

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年2月16日(16.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/026474 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
C08L 35/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/073404
- (22) 国際出願日: 2016年8月9日(09.08.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-158267 2015年8月10日(10.08.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 太田 有紀(OHTA, Yuki); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 田中 俊充(TANAKA, Toshimitsu); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 藤岡 準治(FUJIOKA, Junji); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 趙 俊相(CHO, Jun-Sang); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 岩崎 秀治(IWASAKI, Hideharu); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 小谷 悦司, 外(KOTANI, Etsuji et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島 2 丁目 2 番 2 号大阪中之島ビル 2 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY BINDER COMPOSITION, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY SLURRY COMPOSITION, NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY NEGATIVE ELECTRODE, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質電池用バインダー組成物、並びにそれを用いた非水電解質電池用スラリー組成物、非水電解質電池負極、及び非水電解質電池

(57) Abstract: The present invention pertains to: a nonaqueous electrolyte battery binder composition containing a polyether and a neutralized salt of an α -olefin-maleic acid copolymer obtained through copolymerization of an α -olefin and maleic acid; and a non-aqueous electrolyte battery slurry composition, a nonaqueous electrolyte battery negative electrode, and a nonaqueous electrolyte battery, etc., using the nonaqueous electrolyte battery binder composition.

(57) 要約: 本発明は、 α -オレフィン類とマレイン酸類とが共重合した α -オレフィン-マレイン酸類共重合体の中和塩およびポリエーテル類を含有する非水電解質電池用バインダー組成物、並びにそれを用いた非水電解質電池用スラリー組成物、非水電解質電池負極、及び非水電解質電池等に関する。



WO 2017/026474 A1

明 細 書

発明の名称：

非水電解質電池用バインダー組成物、並びにそれを用いた非水電解質電池
用スラリー組成物、非水電解質電池負極、及び非水電解質電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質電池用バインダー組成物、並びにそれを用いた非水電解質電池用スラリー組成物、非水電解質電池負極、及び非水電解質電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノート型パソコン、パッド型情報端末機器などの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源に用いられている二次電池には、リチウムイオン二次電池が多用されている。携帯端末は、より快適な携帯性が求められるため、小型化、薄型化、軽量化、高性能化が急速に進み、様々な場で利用されるようになった。この動向は現在も続いており、携帯端末に使用される電池にも、小型化、薄型化、軽量化、高性能化がさらに要求されている。

[0003] リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池は、正極と負極とをセパレーターを介して設置し、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiTFSI （リチウム（ビストリフルオロメチルスルホニルイミド））、 LiFSI （リチウム（ビスフルオロスルホニルイミド））のようなリチウム塩をエチレンカーボネート等の有機液体に溶解させた電解液と共に容器内に収納した構造を有する。

[0004] 上記負極および正極は、通常、バインダーおよび増粘剤を水に溶解、または分散させ、これに活物質、必要に応じて導電助剤（導電付与剤）などを混合して得られる電極用スラリー（以下、単にスラリーということがある）を集電体に塗布して、水を乾燥することにより、混合層として結着させて形成される。より具体的には、例えば、負極は、活物質であるリチウムイオン吸蔵・放出可能な炭素質材料、および、必要に応じて導電助剤のアセチレンブ

ラックなどを、銅などの集電体に二次電池電極用バインダーにより相互に結着させたものである。一方、正極は、活物質である LiCoO_2 など、および、必要に応じて負極と同様の導電助剤を、アルミニウムなどの集電体に二次電池電極用バインダーを用いて相互に結着させたものである。

[0005] これまで、水媒体用のバインダーとして、スチレンーブタジエンゴムなどのジエン系ゴムやポリアクリル酸などのアクリル系が使用されている（例えば、特許文献1および2）。増粘剤としては、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロポキシセルロース、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩（CMC-Na）、ポリアクリル酸ソーダなどが挙げられるが、この中でCMC-Naがよく用いられている（例えば、特許文献3）。

[0006] しかしながら、スチレンーブタジエンゴムなどのジエン系ゴムは、銅などの金属集電極との接着性が低く、集電極と電極材の密着性を高めるために使用量を下げることが出来ないという問題がある。また、充放電時に発生する熱に対して弱く、容量維持率が低いという問題もある。一方で、ポリアクリル酸ソーダでは、スチレンーブタジエンゴム系よりも高い接着性を示すが、電気抵抗が高く、更に、電極が固くなり靱性に乏しくなるため、電極が容易に割れるという課題がある。最近では、携帯端末の使用時間の延長や充電時間の短縮などの要望が高まり、電池の高容量化（低抵抗化）、寿命（サイクル特性）、充電速度（レート特性）の向上が急務となっているなか、特に障害となっている。

[0007] 非水電解質電池において、電池容量は活物質の量に影響されるため、電池という限られた空間内で活物質を増加させるには、バインダーおよび増粘剤の量を抑えることが有効である。また、レート特性についても、電子の移動の容易さに影響されるため、非導電性で電子の移動を妨げるバインダーおよび増粘剤の量を抑えることが有効である。しかしながら、バインダーおよび増粘剤の量を少なくすると、集電極と電極材および電極内の活物質間の結着性が低下し、長時間の使用に対する耐久性（電池寿命）が著しく低下するだ

けでなく、電極として脆いものになってしまう。このように、これまで、集電極と電極材の結着性を保持し、電極としての靱性を保持したまま電池容量などの電池特性の向上を図ることは困難であった。

