



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201225403 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100143577

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 28 日

(51)Int. Cl. : H01M4/62 (2006.01)

H01M10/0565(2010.01)

C09J109/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/29 日本

2010-265798

(71)申請人：J S R股份有限公司(日本) JSR CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：曾根卓男 SONE, TAKUO (JP)；豐島司 TOYOSHIMA, TSUKASA (JP)

(74)代理人：林志剛

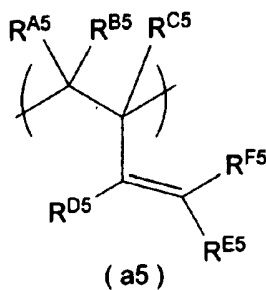
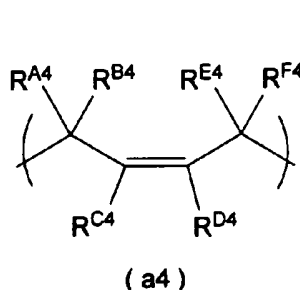
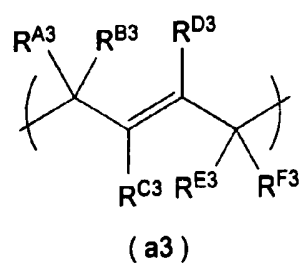
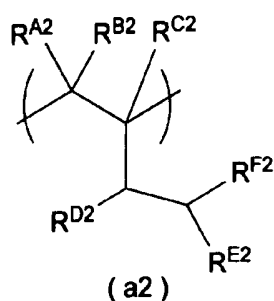
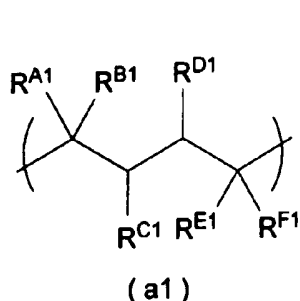
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 74 頁

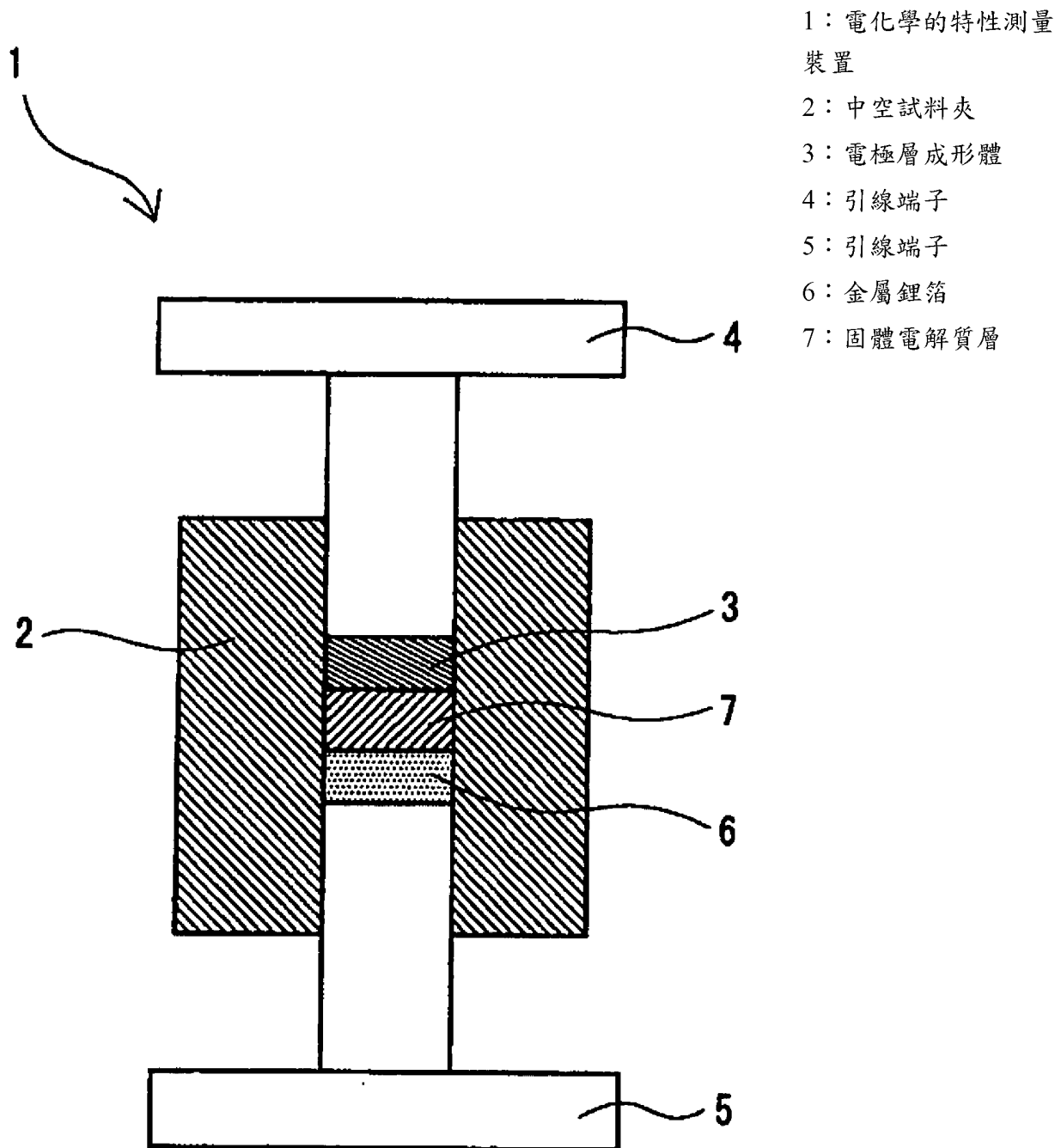
(54)名稱

電池用黏合劑組成物、電池電極用漿料、固體電解質組成物、電極及全固體型電池

(57)摘要

本發明為一種電池用黏合劑組成物，其係含有[A]聚合物以及[B]液狀媒體，而[A]聚合物係具有選自由下述式(a1)~(a5)所各自表示之複數之構造單位所成群之至少一種構造單位與選自由氮原子、氧原子、矽原子、鋳原子及錫原子所成群之至少一種原子之官能基(f)，且在 25°C、1 氣壓下之對環己烷之溶解度為 5g/100g 以上。







(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201225403 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100143577

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 28 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/62 (2006.01)*

H01M10/0565(2010.01)

C09J109/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/29 日本

2010-265798

(71)申請人：J S R股份有限公司(日本) JSR CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：曾根卓男 SONE, TAKUO (JP)；豐島司 TOYOSHIMA, TSUKASA (JP)

(74)代理人：林志剛

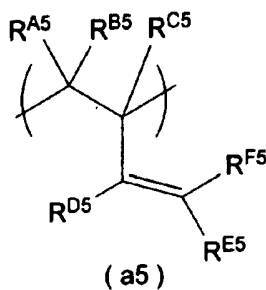
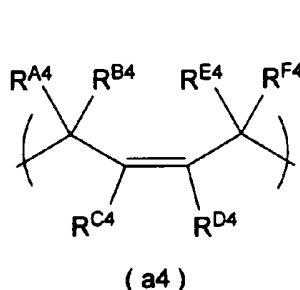
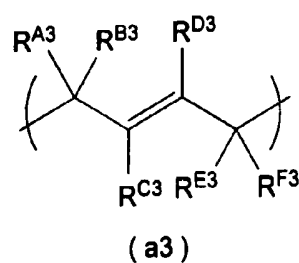
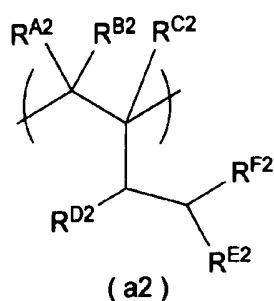
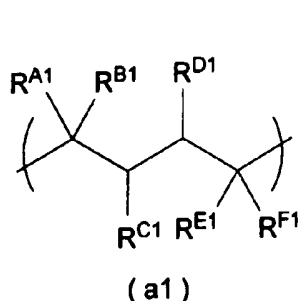
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 74 頁

(54)名稱

電池用黏合劑組成物、電池電極用漿料、固體電解質組成物、電極及全固體型電池

(57)摘要

本發明為一種電池用黏合劑組成物，其係含有[A]聚合物以及[B]液狀媒體，而[A]聚合物係具有選自由下述式(a1)~(a5)所各自表示之複數之構造單位所成群之至少一種構造單位與選自由氮原子、氧原子、矽原子、鋳原子及錫原子所成群之至少一種原子之官能基(f)，且在 25°C、1 氣壓下之對環己烷之溶解度為 5g/100g 以上。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電池用黏合劑組成物、電池電極用漿料、固體電解質組成物、電極及全固體型電池。

【先前技術】

以電池為首之電化學元件係由引起離子移動之電解質，與對已移動之離子進行轉移電子之電極所構成。如以往之電池般，電解質若係為使支援電解質溶解於溶劑之液體時，則由於必須要有收納此液體之容器，而使電化學元件之小型化、薄型化變得困難。上述電化學元件尤其係以鋰電池，因鋰之原子量小且為高游離電位之物質，作為可得到高能源密度之電池而受到廣泛的研究，現在則已大範圍地運用作為攜帶式機器之電源。另一方面，伴隨鋰電池之泛用化，因活性物質之含有量增加而致使內部能量增大，又由於電解質液體所使用之可燃性有機溶劑之含有量增加，對於電池安全性之關心近年來逐漸提高。現在由小型化、薄型化及安全性之觀點，則進行開發使用不燃性物質之固體電解質材料之全固體型電池。

該全固體型電池所用之電極例如係可將含有電極活性物質與使聚合物溶解於有機液狀媒體中之電池用黏合劑組成物的電池電極用漿料塗佈於集電體之表面並乾燥，且藉由對所得之塗膜加壓加工，於集電體上層合電極層等之步驟而製造。

上述之全固體型電池中，不僅要求由上述電池電極用漿料所形成之電極層對於集電體之密著性，且要求對於配設於一對電極間之固體電解質層亦具有高密著性。此外，為了使此固體電解質層之導電性提升，亦要求抑制對於固體電解質層中固體電解質材料之黏合劑使用量，並進而要求密著性之更加提升。為了提升此密著性，作為上述黏合劑則有探討使用具有較高極性之聚合物(參考專利文獻 1～8)。而為了使此般聚合物溶解，則必須使用 N-甲基吡咯啉酮等之高極性有機液狀媒體。

然而，此般高極性有機液狀媒體會使電極活性物質變質劣化，而其結果則有電極或使用其之電池之電性能降低之不良情況。另一方面，在使用使聚合物分散於對電極活性物質之影響為小之非極性有機液狀媒體時，在電極製造中特別係藉由刮刀(doctor blade)法及旋轉塗佈法等之手法而在集電體表面塗佈電池電極用漿料時，變得難以形成均勻之電極層，而導致作業性變低。

相對於此，為了避免上述不良情形，作為形成黏合劑之聚合物，採用可溶於非極性或低極性之有機液狀媒體且低極性者，雖有對其聚合物之構造等進行各種改良而使密著性等提升之探討(參考專利文獻 8～11)，但現在的技術中，密著性之改善並不大。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本特開 2000-256616 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2000-200608 號公報

[專利文獻 3]國際公開第 99/8335 號

[專利文獻 4]日本特開平 11-21455 號公報

[專利文獻 5]日本特開平 11-102709 號公報

[專利文獻 6]日本特開平 10-279608 號公報

[專利文獻 7]日本特開平 10-3943 號公報

[專利文獻 8]日本特開平 9-63590 號公報

[專利文獻 9]日本特開 2009-80999 號公報

[專利文獻 10]日本特開 2000-123874 號公報

[專利文獻 11]日本特開平 11-86899 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明係有鑑於以上之情事所完成者，其目的係提供可提高電極製造中之作業性，且可製造固體電解質材料及對集電體之密著性優異、電性特性優異之電極等之電池用黏合劑組成物，含有此電池用黏合劑組成物之電池電極用漿料及固體電解質組成物、電極以及全固體型電池。

