 질량비는, 99:1~1:99인 것이 바람직하고, 90:10~5:95인 것이 특히 바람직하고, 20:80~10:90인 것이 더 바람직하다.
- [0090] (1-3) 실란커플링제(C)
- [0091] 점착성 조성물 P는, 실란커플링제(C)를 함유하는 것이 바람직하다. 실란커플링제(C)를 함유하면, 점착제층(13)이 전해액에 접촉한 경우에도, 피착체에 대해서(특히 금속 부재에 대해서) 우수한 점착력을 발휘한다. 그것에 의해서, 전지용 점착 시트(1)가 피착체로부터 벗겨지는 것이 보다 억제되어, 당해 전지용 점착 시트(1)에 기인하는 전지 성능의 저하가 억제된다. 또한, 얻어지는 점착제층(13)은 하드 코트층(12)에 대한 밀착성이 보다 높은 것으로 된다. 그 때문에, 전지용 점착 시트(1)의 전해액 용매에의 침지에 의해서 하드 코트층(12)과 점착제층(13)과의 계면에서 벗겨짐 등이 발생하는 것을 방지하여, 전해액 용매 침지 후의 점착력을 높은 것으로 할

수 있다. 또한, 점착제층(13)으로부터 박리 시트(14)를 박리할 때에, 점착제층(13)이 박리 시트(14)에 전착해서 하드 코트층(12)으로부터 박리하는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

- [0092] 실란커플링제(C)로서는, 분자 내에 알콕시실릴기를 적어도 1개 갖는 유기 규소 화합물로서, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)와의 상용성이 좋은 것이 바람직하다.
- [0093] 이러한 실란커플링제(C)로서는, 예를 들면, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 중합성 불포화기 함유 규소 화합물, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시 구조를 갖는 규소 화합물, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필디메톡시메틸실란 등의 메르캅토기 함유 규소 화합물, 3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란 등의 아미노기 함유 규소 화합물, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 또는 이들의 적어도 하나와, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란 등의 알킬기 함유 규소 화합물과의 축합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 상기 효과의 관점에서, 에폭시 구조를 갖는 규소 화합물이 바람직하고, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란이 특히 바람직하다. 이들은, 1종을 단독으로 사용해도 되며, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0094] 점착성 조성물 P 중에 있어서의 실란커플링제(C)의 함유량은, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A) 100질량부에 대해서, 0.01질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.05질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.1질량부 이상인 것이 특히 바람직하고, 0.4질량부 이상인 것이 더 바람직하다. 또한, 당해 함유량은, 5질량부 이하인 것이 바람직하고, 4질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 3질량부 이하인 것이 특히 바람직하고, 1.5질량부 이하인 것이 더 바람직하다. 실란커플링제(C)의 함유량이 상기한 범위에 있음에 의해, 전해액 용매 침지 후의 점착력이 보다 우수한 것으로 된다.
- [0095] (1-4) 각종 첨가제
- [0096] 점착성 조성물 P에는, 소망에 따라, 아크릴계 점착제에 통상 사용되고 있는 각종 첨가제, 예를 들면 점착부여제, 산화방지제, 연화제, 충전제 등을 첨가할 수 있다. 또, 후술의 중합 용매나 희석 용매는, 점착성 조성물 P를 구성하는 첨가제에 포함되지 않는 것으로 한다.
- [0097] (2) 점착성 조성물의 제조
- [0098] 점착성 조성물 P는, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)를 제조하여, 얻어진 (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)에, 소망에 따라, 가교제(B), 실란커플링제(C), 첨가제 등을 더함으로써 제조할 수 있다.
- [0099] (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)는, 중합체를 구성하는 모노머의 혼합물을 통상의 라디칼 중합법으로 중합함에 의해 제조할 수 있다. (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)의 중합은, 소망에 따라 중합개시제를 사용해서, 용액 중합법 등에 의해 행할 수 있다. 중합 용매로서는, 예를 들면, 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산이소부틸, 톨루엔, 아세톤, 헥산, 메틸에틸케톤 등을 들 수 있으며, 2종류 이상을 병용해도 된다.
- [0100] 중합개시제로서는, 아조계 화합물, 유기 과산화물 등을 들 수 있으며, 2종류 이상을 병용해도 된다. 아조계 화합물로서는, 예를 들면, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴), 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산), 2,2'-아조비스(2-히드록시메틸프로피오니트릴), 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 등을 들 수 있다.
- [0101] 유기 과산화물로서는, 예를 들면, 과산화벤조일, t-부틸퍼벤조에이트, 쿠멘히드로퍼옥사이드, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-n-프로필퍼옥시디카보네이트, 디(2-에톡시에틸)퍼옥시디카보네이트, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시팔레이트, (3,5,5-트리메틸헥사노일)퍼옥사이드, 디프로피오닐퍼옥사이드, 디아세틸퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0102] 또, 상기 중합 공정에 있어서, 2-메르캅토에탄올 등의 연쇄이동제를 배합함에 의해, 얻어지는 중합체의 중량 평균 분자량을 조절할 수 있다.
- [0103] (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)가 얻어지면, (메타)아크릴산에스테르 중합체(A)의 용액에, 소망에 따라, 가교제(B), 실란커플링제(C), 첨가제 등을 첨가하고, 충분히 혼합함에 의해, 점착성 조성물 P를 얻는다.
- [0104] 또, 점착성 조성물 P는, 도공에 적절한 점도로 조정하거나, 점착제층을 원하는 막두께로 조정하기 위하여,