[0008] 本発明は上記課題事情に鑑みてなされたものであり、バインダーとしての機能、すなわち、活物質間および集電極との結着性と電極としての靱性を損なうことなく、非水電解質電池における電池特性の向上を図ることを目的とする。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2000-67917号公報

特許文献2：特開2008-288214号公報

特許文献3：特開2014-13693号公報

発明の概要

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、下記構成の非水電解質電池用バインダー組成物を使用することで、上記目的を達することを見出し、この知見に基づいて更に検討を重ねることによって本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明の一局面に係る非水電解質電池用バインダー組成物（以下、単にバインダー組成物とも称す）は、 α -オレフィン類とマレイン酸類とが共重合した α -オレフィン-マレイン酸類共重合体の中和塩およびポリエーテル類を含有することを特徴とする。

[0012] 本発明によれば、結着性と靱性を備えた非水電解質電池における電極用バインダー組成物を得ることができ、さらにそれを用いて、非水電解質電池の電池特性の向上を実現することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0014] 本実施形態の非水電解質電池における電極用バインダー組成物は、 α -オレフィン類とマレイン酸類とが共重合した α -オレフィン-マレイン酸類共重合体の中和塩およびポリエーテル類を含有することを特徴とする。

[0015] 本実施形態において、 α -オレフィン類とマレイン酸類とが共重合した α -オレフィン-マレイン酸類共重合体は、 α -オレフィンに基づく単位（A）とマレイン酸類に基づく単位（B）とからなり、（A）および（B）の各成分は（A）／（B）＝1／1～1／3（モル比）を満足することが好ましい。また、平均分子量が10,000～500,000である線状ランダム共重合体であることが好ましい。

[0016] 本実施形態において、 α -オレフィン類に基づく単位（A）とは一般式—CH₂CR¹R²—（式中、R¹およびR²は同じであっても互いに異なってもよく、水素、炭素数1～10のアルキル基またはアルケニル基を表わす）で示される構成を意味する。また本実施形態で使用する α -オレフィンとは、 α 位に炭素-炭素不飽和二重結合を有する直鎖状または分岐状のオレフィンである。特に、炭素数2～12とりわけ2～8のオレフィンが好ましい。使用し得る代表的な例としては、エチレン、プロピレン、*n*-ブチレン、イソブチレン、*n*-ペンテン、イソペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、*n*-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2,5-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、2,2,4-トリメチル-1-ペンテン等が挙げられる。この中でも特に、入手性、重合性、生成物の安定性という観点から、イソブチレンが好ましい。ここでイソブチレンとは、イソブチレンを主成分として含む混合物、例えば、BB留分（C4留分）をも包含する。これ等のオレフィン類は単独で用いても2種以上組合せて用いても良い。

[0017] 本実施形態において、マレイン酸類に基づく単位（B）としては、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル（例えば、マレイン酸メチ

ル、マレイン酸エチル、マレイン酸プロピル、マレイン酸フェニル等）、マレイン酸ジエステル（例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジフェニル等）等の無水マレイン酸誘導体、マレイン酸イミドまたはそのN-置換誘導体（例えば、マレイン酸イミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換アルキルマレイミドN-フェニルマレイミド、N-メチルフエニルマレイミド、N-エチルフエニルマレイミド等のN-置換アルキルフエニルマレイミド、あるいはN-メトキシフェニルマレイミド、N-エトキシフェニルマレイミド等のN-置換アルコキシフェニルマレイミド）、更にはこれ等のハロゲン化物（例えばN-クロルフエニルマレイミド）、無水シトラコン酸、シトラコン酸、シトラコン酸モノエステル（例えば、シトラコン酸メチル、シトラコン酸エチル、シトラコン酸プロピル、シトラコン酸フェニル等）、シトラコン酸ジエステル（例えば、シトラコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、シトラコン酸ジプロピル、シトラコン酸ジフェニル等）等の無水シトラコン酸誘導体、シトラコン酸イミドまたはそのN-置換誘導体（例えば、シトラコン酸イミド、2-メチル-N-メチルマレイミド、2-メチル-N-エチルマレイミド、2-メチル-N-プロピルマレイミド、2-メチル-N-n-ブチルマレイミド、2-メチル-N-t-ブチルマレイミド、2-メチル-N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換アルキルマレイミド2-メチル-N-フェニルマレイミド、2-メチル-N-メチルフエニルマレイミド、2-メチル-N-エチルフエニルマレイミド等の2-メチル-N-置換アルキルフエニルマレイミド、あるいは2-メチル-N-メトキシフェニルマレイミド、2-メチル-N-エトキシフェニルマレイミド等の2-メチル-N-置換アルコキシフェニルマレイミド）、更にはこれ等のハロゲン化物（例えば2-メチル-N-クロルフエニルマレイミド）が好ましく挙げられる。これらの中では、入手性、重合速度、分子量調整の容易さという観点から、無水マレイン酸の使用が好ましい。

また、これらのマレイン酸類は単独で使用しても、複数を混合して使用してもよい。マレイン酸類は、上述のように、アルカリ塩により中和され、生成したカルボン酸およびカルボン酸塩は、1, 2-ジカルボン酸または塩の形を形成する。この形は、正極より溶出する重金属を補足する機能を有する。