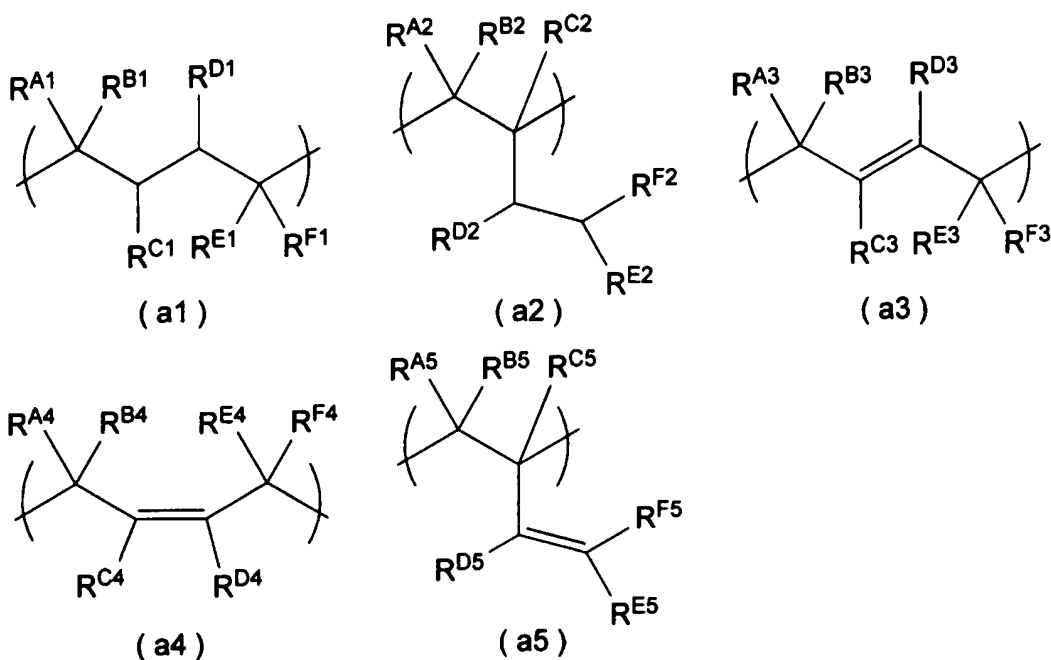
[用以解決課題之手段]

為了解決上述課題而完成之發明為：

一種電池用黏合劑組成物，其係含有[A]聚合物以及[B]液狀媒體，而[A]聚合物係具有選自由下述式(a1)～(a5)所各自表示之複數之構造單位所成群之至少一種構造單位

，與選自由氮原子、氧原子、矽原子、鍺原子及錫原子所成群之至少一種原子的官能基(f)，且在 25℃、1 氣壓下之對環己烷之溶解度為 5 g/100 g 以上。

[化 1]



(式(a1)~(a5)中， $R^{A1} \sim R^{F5}$ 係各自獨立為氫原子或碳數 1 ~ 18 之 1 價之脂肪族烴基)。

本發明之電池用黏合劑組成物因含有具有上述特定之構造單位及上述特定之官能基(f)的[A]聚合物，而固體電解質材料及對集電體之密著性優良。故，該電池用黏合劑組成物可適宜形成成為構成電池之部位，例如，電極層、由此電極層與集電體構成之電極、固體電解質層等。又，該電池黏合劑組成物中，因[A]聚合物對環己烷之溶解度在既定值以上，故可使用非極性或低極性之有機液狀媒體

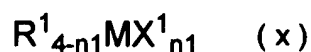
。因此，藉由該電池用黏合劑組成物，因可減低黏合劑量，且抑制電極活性物質之劣化，故可製造電性特性優異之電極等。

[A]聚合物係以藉由使具有選自由上述式(a1)～(a5)所各自表示之複數之構造單位所成群之至少一種構造單位之聚合物之活性末端，與含有選自由氮原子、氧原子、矽原子、鍺原子及錫原子所成群之至少一種原子的改質劑(m)反應而鍵結生成所得者為佳。

[A]聚合物係藉由上述反應而可簡便取得。

上述改質劑(m)係以下述式(x)所表示者為佳。

[化 2]

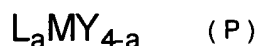


(式(x)中， R^1 為氫原子或1價之烴基。M為矽原子、鍺原子或錫原子。 X^1 為鹵素原子或烷氧基。 $n1$ 為2～4之整數。 R^1 及 X^1 各自為複數時，複數之 R^1 及 X^1 可各自為相同亦可為相異)。

藉由將上述改質劑(m)設成上述特定之改質劑，而可簡便得到具有矽原子、鍺原子或錫原子作為官能基(f)之[A]聚合物。

[A]聚合物係以下述式(P)所表示之聚合物為佳。

[化 3]



(式(P)中，L 為具有選自由上述式(a1)～(a5)所各自表示之複數之構造單位所成群之至少一種構造單位之聚合物鏈。M 為矽原子、鋇原子或錫原子。Y 為氫原子、1 價之烴基、鹵素原子或烷氧基。a 為 2～4 之整數。L 及 Y 各自為複數時，複數之 L 及 Y 可各自為相同亦可為相異)。

[A]聚合物藉由設成上述特定構造之聚合物，因變得可具有各種構造，故變得可使該電池用黏合劑組成物具有各種之性質。

[A]聚合物係以具有選自由上述式(a1)及(a2)所各自表示之構造單位所成群之至少一種構造單位，且相對於上述式(a1)至(a5)所表示之構造單位之合計含有量，上述式(a1)及(a2)所表示之構造單位之合計含有量之比例在 60 莫耳%以上為佳。藉由該電池用黏合劑組成物，可將[A]聚合物中之雙鍵之含有比例抑制至未達既定值，進而可所得之黏合劑之密著性更加提升。又，在由該電池用黏合劑組成物所得之電極等中，因電極活性物質等之作用而導致[A]聚合物之劣化受到抑制，而可使電極等之耐久性提升。

[A]聚合物中之官能基(f)之含有量係以 0.0005 莫耳/g 以上 0.2 莫耳/g 以下為佳。藉由將[A]聚合物中之官能基(f)之含有量設在上述特定範圍內，可高水準地使所得之黏合劑對固體電解質材料等之密著性，與對非極性有機液狀

媒體之溶解性同時成立。

[A]聚合物中之官能基(f)係以選自由胺基、羥基、羧基及烷氧基矽基所成群之至少一種之基為佳。若該電池用黏合劑組成物藉由採用上述特定之基作為官能基(f)，可高水準地使所得之黏合劑對固體電解質材料等之密著性提升，與對非極性有機液狀媒體之高溶解性所致之電極層製造時之作業性提升同時成立。

[A]聚合物之重量平均分子量相對於數平均分子量之比係以3以下為佳。若該電池用黏合劑組成物藉由使用分子量分布較狹小之[A]聚合物，可使所得之黏合劑之密著性更加提升。此外，由於對非極性有機液狀媒體之微量不溶分受到抑制，可提高所形成之電極層之均勻性，且作業性及所得之電極等之性能更加提升。

[A]聚合物係以藉由活性陰離子聚合而得者為宜。藉由使[A]聚合物為藉由活性陰離子聚合而得者，因可使分子量分布更加狹小，而可使黏合劑之密著性更加提升。又，藉由使用活性陰離子聚合，以簡便之操作即可將官能基(f)導入於聚合物中。

該電池用黏合劑組成物中，[B]液狀媒體係以非極性有機液狀媒體為佳。該電池用黏合劑組成物中，藉由使作為使[A]聚合物溶解之媒體之[B]液狀媒體為非極性有機液狀媒體，因黏合劑組成物成為液狀，而可使作業性更加提升。

因此，該電池用黏合劑組成物可形成不僅對於電極之

集電體，且對於固體電解質材料亦具有高密著性之黏合劑，且可減少使用量並使固體電解質層之導電性更加提升，故可適宜使用作為全固體型電池用。

本發明之電池電極用漿料含有電極活性物質與該電池用黏合劑組成物。該電池電極用漿料藉由含有具有上述特性之電池用黏合劑組成物，可抑制電極活性物質之變質等，而保存安定性優良，其結果可使由該電池電極用漿料所形成之電極或電池之性能提升。又，藉由該電池電極用漿料，因可形成均勻之電極層，故在電極製造時之作業性優異。

本發明之固體電解質組成物含有固體電解質材料與該電池用黏合劑組成物。如上述般，該電池黏合劑組成物由於可形成對固體電解質材料具有高密著性之黏合劑，而藉由含有此該固體電解質組成物，可形成高耐久性固體電解質層。又，藉由該固體電解質組成物，由於可減低對於固體電解質層中固體電解質材料之黏合劑之量，故可形成高導電性之固體電解質層。

本發明之電極具備集電體與層合於集電體之至少一部分上之電極層，而上述電極層係由該電池電極用漿料所形成。該電極中，層合於集電體上之電極層係由具有上述特性之電池電極用漿料所形成者。亦即，因集電體與電極活性物質等藉由黏合劑而強力結著，故其耐久性優良。又，該電極如上述般，因不僅可減低黏合劑量，且同時可使用變質或劣化已受到抑制之電極活性物質，故其電性特性優

良。

本發明之全固體型電池具備、電極層為經對向配設之一對之該電極，與配設於此等一對之電極間之固體電解質層。該全固體型電池由於具備具有上述特性之電極及固體電解質層，其耐久性優良，且固體電解質層中之導電性等之電性特性亦為優良。

在此，「有機基」係指包含至少一個碳原子之基。

[發明之效果]

如以上說明般，藉由本發明之電池用黏合劑組成物，可提高電極製造時之作業性，且可形成對固體電解質材料及集電體之密著性優良，電性特性優異之電極等。

【實施方式】

以下，說明關於本發明之實施形態。

< 電池用黏合劑組成物 >

本發明之電池用黏合劑組成物含有[A]聚合物及[B]液狀媒體。該電池用黏合劑組成物在不損及本發明之效果之範圍內，亦可更含有任意成分。

< [A]聚合物 >

該電池用黏合劑組成物使用之[A]聚合物係為具有選自由上述式(a1)～(a5)所各自表示之構造單位所成群之至

少一種構造單位，與含有氮原子、氧原子或矽原子之官能基(f)，且在 25℃、1 氣壓下之對環己烷之溶解度為 5g/100g 以上之聚合物。

[構造單位(a1)~(a5)]

[A]聚合物具有選自由上述式(a1)~(a5)所各自表示之構造單位所成群之至少一種構造單位。

上述式(a1)~(a5)中， $R^{A1} \sim R^{F5}$ 各自獨立為氫原子或碳數 1~18 之 1 價之脂肪族烴基。

上述碳數 1~18 之脂肪族烴基，例如可舉出碳數 1~18 之烷基、碳數 2~18 之烯基、碳數 2~18 之炔基、碳數 3~18 之環烷基、碳數 3~18 之環烯基、碳數 6~18 之環炔基。

上述碳數 1~18 之烷基，可舉出甲基、乙基、直鏈狀或分支狀之丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二基、十四基及十六基等。

上述碳數 3~18 之烯基，可舉出乙烯基、直鏈狀或分支狀之丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十二烯基、十四烯基及十六烯基等。

上述碳數 2~18 之炔基，可舉出乙炔基、直鏈狀或分支狀之丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基、十二炔基、十四炔基及十六炔基等。

上述碳數 3~18 之環烷基，可舉出環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二基等之單環式基、二環戊基、二環己基、降莖基、金剛烷基、三環癸基、四環十二基等之多環式基。

上述碳數 3~18 之環烯基，可舉出環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環己烯基、環庚烯基、環辛烯基、環癸烯基、環十二烯基等之單環式基；二環戊烯基、二環己烯基、降莖烯基、三環癸烯基、四環十二烯基等之多環式基。

上述碳數 8~18 之環炔基，可舉出環辛炔基、環癸炔基、環二十炔基等之單環式基；四環十二炔基等之多環式基。

此等基之中，由提升所得之黏合劑之耐久性之觀點，以氫原子或碳數 1~10 之烷基為佳，以氫原子、甲基、乙基、及丁基為較佳，以氫原子及甲基為更佳，而以氫原子為特佳。

作為賦予上述構造單位之單體，例如可舉出具有脂肪族共軛雙鍵之直鏈狀或分支狀之化合物。具體而言，例如可舉出 1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯等，此等可單獨使用或亦可將 2 種以上組合使用。此等之中係以丁二烯及異戊二烯為佳，尤其丁二烯係以 1,3-丁二烯為佳。又，作為賦予構造單位(a1)及(a2)之構造單位，可舉出具有脂肪族單獨雙鍵之直鏈狀或分支狀之化合物。具體而言，例如可舉出乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、4-甲基戊烯

、1-己烯、1-辛烯等，此等可單獨使用或將2種以上組合使用。

[A]聚合物中之上述構造單位(a-1)~(a-5)之全體係以源自1,3-丁二烯及/或異戊二烯為佳，以源自1,3-丁二烯為更佳。

[A]聚合物只要其溶解度在上述範圍內，亦可具有上述構造單位(a1)~(a5)以外之其他構造單位。賦予此般其他構造單位之單體，可舉出如芳香族乙烯化合物，具體而言，例如可舉出苯乙烯、t-丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、p-乙基苯乙烯、二乙烯基苯、1,1-二苯基苯乙烯、乙烯基萘等。此等之中係以苯乙烯為佳。上述源自芳香族乙烯化合物之構造單位之含有率，[A]聚合物中之源自芳香族乙烯化合物之構造單位之總量，係以未滿50莫耳%為佳，未滿30莫耳%為較佳，未滿10莫耳%為更佳，以0莫耳%即不具有源自芳香族乙烯化合物之構造單位為特佳。藉由使源自芳香族乙烯化合物之構造單位之含有率在上述範圍內，[A]聚合物成為適當之硬度，且黏合劑之密著性提升。又，[A]聚合物之耐氧化性上升，黏合劑之耐久性亦提高。並且，由於自該電池用黏合劑組成物所形成之電極層之柔軟性提高，電極層之耐久性亦上升。上述芳香族乙烯化合物可單獨使用或將亦可2種以上組合使用。