적의, 상술의 중합 용매에 더하고, 희석 용매 등으로 희석해서, 후술하는 도포액으로 해도 된다. 희석 용매로서는, 예를 들면, 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산이소부틸, 톨루엔, 아세톤, 헥산, 메틸에틸케톤 등을 들 수 있으며, 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0105] (3) 점착제/점착제층의 물성

[0106] 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)에서는, 점착제층(13)을 구성하는 점착제를 비수계 전해액의 용매에 80℃에서 72시간 침지한 후에 있어서의 점착제의 겔분율이, 하한값으로서 50% 이상인 것이 바람직하고, 60% 이상인 것이 특히 바람직하고, 70% 이상인 것이 더 바람직하다. 상기 겔분율의 하한값이 상기임에 의해, 점착제층(13)이 전해액에 접촉한 경우에 있어서의 점착제의 용출량이 낮게 억제되게 된다. 그것에 의해서, 점착제 용출에 기인하는 전지의 오작동 등이 보다 효과적으로 억제된다.

[0107] 한편, 상기 겔분율의 상한값은, 100% 이하인 것이 바람직하고, 99% 이하인 것이 특히 바람직하고, 98% 이하인 것이 더 바람직하다. 겔분율의 상한값이 98% 이하이면, 전지용 점착 시트(1)가 적당한 유연성을 가져, 전극과 전극 취출 탭을 고정하는 경우와 같이, 단차가 존재하는 면에 전지용 점착 시트(1)를 접부하는 경우에도, 당해 단차에 대해서 양호하게 추종할 수 있다.

[0108] 또, 여기에 있어서의 비수계 전해액의 용매란, 탄산에틸렌 및 탄산디에틸을 1:1의 체적비로 혼합한 조제액이고, 겔분율의 시험 방법은, 후술하는 시험예에 나타내는 바와 같다.

[0109] (4) 점착제층의 두께

[0110] 점착제층(13)의 두께(JIS K7130에 준거해서 측정한 값)는, 1~50 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 3~15 $\mu$ m인 것이 특히 바람직하고, 4~9 $\mu$ m인 것이 더 바람직하다. 점착제층(13)의 두께가 1 $\mu$ m 이상임에 의해, 전지용 점착 시트(1)는 양호한 점착력을 발휘할 수 있다. 또한, 점착제층(13)의 두께가 50 $\mu$ m 이하임에 의해, 점착제층(13)의 단부로부터 침입하는 전해액의 양을 효과적으로 저감할 수 있다.

[0111] 1-4. 박리 시트

[0112] 박리 시트(14)는, 전지용 점착 시트(1)의 사용 시까지 점착제층을 보호하는 것이며, 전지용 점착 시트(1)를 사용할 때에 박리된다. 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)에 있어서, 박리 시트(14)는 반드시 필요한 것은 아니다.

[0113] 박리 시트(14)로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리부텐 필름, 폴리부타디엔 필름, 폴리메틸펜텐 필름, 폴리염화비닐 필름, 염화비닐 공중합체 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 폴리부틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리우레탄 필름, 에틸렌아세트산비닐 필름, 아이오노머 수지 필름, 에틸렌·(메타)아크릴산 공중합체 필름, 에틸렌·(메타)아크릴산에스테르 공중합체 필름, 폴리스티렌 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리이미드 필름, 불소 수지 필름, 액정 폴리머 필름 등이 사용된다. 또한, 이들의 가교 필름도 사용된다. 또한, 이들의 적층 필름이어도 된다.

[0114] 박리 시트(14)의 박리면(점착제층(13)과 접하는 면)에는, 박리 처리가 실시되어 있는 것이 바람직하다. 박리 처리에 사용되는 박리제로서는, 예를 들면, 알키드계, 실리콘계, 불소계, 불포화 폴리에스테르계, 폴리올레핀계, 왁스계의 박리제를 들 수 있다.

[0115] 박리 시트(14)의 두께에 대해서는 특히 제한은 없지만, 통상 20~150 $\mu$ m 정도이다.

[0116] 2. 전지용 점착 시트의 물성 등

[0117] 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)의 알루미늄판에 대한 점착력은, 하한값으로서 0.5N/25mm 이상인 것이 바람직하고, 0.75N/25mm 이상인 것이 특히 바람직하고, 1.0N/25mm 이상인 것이 더 바람직하다. 전지용 점착 시트(1)의 전해액 용매 침지 전의 점착력의 하한값이 상기임에 의해, 전지용 점착 시트(1)가 전해액에 접촉하기 전에, 전지용 점착 시트(1)가 피착체(특히 금속 부재)로부터 박리하는 불량이 발생하기 어렵다. 상기 전해액 용매 침지 전의 점착력의 상한값은 특히 한정되지 않지만, 통상은 50N/25mm 이하인 것이 바람직하고, 40N/25mm 이하인 것이 특히 바람직하고, 30N/25mm 이하인 것이 더 바람직하다. 또, 본 명세서에 있어서의 점착력은, 기본적으로는 JIS Z0237:2009에 준거한 180° 벗겨내기법에 의해 측정된 점착력을 말하며, 상세한 측정 방법은 후술하는 시험예에서 나타내는 바와 같다.