[0018] 本実施形態の共重合体における上記各構造単位の含有割合は、(A) / (B) がモル比で 1 / 1 ~ 1 / 3 の範囲内にあるのが望ましい。水に溶解する高分子量体としての親水性、水溶性、金属やイオンへの親和性という利点が得られるからである。特に、(A) / (B) のモル比にあっては 1 / 1 またはそれに近い値であることが望ましく、その場合には α -オレフィンに基づく単位、すなわち $-CH_2CR^1R^2-$ で示される単位と、マレイン酸類に基づく単位が交互に繰り返された構造を有する共重合体となる。

[0019] 本実施形態の共重合体を得るための、 α -オレフィン類及びマレイン酸類の仕込み混合比は目的とする共重合体の組成により変わるが、マレイン酸類モル数の 1 ~ 3 倍モル数の α -オレフィンを用いるのがマレイン酸類の反応率を高めるために有効である。

[0020] 本実施形態の共重合体を製造する方法については、特に限定はなく、例えば、ラジカル重合により共重合体を得ることができる。その際、使用する重合触媒としてはアゾビスイソブチロニトリル、1, 1-アゾビスシクロヘキサノ-1-カルボニトリル等のアゾ触媒、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化触媒が好ましい。前記重合触媒の使用量は、マレイン酸類に対し 0.1 ~ 5 モル% となる範囲を必要とするが、好ましくは 0.5 ~ 3 モル% である。重合触媒およびモノマーの添加方法として重合初期にまとめて添加しても良いが、重合の進行にあわせて逐次添加する方法が望ましい。

[0021] 本実施形態の共重合体の製造方法において、分子量の調節は主にモノマー濃度、触媒使用量、重合温度によって適宜行なうことができる。例えば、分子量を低下させる物質として周期律表第 I、II または III 族の金属の塩、水酸化物、第 IV 族の金属のハロゲン化物、一般式 $N \equiv$ 、 $HN \equiv$ 、 H_2N-

もしくは H_4N- で示されるアミン類、酢酸アンモニウム、尿素等の窒素化合物、あるいはメルカプタン類等を、重合の初期または重合の進行中に添加することによって共重体の分子量を調節することも可能である。重合温度は $40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、特に $60^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲であることがより好ましい。重合温度が高すぎると生成する共重合物がブロック状になり易く、また重合圧力が著しく高くなるおそれがある。重合時間は、通常 $1 \sim 24$ 時間程度であることが好ましく、より好ましくは $2 \sim 10$ 時間である。重合溶媒の使用量は、得られる共重合物濃度が $5 \sim 40$ 重量%あることが好ましく、より好ましくは $10 \sim 30$ 重量%となる様に調節することが望ましい。

[0022] 上述したように、本実施形態の共重合体は、通常、 $10,000 \sim 500,000$ の平均分子量を有することが好ましい。より好ましい平均分子量は、 $15,000 \sim 450,000$ である。本実施形態の共重合体の平均分子量が $10,000$ 未満となると、結晶性が高く、粒子間の接着強度が小さくなるおそれがある。一方、 $500,000$ を超えると、水や溶媒への溶解度が小さくなり、容易に析出する場合がある。

[0023] 本実施形態の共重合体の平均分子量は、例えば、光散乱法や粘度法によって測定することができる。粘度法を用いて、ジメチルホルムアミド中の極限粘度（ $[\eta]$ ）を測定した場合、本実施形態の共重合体は極限粘度が $0.05 \sim 1.5$ の範囲にあることが好ましい。なお、本実施形態の共重合体は通常 $16 \sim 60$ メッシュ程度の粒のそろった粉末状で得られる。

[0024] 本実施形態において、共重合体の中和塩とは、マレイン酸類から生成するカルボニル酸の活性水素が、塩基性物質と反応し、塩を形成して中和物となっているものであることが好ましい。本実施形態で使用する α -オレフィン-マレイン酸類共重合体の中和物においては、バインダーとしての結着性の観点から前記塩基性物質として、一価の金属を含む塩基性物質および／またはアンモニアを使用することが好ましい。

[0025] 中和度としては特に限定されるものではないが、バインダーとして使用す

る場合に、電解液との反応性を考慮して、通常、マレイン酸類から生成するカルボン酸 1 モルに対し、0.3～1 モルの範囲にあることが好ましく、より好ましくは、0.4～1 モルの範囲で、中和されたものを用いることが好ましい。このような中和度であれば、本実施形態のバインダー組成物の pH を所定の範囲に調整することが可能となり、さらに酸性度が低く電解液分解抑制という利点がある。

[0026] 本実施形態において、中和度は、塩基による適定、赤外線スペクトル、NMR スペクトルなどの方法を用いることができるが、簡便且つ正確に中和点を測定するには、塩基による滴定を行うことが好ましい。具体的な滴定の方法としては、特に限定されるものではないが、イオン交換水等の不純物の少ない水に溶解して、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性物質により、中和を行うことによって実施できる。中和点の指示薬としては、特に限定するものではないが、塩基により pH 指示するフェノールフタレインなどの指示薬を使用することが出来る。

[0027] 本実施形態において、一価の金属を含む塩基性物質および／またはアンモニアの使用量は、特に制限されるものではなく、使用目的等により適宜選択されるが、通常、マレイン酸類共重合体中のマレイン酸単位 1 モル当り 0.1～2 モルとなる量であることが好ましい。このような使用量であれば、本実施形態のバインダー組成物の pH を所定の範囲に調整することが可能となると考えられる。なお、一価の金属を含む塩基性物質の使用量を、好ましくは、マレイン酸共重合体中のマレイン酸単位 1 モル当り 0.6～2.0 モル、より好ましくは 0.7～2.0 モルとなる量とすると、アルカリ残留の少なく水溶性の共重合体塩を得ることができる。