又，[A]聚合物中，上述賦予其他構造單位之單體，除了芳香族乙烯化合物以外，亦可使用例如(甲基)丙烯酸

甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯等之(甲基)丙烯酸酯；丙烯腈等。

上述其他構造單位之含有率，在[A]聚合物中其他構造單位之總量係以未滿 40 莫耳%為佳，未滿 20 莫耳%為較佳，未滿 10 莫耳%為更佳。

[A]聚合物中，1,2-乙烯基鍵結之含有量，即相對於[A]聚合物之構造單位(a1)~(a5)之總量，上述構造單位(a2)及(a5)之總量之比例，係以 80 莫耳%以下為佳，以 10 莫耳%以上 75 莫耳%以下為更佳，以 10 莫耳%以上 70 莫耳%以下為特佳。藉由使 1,2-乙烯基鍵結之含有量在上述範圍內，可使所得之黏合劑之密著性提升。尚且，[A]聚合物中之 1,2-乙烯基鍵結之含有量係可藉由紅外線分光法進行測量，並以漢普頓法求得。

[A]聚合物在具有上述構造單位(a1)及/或(a2)時，相對於上述構造單位(a1)~(a5)之合計含有量，上述構造單位(a1)及(a2)之合計含有量之比例，即[A]聚合物係由共軛二烯化合物等所合成時之雙鍵之氫化率，係以 60 莫耳%以上為佳，70 莫耳%以上為較佳，80 莫耳%以上為特佳。藉由使上述構造單位(a1)及(a2)之比例在上述範圍內，可使所得之黏合劑之密著性提升。尚且，上述構造單位之含有量之比例係可藉由質子核磁共振分光法($^1\text{H-NMR}$)進行測量。

[官能基(f)]

[A]聚合物具有含有選自由氮原子、氧原子、矽原子

、銻原子及錫原子所成群之至少一種原子(以下，亦稱為「特定原子」)的官能基(f)。[A]聚合物因具有有官能基(f)，由該電池用黏合劑組成物所形成之黏合劑，對於集電體及固體電解質材料等，即可發揮優良密著性。

官能基(f)只要係含有選自氮原子、氧原子、矽原子、銻原子及錫原子所成群之至少一種的官能基，則無特別限定。

以下展示官能基(f)之具體例。在具有氮原子、氧原子、矽原子、銻原子及錫原子中複數種之原子的官能基(f)中，僅例示具有其中一種原子之官能基之例。

含氮原子之官能基之具體例，可舉出無取代胺基、單烷基胺基、單芳基胺基、二烷基胺基、二芳基胺基、烷基芳基胺基、環狀胺基、雙(三烷基矽基)胺基等之胺基、氰基、胺基羰基、烷基胺基羰基、芳基胺基羰基、亞胺基、吡啶基、咪唑基等。此中，由所得之黏合劑之密著性之觀點，以胺基為佳，其中亦以無取代胺基、單烷基胺基、二烷基胺基、環狀胺基及雙(三烷基矽基)胺基為佳，以無取代胺基、二烷基胺基及環狀胺基為更佳，以無取代胺基、二甲基胺基及 N-哌啶基為特佳。

含氧原子之官能基之具體例，可舉出羥基、環氧基、羧基、醚基、烷氧基、芳氧基、羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、酸酐基、內酯基。此中，由所得之黏合劑之密著性之觀點，以羥基、環氧基、羧基及酸酐基為佳，以羥基及羧基為更佳。

含矽原子之官能基之具體例，例如可舉出無取代矽基、烷氧基矽基、二烷氧基矽基、三烷氧基矽基等之烷氧基矽基、芳氧基矽基、二芳氧基矽基、三芳氧基矽基等之芳氧基矽基等。此中，由所得之黏合劑之密著性之觀點，以烷氧基矽基為佳，以單烷氧基矽基、二烷氧基矽基、及三烷氧基矽基為較佳，其中亦以單甲氧基矽基、單乙氧基矽基、二甲氧基矽基、二乙氧基矽基、三甲氧基矽基、及三乙氧基矽基為更佳。

含鍺原子之官能基之具體例，例如可舉出無取代鍺烷基、烷氧基鍺烷基、二烷氧基鍺烷基、三烷氧基鍺烷基等之烷氧基鍺烷基、芳氧基鍺烷基、二芳氧基鍺烷基、三芳氧基鍺烷基等之芳氧基鍺烷基等。此中，由所得之黏合劑之密著性之觀點，以烷氧基鍺烷基為佳，以單烷氧基鍺烷基、二烷氧基鍺烷基、及三烷氧基鍺烷基為較佳，其中亦以，單甲氧基鍺烷基、單乙氧基鍺烷基、二甲氧基鍺烷基、二乙氧基鍺烷基、三甲氧基鍺烷基、及三乙氧基鍺烷基為更佳。

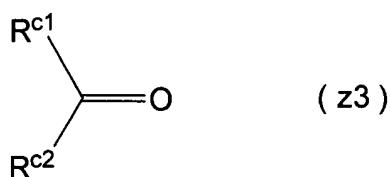
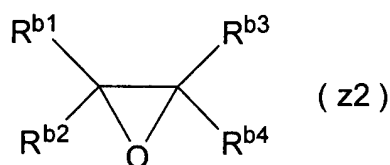
含錫原子之官能基之具體例，例如可舉出無取代錫烷基、烷氧基錫烷基、二烷氧基錫烷基、三烷氧基錫烷基等之烷氧基錫烷基、芳氧基錫烷基、二芳氧基錫烷基、三芳氧基錫烷基等之芳氧基錫烷基等。此中，由所得之黏合劑之密著性之觀點，以烷氧基錫烷基為佳，以單烷氧基錫烷基、二烷氧基錫烷基、及三烷氧基錫烷基為較佳，其中亦以，單甲氧基錫烷基、單乙氧基錫烷基、二甲氧基錫烷基

、二乙氧基錫烷基、三甲氧基錫烷基、及三乙氧基錫烷基為更佳。

於聚合物中導入上述官能基(f)之方法，並未特別受到限定，可使用公知之方法。例如，(i)使含特定原子之改質劑(m)與聚合反應後之聚合物之活性末端反應而鍵結生成之方法、(ii)使用含特定原子之聚合起始劑(以下，亦稱為「聚合起始劑(m)」)，進行聚合反應之方法、(iii)使含特定原子之單體(以下，亦稱為「單體(m)」)共聚合之方法、(iv)使含特定原子之化合物(以下，亦稱為「化合物(m)」)與聚合物之一部分反應之方法等。此等含有特定原子之改質劑(m)、聚合起始劑(m)、單體(m)及化合物(m)係具有官能基(f)，或具有可變換成官能基(f)之基。

作為上述改質劑(m)及化合物(m)，可較佳使用選自由下述式(z1)～(z4)所表示之化合物所成群之至少一種化合物。

[化 4]



上述式 (z1) ~ (z4) 中， R^a 、 $R^{b1} \sim R^{b4}$ 、 R^{c1} 及 R^{c2} 各自獨立為氫原子或 1 價之有機基。但， R^{b1} 與 R^{b3} ，或 R^{c1} 與 R^{c2} 亦互相鍵結與此等所鍵結之碳原子一同形成環構造。 X^a 為鹵素原子或烷氧基。 Z 為氧原子或 NR' 。 R' 為 1 價之有機基。 k 為 2 ~ 4 之整數。 R^a 及 X^a 各自為複數時，複數之 R^a 及 X^a 可各自為相同亦可為相異。

上述方法 (i) 中之改質劑 (m)，例如可舉出矽烷化合物、鋇烷化合物、錫烷化合物、醛化合物、酮化合物、醯胺化合物、異氰酸酯化合物、環氧化物化合物、碳酸氣等。改質劑 (m) 可使用此等化合物之 1 種或 2 種以上，亦可使用此等化合物之 1 種或 2 種以上。

上述矽烷化合物可使用上述式 (z1) 所表示之化合物，可舉出如單烷氧基矽烷化合物、二烷氧基矽烷化合物、三烷氧基矽烷化合物、四烷氧基矽烷化合物等之烷氧基矽烷

化合物、單鹵化矽化合物、二鹵化矽化合物、三鹵化矽化合物及四鹵化矽化合物等。

用以導入鹵素原子之矽烷化合物，可舉出含鹵素原子之矽烷化合物。其具體例係以二苯基二氯矽烷、二己基二氯矽烷、二辛基二氯矽烷、二丁基二氯矽烷、二甲基二氯矽烷、甲基二氯矽烷、苯基三氯矽烷、己基三氯矽烷、辛基三氯矽烷、丁基三氯矽烷、甲基三氯矽烷、四氯化矽等為特佳。

用以導入烷氧基之矽烷化合物，可舉出含烷氧基之矽烷化合物。具體而言，係以乙氧基三甲基矽烷、二乙氧基二甲基矽烷、三乙氧基甲基矽烷、四乙氧基矽烷等為特佳。

用以導入胺基之矽烷化合物，可舉出具有在氮原子上鍵結有 2 個矽原子之構造的烷氧基矽烷化合物等。其具體例可舉出如 N,N-雙(三甲基矽基)胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、1-三甲基矽基-2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、N,N-雙(三甲基矽基)胺基丙基三甲氧基矽烷、N,N-雙(三甲基矽基)胺基丙基三乙氧基矽烷、N,N-雙(三甲基矽基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N,N-雙(三甲基矽基)胺基乙基三甲氧基矽烷、N,N-雙(三甲基矽基)胺基乙基三乙氧基矽烷、N,N-雙(三甲基矽基)胺基乙基甲基二甲氧基矽烷及 N,N-雙(三甲基矽基)胺基乙基甲基二乙氧基矽烷等。其中，以 N,N-雙(三甲基矽基)胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N,N-雙(三甲基矽基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、及 1-三甲基矽

基-2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷爲佳，以 N,N-雙(三甲基矽基)胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N,N-雙(三甲基矽基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、及 1-三甲基矽基-2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷爲特佳。

用以導入羥基之矽烷化合物，可舉出含環氧基之烷氧基矽烷化合物。其具體例可舉出 2-環氧丙氧基乙基三甲氧基矽烷、2-環氧丙氧基乙基三乙氧基矽烷、(2-環氧丙氧基乙基)甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、(3-環氧丙氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基(甲基)二甲氧基矽烷等。其中，以 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷及 2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷爲特佳。

用以導入異氰酸酯基之矽烷化合物，可舉出含異氰酸酯基之烷氧基矽烷化合物。作爲具體例之含異氰酸酯基之烷氧基矽烷化合物，可舉出如 3-異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基甲基二乙氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三異丙氧基矽烷等。其中，以 3-異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷爲特佳。

上述矽烷化合物亦可使用上述烷氧基矽烷化合物之部分縮合物。

上述鍍烷化合物，例如可舉出單烷氧基鍍烷化合物、二烷氧基鍍烷化合物、三烷氧基鍍烷化合物、四烷氧基鍍

烷化合物等之烷氧基鍺烷化合物。又，上述鍺烷化合物係與上述作為矽烷化合物所例示之化合物相同，亦可舉出取代矽原子而具有鍺原子之化合物等。

上述錫烷化合物，例如可舉出單烷氧基錫烷化合物、二烷氧基錫烷化合物、三烷氧基錫烷化合物、四烷氧基錫烷化合物等之烷氧基錫烷化合物。又，上述錫烷化合物係與上述作為矽烷化合物所例示之化合物相同，亦可舉出取代矽原子而具有錫原子之化合物等。

又，改質劑(m)除了可使用矽烷化合物、鍺烷化合物及錫烷化合物，亦可使用後述之改質劑(x)。

上述醛化合物亦可使用上述式(z3)所表示之化合物，例如可舉出二烷基胺基苯并醛、二烷基胺基丙醛等。

上述酮化合物可使用上述式(z3)所表示之化合物，可舉出如二苯甲酮、4,4'-二烷基胺基二苯甲酮等。

上述醯胺化合物可使用上述式(z3)所表示之化合物，可舉出如 N-甲基噁唑烷酮、N-甲基己內醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等。

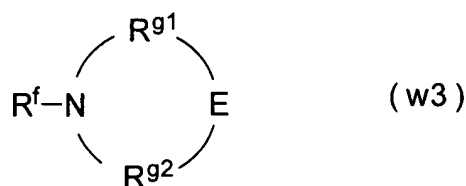
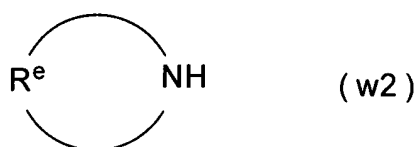
上述異氰酸酯化合物可使用上述式(z4)所表示之化合物，可舉出如甲伸苯基二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯。

