(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-146869
(P2010-146869A)
(43)公開日　平成22年7月1日(2010.7.1)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01M 4/62	***(2006.01)***	H01M 4/62	Z	4J002
C08F 220/06	***(2006.01)***	H01M 4/62	C	4J100
C08F 236/04	***(2006.01)***	C08F 220/06		5H050
C08L 33/02	***(2006.01)***	C08F 236/04		
C08K 3/04	***(2006.01)***	C08L 33/02		

審査請求 未請求　請求項の数 2　ＯＬ　（全 11 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2008-323394 (P2008-323394)
(22)出願日　平成20年12月19日 (2008.12.19)

(71)出願人　399034220
日本エイアンドエル株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号
(72)発明者　西岡　利恭
愛媛県新居浜市菊本町２丁目１０番２号
日本エイアンドエル株式会社内
(72)発明者　三崎　皇雄
愛媛県新居浜市菊本町２丁目１０番２号
日本エイアンドエル株式会社内
(72)発明者　松山　貴志
大阪市此花区春日出中３丁目１番９８号
日本エイアンドエル株式会社内

Ｆターム(参考)　4J002 AC021 AC101 BG011 DA016 DA026
FD116 GQ00 GQ02

最終頁に続く

(54)【発明の名称】二次電池電極用バインダー

(57)【要約】
【課題】　二次電池電極用組成物の配合安定性に優れ、該組成物を集電体に塗布した際の耐ブロッキング性、耐折れ割れ性、結着力に優れた二次電池電極用バインダーの提供。
【解決手段】　エチレン系不飽和カルボン酸のリチウム塩０．０１～１０重量％、脂肪族共役ジエン系単量体５～６０重量％およびこれらと共重合可能な他の単量体３０～９４．９９重量％から構成される単量体を乳化重合して得られた共重合体ラテックスからなる二次電池電極用バインダー、および該二次電池電極用バインダーと二次電池電極用活物質を主として含有する二次電池電極用組成物。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
エチレン系不飽和カルボン酸のリチウム塩０．０１～１０重量％、脂肪族共役ジエン系単量体５～６０重量％およびこれらと共重合可能な他の単量体３０～９４．９９重量％から構成される単量体を乳化重合して得られた共重合体ラテックスからなる二次電池電極用バインダー。
【請求項２】
請求項１に記載された二次電池電極用バインダーと二次電池電極用活物質を主として含有する二次電池電極用組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、導電性炭素質材料である電極用活物質を集電体金属箔に接着保持させる二次電池電極用バインダー、および該二次電池電極用バインダーと電極用活物質を主として含有する二次電池電極用組成物に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
リチウムイオン二次電池やニッケル水素二次電池などの二次電池は、小型電子機器の電源として、その重要性が認識されて以来、その社会的重要性は日々増加の一途をたどっている。今後は、ハイブリッドカーや家庭用の大型二次電池の開発が加速度的に進むと予想される。これら二次電池の電極は、導電性炭素質材料である電極用活物質とバインダーを主として含有する二次電池電極用組成物を集電体金属箔に塗布乾燥して製造される。その結着剤としては、通常ポリマーバインダーが利用されている。このポリマーバインダーには主として次の諸性能が要求される。
（１）二次電池電極用活物質にポリマーバインダーを配合して二次電池電極用組成物を作製する際、粗大凝集物性を発生させない配合時の安定性（以下、配合安定性と称する）。
（２）二次電池電極用組成物を塗布乾燥した後の電極を巻き取る工程での耐ブロッキング性（以下、耐ブロッキング性と称する）。
（３）二次電池電極用組成物の集電体金属箔に対する結着力（以下、結着力と称する）。
（４）二次電池製造工程で電極が折りたたまれた際に、二次電池電極用組成物の塗布層が折れたり割れたりしないこと（以下、耐折れ割れ性と称する）。
従来から、ポリマーバインダーとしてポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系ポリマーがこの分野に利用されてきたが、前述の諸性能を十分満足レベルには至っていない。また、ポリフッ化ビニリデン以外のエマルジョン系バインダーも後述の特許文献などで種々提案されているが、前述の諸性能を満足できるバインダーは、未だ見出せていないのが実情である。
【特許文献１】特開平５－７４４６１号
【特許文献２】特開平１１－２５９８９号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
本発明の課題は、前述の配合安定性、耐ブロッキング性、結着力、耐折れ割れ性に優れた二次電池電極用バインダーを提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００４】
かかる課題を解決すべく鋭意検討した結果、二次電池電極用バインダーとして、特定の共重合体ラテックスを使用するにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。
すなわち、本発明は二次電池電極用バインダーであって、該バインダーが、エチレン系不飽和カルボン酸のリチウム塩０．０１～１０重量％、脂肪族共役ジエン系単量体５～６