[0028] α -オレフィン-マレイン酸類共重合体と、一価の金属を含む塩基性物質および／またはアンモニア等のアミン類との反応は、常法に従って実施できるが、水の存在下に実施し、 α -オレフィン-マレイン酸類共重合体の中和物を水溶液として得る方法が簡便であり、好ましい。

[0029] 本実施形態で使用可能な一価の金属を含む塩基性物質としては、例えば、

水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどのアルカリ金属の酢酸塩；リン酸三ナトリウムなどのアルカリ金属のリン酸塩等が挙げられる。アンモニア等のアミン類としては、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、オクチルアミンなどの1級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンなどの2級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの3級アミン、エチレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ポリエチレンジアミンなどのポリアミン等が挙げられる。これらの中でもアンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。特に、リチウムイオン二次電池用のバインダーとしては、アンモニア、水酸化リチウムの使用が好ましい。一価の金属を含む塩基性物質および／またはアンモニアは単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。また電池性能に悪影響を及ぼさない範囲内であれば、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などを含有する塩基性物質を併用して、 α -オレフィン-マレイン酸類共重合体の中和物を調製してもよい。

[0030] 次に、本実施形態のバインダー組成物は、さらにポリエーテル類を含有する。ポリエーテル類を含有することにより、バインダー組成物に靱性を付与することができる。

[0031] 本実施形態で使用されるポリエーテル類としては、電気化学的に安定であれば限りはないが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、およびこれらの末端モノエーテル、末端ジエーテル、末端カルボン酸エステルなどを使用することができる。これらは単独で使用しても、複数を使用しても構わない。入手性、経済性を考慮して、ポリエチレングリコールの使用が好ましい。これらの分子量は特に限定されるものではなく、平均分子量として2～100000の範囲、より好ましくは、200～50000の範囲、最も好ましくは200～15000であ

る。ポリエーテル類の添加量としては、特に限定されるものではないが、通常、 α -オレフィン-マレイン酸類共重合体（固形分）100重量部に対して、0.01重量部から20重量部、より好ましくは、0.05重量部～12重量部の範囲である。多すぎる添加量は、集電極との接着性を低下させるため好ましくなく、少なすぎる添加量は、靱性を付与できないため好ましくない。

[0032] 本実施形態において、ポリエーテル類は、 α -オレフィン-マレイン酸類共重合体と一価の金属を含む塩基性物質を反応させると同時に添加することもできるし、 α -オレフィン-マレイン酸類共重合体と一価の金属を含む塩基性物質を反応させた後に添加することもできる。

[0033] 次に、本実施形態において、共重合体の開環率とは、マレイン酸類として無水マレイン酸を用いた場合の、 α -オレフィン類と重合する無水マレイン酸類部位の加水分解率を表す。本実施形態の共重合体において、好ましい開環率は、60～100%であり、より好ましくは、70%～100%、更に好ましくは、80～100%である。開環率が低すぎると、共重合体の構造的自由度が小さくなり、伸縮性に乏しくなるため、接着する極材粒子を接着する力が小さくなるおそれがあり、好ましくない。さらに、水に対する親和性が低く、溶解性が乏しいという問題点を生じるおそれがある。開環率は、例えば、無水マレイン酸の α 位に位置する水素を基準として、開環したマレイン酸の α 位の水素を $^1\text{H-NMR}$ で測定して比率を求めることも出来るし、マレイン酸のカルボニル基と開環した無水マレイン酸に由来するカルボニル基を IR 測定によって比率を決定することも出来る。

[0034] また、本実施形態において、マレイン酸類が無水マレイン酸である場合、共重合体の中和塩とは、無水マレイン酸の開環で生成したカルボニル酸の活性水素が、上述したような塩基性物質と反応し、塩を形成して中和物となっているものである。この場合の中和度としては、特に限定されるものではないが、バインダーとして使用する場合に、電解液との反応性を考慮して、通常、開環により生成するカルボニル酸1モルに対し、0.5～1モルの範囲

であることが好ましく、より好ましくは、0.6～1モルの範囲で、中和されたものを用いることが好ましい。このような中和度であれば、酸性度が低く電解液分解抑制という利点がある。なお、無水マレイン酸を用いた場合の共重合体の中和度は、上述した方法と同様の方法により測定することができる。

[0035] 本実施形態のバインダー組成物は、通常、上述のバインダー組成物と水とからなる、非水電解質電池用バインダー水溶液として使用される。

[0036] また、本実施形態の非水電解質電池用バインダー組成物は、通常、上述のバインダー組成物に加えて、さらに活物質と水とを含有する、非水電解質電池用スラリー組成物（以下、単にスラリー組成物とも称する）として使用されることが好ましい。

[0037] また、本実施形態において非水電解質電池負極は、集電体に、少なくとも本実施形態の非水電解質電池用バインダー組成物および負極活物質を含む混合層を結着させてなることを特徴とする。この負極は、上述の非水電解質電池負極用スラリー組成物を集電体に塗布してから溶媒を乾燥などの方法で除去することにより形成することができる。前記混合層には、必要に応じてさらに増粘剤、導電助剤などを加えることができる。

[0038] 前記非水電解質電池用スラリー組成物において、活物質100重量部に対する、 α -オレフィン-マレイン酸類共重合体の中和塩の使用量は、通常、0.1～4重量部であることが好ましく、より好ましくは0.3～3重量部、さらに好ましくは0.5～2重量部である。共重合体の量が過度に少ないと非水電解質電池用スラリーの粘度が低すぎて混合層の厚みが薄くなるおそれがあり、逆に、共重合体が過度に多いと放電容量が低下する可能性がある。