上述環氧化合物可使用上述式(z2)所表示之化合物，可舉出環氧乙烷、環氧丙烷、環氧基環己烯、乙二醇二環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、聚丙二醇二環氧丙基醚、聚乙二醇二環氧丙基醚、三羥甲基丙烷聚環氧丙基醚

、甘油聚環氧丙基醚、山梨醇聚環氧丙基醚、雙酚 A 二環氧丙基醚、N,N-二環氧丙基苯胺、N,N-二環氧丙基甲苯胺、N,N-二環氧丙基-3-環氧丙基氧基苯胺、N,N-二環氧丙基-2-環氧丙基氧基苯胺、N,N,N',N'-四環氧丙基胺基二苯基甲烷、N,N-二環氧丙基丁基胺、三環氧丙基三聚異氰酸酯、環氧化大豆油等。

上述方法(ii)中之聚合起始劑(m)，例如可舉出第 2 級胺等之胺化合物等。尤其，可較佳使用下述式(w1)~(w3)所各自表示之化合物。

[化 5]



上述式(w1)~(w3)中， R^{d1} 、 R^{d2} 、 R^f 係各自獨立為氫原子或碳數 1~18 之烴基。 R^e 、 R^{g1} 及 R^{g2} 係各自獨立為碳數 2~12 之烴基。E 為氧原子或 NR'' 。 R'' 為氫原子或 1 價之有機基。

上述胺化合物，例如可舉出二甲基胺、二乙基胺、二

n-丙基胺、二 i-丙基胺、二 n-丁基胺、二 sec-丁基胺、二 t-丁基胺、二 戊基胺、二 n-辛基胺、二 2-乙基己基胺等之
二烷基胺；二環己基胺、N-甲基苄基胺、二烯丙基胺等；
嗎啉、哌嗪、2,6-二甲基嗎啉、2,6-二甲基哌嗪、1-乙基
哌嗪、2-甲基哌嗪、1-苄基哌嗪、哌啶、3,3-二甲基哌啶
、2,6-二甲基哌啶、1-甲基-4-(甲基胺基)哌啶、2,2,6,6-四
甲基哌啶、吡咯啶、2,5-二甲基吡咯啶、四氫氮唉、六亞
甲基亞胺、七亞甲基亞胺、5-苄基氧基吡啶、3-氮螺[5.5]
十一烷、3-二吡雙環[3.2.2]壬烷、吡啶、哌嗪、N-甲基哌
嗪、N-乙基哌嗪、N-丁基哌嗪、N-2-乙基己基哌嗪等之環
狀胺等。此等之中，以環狀第 2 級胺、二烷基胺為佳，以
哌啶、吡咯啶、六亞甲基亞胺、二 n-丁基胺、二 sec-丁基
胺為更佳，以哌啶為特佳。

上述胺化合物藉由與有機鹼金屬化合物反應，而可使
用作為起始劑。聚合起始劑藉由使用有機鹼金屬與胺化合
物之反應生成物，可於所得之聚合物之末端導入胺基。

上述方法(iii)中之單體(m)，可舉出具有至少一種氮原
子、氧原子及矽原子之(甲基)丙烯酸酯化合物。例如可舉
出二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯、二烷基胺基芳基(甲基
)丙烯酸酯等。

上述方法(iv)中之化合物(m)，例如可舉出在聚合物具
有鹵素原子時之氮、烷基胺、水等。

[A]聚合物係以使具有選自由上述式(a1)~(a5)所各自
表示之複數之構造單位所成群之至少一種構造單位之聚合

物之活性末端，與含有選自由氮原子、氧原子、矽原子、鎢原子及錫原子所成群之至少一種原子的改質劑(m)反應而鍵結生成所得者為佳。

上述改質劑(m)係以上述式(x)所表示者為佳。(此改質劑(m)亦稱為「改質劑(x)」)藉由使上述改質劑(m)為上述改質劑(x)，可簡便地取得具有矽原子、鎢原子或錫原子作為官能基(f)之[A]聚合物。

上述式(x)中， R^1 為氫原子或 1 價之烴基。M 為矽原子、鎢原子或錫原子。 X^1 為鹵素原子或烷氧基。 n_1 為 2~4 之整數。 R^1 及 X^1 各自為複數時，複數之 R^1 及 X^1 可各自為相同亦可為相異。

上述 R^1 所表示之 1 價之烴基，例如可舉出甲基、丁基、己基、辛基等之碳數 1~12 之烷基、苯基等，較佳為甲基。

X^1 所表示之鹵素原子，可舉出氯原子、溴原子等，較佳為氯原子。

X^1 所表示之烷氧基，可舉出甲氧基、乙氧基、丙氧基等，較佳為甲氧基、乙氧基。

改質劑(x)具體而言，係以含鹵素原子之矽烷化合物、含鹵素原子之鎢化合物、含鹵素原子之錫化合物、含烷氧基之矽烷化合物、含烷氧基之鎢化合物、含烷氧基之錫化合物為佳，其中亦以含氯原子之矽烷化合物、含氯原子之鎢化合物、含氯原子之錫化合物為特佳。

含氯原子之矽烷化合物，例如可舉出二苯基二氯矽烷

、二己基二氯矽烷、二辛基二氯矽烷、二丁基二氯矽烷、二甲基二氯矽烷、苯基三氯矽烷、己基三氯矽烷、辛基三氯矽烷、丁基三氯矽烷、甲基三氯矽烷、四氯化矽等。

含氯原子之鍺化合物，例如可舉出氯化二甲基鍺、氯化二丁基鍺、氯化二苯基鍺、三氯化丁基鍺、四氯化鍺等。

含氯原子之錫化合物，例如可舉出二氯化二甲基錫、二氯化二丁基錫、二氯化二己基錫、二氯化二辛基錫、三氯化苯基錫、三氯化丁基錫、三氯化辛基錫、四氯化錫等。

使上述改質劑(x)與具有選自由上述式(a1)~(a5)所各自表示之複數之構造單位所成群之至少一種構造單位之聚合反應後之聚合物之活性末端反應而鍵合生成，可生成例如上述式(P)等所表示之聚合物。

上述式(P)中，L 為具有選自由上述式(a1)~(a5)所各自表示之複數之構造單位所成群之至少一種構造單位的聚合物鏈。M 為矽原子、鍺原子或錫原子。Y 為氫原子、1價之烴基、鹵素原子或烷氧基。a 為 2~4 之整數。L 及 Y 各自為複數時，複數之 L 及 Y 可各自為相同亦可為相異。

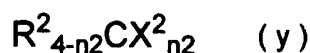
作為上述 Y，可舉出在上述改質劑(x)中，作為 R¹ 所例示之 1 價之烴基、作為 X¹ 所例示之鹵素原子或烷氧基相同之基。

[A]聚合物藉由作成此般聚合物，而可使其具有各種構造，並可使該電池用黏合劑組成物具有各種之性質。

尚且，導入官能基(f)之上述手法可單獨使用或併用，並且形成此般聚合物用之改質劑，亦可使用下述(a)及/或(b)。

(a)下述式(y)所表示之化合物(以下，亦稱為「鹵化烴化合物」)

[化 6]



上述式(y)中， R^2 為氫原子或 1 價之烴基。 X^2 為鹵素原子或烷氧基。 $n2$ 為 2~4 之整數。

(b)於分子內具有 2 個以上乙烯基之含乙烯基化合物。

上述式(y)中， R^2 所表示之 1 價之烴基，例如可舉出甲基、乙基、丁基等之碳數 1~12 之烷基等，較佳為甲基。

X^2 所表示之鹵素原子，可舉出氯原子、溴原子、碘原子、氟原子等，較佳為氯原子、溴原子及碘原子。上述 X^2 所表示之烷氧基，例如可舉出甲氧基、乙氧基、丙氧基等，較佳為甲氧基、乙氧基。

上述鹵化烴化合物，例如可舉出四氯化碳、四溴化碳、四碘化碳、氯仿、三溴化甲烷、三碘甲烷、二氯甲烷、二溴甲烷、二碘甲烷、三氯乙烷、二氯乙烷等。

於分子內具有 2 個以上乙烯基之含乙烯基化合物，例如係以二乙烯基苯、二乙烯基聯苯、二乙烯基萘等之芳香

族化合物、及此等芳香族化合物之混合物為佳。

[A]聚合物為共聚物時，[A]聚合物中之構造單位之配列順序，並無特別限定。即，[A]聚合物可為嵌段共聚物，亦可為無規共聚物。

[A]聚合物中，耦合率係以在 80 質量%以下為佳，10～80 質量%以下為較佳，20～70 質量%為更佳。耦合率若小於上述之下限，形成之黏合劑與集電體等之密著性降低之傾向。

尚且，本說明書中之「耦合率」係指、藉由作為改質劑之結合反應劑之作用而結合之聚合物(藉由改質劑所致之改質反應而耦合之聚合物)相對於聚合物全體之存在率(質量%)。此般「耦合率」為估計所得之聚合物之分支構造之量的指標。

[A]聚合物之耦合率可藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測量。具體而言，其係依據藉由凝膠滲透層析法測量所得之[A]聚合物之全波峰面積(S0)，與對應未因改質劑而耦合之部分之波峰面積(S1)，使用下述式(CR)而算出。

$$\text{耦合率(質量\%)} = (S0 - S1) \times 100 / S0 \dots \dots (CR)$$

上述官能基(f)之[A]聚合物中之結合位置，並無特別限定。聚合物可直接鍵結於分子鏈，亦可存在於構成聚合物之構造單位中，亦可鍵結於聚合物之末端。又，此等結合樣式亦可包含複數種類。其中，由有效提高黏合劑之密

著性之觀點，以鍵結於聚合物之末端為佳。

上述官能基(f)在[A]聚合物中之含有量下限係以以0.0005 莫耳/kg 為佳，0.001 莫耳/kg 為較佳，0.002 莫耳/kg 為更佳，0.005 莫耳/kg 為特佳。另一方面，此含有量之上限係以 0.2 莫耳/kg 為佳，0.15 莫耳/kg 為較佳，0.10 莫耳/kg 為更佳，0.05 莫耳/kg 為特佳。藉由使[A]聚合物中之官能基(f)之含有量在上述範圍內，可提升該電池用黏合劑組成物之保存安定性及所得之黏合劑之密著性。

[溶解度]

本發明中，[A]聚合物在 25℃、1 氣壓下對環己烷之溶解度必須為 5g/100g 以上。[A]聚合物之溶解度係以 7g/100g 以上為佳，9g/100g 以上為較佳，10g/100g 以上為更佳。[A]聚合物之溶解度藉由在上述範圍內，則可溶解於非極性或低極性之有機液狀媒體等，其結果該電池用黏合劑組成物可抑制在電極形成中一同配合之電極活性物質之變質或劣化。又，[A]聚合物由於可均勻地溶解於有機液狀媒體等，因不僅電極製造時之作業性提升，且同時黏合劑均勻地形成，故所得之電極等之性能提升。

[A]聚合物之重量平均分子量(以下，亦稱為「Mw」)係以 50,000~1,700,000 為佳，60,000~1,600,000 為更佳，70,000~1,500,000 為特佳。藉由使[A]聚合物之 Mw 在上述範圍內，含有該電池用黏合劑組成物與電極活性物質之電池電極用漿料成為適度之黏度，而可提升電極製造時

之作業性。

[A]聚合物之重量平均分子量(M_w)相對於數平均分子量(以下，亦稱為「 M_n 」)之比(M_w/M_n 比)，係以3以下為佳，2.8以下為較佳，2.5以下為更佳。藉由使 M_w/M_n 比在上述範圍內，可提升所得之黏合劑之密著性。

[A]聚合物之玻璃轉移溫度(以下，亦稱為「 T_g 」)係以 $-120^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 為佳， $-110^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 為更佳， $-100^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 為特佳。藉由使[A]聚合物之 T_g 在上述範圍內，可更提升形成之黏合劑之密著性。

< [A]聚合物之合成方法 >

[A]聚合物係例如可藉由使含共軛二烯化合物等之單體進行聚合反應，並因應必要進行耦合反應及/或氫化反應而合成。作為導入官能基(f)於聚合物之導入方法，可舉出如上述之方法。

[聚合反應]

上述聚合反應係使用共軛二烯化合物，可因應必要可使用芳香族乙烯化合物及其他單體，通常在烴溶劑中及聚合起始劑之存在下進行。對聚合物導入官能基(f)係在藉由上述單體(m)之共聚合而進行之情況時，上述單體(m)係添加於聚合反應系統。

上述聚合反應中使用之烴溶劑，例如可舉出戊烷、己烷、庚烷、甲基環戊烷、環己烷、苯、甲苯、萘等。此等

之中，亦以環己烷、庚烷為佳。

上述烴溶劑之使用量，聚合反應液中之單體化合物之合計濃度係以成為 5～30 質量%之量為佳，成為 7～20 質量%之量為更佳。

聚合起始劑可適宜使用有機鹼金屬或有機鹼土類金屬。具體而言，除了可舉出含有上述特定原子之聚合起始劑(m)以外，尚可舉出例如 n-丁基鋰、sec-丁基鋰、t-丁基鋰等之烷基鋰；1,4-二鋰丁烷等之伸烷基二鋰；苯基鋰、苊鋰、鋰萘、鈉萘、鉀萘、n-丁基鎂、n-己基鎂、乙氧基鋇、異丙基鋇、乙基巰基鋇、t-丁氧基鋇、苯氧基鋇、二乙基胺基鋇、硬脂酸鋇等。