０重量％およびこれらと共重合可能な他の単量体３０～９４．９９重量％から構成される単量体を乳化重合して得られた共重合体ラテックスであることを特徴とする二次電池電極用バインダーを提供するものである。

【発明の効果】

【０００５】

本発明の二次電池電極用バインダーは、二次電池電極用活物質との配合安定性に優れ、二次電池電極用組成物を塗布乾燥したあとの耐ブロッキング性、耐折れ割れ性、結着力に優れ、高性能二次電池電極の作製を可能にする。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００６】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明における共重合体ラテックスは、エチレン系不飽和カルボン酸のリチウム塩０．０１～１０重量％、脂肪族共役ジエン系単量体５～６０重量％およびこれらと共重合可能な他の単量体３０～９４．９９重量％から構成される単量体を乳化重合して得られるものである。

【０００７】

エチレン性不飽和カルボン酸のリチウム塩単量体としては、アクリル酸リチウム、メタクリル酸リチウム、クロトン酸リチウム、マレイン酸リチウム、フマール酸リチウム、イタコン酸リチウムなどのモノまたはジカルボン酸のリチウム塩等が挙げられ、１種または２種以上用いることができる。特にアクリル酸リチウム、メタクリル酸リチウム、フマール酸リチウム、イタコン酸リチウムが好ましく、更にはアクリル酸リチウム、メタクリル酸リチウムが好ましい。

【０００８】

脂肪族共役ジエン系単量体としては、１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ブタジエン、２，３－ジメチル－１，３ブタジエン、２－クロル－１，３－ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換および側鎖共役ヘキサジエン類などが挙げられ、１種または２種以上用いることができる。特に１，３－ブタジエンが好ましい。

【０００９】

これらと共重合可能な他の単量体としては、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体、ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体、不飽和カルボン酸アミド系単量体等が挙げられ、これらは、１種または２種以上用いることができる。

【００１０】

芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン、メチルα－メチルスチレン、ビニルトルエンおよびジビニルベンゼン等が挙げられ、１種または２種以上用いることができる。特にスチレンが好ましい。

【００１１】

シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α－クロルアクリロニトリル、α－エチルアクリロニトリルなどが挙げられ、１種または２種以上用いることができる。特にアクリロニトリル、メタクリロニトリルが好ましい。

【００１２】

不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジメチルイタコネート、モノメチルフマレート、モノエチルフマレート、２－エチルヘキシルアクリレート等が挙げられ、１種または２種以上用いることができる。特にメチルメタクリレートが好ましい。

【００１３】

ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体としては、β－ヒドロキシエチルアクリレート、β－ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒド

ロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジ－（エチレングリコール）マレエート、ジ－（エチレングリコール）イタコネート、２－ヒドロキシエチルマレエート、ビス（２－ヒドロキシエチル）マレエート、２－ヒドロキシエチルメチルフマレートなどが挙げられ、１種または２種以上用いることができる。特にβ－ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。

【００１４】

不飽和カルボン酸アミド系単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド等が挙げられ、１種または２種以上用いることができる。特にアクリルアミドが好ましい。

【００１５】

さらに、上記単量体の他に、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等、通常の乳化重合において使用される単量体は何れも使用可能である。