[0039] 一方、上記スラリー組成物における溶媒の量は、活物質100重量部に対し、通常、40～150重量部であることが好ましく、より好ましくは70～130重量部である。

[0040] 本実施形態の負極用スラリー組成物における溶媒としては、上記水以外に

、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノールなどのアルコール類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどの環状エーテル類、N,N-ジメチルホルミアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドンなどの環状アミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類などを使用することもできる。これらの中では、安全性という観点から、水の使用が好ましい。

[0041] また、本実施形態のスラリー組成物における溶媒として水以外にも、次に記す有機溶媒を、溶媒全体の好ましくは20重量%以下となる範囲で併用しても良い。そのような有機溶媒としては、常圧における沸点が100℃以上300℃以下のものが好ましく、例えば、n-ドデカンなどの炭化水素類；2-エチルー1-ヘキサノール、1-ノナノールなどのアルコール類； γ -ブチロラクトン、乳酸メチルなどのエステル類；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシド、スルホランなどのスルホキシド・スルホン類などの有機分散媒が挙げられる。

[0042] 本実施形態のスラリー組成物を負極用に用いる場合、該負極用スラリー組成物に添加される負極活物質（活物質と略記する場合がある）としては、例えば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料；ポリアセチレン等の導電性高分子； SiO_x 、 SnO_x 、 LiTiO_x で表される複合金属酸化物やその他の金属酸化物やリチウム金属、リチウム合金などのリチウム系金属； TiS_2 、 LiTiS_2 などの金属化合物などが例示される。

[0043] 本実施形態では、前記スラリー組成物に、必要に応じて、さらに増粘剤を添加することができる。添加できる増粘剤としては、特に限定されるものではなく、種々のアルコール類、特に、ポリビニルアルコールおよびその変性物、セルロース類、でんぷんなどの多糖類を使用することができる。

[0044] スラリー組成物に必要に応じて配合される増粘剤の使用量は、負極活物質100部に対し0.1～4重量部程度であることが好ましく、より好ましく

は0.3～3重量部、さらに好ましくは0.5～2重量部である。増粘剤が過度に少ないとスラリーの粘度が低すぎて混合層の厚みが薄くなる場合があり、逆に、増粘剤が過度に多いと放電容量が低下する場合がある。

[0045] また、スラリー組成物に必要なに応じて配合される導電助剤としては、例えば、金属粉、導電性ポリマー、アセチレンブラックなどが挙げられる。導電助剤の使用量は、活物質100重量部に対し、通常、0.5～10重量部であることが好ましく、より好ましくは1～7重量部である。

[0046] 本実施形態の非水電解質電池負極に使用される集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されないが、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などの金属材料を使用することができる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0047] 特に、負極として銅を用いた場合に、本発明の非水電解質電池負極用スラリーの効果が最もよく現れる。集電体の形状は特に制限されないが、通常、厚さ0.001～0.5mm程度のシート状であることが好ましい。

[0048] スラリーを集電体へ塗布する方法は、特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。塗布する量も特に制限されないが、溶媒または分散媒を乾燥などの方法によって除去した後に形成される活物質、導電助剤、バインダーおよび増粘剤を含む混合層の厚みが好ましくは0.005～5mm、より好ましくは0.01～2mmとなる量が一般的である。

[0049] スラリー組成物に含まれる水などの溶媒の乾燥方法は特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による通気乾燥；真空乾燥；赤外線、遠赤外線、電子線などの照射線乾燥などが挙げられる。乾燥条件は、応力集中によって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲となる中で、できるだけ早く溶媒が除去できるように調整するとよい。更に、電極の活物質の密度を高めるために、乾燥後の集電体をプレスすることは

有効である。プレス方法としては、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

[0050] さらに、本発明には、上記負極を有する非水電解質電池も包含される。非水電解質電池には、通常、上記負極と、正極と、電解液が含まれる。

[0051] 本実施形態では、正極は、リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池に通常使用される正極が特に制限なく使用される。例えば、正極活物質としては、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物や LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有複合金属酸化物などが使用される。また、正極活物質を、上記負極と同様の導電助剤と、SBR、NBR、アクリルゴム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダーとを、水や上記の常圧における沸点が 100°C 以上 300°C 以下の溶媒などに混合して調製した正極用スラリーを、例えば、アルミニウム等の正極集電体に塗布して溶媒を乾燥させて正極とすることができる。

[0052] また、本実施形態の非水電解質電池には、電解質を溶媒に溶解させた電解液を使用することができる。電解液は、通常のリチウムイオン二次電池等の非水電解質電池に用いられるものであれば、液状でもゲル状でもよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを適宜選択すればよい。具体的な電解質としては、例えば、従来より公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

[0053] このような電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）は特に限定されるものではない。具体例としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートな

どのカーボネート類； γ -ブチラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソランなどのオキソラン類；アセトニトリルやニトロメタンなどの含窒素化合物類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの有機酸エステル類；リン酸トリエチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルなどの無機酸エステル類；ジグライム類；トリグライム類；スルホラン類；3-メチル-2-オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン類；1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、ナフタスルトンなどのスルトン類などが挙げられ、これらは単独もしくは二種以上混合して使用できる。ゲル状の電解液を用いるときは、ゲル化剤としてニトリル系重合体、アクリル系重合体、フッ素系重合体、アルキレンオキサイド系重合体などを加えることができる。