又，聚合起始劑亦可使用有機鹼金屬與胺化合物之反應生成物。聚合起始劑藉由使用有機鹼金屬與胺化合物之反應生成物，可於所得之聚合物之末端導入胺基。上述有機鹼金屬係以有機鋰化合物為佳，以 n-丁基鋰、sec-丁基鋰為更佳。又，胺化合物係以第 2 級胺化合物為佳，由所得之黏合劑之密著性優良之觀點，以二烷基胺及環狀胺為佳，上述式(w1)～(w3)所表示之胺化合物為更佳，但以哌啶為最佳。尚且，使用作為聚合起始劑之有機鹼金屬與胺化合物之反應生成物，可為鋰鹽胺化合物，亦可為其他化合物。

上述聚合反應中，藉由使用有機鹼金屬或有機鹼土類金屬作為聚合起始劑，因可製作具備高反應性末端之聚合物，而所得之聚合物之由改質劑所成之改質則變得容易。

上述聚合起始劑之使用量係依據目的之聚合物之分子量決定即可，並未特別受到限定。

在使用上述之含官能基(f)之聚合起始劑進行官能基(f)之導入時，對聚合反應系統添加包含含有上述官能基(f)之聚合起始劑的化合物作為聚合起始劑。

上述聚合反應中，藉由對反應系統添加乙烯基控制劑，即可控制所得之聚合物中之1,2-乙烯基鍵結之含有量。

乙烯基控制劑具體而言，可使用例如四氫呋喃、二乙基醚、二甲氧基苯、二甲氧基乙烷、乙二醇二丁基醚等之醚化合物、三乙基胺、吡啶、N,N,N',N'-四甲基伸乙二胺、二哌啶基乙烷第三級胺化合物等。

上述聚合反應之方法係以活性陰離子聚合為佳。藉由以活性陰離子聚合施行聚合反應，因可使所得之聚合物之分子量分布(M_w/M_n 比)變小，而可提升所得之黏合劑之密著性。此外，由於所得之聚合物對非極性有機液狀媒體之微量不溶分受到抑制，可提高形成之電極層之均勻性，作業性及所得之電極等之作業性更加提升。又，若使用活性陰離子聚合，藉由以下述所示之改質反應而對聚合物導入末端基之方法，可保持聚合物對環己烷之溶解度且簡便地對末端導入官能基(f)。活性陰離子聚合係在上述所示使用之聚合起始劑、溶劑、溫度等之條件下，可藉由選擇既定之組合，以公知之方法進行實施。

[改質反應]

官能基(f)之導入係亦可藉由上述之聚合反應後之對聚合物之活性末端之反應(以下將此反應稱為「改質反應」)而成之鍵結生成而進行。改質劑(m)所成之對聚合物之活性末端之改質反應，通常係藉由以下之操作實行。尚且，改質反應通常係在聚合反應後，但在進行脫溶劑處理、水處理、熱處理等之聚合物之單離所必需之諸操作等前實施。

改質反應係以溶液反應(聚合反應中使用之包含未反應單體之溶液亦可)進行為佳。又，改質反應之形式亦未係特別受到限制者，可使用批次式反應器實行，亦可使用多段連續式反應器或液體連續攪拌器(in-line mixer)等之裝置以連續方式實行。尚且，施行改質反應之聚合物係以至少 10 莫耳%之聚合物鏈具有活性者為佳。

改質反應之溫度可適用與聚合反應同樣之溫度。具體而言，係以 20~100℃為佳，40~90℃為更佳。藉由使改質反應之溫度在上述範圍內，可有效率地進行改質反應，並可提高改質劑(m)對聚合物末端之加成率。又，改質反應之反應時間通常為 5 分~5 小時，以 15 分~1 小時為佳。

改質劑(m)之使用量係相對於聚合物 1 莫耳，以 0.000001~0.01 莫耳為佳，0.00001~0.001 莫耳為更佳。改質劑(m)之使用量藉由在上述範圍內，可使改質反應有效率地進行。

改質劑之添加方法亦非係受到特別限制者，如有一次

添加之方法，分批添加之方法、連續添加之方法等。此等之中亦以一次添加之方法為佳。

[耦合反應]

將由聚合反應所得之聚合物藉由改質劑進行耦合用之手法係可使用公知之方法。

[氫化反應]

對由上述聚合所得之具有雙鍵之聚合物進行氫化用之方法係可使用公知之方法，例如可舉出，使具有雙鍵之聚合物溶解於適當之溶劑，在氫化觸媒之存在下，以氫氣進行處理而實行之方法等。

以氫氣進行處理所用之條件，雖並未特別受到限定，但通常在 $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $0.1 \sim 10\text{MPa}$ 之氫加壓下。尚且，氫化率係可藉由變更觸媒之量、氫壓力、反應時間等之條件而任意改變。

上述氫化反應之溶劑，例如可使用與上述聚合中使用之溶劑同樣之烴溶劑。

氫化觸媒可使用例如含有 Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt 原子之化合物。

具體而言，可舉出 Ti、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt 等之金屬芳香類(metallocene)化合物；使 Pd、Ni、Pt、Rh、Ru 等之金屬撐持於碳、二氧化矽、氧化鋁、矽藻土等之載體之不均勻系觸媒；將 Co、Ni 等之金

屬元素之有機鹽或乙醯丙酮鹽與有機鋁等之還元劑予以組合之均勻系齊格勒型觸媒；Ru、Rh等之有機金屬化合物或錯合物；吸藏氫之富勒烯或奈米碳管等。

此等之中，由即使在惰性有機溶劑(具體而言，例如烷、環烷、甲苯、萘等之烴溶劑、甲基乙基酮、乙酸乙酯、乙基醚、四氫呋喃等之極性溶劑)中，亦可以均勻系統進行氫化反應之觀點，以使用Ti、Co、Ni、Zr、Hf之金屬芳香類化合物為佳，以使用Ti、Zr、Hf之金屬芳香類化合物為更佳，因平價且工業上為有用，以使用由二茂鈦(titanocene)化合物與烷基鋰反應而調製成之觸媒為特佳。

在此，作為使二茂鈦化合物與烷基鋰反應而調製成之觸媒，例如舉出日本特開平 1-275605 號公報、日本特開平 5-271326 號公報、日本特開平 5-271325 號公報、日本特開平 5-222115 號公報、日本特開平 11-292924 號公報、日本特開 2000-37632 號公報、日本特開昭 59-133203 號公報、日本特公昭 63-5401 號公報、日本特開昭 62-218403 號公報、日本特開平 7-90017 號公報、日本特公昭 43-19960 號公報、日本特公昭 47-40473 號公報等記載之觸媒。尚且，此等之觸媒可單獨使用，亦可將 2 種以上組合使用。

< [B]液狀媒體 >

本發明之電池用黏合劑組成物含有[B]液狀媒體。該電池用黏合劑組成物所使用之[B]液狀媒體，雖並無特別

限定，由抑制在電池電極形成時與該電池用黏合劑組成物一同配合之電極活性物質之變質等之觀點，適宜使用非極性有機液狀媒體。

[非極性有機液狀媒體]

可使用於該電池用黏合劑組成物之非極性有機液狀媒體並非係受到特別限定者，例如可使用己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷等之脂肪族烴系溶劑；環己烷、環庚烷、環辛烷、環癸烷、環十二環等之脂環式烴系溶劑；甲苯、萘、均三甲苯、異丙苯等之芳香族烴系溶劑等。此等溶劑可單獨使用或將2種類以上組合使用。

[B]液狀媒體之含有量係相對於[A]聚合物100質量份，以2~10,000質量份為佳，10~2,000質量份為較佳，20~500質量份為更佳，30~200質量份為特佳。[B]液狀媒體之含有量藉由在上述範圍內，可提高在使用所得之電池用黏合劑組成物及由其所得之電池電極用漿料時之作業性。

< 電池用黏合劑組成物之調製方法 >

該電池用黏合劑組成物係藉由對[A]聚合物添加[B]液狀媒體，且適宜添加非極性有機液狀媒體，及因應必要之其他任意成分，進行適宜攪拌，使[A]聚合物溶解而調製。

該電池用黏合劑組成物係如上述般，可形成不僅對電

極之集電體，對固體電解質材料亦具有高密著性之黏合劑，由於可減少使用量，提升固體電解質層之導電性，故可適宜使用作為全固體型電池。

< 電池電極用漿料 >

本發明之電池電極用漿料係含有電極活性物質與該電池用黏合劑組成物。藉由使該電池電極用漿料含有上述電池用黏合劑組成物，而可抑制電極活性物質之變質等，且保存安定性優良，其結果可提升由該電池電極用漿料所形成之電極或電池之性能。又，由於自該電池電極用漿料，可形成均勻之電極層，故電極製造時之作業性優異。該電池電極用漿料亦可使用作為正極及負極之任一之電極之形成材料。

正極用之電極活性物質，例如可使用 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)} \cdot \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ 、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 、 CuF_2 、 NiF_2 等之無機化合物；氟化碳、石墨、氣相成長碳纖維及/或其粉碎物、PAN 系碳纖維及/或其粉碎物、瀝青系碳纖維及/或其粉碎物等之碳材料；聚乙炔、聚-p-伸苯基等之導電性高分子等。

負極用之電極活性物質，例如可使用氟化碳、石墨、氣相成長碳纖維及/或其粉碎物、PAN 系碳纖維及/或其粉碎物、瀝青系碳纖維及/或其粉碎物等之碳材料；聚乙炔、聚-p-伸苯基等之導電性高分子；由錫氧化物或氟等之化

合物所構成之非晶質化合物等。

該電池電極用漿料中之電極活性物質之含有量係相對於電池用黏合劑組成物中之[A]聚合物 100 質量份而言，以 100～50,000 質量份為佳，1,000～20,000 質量份為較佳，3,000～10,000 質量份為更佳。電極活性物質之含有量藉由在上述範圍內，因黏合劑可適度被覆於電極活性物質之表面，故可提高所得之電池之內部阻抗或主體性能。

該電池電極用漿料中因應必要亦可含有可溶於液狀媒體之黏度調整用聚合物、石墨等之導電性碳、金屬粉末等之添加劑。又，該電池電極用漿料在全固體型電池等中，由嚐試提升形成之電極層與固體電解質層之親和性的觀點，亦可含有固體電解質材料。在藉由此般含有固體電解質材料之漿料所形成之電極層中，因在電極活性物質與固體電解質材料之間可得到充分之密著性，故電極層自身易脆時所引起之電極活性物質或固體電解質材料之脫落或龜裂等產生之憂慮為少。

< 電池電極用漿料之調製方法 >

本發明之電池電極用漿料係可藉由將該電池用黏合劑組成物、電極活性物質、因應必要而使用之添加劑，藉由例如球磨機、螺條混合機、針式混合機等進行混合而調製。作為除此以外之調製方法，亦可將該電池用黏合劑組成物所使用之[A]聚合物、[B]液狀媒體等之液狀媒體、電極活性物質予以混合。該電池電極用漿料之調製可在減壓下

施行，藉此可防止所得之電極層內產生氣泡。

< 固體電解質組成物 >

本發明之固體電解質組成物含有固體電解質材料與該電池用黏合劑。該固體電解質組成物可使用於例如構成全固體型電池之固體電解質層之形成等。該固體電解質組成物中，因所含有之電池用黏合劑組成物可與固體電解質材料形成具有高密著性之黏合劑，故可形成高耐久性之固體電解質層。又，由於可減少固體電解質層中相對於固體電解質材料之黏合劑之量，而可形成高導電性之固體電解質層。

上述固體電解質材料並非係受到特別限定者，可使用以往公知者，例如，可使用記載於日本特開平 11-86899 號公報 [0004]～[0008]、[0024]～[0025]段落中者。又，例如亦可舉出將包含鋰離子傳導性之無機粉體等之固體電解質材料的印刷電路基板 (green sheet) 予以燒成而成者。鋰離子傳導性之無機粉體，可使用將日本特開 2007-134305 號公報中所記載般之鋰離子傳導性玻璃陶瓷予以粉碎者。

< 固體電解質組成物之調製方法 >

本發明之固體電解質組成物係藉可將該電池用黏合劑組成物、固體電解質材料，藉由例如球磨機、螺條混合機、針式混合機等進行混合而調製。作為除此以外之調製方

法，亦可將該電池用黏合劑組成物所使用之[A]聚合物、[B]液狀媒體等之液狀媒體、固體電解質材料進行混合。該固體電解質組成物之調製係可在減壓下施行，藉此，可防止所得之固體電解質層內產生氣泡。