[0118] 전지용 점착 시트(1)(박리 시트(14)는 제외한다)의 통상시(상온, 상습, 상압 하)에 있어서의 두께 방향의 저항값은,  $1.0 \times 10^{10}$   $\Omega$  이상인 것이 바람직하다. 전지용 점착 시트(1)의 두께 방향의 저항값이 상기 이상임에 의해,

당해 전지용 점착 시트(1)는 절연성이 우수하다고 할 수 있고, 당해 전지용 점착 시트(1)를 사용한 전지에서, 단락이나 열폭주의 발생이 억제된다. 상기 저항값의 상한값은, 특히 한정되지 않지만, 통상은,  $1.0 \times 10^{16} \Omega$  이하인 것이 바람직하다.

[0119] 여기에서, 본 명세서에 있어서의 전지용 점착 시트의 두께 방향의 저항값은, 전지용 점착 시트를 두께 1mm의 알루미늄판에 첩부한 적층체의 표면에 위치하는 전지용 점착 시트와 이면에 위치하는 알루미늄판의 각각에, 테스트의 단자를 접촉시킴에 의해 측정된다. 상세는, 후술하는 시험에 나타내는 바와 같다.

[0120] 또한, 전지용 점착 시트(1)를 800℃의 질소 분위기 하에서 1시간 가열한 후에 있어서의 당해 전지용 점착 시트(1)(박리 시트(14)는 제외한다)의 두께 방향의 저항값은,  $1.0 \times 10^{10} \Omega$  이상인 것이 바람직하다. 상기 저항값이 상기 이상임에 의해, 전지용 점착 시트(1)는, 고온 가열된 경우여도, 절연성이 우수하다고 할 수 있다.

[0121] 또한, 전지용 점착 시트(1)를 비수계 전해액에 침지해서 80℃에서 4주간 가열하고, 계속해서 800℃의 질소 분위기 하에서 1시간 가열한 후에 있어서의 당해 전지용 점착 시트(1)(박리 시트(14)는 제외한다)의 두께 방향의 저항값은,  $1.0 \times 10^{10} \Omega$  이상인 것이 바람직하다. 상기 저항값이 상기 이상임에 의해, 전지용 점착 시트(1)는, 전해액에 장시간 침지된 경우여도, 절연성이 우수하다고 할 수 있다. 또, 여기에 있어서의 비수계 전해액이란, 탄산에틸렌 및 탄산디에틸을 1:1의 체적비로 혼합한 혼합액에, 헥사플루오로인산리튬(LiPF<sub>6</sub>)을 1mol/L의 농도로 용해시킨 조제액이다.

[0122] 전지용 점착 시트(1)의 두께(박리 시트(14)의 두께를 제외한다)는, 10~250μm인 것이 바람직하고, 15~110μm인 것이 특히 바람직하고, 20~45μm인 것이 더 바람직하다. 전지용 점착 시트(1)의 두께가 상기한 범위에 있음에 의해, 전지용 점착 시트(1)는 점착력 및 절연성을 양립한, 보다 호적한 것으로 된다.

[0123] 3. 전지용 점착 시트의 제조 방법

[0124] 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)는, 예를 들면, 기재(11)와 하드 코트층(12)과의 적층체, 및 점착제층(13)과 박리 시트(14)와의 적층체를 각각 제작하고, 하드 코트층(12)과 점착제층(13)이 접하도록 이들 적층체를 접합함으로써 제조할 수 있다. 또, 하드 코트층(12)과 점착제층(13)과의 밀착성을 향상시키는 관점에서, 이들의 어느 한 층이 접합하는 면 또는 양쪽의 층이 접합하는 면에 대하여, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 행하고 나서 양 층을 접합하는 것도 바람직하다.

[0125] 기재(11)와 하드 코트층(12)과의 적층체는, 예를 들면, 다음과 같이 제작할 수 있다. 우선, 기재(11)의 한쪽의 주면(主面)에 대해서, 하드 코트층용 조성물과, 소망에 따라 추가로 용매를 함유하는 도포액을 도포하고, 건조시킨다. 도포액의 도포는, 통상의 방법에 의해서 행하면 되며, 예를 들면, 바 코트법, 나이프 코트법, 마이어 바법, 롤 코트법, 블레이드 코트법, 다이 코트법, 그라비아 코트법에 의해서 행하면 된다. 건조는, 예를 들면 80~150℃에서 30초~5분 정도 가열함에 의해서 행할 수 있다.