[0054] 本実施形態の非水電解質電池を製造する方法としては、特に限定はないが、例えば、次の製造方法が例示される。すなわち、負極と正極とを、ポリプロピレン多孔膜などのセパレーターを介して重ね合わせ、電池形状に応じて巻く、折るなどして、電池容器に入れ、電解液を注入して封口する。電池の形状は、公知のコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角型、扁平型など何れであってもよい。

[0055] 本実施形態の非水電解質電池は、接着性と電池特性の向上を両立させた電池であり、様々な用途に有用である。例えば、小型化、薄型化、軽量化、高性能化の要求される携帯端末に使用される電池としても非常に有用である。

[0056] 本明細書は、上述したように様々な態様の技術を開示しているが、そのうち主な技術を以下に纏める。

[0057] すなわち、本発明の一局面に係る非水電解質電池用バインダー組成物（以下、単にバインダー組成物とも称す）は、 α -オレフィン類とマレイン酸類とが共重合した α -オレフィン-マレイン酸類共重合体の中和塩およびポリ

エーテル類を含有することを特徴とする。

[0058] このような構成により、活物質間および集電極との結着性と電極としての靱性を損なうことなく、電池特性の向上を図ることができると考えられる。

[0059] また、本発明の他の局面に係る非水電解質電池用バインダー水溶液は、上記バインダー組成物、水からなることを特徴とする。

[0060] また、本発明のさらに他の局面に係る非水電解質電池用スラリー組成物は、上記バインダー組成物、活物質及び溶媒を含むことを特徴とする。

[0061] 本発明のさらに他の局面に係る非水電解質電池負極は、集電体に、上記非水電解質電池用バインダー組成物と、活物質とを少なくとも含有する混合層を結着してなることを特徴とする。

[0062] また、本発明のさらに他の局面に係る非水電解質電池は、上記非水電解質電池負極と、正極と、電解液とを備えることを特徴とする。

実施例

[0063] 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0064] (実施例1)

<負極用バインダー組成物>

負極用バインダー組成物として水溶性のリチウム変性イソブテンー無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量325,000、中和度0.5、開環率96%）の10w%水溶液を調整した。さらにポリエーテル類としてポリエチレングリコール（PEG、和光純薬工業株式会社製、平均分子量600）の10w%水溶液を調整し、樹脂10w%水溶液：PEG10w%水溶液＝95：5（固形分として樹脂：PEG＝6.129：0.323）の重量比となるように混合した。

[0065] <負極用スラリーの作製>

電極用スラリー作製は負極用活物質として天然黒鉛（DMGS、BYD製）100重量部に対して、負極用バインダー組成物の10w%水溶液を固形分として6.452重量部、および導電助剤（導電付与剤）としてSup e

r-P（ティムカル社製）を固形分として1.075重量部を専用容器に投入し、遊星攪拌器（ARE-250、シンキー製）を用いて混練した。スラリー粘度調整のため、混練時は水を添加して再度混練することによって電極塗工用スラリーを作製した。スラリー中の活物質とバインダーの組成比は固形分として、黒鉛粉末：導電助剤：バインダー組成物＝100：1.075：6.452である。

[0066] ＜電池用負極の作製＞

得られたスラリーをバーコーター（T101、松尾産業製）を用いて集電体の銅箔（CST8G、福田金属箔粉工業製）上に塗工し、80℃で30分間熱風乾燥機（ヤマト科学製）にて一次乾燥後、ロールプレス（宝泉製）を用いて圧延処理を行なった。その後、電池用電極（ $\phi 14\text{ mm}$ ）として打ち抜き後、120℃で3時間減圧条件の二次乾燥によってコイン電池用電極を作製した。

[0067] ＜電極の靱性試験＞

電極の靱性の評価はJIS K5600-5-1（塗料一般試験方法—第5部：塗膜の機械的性質—第1節：耐屈曲性（円筒形マンドレル法））のタイプ1の試験装置を用いて行った。電極割れの確認は目視で行い、割れが生じなかった最小のマンドレル径の結果を下記表1に示す。なお、靱性は、マンドレル径が小さいほど高く、5 mm以下であると電極として使用するのに好ましい。

[0068] ＜電極の剥離強度測定＞

集電極である銅箔から電極を剥離したときの強度を測定した。当該剥離強度は、50 Nのロードセル（株式会社イマダ製）を用いて180°剥離強度を測定した。上記で得られた電池用塗工電極のスラリー塗布面とステンレス板とを両面テープ（ニチバン製両面テープ）を用いて貼り合わせ、180°剥離強度（剥離幅10 mm、剥離速度100 mm/min）を測定した。上記結果を下記表1に示す。

[0069] ＜電池の作製＞

上記で得られた電池用塗工電極をアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス（美和製作所製）に移送した。正極には金属リチウム箔（厚さ0.2 mm、 ϕ 16 mm）を用いた。また、セパレーターとしてポリプロピレン系（セルガード# 2400、ポリポア製）を使用して、電解液は六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）のエチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）にビニレンカーボネート（VC）を添加した混合溶媒系（ 1M-LiPF_6 、 $\text{EC/EMC}=3/7\text{ vol\%}$ 、 $\text{VC} 2\text{ wt\%}$ ）を用いて注入し、コイン電池（2032タイプ）を作製した。