< 電極 >

本發明之電極具備

集電體，與層合於此集電體之至少一部分上之電極層

，

而上述電極層係由該電池電極用漿料所形成者。

該電極因係由具有上述特性之電池電極用漿料所形成，故黏合劑與集電體之間之密著性為高，且耐久性優良。又，該電極如上述般由於係使用變質或劣化受到抑制之電極活性物質，故電性特性優良。

該電極係例如可藉由將上述之該電池電極用漿料塗佈於集電體之表面並施以乾燥處理，且對所得之塗膜進行加壓加工，於集電體之表面層合電極層而形成。

集電體可使用金屬箔、蝕刻金屬箔、擴張金屬等所構成者，構成集電體之材料，可因應作為目的之能源裝置之種類，適宜由鋁、銅、鎳、鉍、不鏽鋼、鈦等之金屬材料中選擇使用。

又，集電體之厚度，在例如構成鋰蓄電池用之電極時為 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ ，較佳為 $8 \sim 25 \mu\text{m}$ 。

塗佈該電池電極用漿料之手段係可例用刮刀(doctor

blade)法、逆轉輥塗法、點棒塗法、凹板塗佈法、氣刀(air knife)法等。

該電池電極用漿料之塗佈膜之乾燥處理條件，其處理溫度係以 $20 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 為佳，更佳為 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，而處理時間係以 $1 \sim 120$ 分鐘為佳，更佳為 $5 \sim 60$ 分鐘。

又，加壓加工之手段係可利用高壓超加壓、軟壓延、一噸壓機等。加壓加工之條件係根據使用之加工機而適宜設定。

藉此形成於集電體上之電極層，例如厚度為 $40 \sim 100\mu\text{m}$ ，密度為 $1.3 \sim 2.0\text{g/cm}^2$ 。

藉此該電極係如上述般，由於不僅在黏合劑與集電體之間，且黏合劑與固體電解質材料之間之密著性亦為優良，而可適宜使用作為全固體型電池用。又，藉此高密著性，可減少黏合劑之使用量，其結果可提高固體電解質部分之導電性。全固體型電池用電極之具體例，例如可舉出全固體型鋰蓄電池用之正極及/或負極等。

< 全固體型電池 >

本發明之全固體型電池具備、電極層為對向配設之一對之該電極，與配設於此等一對之電極間之固體電解質層。

該全固體型電池因具備上述電極及固體電解質層，故耐久性優良，且固體電解質層中之導電性，即內部阻抗為低等之電性特性亦為優異。全固體型電池之例，例如可舉

出全固體型鋰蓄電池等。

該全固體型電池係可藉由公知之方法而在一對之上述電極間使固體電解質層鄰接於兩電極配設而得。形成固體電解質層之固體電解質材料並非係受到特別限定者，例如可舉出上述之構成固體電解質組成物之固體電解質材料之例。又，上述固體電解質層由更提升全固體型電池之耐久性及電性性能之觀點，係以由該固體電解質組成物所形成者為佳。

[實施例]

以下，以合成例及實施例更加詳細說明本發明，但本發明並非係受到此等實施例所限定者。以下之實施例及比較例中，各種物性值之測量法係如以下般。

< 1,2-乙烯基鍵結含有量之測量 >

聚合物中之 1,2-乙烯基鍵結含有量(以下，亦稱為「乙烯基鍵結含量」，單位：莫耳%)係藉由紅外線分光法進行測量，並以漢普頓法求得。

< 官能基含量 >

[A]聚合物具有之胺基、羥基、羧基及烷氧基矽基之含有量係藉由下述方法進行測量。

[胺基含量(莫耳/kg)]

首先，使聚合物溶解於甲苯後，藉由使其在大量甲醇中沈澱，將未鍵結於聚合物之含胺基化合物分離後，施以乾燥。其次，使用本試料，依據 JIS-K7237 中記載之「全胺價試驗方法」定量全胺基含有量。

[羥基含量(莫耳/kg)]

與上述「胺基含量」之情況同樣地施行，將未鍵結於聚合物之含羥基化合物分離而得之試料，依據 JIS-K1557-1 中記載之方法定量全羥基含量。

[羧基含量(莫耳/kg)]

與上述「胺基含量」之情況同樣地施行，將未鍵結於聚合物之含羧基化合物分離而得之試料，依據 JIS-K1557-5 中記載之方法定量全羧基含量。

[烷氧基矽基含量(莫耳/kg)]

與上述「胺基含量」之情況同樣地施行，將未鍵結於聚合物之含烷氧基矽基化合物分離而得之試料，以二硫化碳溶解後，測量使用溶液池而測得之紅外線吸收光譜中之起因於 Si-O-C 鍵結之 $1,150\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收強度，依據使用聚合物之改質所使用之改質劑之二硫化碳溶液所作成之標準曲線，進行定量烷氧基矽基含量。

< 重量平均分子量(Mw)、數平均分子量(Mn)及分子量分布

$(M_w/M_n) >$

溫度條件 50℃ 中，使用東曹股份有限公司製「GMH_{HR}-H」作為管柱並藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測量，求取以聚苯乙烯換算之重量平均分子量(M_w)及數平均分子量(M_n)，且由此等之值求得分子量分布(M_w/M_n)。

< 氫化率 >

聚合物中雙鍵之氫化率係使用四氯化碳作為溶劑，測量 500MHz 之 ^1H -NMR，由所得之光譜之波峰面積所算出。

< 對環己烷之溶解性 >

25℃、1 氣壓之條件下，於燒瓶內秤取 [A] 聚合物 20g，添加環己烷(和光純藥工業股份有限公司製、特級)100g，以 25℃ 攪拌 1 日。將所得之溶液以 100 篩目之金網過濾。將金網乾燥並測量質量，由過濾前後之質量差測量不溶分(X、單位：g)。以下述式算出 [A] 聚合物對環己烷 100g 之溶解度。

$$[\text{A}] \text{ 聚合物之溶解度 (g/100g)} = 20 - X$$

< [A] 聚合物之合成 >

[合成例 1]

(聚合物(A-1)之合成)

在經氮取代之內容積 50L 之反應容器內，將烴溶劑之

環己烷 25kg、乙烯基控制劑之四氫呋喃 50g、聚合起始劑之 *n*-丁基鋰 1.76g(27.4mmol)與單體之 1,3-丁二烯 2,500g 一同添加，藉由在聚合起始溫度 50℃ 之條件下施行絕熱聚合，而得到共軛二烯系聚合物。

其後，於此反應容器內，添加改質劑(m)之 *N,N*-雙(三甲基矽基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷(BTADS)27.4mmol 並使其反應 30 分鐘。此改質劑(m)之對聚合物末端之加成率為 81%。

其後，藉由將氫氣供給壓力設為 0.7MPa(計量表壓)、反應溶液設成 90℃，並添加以二氯化二茂鈦為主體之氫化觸媒而開始氫化反應，改質共軛二烯系聚合物中之氫之吸收在達到目標氫化率(95 莫耳%)之累積量時，藉由將反應容器內以氮取代，而得到含有已氫化之共軛二烯系聚合物的聚合物溶液。對此聚合物溶液添加 2,6-二-*t*-丁基-*p*-甲酚，其後，藉由蒸汽汽提進行脫溶劑，並以溫度調整至 110℃ 之熱輥進行乾燥，而得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A-1)」)。聚合物(A-1)之重量平均分子量為 286×10^3 ，分子量分布(Mw/Mn 比)為 1.2，1,2-乙烯基鍵結含有量為 42 莫耳%，氫化率為 96 莫耳%。又，聚合物(A-1)在 25℃、1 氣壓下之對環己烷之溶解度為 19g/100g，官能基(f)含量為 0.0178 莫耳/kg。

[合成例 2]

(聚合物(A-2)之合成)

合成例 1 中，除了將乙烯基控制劑之四氫呋喃之添加量由 50g 變更爲 25g 以外，藉由與合成例 1 同樣之手法得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱爲「聚合物(A-2)」)。

[合成例 3]

(聚合物(A-3)之合成)

合成例 1 中，除了將乙烯基控制劑之四氫呋喃之添加量由 50g 變更爲 200g 以外，藉由與合成例 1 同樣之手法得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱爲「聚合物(A-3)」)。

[合成例 4]

(聚合物(A-4)之合成)

合成例 1 中，除了將目標氫化率變更爲 65 莫耳%以外，藉由與合成例 1 同樣之手法得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱爲「聚合物(A-4)」)。

[合成例 5]

(聚合物(A-5)之合成)

合成例 1 中，除了將使用之單體變更爲表 1 所示之種類與添加量以外，藉由與合成例 1 同樣之手法得到氫化共軛二烯系聚合物(以下，「聚合物(A-5)」)。

[合成例 6]

(聚合物(A-6)之合成)

在經氮取代之內容積 50L 之反應容器內，將烴溶劑之環己烷 25kg、乙烯基控制劑之四氫呋喃 50g、聚合起始劑之 n-丁基鋰 1.76g(27.4mmol)、胺化合物之哌啶 1.81g(21.2mmol)與單體之 1,3-丁二烯 2,500g 一同添加，藉由在聚合起始溫度 50℃ 之條件下進行絕熱聚合，而得到共軛二烯系聚合物。鍵結於所得之聚合物之開始末端之哌啶加成率為 71%。

其後，藉由將氫氣供給壓力設成 0.7MPa(計量表壓)，反應溶液設成 90℃，並添加以二氯化二茂鈦為主體之氫化觸媒，而開始氫化反應，改質共軛二烯系聚合物中之氫之吸收在達到目標氫化率(95 莫耳%)之累積量時，藉由將反應容器內以氮取代，而得到含有已氫化之共軛二烯系聚合物的聚合物溶液。對此聚合物溶液添加 2,6-二-t-丁基-p-甲酚，其後藉由蒸汽汽提進行脫溶劑，以溫度調整至 110℃ 之熱輥進行乾燥，而得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A-6)」)。

[合成例 7]

(聚合物(A-7)之合成)

在經氮取代之內容積 50L 之反應容器內，將烴溶劑之環己烷 25kg、乙烯基控制劑之四氫呋喃 50g、聚合起始劑之 n-丁基鋰 1.76g(27.4mmol)、胺化合物之哌啶 1.81g(1.2

mmol)與單體之 1,3-丁二烯 2,500g 一同添加，藉由在聚合起始溫度 50℃ 之條件進行絕熱聚合，而得到共軛二烯系聚合物。鍵結於所得之聚合物之開始末端之哌啶加成率為 71%。

其後，對此反應容器內添加改質劑(m)之 N,N-雙(三甲基矽基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷(BTADS)28.3mmol 並使其反應 30 分鐘。此改質劑(m)之對聚合物末端之加成率為 81%。

其後，藉由將氫氣供給壓力設成 0.7MPa(計量表壓)，反應溶液設成 90℃，並添加以二氯化二茂鈦為主體之氫化觸媒，而開始氫化反應，在改質共軛二烯系聚合物中之氫之吸收達到目標氫化率(95 莫耳%)之累積量時，藉由將反應容器內以氮取代，而得到含有已氫化之共軛二烯系聚合物的聚合物溶液。對此聚合物溶液添加 2,6-二-t-丁基-p-甲酚，其後藉由蒸汽汽提進行脫溶劑，並以溫度調整至 110℃ 之熱輥進行乾燥，而得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A-7)」)。

[合成例 8]

(聚合物(A-8)之合成)

合成例 1 中，除了改質劑(m)係取代 BTADS 而改添加 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(GPMOS)27.4mmol 以外，藉由與合成例 1 同樣之手法得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A-8)」)。

[合成例 9]

(聚合物(A-9)之合成)

合成例 1 中，除了改質劑(m)係取代 BTADS 而改添加乙二醇二環氧丙基醚 27.4mmol 以外，藉由與合成例 1 同樣之手法得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A-9)」)。

[合成例 10]

(聚合物(A-10)之合成)

合成例 1 中，除了改質劑(m)係取代 BTADS 而改添加 4,4'-二甲基胺基二苯甲酮 27.4mmol 以外，藉由與合成例 1 同樣之手法得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A-10)」)。

[合成例 11]

(聚合物(A-11)之合成)

合成例 1 中，除了改質劑(m)係取代 BTADS 而改添加四乙氧基矽烷 9.1mmol 以外，藉由與合成例 1 同樣之手法得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A-11)」)。

[合成例 12]

(聚合物(A-12)之合成)

合成例 1 中，除了改質劑(m)係取代 BTADS 而改添加環氧乙烷 27.4mmol 進行末端改質後，以甲醇性鹽酸中和，施行甲醇凝固，在 60℃ 中進行真空乾燥以外，藉由與合成例 1 同樣之手法得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A-12)」)。

[合成例 13]

(聚合物(A-13)之合成)

合成例 1 中，除了改質劑(m)係取代 BTADS 而改吹入二氧化碳進行末端改質後，以甲醇性鹽酸中和，施行甲醇凝固，在 60℃ 中進行真空乾燥以外，藉由與合成例 6 同樣之手法得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A-13)」)。