[0126] 그 후, 상기 도포액을 건조시켜서 이루어지는 층에 활성 에너지선을 조사함에 의해, 당해 층을 경화시켜서 하드 코트층(12)을 형성한다. 활성 에너지선으로서, 예를 들면, 전자파 또는 하전 입자선 중에서 에너지 양자를 갖는 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로는, 자외선이나 전자선 등을 사용할 수 있다. 특히, 취급이 용이한 자외선이 바람직하다. 자외선의 조사는, 고압 수은 램프, 저압 램프 등에 의해서 행할 수 있고, 자외선의 조사량은, 조도가 50~1000mW/cm<sup>2</sup> 정도인 것이 바람직하다. 또한, 광량은, 50~10000mJ/cm<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 80~5000mJ/cm<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하고, 200~2000mJ/cm<sup>2</sup>인 것이 특히 바람직하다. 한편, 전자선의 조사는, 전자선 가속기 등에 의해서 행할 수 있고, 전자선의 조사량은, 10~1000krad 정도가 바람직하다.

[0127] 점착제층(13)과 박리 시트(14)와의 적층체는, 예를 들면 이하와 같이 제작할 수 있다.

[0128] 상술한 점착성 조성물 P 및 소망에 따라 용제를 함유하는 도포액을, 박리 시트(14)의 박리면에 도포하고, 가열 처리를 행해서, 도막을 형성한다. 형성된 도막은, 양생 기간이 불필요한 경우는, 그대로 점착제층(13)으로 되고, 양생 기간이 필요한 경우는, 양생 기간 경과 후에 점착제층(13)으로 된다.

[0129] 상기 가열 처리는, 도포액의 희석 용제 등을 휘발시킬 때의 건조 처리로 겸할 수도 있다. 가열 처리를 행할 경우, 가열 온도는, 50~150℃인 것이 바람직하고, 70~120℃인 것이 특히 바람직하다. 또한, 가열 시간은, 30초~10분인 것이 바람직하고, 50초~2분인 것이 특히 바람직하다. 가열 처리 후, 필요에 따라서, 상온(예를 들면, 23℃, 50% RH)에서 1~2주간 정도의 양생 기간을 마련해도 된다.



- [0130] 그리고, 상기 두 적층체를, 점착제층(13)과 하드 코트층(12)이 서로 접하도록 적층함에 의해, 전지용 점착 시트(1)가 제조된다. 또, 점착제층(13)의 양생 기간은, 하드 코트층(12)과 적층한 후에 마련해도 된다.
- [0131] 본 실시형태에 따른 전지용 점착 시트(1)의 다른 제조 방법으로서, 기재(11) 상에 하드 코트층(12) 및 점착제층(13)을 순서대로 형성함으로써, 전지용 점착 시트(1)를 제조해도 된다.
- [0132] [리튬이온 전지]
- [0133] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬이온 전지는, 전지의 내부에서, 상술한 전지용 점착 시트를 사용해서, 둘 이상의 도전체끼리가 접촉한 상태로 고정되어 있는 것이다. 둘 이상의 도전체의 적어도 하나는 시트상이고, 적어도 하나는 선상 또는 테이프상인 것이 바람직하다. 이하, 바람직한 실시형태에 따른 리튬이온 전지에 대하여 설명한다.
- [0134] 도 2에 나타내는 바와 같이, 본 실시형태에 따른 리튬이온 전지(2)는, 저부가 음극 단자(23)를 구성하는 저부를 갖는 원통상의 외장체(21)와, 외장체(21)의 개구부에 마련된 양극 단자(22)와, 외장체(21)의 내부에 마련된 전극체(24)를 구비하고 있다. 또한, 당해 리튬이온 전지(2)의 내부에는, 전해액이 봉입(封入)되어 있다.
- [0135] 전극체(24)는, 각각 시트상(대상)의, 양극 활물질층(241a)이 적층된 양극 집전체(241)와, 음극 활물질층(242a)이 적층된 음극 집전체(242)와, 그들의 사이에 개재하는 세퍼레이터(243)를 구비하고 있다. 또, 양극 집전체(241) 및 양극 활물질층(241a)의 적층체를 양극으로 하는 경우가 있고, 음극 집전체(242) 및 음극 활물질층(242a)의 적층체를 음극으로 하는 경우가 있고, 이들 양극 및 음극을 포괄해서 전극으로 하는 경우가 있다. 양극, 음극 및 세퍼레이터(243)는, 각각 권회(卷回)되어, 외장체(21)의 내부에 삽입된다.
- [0136] 또한, 도 3에 나타내는 바와 같이, 양극 집전체(241)에는, 선상 또는 테이프상의 전극 취출 탭(244)이, 상술한 전지용 점착 시트(1)에 의해서 첨부되어 있고, 그것에 의해서 전극 취출 탭(244)은 양극 집전체(241)에 전기적으로 접속하여 있다. 이 전극 취출 탭(244)은, 상기 양극 단자(22)에도 전기적으로 접속하여 있다. 또, 음극 집전체(242)는, 도시하지 않는 전극 취출 탭을 개재해서 음극 단자(23)에 전기적으로 접속하여 있다.
- [0137] 일반적으로, 양극 집전체(241) 및 음극 집전체(242)는, 알루미늄과 같은 금속을 재료로 하고, 전극 취출 탭(244)은, 알루미늄 또는 구리와 같은 금속을 재료로 한다.
- [0138] 리튬이온 전지(2)에서 사용되는 전해액은, 통상적으로, 비수계 전해액이다. 이 비수계 전해액으로서, 예를 들면, 전해질로서의 리튬염이, 환상 탄산에스테르와 저급 쇄상 탄산에스테르와의 혼합 용매에 용해한 것을 바람직하게 들 수 있다. 리튬염으로서, 헥사플루오로인산리튬(LiPF<sub>6</sub>), 붕불화리튬(LiBF<sub>4</sub>)과 같은 불소계 착염이나, LiN(SO<sub>2</sub>Rf)<sub>2</sub>·LiC(SO<sub>2</sub>Rf)<sub>3</sub>(단 Rf=CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>) 등이 사용된다. 또한, 환상 탄산에스테르로서는, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌 등이 사용되고, 저급 쇄상 탄산에스테르로서는, 탄산디메틸, 탄산에틸메틸, 탄산디에틸 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0139] 본 실시형태에 따른 리튬이온 전지(2)는, 전극 취출 탭(244)의 고정에 상술한 전지용 점착 시트(1)를 사용하는 것 이외는, 통상의 방법에 의해서 제조할 수 있다.
- [0140] 본 실시형태에 따른 리튬이온 전지(2)에서는, 전극 취출 탭(244)의 양극(241)에의 접부를 전지용 점착 시트(1)에 의해 행하고 있다. 이 전지용 점착 시트(1)는, 금속 산화물 졸을 사용해서 얻어진 하드 코트층(12)을 가짐에 의해, 통상시에 있어서도, 고온 가열된 경우(기재(11), 점착제층(13), 하드 코트층(12)의 매트릭스 등이 탄화한 경우)이거나, 또한, 전해액에 장시간 침지된 후에 고온 가열된 경우여도, 절연성이 우수하다.
- [0141] 상기한 것으로부터, 본 실시형태에 따른 리튬이온 전지(2)는, 점착 시트에 기인하는 성능의 저하, 오작동, 열폭주 및 단락이 억제되어, 전지로서의 신뢰성이 높은 것이고, 또한, 대전류에서의 조건 하에 있어서도 온도안정성이나 안전성이 우수한 것이 기대된다.
- [0142] 이상 설명한 실시형태는, 본 발명의 이해를 용이하게 하기 위하여 기재된 것이며, 본 발명을 한정하기 위하여 기재된 것은 아니다. 따라서, 상기 실시형태에 개시된 각 요소는, 본 발명의 기술적 범위에 속하는 모든 설계 변경이나 균등물도 포함하는 취지이다.
- [0143] 예를 들면, 전지용 점착 시트(1)에 있어서, 박리 시트(14)는 생략되어도 된다. 또한, 전지용 점착 시트(1)에 있어서, 기재(11)와 하드 코트층(12)과의 사이, 또는 하드 코트층(12)과 점착제층(13)과의 사이에는, 다른 층이 마련되어도 된다.