[0070] <評価方法：充放電特性試験>

作製したコイン電池は、市販充放電試験機（TOSCAT 3100、東洋システム製）を用いて充放電試験を実施した。コイン電池を25℃の恒温槽に置き、充電はリチウム電位に対して0 Vになるまで活物質質量に対して0.1 C（約0.5 mA/cm²）の定電流充電を行い、更にリチウム電位に対して0.02 mAの電流まで0 Vの定電圧充電を実施した。このときの容量を充電容量（mAh/g）とした。次いで、リチウム電位に対して0.1 C（約0.5 mA/cm²）の定電流放電を1.5 Vまで行い、このときの容量を放電容量（mAh/g）とした。初期放電容量と充電容量差を不可逆容量、放電容量/充電容量の百分率を充放電効率とした。コイン電池の直流抵抗は、1回の充電を行った後（満充電状態）の抵抗値を採用した。上記結果を下記表1に示す。

[0071] （実施例2）

実施例1で用いた樹脂とポリエーテル類としてポリエチレングリコール（PEG、和光純薬工業株式会社製、平均分子量6000）の10 w%水溶液を調整し、樹脂10 w%水溶液：PEG 10 w%水溶液=95：5（固形分として樹脂：PEG=6.129：0.323）となるように混合した。非水電解質電池用スラリーを上記実施例1と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また塗工電極を用いて、靱性試験及び剥離

強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

[0072] (実施例 3)

実施例 1 で用いた樹脂とポリエーテル類としてポリエチレングリコール (PEG、和光純薬工業株式会社製、平均分子量 20000) の 10w%水溶液を調整し、樹脂 10w%水溶液 : PEG 10w%水溶液 = 95 : 5 (固形分として樹脂 : PEG = 6.129 : 0.323) となるように混合した。非水電解質電池用スラリーを上記実施例 1 と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例 1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また塗工電極を用いて、靱性試験及び剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

[0073] (実施例 4)

実施例 1 で用いた樹脂とポリエーテル類としてポリエチレングリコール (PEG、和光純薬工業株式会社製、平均分子量 6000) の 10w%水溶液を調整し、樹脂 10w%水溶液 : PEG 10w%水溶液 = 99 : 1 (固形分として樹脂 : PEG = 6.387 : 0.065) となるように混合した。非水電解質電池用スラリーを上記実施例 1 と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例 1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また塗工電極を用いて、靱性試験及び剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

[0074] (実施例 5)

実施例 1 で用いた樹脂とポリエーテル類としてポリエチレングリコール (PEG、和光純薬工業株式会社製、平均分子量 6000) の 10w%水溶液を調整し、樹脂 10w%水溶液 : PEG 10w%水溶液 = 90 : 10 (固形分として樹脂 : PEG = 5.806 : 0.645) となるように混合した。非水電解質電池用スラリーを上記実施例 1 と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例 1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また塗工電極を用いて、靱性試験及び剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

[0075] (実施例6)

負極用バインダー組成物として水溶性のリチウム変性メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量630,000、中和度0.5、開環率96%）の10w%水溶液を調整した。さらにポリエーテル類としてポリエチレングリコール（PEG、和光純薬工業株式会社製、平均分子量6000）の10w%水溶液を調整し、樹脂10w%水溶液：PEG10w%水溶液=95：5（固形分として樹脂：PEG=6.129：0.323）となるように混合した。非水電解質電池用スラリーを上記実施例1と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また塗工電極を用いて、靱性試験及び剥離強度測定を行った。結果を下記表1に示す。

[0076] (実施例7)

負極用バインダー組成物として水溶性のリチウム変性エチレン-無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量100,000~600,000、中和度0.5、開環率96%）の10w%水溶液を調整した。さらにポリエーテル類としてポリエチレングリコール（PEG、和光純薬工業株式会社製、平均分子量6000）の10w%水溶液を調整し、樹脂10w%水溶液：PEG10w%水溶液=95：5（固形分として樹脂：PEG=6.129：0.323）となるように混合した。非水電解質電池用スラリーを上記実施例1と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また塗工電極を用いて、靱性試験及び剥離強度測定を行った。結果を下記表1に示す。

[0077] (比較例1)

実施例1で用いた樹脂の10w%水溶液を調整し負極用バインダー組成物として用いた。非水電解質電池用スラリーを上記実施例1と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例1と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また塗工電極を用いて、

靱性試験及び剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

[0078] (比較例 2)

実施例 6 で用いた樹脂の 10 w % 水溶液を調整し負極用バインダー組成物として用いた。非水電解質電池用スラリーを上記実施例 1 と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例 1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また塗工電極を用いて、靱性試験及び剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

[0079] (比較例 3)

実施例 7 で用いた樹脂の 10 w % 水溶液を調整し負極用バインダー組成物として用いた。非水電解質電池用スラリーを上記実施例 1 と同様の方法によって作製した。さらに、上記実施例 1 と同様の方法によって塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また塗工電極を用いて、靱性試験及び剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

[0080]

[表1]