[合成例 14]

(聚合物(A-14)之合成)

合成例 6 中，除了以聚合反應得到共軛二烯系聚合物後，對此聚合反應容器內添加改質劑(m)之四氯化矽 5mmol，以 80℃ 進行 60 分鐘由改質劑(m)所成之共軛二烯系聚合物之改質反應以外，藉由與合成例 6 同樣之手法得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A-14)」)。測量聚合物(A-14)資耦合率時為 52(%)。

[合成例 15]

(聚合物(A-15)之合成)

合成例 6 中，除了以聚合反應得到共軛二烯系聚合物後，對此聚合反應容器內添加改質劑(m)之二甲基二氯矽烷 18.4mmol，以 80℃ 進行 60 分鐘由改質劑(m)所成之共軛二烯系聚合物之改質反應以外，藉由與合成例 6 同樣之手法得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A-15)」)。測量聚合物(A-15)之耦合率時為 65(%)。

[合成例 16]

(聚合物(A-16)之合成)

合成例 6 中，除了以聚合反應得到共軛二烯系聚合物後，對此聚合反應容器內添加改質劑(m)之雙酚 A 二環氧丙基醚 13.8mmol，以 80℃ 進行 60 分鐘由改質劑(m)所成之共軛二烯系聚合物之改質反應以外，藉由與合成例 6 同樣之手法得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A-16)」)。測量聚合物(A-16)之耦合率時為 95(%)。

[合成例 17]

(聚合物(A-17)之合成)

經氮取代之內容積 50L 之反應容器內，經烴溶劑之環己烷 25kg、乙烯基控制劑之四氫呋喃 1.2g(表 1 中之①)、聚合起始劑之 n-丁基鋰 1.76g(27.4mmol)與單體之 1,3-丁

二烯 750g(表 1 中之①)一同添加，藉由在聚合起始溫度 50℃之條件下進行絕熱聚合，而得到共軛二烯系聚合物。在確認到聚合轉化率達成 100%後，從反應容器中取出少量之聚合反應液而投入甲醇中，測量共軛二烯系聚合物中之 1,2-乙烯基鍵結合有量時為 15 莫耳 %。

其後，藉由對上述反應容器再添加 1,3-丁二烯 1,750g(表 1 中之②)與乙烯基控制劑之四氫呋喃 35g(表 1 中之②)並使其聚合，而得到共軛二烯系聚合物。

其後，對次反應容器內添加改質劑(m)之 N,N-雙(三甲基矽基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷(BTADS)27.4mmol 且使其反應 30 分鐘。其次，藉由以與合成例 1 同樣之手法進行氫化反應，而得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A-17)」)。

[合成例 18]

(聚合物(a-1)之合成)

在經氮取代之內容積 5L 之反應容器內置入水 2,000g、松香酸石鹼 45g、丁二烯 960g、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯 40g、及 t-十二基硫醇 3.5g，將聚合容器之溫度設定成 5℃，並添加作為自由基聚合起始劑之 p-萜烷過氧化氫(p-menthane hydroperoxide)1g、乙二胺四乙酸鈉 0.7g、硫酸亞鐵 7 水合物 0.5g 及甲醛次硫酸氫鈉(sodium formaldehyde sulfoxylate)1.5g，使其聚合 12 小時，而得到含聚合物之乳液。並重複使此乳液以甲醇性鹽酸凝固及甲苯溶解，以

60℃ 進行真空乾燥。其次，藉由與合成例 1 同樣地進行氫化，而得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(a-1)」)。

[合成例 19]

(聚合物(a-2)之合成)

合成例 1 中，除了不實行由 BTADS 所成之末端改質，並對反應容器內以 0.4MPa(計量表壓)之壓力供給氫氣，攪拌 20 分鐘後，使共軛二烯系聚合物之末端之鋰與氫反應以外，與合成例 1 同樣地進行，而得到氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(a-2)」)。

[合成例 20]

(聚合物(a-3)之合成)

合成例 15 中，除了將目標氫化率設成 50 莫耳%以外，藉由與合成例 1 同樣之手法得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(a-3)」)。

[合成例 21]

(聚合物(a-4)之合成)

合成例 1 中，除了將乙烯基控制劑之四氫呋喃之添加量由 50g 變更為 5g 以外，藉由與合成例 1 同樣之手法得到橡膠狀之氫化共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「聚合物(a-4)」)。

合成例 1～21 中，將作為[A]聚合物之原料所用之聚合起始劑、乙烯基控制劑、單體及改質劑之內容表示於下述表 1。尚且，表 1 中之「-」係代表未使用該成分。又，關於上述所得之聚合物(A-1)～(A-17)及聚合物(a-1)～(a-4)，將 1,2-乙烯基鍵結含有量、官能基(f)含量、重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、氫化率、25℃及 1 氣壓下之對環己烷之溶解度之測量值各別整合於表 1。

[表1]

	聚合起始劑(mmol)	n-丁基锂 吡啶	台成例1~台成例21																				
			台成例1	台成例2	台成例3	台成例4	台成例5	台成例6	台成例7	台成例8	台成例9	台成例10	台成例11	台成例12	台成例13	台成例14	台成例15	台成例16	台成例17	台成例18	台成例19	台成例20	台成例21
聚合物原料 (使用量)	乙烷控制劑 (g)	四氫呋喃	50	25	200	50	75	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	單體 (g)	1,3-丁二烯	2,500	2,500	2,500	2,500	1,900	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500
		苯乙烯	-	-	-	-	-	600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		BTADS	27.4	27.4	27.4	27.4	27.4	-	28.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		GPMOS	-	-	-	-	-	-	-	27.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	改質劑 (m) (mmol)	1,2-二環氧丙基醚	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		4,4'-二甲基胺基二苯甲酮	-	-	-	-	-	-	-	-	27.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		四乙氧基矽烷	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		環氧乙烷	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		二氧化矽	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		雙酚A二環氧丙基醚	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	吹入	-	-	-	-	-	-	-	-
四氯化矽		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	
種類	二甲基二氯矽烷	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18.4	-	-	-	-	-	
	1,2-乙烯鍵結含有量(莫耳%)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	
		官能基①含量(莫耳/kg)	42	33	65	41	40	42	41	46	44	42	43	43	41	42	42	42	28	17	43	42	16
		重量平均分子量	0.0178	0.0182	0.0168	0.0176	0.0166	0.0078	0.0256	0.0218	0.0172	0.0212	0.0092	0.0079	0.0075	0.0180	0.0183	0.0181	0.0172	0.213	0	0	0.017
	分子量分布(Mw/Mn比)	286,000	277,000	284,000	287,000	254,000	280,000	281,000	451,000	261,000	288,000	521,000	287,000	293,000	531,000	222,000	439,000	292,000	560,000	281,000	291,000	286,000	
	氯化率(莫耳%)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2	1.6	1.5	1.1	1.7	2.4	2.7	2.5	2.1	1.8	1.3	4.2	1.1	1.1	1.2	
	25℃・1氣壓下對環己烯之溶解度(g/100g)	96	97	94	67	97	98	99	98	97	98	95	94	97	96	95	95	97	97	86	94	51	95
		19	18	19	19	19	17	18	18	18	19	18	18	11	17	19	18	15	2	19	18	1	

< 電池用黏合劑組成物(B)之調製 >

[實施例 1]

藉由使聚合物(A-1)100 質量份溶解於作為[B]液狀媒體之甲苯 40 質量份，而得到實施例 1 之電池用黏合劑組成物(B-1)。

[實施例 2～17 及比較例 1～4]

實施例 1 中，除了分別使用表 2 所示之[A]成分之聚合物以外，與實施例 1 同樣地進行，而得到各實施例及比較例之電池用黏合劑組成物。

< 電池電極用漿料(S)之調製 >

[實施例 18]

對實施例 1 中調製之電池用黏合劑組成物(B-1)，以相對於組成物(B-1)中之[A]聚合物 1 質量份混合 49 質量份之作為正極用之電極活性物質之 LiCoO_2 ，藉由充分地混練作成漿料狀，而得到實施例 18 之電池電極用漿料(S-1)。

[實施例 19～34 及比較例 5～8]

實施例 18 中，除了分別使用如表 2 所示之電池用黏合劑組成物以外，與實施例 18 同樣地進行，而得到各實施例及比較例之電池電極用漿料。

< 電極 (E) 之製作 >

[實施例 35]

將實施例 18 中調製之電池電極用漿料 (S-1) 藉由刮刀法塗佈於鋁箔上，藉由在 100℃、減壓下使甲苯蒸發並乾燥 3 小時，製成於鋁箔上形成有厚度 0.1mm 之電極層的電極 (E-1)。

[實施例 36～51 及比較例 9～12]

實施例 35 中，除了分別使用表 2 所示之電池電極用漿料以外，藉由與實施例 35 同樣地進行，而製成各實施例及比較例之電極。

< 評價 >

[作業性]

依據下述之基準進行評價關於上述所得之電極 (E) 中之電極層之形成過程中之作業性。

「A」：可依據目視確認到鋁箔之表面全面上形成均勻之塗膜。

「B」：可依據目視確認到鋁箔之表面上有未被塗膜覆蓋之部分。

「C」：塗佈困難。

[剝離強度]

對於上述所得之電極 (E)，在電極層貼上寬 20mm 之膠

帶，將此以剝離角度 90° 、剝離速度 50mm/min 之條件，由鋁箔測量電極層剝離時之剝離強度。

將上述所得之作業性及剝離強度之評價結果表示於下述表 2。尚且，表 2 中，「-」係代表未測量。

[表2]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
[A] 成分	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	a-1	a-2	a-3	a-4
電池用 黏合劑 組成物	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17	b-1	b-2	b-3	b-4
電池電極 用原料(S)	實施例18	實施例19	實施例20	實施例21	實施例22	實施例23	實施例24	實施例25	實施例26	實施例27	實施例28	實施例29	實施例30	實施例31	實施例32	實施例33	實施例34	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13	S-14	S-15	S-16	S-17	s-1	s-2	s-3	s-4
電極(E)	實施例35	實施例36	實施例37	實施例38	實施例39	實施例40	實施例41	實施例42	實施例43	實施例44	實施例45	實施例46	實施例47	實施例48	實施例49	實施例50	實施例51	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	E-11	E-12	E-13	E-14	E-15	E-16	E-17	e-1	e-2	e-3	e-4
作業性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	C
剝離強度 (g/cm)	175	95	101	83	79	81	213	136	101	89	99	79	123	255	222	231	181	-	50	20	-

< 含有固體電解質材料之電池電極用漿料(T)之調製 >

[實施例 52]

藉由對實施例 1 中調製之電池用黏合劑用組成物(B-1)添加正極用之電極活性物質之 LiCoO_2 及固體電解質材料之鋰離子傳導性無機固體電解質材料 $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ 並混合，充分地進行混練作成漿料狀，而得到電池電極用漿料(T-1)。 $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ 、及 LiCoO_2 之配合量係設成電池用黏合劑組成物(B-1)中之[A]聚合物與 $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ 、 LiCoO_2 之質量比成爲 2/32/66 之量。

[實施例 53～68 及比較例 13～16]

實施例 52 中，除了分別使用如表 3 所示之電池用黏合劑組成物以外，與實施例 52 同樣地進行，而得到各實施例及比較例之電池電極用漿料。

< 電極(F)之製作 >

[實施例 69]

藉由將實施例 52 中調製之電池電極用漿料(T-1)藉由刮刀法塗佈於鋁箔上，在 100°C 、減壓下使甲苯蒸發並乾燥 3 小時，製成於鋁箔上形成有厚度 0.1mm 之電極層的電極(F-1)。

[實施例 70～85 及比較例 17～20]

實施例 69 中，除了分別使用表 3 所示之電池電極用漿料以外，於實施例 69 同樣地進行，而得到各實施例及比較例之電池電極用漿料。

< 評價 >

[作業性]

依據上述之方法及基準進行評價關於上述所得之電極(F)之電極層形成過程中之作業性。

[剝離強度]

對於上述所得之電極(F)，在電極層貼上寬 20mm 之膠帶，將此以剝離角度 90°、剝離速度 50mm/min 之條件，由鋁箔測量電極層剝離時之剝離強度。

[電極層之電性特性]

以與上述所得之電極(F)之製作時相同之方法，取代鋁箔而改為在氟樹脂板上塗佈電池電極用漿料(T)，於氟樹脂板上形成電極層。將形成於此氟樹脂板上之電極層從氟樹脂板剝離，藉由切出直徑 10mm 之大小，而得到電極層成形體(G)。

關於使用各自之電池電極用漿料(T)而得之各電極層成形體(G)，以交流阻抗法確認其電化學特性。

具體而言，使用如圖 1 所示般之具備聚對酞酸乙二酯製之中空試料夾 2 的測量裝置 1，在此中空試料夾 2 內，

將電極層成形體(G)3、由與製作電極層成形體(G)3所用者相同之鋰離子傳導性固體電解質材料所形成之固體電解質層7、金屬鋰箔6依此順序層合，對電極層成形體(G)3壓接引線端子4，對金屬鋰箔6壓接引線端子5，藉此得到電極層成形體(G)3、固體電解質層7及金屬鋰箔6成爲一體成型之測量元件，在此測量元件將電極層成形體(G)3作爲試驗極，金屬鋰箔6作爲對極，藉由阻抗分析器，施加10mV之交流電壓，以100kHz~1mHz之頻率範圍進行交流阻抗測量。