- [0144] (실시예)
- [0145] 이하, 실시예 등에 의해 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위는 이들 실시예 등으로 한정되는 것은 아니다.
- [0146] [실시예 1]
- [0147] 1. 기재 상에 있어서의 하드 코트층의 형성
- [0148] 활성 에너지선 경화성 성분으로서의 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(경화 후에 유리 전이점이 관측되지 않는 재료) 25질량부와, 광중합개시제로서의 히드록시시클로헥실페닐케톤 5질량부와, 금속 산화물 졸로서의 지르코니아 졸(평균 입경 15nm) 75질량부(고형분 환산값; 이하 같음)를 혼합하고, 메틸에틸케톤으로 희석함에 의해, 하드 코트층용 도포액을 조제했다. 또, 상기 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트와 지르코니아 졸과의 용적비는, 65:35(≒100:54)였다.
- [0149] 기재로서의 폴리이미드 필름(도레듀용사제, 상품명 「카프톤100H」, 두께 25 $\mu$ m, UL94 규격의 난연 레벨 V-0)의 한쪽의 면에, 상기 도포액을 나이프 코터로 도포한 후, 70 $^{\circ}$ C에서 1분간 건조시켰다. 다음으로, 그 도막에 대해서 자외선(조도 230mW/cm<sup>2</sup>, 광량 510mJ/cm<sup>2</sup>)을 조사함에 의해, 당해 도막을 경화시켰다. 이것에 의해, 기재의 한쪽의 면에, 금속 산화물 입자 함유량 0.7cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>, 두께 2 $\mu$ m의 하드 코트층이 형성된 제1 적층체를 얻었다.
- [0150] 2. 박리 시트 상에 있어서의 점착성 조성물의 도막의 형성
- [0151] 아크릴산부틸 76.8질량부, 아크릴산메틸 19.2질량부 및 아크릴산 4질량부를 용액 중합법에 의해 공중합시켜서, (메타)아크릴산에스테르 중합체를 조제했다. 이 중합체의 분자량을 후술하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용해서 측정했더니, 중량 평균 분자량(Mw)은 100만이었다.
- [0152] 다음으로, 얻어진 (메타)아크릴산에스테르 중합체 100질량부와, 금속 킬레이트계 가교제로서의 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트)(소켄가가쿠샤제, 상품명 「M-5A」) 0.31질량부와, 이소시아네이트계 가교제로서의 트리메틸올프로판 변성 툴릴렌디이소시아네이트(도요캅샤제, 상품명 「BHS8515」) 2.35질량부와, 실란커플링제로서의 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란(신에쓰가가쿠샤제, 상품명 「KBM-403」) 0.5질량부를 혼합하고, 메틸에틸케톤으로 희석함에 의해, 점착성 조성물의 도포액을 조제했다.
- [0153] 얻어진 도포액을, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 편면을 실리콘계 박리제로 박리 처리한 박리 시트(린텍샤제, 상품명 「PET251130」)의 박리 처리면에 나이프 코터로 도포한 후, 120 $^{\circ}$ C에서 1분간 가열 처리했다. 이것에 의해, 박리 시트의 박리 처리면에, 점착성 조성물의 도막이 적층된 제2 적층체를 얻었다.
- [0154] 3. 전지용 점착 시트의 제작
- [0155] 상기한 바와 같이 제작한 제1 적층체의 하드 코트층측의 면과, 상기한 바와 같이 제작한 제2 적층체의 점착성 조성물의 도막측의 면을 접합하고, 그 후, 23 $^{\circ}$ C, 50% RH에서 7일간 양생했다. 이것에 의해, 점착성 조성물의 도막이 점착제층으로 된 전지용 점착 시트를 얻었다. 또, 점착제층의 두께는 7 $\mu$ m였다. 당해 점착제층의 두께는, 전지용 점착 시트의 총 두께를 구하고, 당해 총 두께에서 제1 적층체 및 상기 박리 시트의 두께를 뺀에 의해 산출했다.
- [0156] 여기에서, 얻어진 전지용 점착 시트의 점착제층을 구성하는 점착제의 전해액 용매 침지에 의한 겔분율을, 다음과 같이 해서 측정했다.
- [0157] 상기 제2 적층체의 점착성 조성물의 도막측의 면과, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 편면을 실리콘계 박리제로 박리 처리한 박리 시트(린텍샤제, 상품명 「PET251130」)의 박리 처리면을 접합했다. 그 후, 23 $^{\circ}$ C, 50% RH에서 7일간 양생해서, 양면을 박리 시트로 보호된 점착제층 단독으로 이루어지는 측정용 시트를 얻었다.
- [0158] 얻어진 측정용 시트를 80mm×80mm의 사이즈로 재단하고, 점착제층의 양면을 보호하는 박리 시트를 벗기고, 폴리에스테르제 메시(메시 사이즈 200)로 감싸고, 그 질량을 정밀 천칭으로 칭량하고, 상기 메시 단독의 질량을 뺀에 의해, 점착제만의 질량을 산출했다. 이때의 질량을 M1로 한다. 다음으로, 상기 폴리에스테르제 메시로 감싼 점착제를, 전해액 용매로서의, 탄산에틸렌 및 탄산디에틸을 1:1의 체적비로 혼합한 조제액에 80 $^{\circ}$ C에서 72시간 침지시켰다. 그 후 점착제층을 추출하고, 에탄올 중에 일단 침지함에 의해, 부착한 전해액 용매를 용해 제거한 후, 온도 23 $^{\circ}$ C, 상대 습도 50%의 환경 하에서, 24시간 풍건(風乾)시키고, 추가로 80 $^{\circ}$ C의 오븐 중에서 12시간 건조시켰다. 건조 후, 그 질량을 정밀 천칭으로 칭량하고, 상기 메시 단독의 질량을 뺀에 의해, 점착제만의 질량을 산출했다. 이때의 질량을 M2로 한다. 겔분율(%)을, (M2/M1)×100이라는 계산식으로부터 산출했다. 그