	樹脂 種類	添加剤			効果						
		種類	分子 量	量	最小 マンドレル 径(mm)	剥離 強度 (N/m)	充電 容量 (mAh/g)	放電 容量 (mAh/g)	不可逆 容量 (mAh/g)	充放電 効率 (%)	直流 抵抗 (Ω)
実施例1	リチウム変性イソブテン-無水マレイン酸共重合	PEG	600	0.32	2以下	39	399	364	35	91.5	148
実施例2	リチウム変性イソブテン-無水マレイン酸共重合	PEG	6000	0.32	2以下	32	398	368	30	92.5	150
実施例3	リチウム変性イソブテン-無水マレイン酸共重合	PEG	20000	0.32	2以下	28	395	364	31	92.1	151
実施例4	リチウム変性イソブテン-無水マレイン酸共重合	PEG	6000	0.065	2以下	35	382	353	28	92.6	145
実施例5	リチウム変性イソブテン-無水マレイン酸共重合	PEG	6000	0.645	2以下	30	398	368	30	92.5	151
実施例6	リチウム変性アクリルエーテル-無水マレイン酸共重合	PEG	6000	0.32	2以下	38	411	376	35	91.5	149
実施例7	リチウム変性エチレン-無水マレイン酸共重合	PEG	6000	0.32	2以下	27	397	362	35	91.2	150
比較例1	リチウム変性イソブテン-無水マレイン酸共重合	なし	-	0	12	25	393	363	30	92.3	144
比較例2	リチウム変性アクリルエーテル-無水マレイン酸共重合	なし	-	0	10	29	409	373	35	91.4	155
比較例3	リチウム変性エチレン-無水マレイン酸共重合	なし	-	0	10	20	403	369	34	91.6	148

[0081] (考察)

負極用バインダー組成物にポリエーテル類が含有されている実施例1～7

では、可塑剤としてポリエーテル類作用したことによる靱性、接着性の向上が見られた。そして、表 1 から明らかなように、本発明に関する実施例においては、ポリエーテル類を添加しても電池特性には大きく影響を与えず、低抵抗化が実現することが示された。

[0082] これに対し、ポリエーテル類が含有していない比較例 1 ～ 3 では靱性、接着性が共に低いという結果となった。

[0083] この出願は、2015 年 8 月 10 日に出願された日本国特許出願特願 2015-158267 を基礎とするものであり、その内容は、本願に含まれるものである。

[0084] 本発明を表現するために、前述において図面等を参照しながら実施形態を通して本発明を適切かつ十分に説明したが、当業者であれば前述の実施形態を変更及び／又は改良することは容易になし得ることであると認識すべきである。したがって、当業者が実施する変更形態又は改良形態が、請求の範囲に記載された請求項の権利範囲を離脱するレベルのものでない限り、当該変更形態又は当該改良形態は、当該請求項の権利範囲に包括されると解釈される。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明は、非水電解質電池の技術分野において、広範な産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] α -オレフィン類とマレイン酸類とが共重合した α -オレフィン-マレイン酸類共重合体の中和塩およびポリエーテル類を含有する、非水電解質電池用バインダー組成物。
- [請求項2] 請求項1に記載のバインダー組成物と水とからなる、非水電解質電池用バインダー水溶液。
- [請求項3] 請求項1に記載のバインダー組成物と活物質と水とを含有する、非水電解質電池用スラリー組成物。
- [請求項4] 請求項1に記載のバインダー組成物と活物質とを含有する混合層を集電体に結着してなる、非水電解質電池負極。
- [請求項5] 請求項4に記載の非水電解質電池負極を有する、非水電解質電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/073404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, C08L35/00(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/62, C08L35/00, H01M4/13

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-510362 A (Nexxon Ltd.), 24 April 2014 (24.04.2014), & US 2014/0087250 A1 & GB 2487569 A & GB 201101427 D0 & WO 2012/101450 A1 & EP 2668687 A & CN 103460461 A & KR 10-2014-0018255 A	1-5
A	WO 2008/029502 A1 (Unitika Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), & US 2009/ 0325069 A1 & EP 2058882 A1 & TW 200823259 A	1-5
A	JP 2010-277959 A (Unitika Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 September 2016 (26.09.16)

Date of mailing of the international search report
04 October 2016 (04.10.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/073404

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-518581 A (3M Innovative Properties Co.), 27 May 2010 (27.05.2010), & US 2008/0187838 A1 & US 2010/0075226 A1 & US 2011/0086268 A1 & WO 2008/097723 A1 & EP 2122723 A & KR 10-2009-0109570 A & CN 101663782 A & TW 200849698 A & CN 105226248A	1-5
A	WO 2015/083358 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 June 2015 (11.06.2015), & CN 105794029 A & TW 201530881 A & KR 10-2016-0082535 A	1-5
A	JP 2010-9940 A (Denso Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C08L35/00(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/62, C08L35/00, H01M4/13

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-510362 A（ネグゼオン・リミテッド）2014.04.24, & US 2014/0087250 A1 & GB 2487569 A & GB 201101427 D0 & WO 2012/101450 A1 & EP 2668687 A & CN 103460461 A & KR 10-2014-0018255 A	1-5
A	WO 2008/029502 A1（ユニチカ株式会社）2008.03.13, & US 2009/0325069 A1 & EP 2058882 A1 & TW 200823259 A	1-5
A	JP 2010-277959 A（ユニチカ株式会社）2010.12.09,（ファミリーなし）	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.09.2016

国際調査報告の発送日

04.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 利永子

4 X

4 4 9 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-518581 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2010. 05. 27, & US 2008/0187838 A1 & US 2010/0075226 A1 & US 2011/0086268 A1 & WO 2008/097723 A1 & EP 2122723 A & KR 10-2009-0109570 A & CN 101663782 A & TW 200849698 A & CN 105226248 A	1 - 5
A	WO 2015/083358 A1 (三井化学株式会社) 2015. 06. 11, & CN 105794029 A & TW 201530881 A & KR 10-2016-0082535 A	1 - 5
A	JP 2010-9940 A (株式会社デンソー) 2010. 01. 14, (ファミリーなし)	1 - 5