將上述取得之作業性、剝離強度及電極層之電性特性評價結果表示於下述表3。尚且，表3中之「-」係代表未測量。

[表3]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
[A]成分	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	a-1	a-2	a-3	a-4
電池用 黏合劑 組成物	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17	b-1	b-2	b-3	b-4
電池電極 用漿料(T)	實施例52	實施例53	實施例54	實施例55	實施例56	實施例57	實施例58	實施例59	實施例60	實施例61	實施例62	實施例63	實施例64	實施例65	實施例66	實施例67	實施例68	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8	T-9	T-10	T-11	T-12	T-13	T-14	T-15	T-16	T-17	t-1	t-2	t-3	t-4
電極(F)	實施例69	實施例70	實施例71	實施例72	實施例73	實施例74	實施例75	實施例76	實施例77	實施例78	實施例79	實施例80	實施例81	實施例82	實施例83	實施例84	實施例85	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20
	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9	F-10	F-11	F-12	F-13	F-14	F-15	F-16	F-17	f-1	f-2	f-3	f-4
作業性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	B	C
剝離強度 (g/cm)	185	105	130	87	99	89	252	143	102	91	102	83	128	284	261	265	188	—	38	14	—
內部阻抗 (Ω)	30	45	39	56	49	52	21	35	44	55	48	57	41	26	29	32	32	—	126	340	—

表 2 及表 3 之結果明確顯示，依據本發明之電池用黏合劑組成物，由此組成物所得之電池電極用漿料，其電極作製時之作業性優異，又，含黏合劑之電極層與集電體之密著性亦優良。並且，包含黏合劑、電極活性物質及固體電解質材料之電極層，不僅顯示高密著性，且亦同時顯示具有優良電性特性。

[產業上之可利用性]

藉由本發明之電池用黏合劑組成物，可提高電極層形成等之作業性，且可形成抑制對電極活性物質及固體電解質材料之影響且同時對固體電解質材料及集電體之密著性優良之黏合劑。

【圖式簡單說明】

[圖 1]展示實施例中所用之電特性測量裝置之構成的概略圖。

【主要元件符號說明】

- 1：電化學的特性測量裝置
- 2：中空試料夾
- 3：電極層成形體
- 4、5：引線端子
- 6：金屬鋰箔
- 7：固體電解質層

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100143577

※申請日：100 年 11 月 28 日

※IPC 分類：

H01M 4/62 (2006.01)

12/0565 (2006.01)

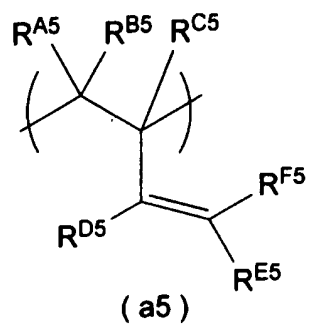
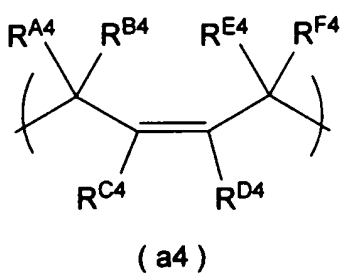
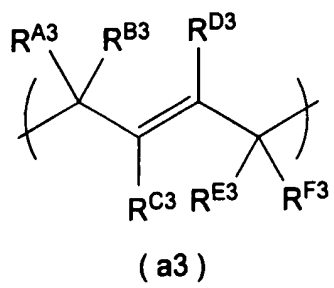
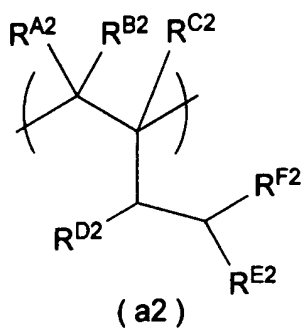
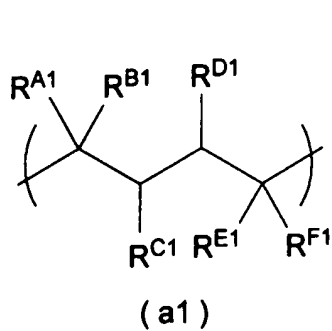
C01J 101/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

電池用黏合劑組成物、電池電極用漿料、固體電解質組成物、電極及全固體型電池

二、中文發明摘要：

本發明為一種電池用黏合劑組成物，其係含有[A]聚合物以及[B]液狀媒體，而[A]聚合物係具有選自由下述式(a1)～(a5)所各自表示之複數之構造單位所成群之至少一種構造單位與選自由氮原子、氧原子、矽原子、鍺原子及錫原子所成群之至少一種原子之官能基(f)，且在 25℃、1 氣壓下之對環己烷之溶解度為 5g/100g 以上。

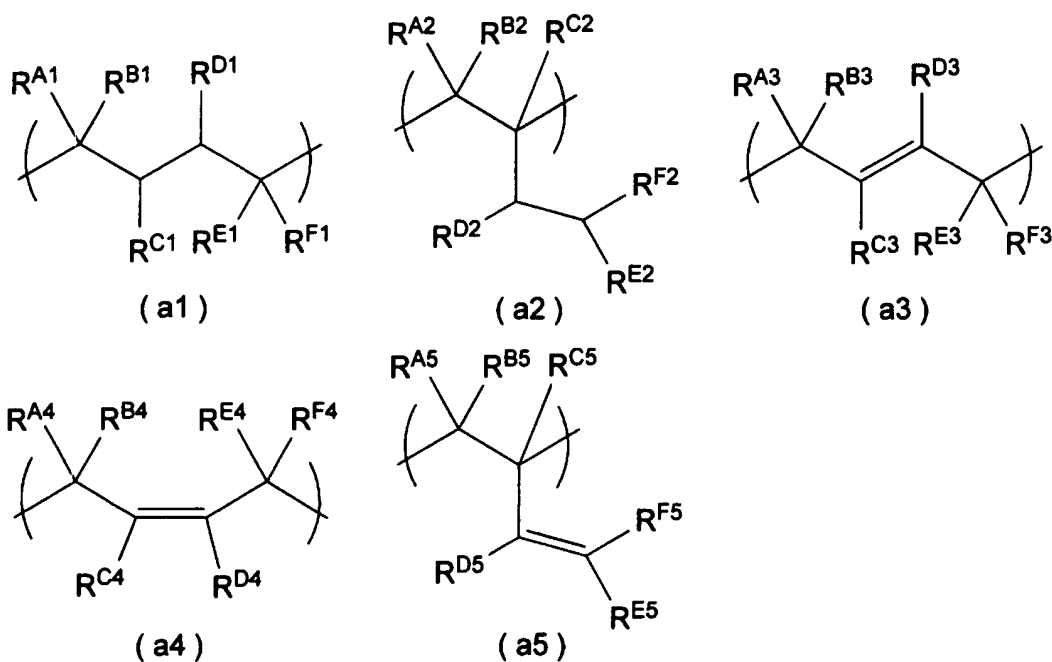


三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種電池用黏合劑組成物，其係含有[A]聚合物以及[B]液狀媒體；而[A]聚合物係具有選自由下述式(a1)~(a5)所各自表示之複數之構造單位所成群之至少一種構造單位與選自由氮原子、氧原子、矽原子、鍺原子及錫原子所成群之至少一種原子之官能基(f)，且在25℃、1氣壓下之對環己烷之溶解度為5g/100g以上；

[化 1]



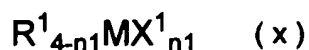
(式(a1)~(a5)中， $R^{A1} \sim R^{F5}$ 各自獨立為氫原子或碳數1~18之1價之脂肪族烴基)。

2.如請求項1之電池用黏合劑組成物，其中[A]聚合物係藉由使具有選自由上述式(a1)~(a5)所各自表示之複數之構造單位所成群之至少一種構造單位之聚合物之活性末

端，與含有選自由氮原子、氧原子、矽原子、鍺原子及錫原子所成群之至少一種原子之改質劑(m)反應而鍵結生成所得。

3.如請求項 2 之電池用黏合劑組成物，其中上述改質劑(m)係以下述式(x)所表示者，

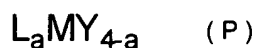
[化 2]



(式(x)中， R^1 為氫原子或 1 價之烴基；M 為矽原子、鍺原子或錫原子； X^1 為鹵素原子或烷氧基； $n1$ 為 2~4 之整數； R^1 及 X^1 各自為複數時，複數之 R^1 及 X^1 可各自為相同亦可為相異)。

4.如請求項 1 之電池用黏合劑組成物，其中[A]聚合物係以下述式(P)所表示之聚合物，

[化 3]



(式(P)中，L 為具有選自由上述式(a1)~(a5)所各自表示之複數之構造單位所成群之至少一種構造單位之聚合物鏈；M 為矽原子、鍺原子或錫原子；Y 為氫原子、1 價之烴基、鹵素原子或烷氧基；a 為 2~4 之整數；L 及 Y 各自為複數時，複數之 L 及 Y 可各自為相同亦可為相異)。

5.如請求項 1 之電池用黏合劑組成物，其中[A]聚合物具有選自由上述式(a1)及(a2)各自所表示之複數之構造單位所成群之至少一種構造單位；而相對於上述式(a1)至(a5)所表示之構造單位之合計含有量，上述式(a1)及(a2)所表示之構造單位之合計含有量之比例為 60 莫耳%以上。

6.如請求項 1 之電池用黏合劑組成物，其中[A]聚合物中之官能基(f)之含有量為 0.0005 莫耳/kg 以上 0.2 莫耳/kg 以下。

7.如請求項 1 之電池用黏合劑組成物，其中上述官能基(f)為選自由胺基、羥基、羧基及烷氧基矽基所成群之至少一種之基。

8.如請求項 1 之電池用黏合劑組成物，其中[A]聚合物之重量平均分子量相對於數平均分子量之比為 3 以下。

9.如請求項 1 之電池用黏合劑組成物，其中[A]聚合物係藉由活性陰離子聚合而得者。

10.如請求項 1 之電池用黏合劑組成物，其中[B]液狀媒體為非極性有機液狀媒體。

11.如請求項 1 之電池用黏合劑組成物，其係用於全固體型電池。

12.一種電池電極用漿料，其係含有電極活性物質與如請求項 11 之電池用黏合劑組成物。

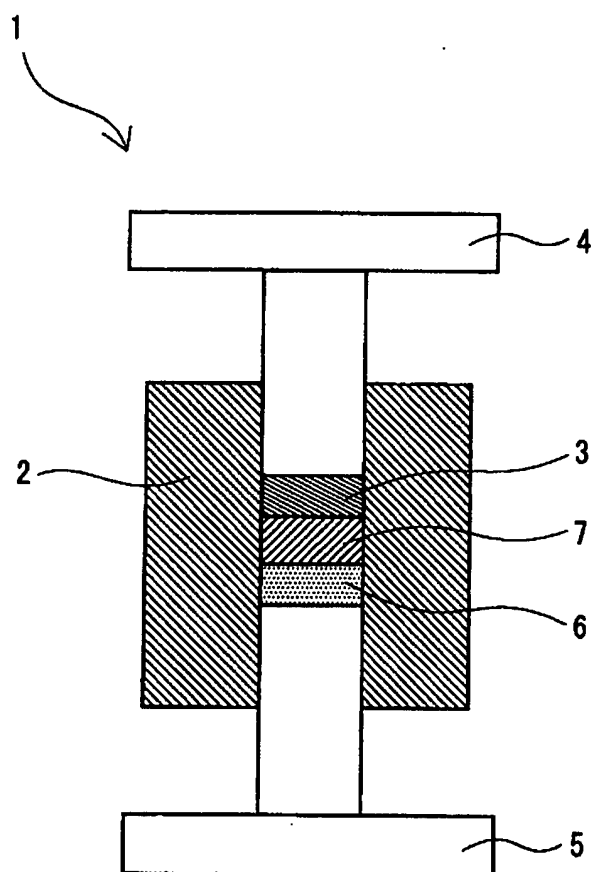
13.一種固體電解質組成物，其係含有固體電解質材料與如請求項 11 之電池用黏合劑組成物。

14.一種電極，其係具備集電體與層合於此集電體之

至少一部分上之電極層，而上述電極層係由如請求項 12 之電池電極用漿料所形成。

15.一種全固體型電池，其係具有電極層使經對向而配設之一對之如請求項 14 之電極，與配設於此等一對之電極間之固體電解質層。

圖 1



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：電化學的特性測量裝置

2：中空試料夾

3：電極層成形體

4、5：引線端子

6：金屬鋰箔

7：固體電解質層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無