결과, 점착제의 전해액 용매 침지에 의한 겔분율은 72%였다.

[0159] [실시에 2]

[0160] 활성 에너지선 경화성 성분으로서의 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(경화 후에 유리 전이점이 관측되지 않는 재료) 30질량부와, 광중합개시제로서의 히드록시시클로헥실페닐케톤 5질량부와, 금속 산화물 졸로서의 알루미늄아졸(평균 입경 15nm) 70질량부를 혼합하고, 메틸에틸케톤으로 희석함에 의해, 하드 코트층용 도포액을 조제했다. 또, 상기 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트와 알루미늄아졸과의 용적비는, 60:40(≒100:67)이었다. 얻어진 하드 코트층용 도포액을 사용해서 실시예 1과 마찬가지로 처리함에 의해, 기재의 한쪽의 면에, 금속 산화물 입자 함유량 0.8cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>, 두께 2μm의 하드 코트층을 형성했다. 그 후, 실시예 1과 마찬가지로 해서 전지용 점착 시트를 제조했다.

[0161] [실시에 3]

[0162] 활성 에너지선 경화성 성분으로서의 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(경화 후에 유리 전이점이 관측되지 않는 재료) 22질량부와, 광중합개시제로서의 히드록시시클로헥실페닐케톤 5질량부와, 알루미늄아졸(평균 입경 15nm) 78질량부를 혼합하고, 메틸에틸케톤으로 희석함에 의해, 하드 코트층용 도포액을 조제했다. 또, 상기 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트와 알루미늄아졸과의 용적비는, 50:50(≒100:100)이었다. 얻어진 하드 코트층용 도포액을 사용해서 실시예 1과 마찬가지로 처리함에 의해, 기재의 한쪽의 면에, 금속 산화물 입자 함유량 1.9cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>, 두께 3.8μm의 하드 코트층을 형성했다. 그 후, 실시예 1과 마찬가지로 해서 전지용 점착 시트를 제조했다.

[0163] [실시에 4]

[0164] 활성 에너지선 경화성 성분으로서의 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(경화 후에 유리 전이점이 관측되지 않는 재료) 70질량부와, 광중합개시제로서의 히드록시시클로헥실페닐케톤 5질량부와, 알루미늄아졸(평균 입경 15nm) 30질량부를 혼합하고, 메틸에틸케톤으로 희석함에 의해, 하드 코트층용 도포액을 조제했다. 또, 상기 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트와 알루미늄아졸과의 용적비는, 90:10(≒100:11)이었다. 얻어진 하드 코트층용 도포액을 사용해서, 실시예 1과 마찬가지로 처리함에 의해, 기재의 한쪽의 면에, 금속 산화물 입자 함유량 0.27cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>, 두께 2.7μm의 하드 코트층을 형성했다. 그 후, 실시예 1과 마찬가지로 해서 전지용 점착 시트를 제조했다.

[0165] [비교예 1]

[0166] 활성 에너지선 경화성 성분으로서의 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(경화 후에 유리 전이점이 관측되지 않는 재료) 40질량부와, 광중합개시제로서의 히드록시시클로헥실페닐케톤 5질량부와, 오르가노 실리카졸(평균 입경 30nm) 60질량부를 혼합하고, 메틸에틸케톤으로 희석함에 의해, 하드 코트층용 도포액을 조제했다. 또, 상기 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트와 오르가노 실리카졸과의 용적비는, 55:45(≒100:82)였다. 얻어진 하드 코트층용 도포액을 사용해서, 실시예 1과 마찬가지로 처리함에 의해, 기재의 한쪽의 면에, 입자 함유량 0.9cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>, 두께 2μm의 하드 코트층을 형성했다. 그 후, 실시예 1과 마찬가지로 해서 전지용 점착 시트를 제조했다.

[0167] [비교예 2]

[0168] 기재에 하드 코트층을 형성하지 않고, 박리 시트 상의 점착제층을 직접 기재에 적층하는 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 전지용 점착 시트를 제조했다.

[0169] 여기에서, 상술한 중량 평균 분자량(Mw)은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용해서 이하의 조건에서 측정(GPC 측정)한 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이다.

[0170] <측정 조건>

[0171] ·GPC 측정 장치 : 도소샤제, HLC-8020

[0172] ·GPC 칼럼(이하의 순으로 통과) : 도소샤제

[0173] TSK guard column HXL-H

[0174] TSK gel GMHXL(×2)

[0175] TSK gel G2000HXL

[0176] ·측정 용매 : 테트라히드로퓨란

[0177] ·측정 온도 : 40℃

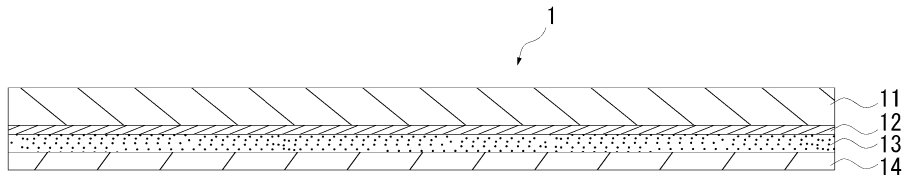
- [0178] [시험예 1] (내스틸울성시험)
- [0179] 실시예 및 비교예의 전지용 점착 시트의 제조 시에 얻어진 제1 적층체에 있어서의 하드 코트층의 표면에 대하여, #0000의 스틸울을 사용해서, 250g/cm<sup>2</sup>의 하중에서 10cm, 10왕복 마찰하고, 그 하드 코트층의 표면을 이하의 기준으로 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0180] ○ : 선상의 흠집이 전혀 보이지 않았음
- [0181] × : 선상의 흠집이 보였음
- [0182] [시험예 2] (점착력의 측정)
- [0183] 본 시험예에 의한 전지용 점착 시트의 점착력은, 이하에 나타내는 조작 이외는, JIS Z0237:2009에 준거해서 측정했다.
- [0184] 실시예 및 비교예에서 얻어진 전지용 점착 시트를 폭 25mm, 길이 250mm로 재단한 후, 박리 시트를 박리함으로써 시험편을 얻었다. 이 시험편이 노출한 점착제층을, 23℃, 50% RH의 환경 하에서, 피착체로서의 알루미늄판에 2kg 고무 롤러를 사용해서 첩부했다. 그 직후, 만능형 인장 시험기(오리엔텍샤제, 상품명 「텐시론UTM-4-100」)를 사용해서, 박리 각도 180°, 박리 속도 300mm/min으로 시험편을 상기 알루미늄판으로부터 박리함에 의해, 점착력(N/25mm)을 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0185] [시험예 3] (통상시의 절연성 평가)
- [0186] 실시예 및 비교예에서 얻어진 전지용 점착 시트로부터 박리 시트를 박리하고, 노출한 점착제층을 알루미늄판(두께 : 1mm)에 첩부하여, 이것을 시험편으로 했다. 테스터(히요키덴키샤제, 상품명 「디지털하이테스터 3802-50」)를 사용해서, 시험편의 표면에 위치하는 전지용 점착 시트와 이면에 위치하는 알루미늄판의 각각에 테스터의 단자를 접촉시키고, 전지용 점착 시트의 두께 방향의 저항값을 측정했다. 이 두께 방향의 저항값에 의거해서, 이하의 판단 기준에 의해 전지용 점착 시트의 통상시의 절연성을 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0187] ○ : 전지용 점착 시트의 두께 방향의 저항값이  $1.0 \times 10^{10}$  Ω 이상
- [0188] × : 전지용 점착 시트의 두께 방향의 저항값이  $1.0 \times 10^{10}$  Ω 미만
- [0189] [시험예 4] (고온 가열 후의 절연성 평가)
- [0190] 시험예 5와 마찬가지로 해서 얻은 시험편을, 800℃의 질소 분위기 환경 하에서 1시간 가열했다. 그 후, 시험예 5와 마찬가지로 해서 전지용 점착 시트의 두께 방향의 저항값을 측정했다. 이 두께 방향의 저항값에 의거해서, 이하의 판단 기준에 의해 전지용 점착 시트의 고온 가열 후의 절연성을 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0191] ○ : 전지용 점착 시트의 두께 방향의 저항값이  $1.0 \times 10^{10}$  Ω 이상
- [0192] × : 전지용 점착 시트의 두께 방향의 저항값이  $1.0 \times 10^{10}$  Ω 미만
- [0193] [시험예 5] (전해액 내구 후 및 고온 가열 후의 절연성 평가)
- [0194] 시험예 5와 마찬가지로 해서 얻은 시험편을, 전해액으로서의, 탄산에틸렌 및 탄산디에틸을 1:1의 체적비로 혼합한 혼합액에 hexafluoroarsic acid(LiPF<sub>6</sub>)을 1mol/L의 농도로 용해시킨 전해액과 함께 알루미늄라미네이트 봉지에 봉입하고, 80℃의 환경 하에서 4주간 가열했다(전해액 내구 시험). 그 후, 시험예 5와 마찬가지로 해서 전지용 점착 시트의 두께 방향의 저항값(전해액 내구 후)을 측정했다.
- [0195] 또한, 상기 전해액 내구 시험 후에, 시험예 6과 마찬가지로 해서 시험편을 가열했다. 그 후, 시험예 5와 마찬가지로 해서 전지용 점착 시트의 두께 방향의 저항값(전해액 내구 시험 + 고온 가열 후)을 측정했다.
- [0196] 상기 두께 방향의 저항값에 의거해서, 이하의 판단 기준에 의해 전지용 점착 시트의 전해액 내구 후 및 고온 가열 후(전해액 내구 시험 + 고온 가열 후)의 절연성을 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0197] ○ : 전지용 점착 시트의 두께 방향의 저항값이  $1.0 \times 10^{10}$  Ω 이상
- [0198] × : 전지용 점착 시트의 두께 방향의 저항값이  $1.0 \times 10^{10}$  Ω 미만



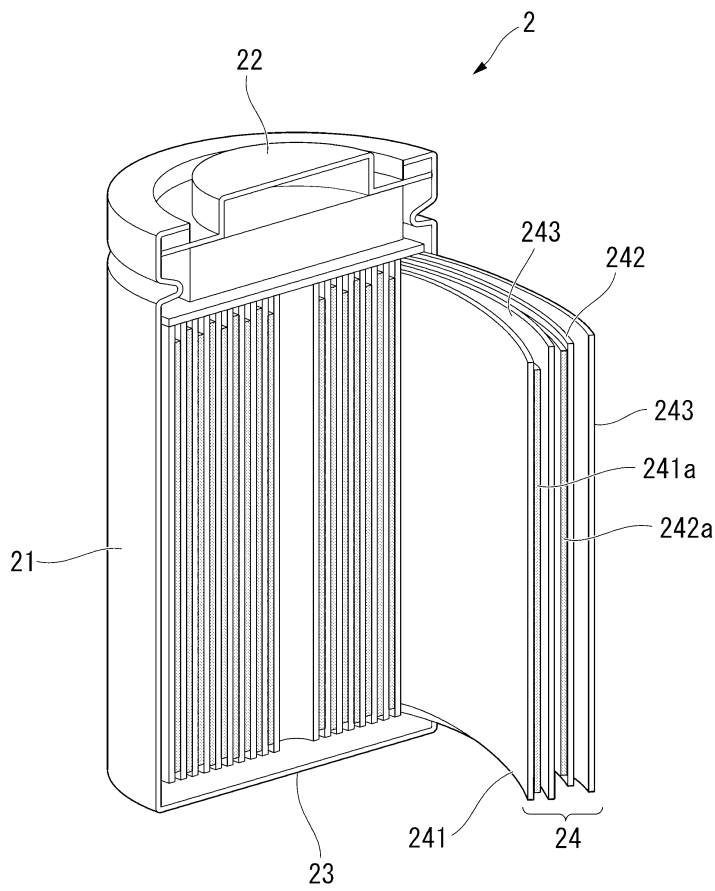


도면

도면1



도면2





도면3