【００１６】

本発明の共重合体ラテックスの単量体組成は、エチレン系不飽和カルボン酸のリチウム塩０．０１～１０重量％、脂肪族共役ジエン系単量体５～６０重量％およびこれらと共重合可能な他の単量体３０～９４．９９重量％からなる。

【００１７】

エチレン系不飽和カルボン酸のリチウム塩が０．０１重量％未満では、本発明の共重合体ラテックスと活物質を混合する際の配合安定性が劣り、混合時に粗大凝集物を発生させ、その後の塗布工程で問題を生じる。また、エチレン系不飽和カルボン酸のリチウム塩が１０重量％を越えると共重合体ラテックス製造時に粘度が高くなりすぎて、撹拌不良となり、安定に重合工程を進めることが出来ない。好ましくは０．５～１０重量％、更に好ましくは１．０～９重量％である。

【００１８】

脂肪族共役ジエン系単量体が５重量％未満では結着力と耐折れ割れ性が劣り、また６０重量％を超えると結着力と耐ブロッキング性が劣る。好ましくは１０～５５重量％、更に好ましくは１５～５０重量％である。

【００１９】

共重合可能な他の単量体が３０重量％未満では、結着力と耐ブロッキング性が劣り、また９４．９９重量％を超えると結着力と耐折れ割れ性が劣る。好ましくは３５～８９．５重量％、更に好ましくは４１～８４重量％である。

【００２０】

本発明の共重合体ラテックスの重合には、公知の乳化剤や界面活性剤を使用することができる。例えば、高級アルコールの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸塩、デヒドロアビエチン酸塩、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、非イオン性界面活性剤の硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤あるいはポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型等のノニオン性界面活性剤が挙げられ、これらを１種又は２種以上使用することができる。

【００２１】

本発明の共重合体ラテックスの重合には、公知の連鎖移動剤を制限されることなく使用することができる。例えば、ｎ－ヘキシルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタン、ｔ－オクチルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｔ－ドデシルメルカプタン、ｎ－ステアリルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイド等のキサントゲン化合物、ターピノレンや、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のチウラム系化合物、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチ

ルフェノール、スチレン化フェノール等のフェノール系化合物、アリルアルコール等のアリル化合物、ジクロルメタン、ジブロモメタン、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素化合物、α－ベンジルオキシスチレン、α－ベンジルオキシアクリロニトリル、α－ベンジルオキシアクリルアミド等のビニルエーテル、トリフェニルエタン、ペンタフェニルエタン、アクロレイン、メタアクロレイン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、２－エチルヘキシルチオグリコレート、α－メチルスチレンダイマー等が挙げられ、これらを１種または２種以上使用することができる。

【００２２】

本発明の共重合体ラテックスの重合には、公知の重合開始剤として、過硫酸リチウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性重合開始剤、クメンハイドロパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、t－ブチルハイドロパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド等の油溶性重合開始剤を適宜用いることができる。特に過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、クメンハイドロパーオキサイド、t－ブチルハイドロパーオキサイドの使用が好ましい。単量体１００重量部に対する重合開始剤の量は特に制限されないが、単量体組成、重合反応系のｐＨ、他の添加剤などの組み合わせを考慮して適宜調整される。

【００２３】

本発明の共重合体ラテックスの重合には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の飽和炭化水素、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、４－メチルシクロヘキセン、１－メチルシクロヘキセン等の不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などの炭化水素化合物を使用することができる。特に、沸点が適度に低く、重合終了後に水蒸気蒸留などによって回収、再利用しやすいシクロヘキセンやトルエンが、本発明の目的とは異なるものの、環境問題の観点から好適である。

【００２４】

本発明における共重合体ラテックスの数平均粒子径やゲル含有率は、特に限定されないが、共重合体ラテックスの重合安定性などの観点から、数平均粒子径は５０～３００ｎｍの範囲にあることが好ましい。更に好ましくは７０～２５０ｎｍである。また、ゲル含有率は２０重量％から９５重量％の範囲にあることが好ましい。これらの数値は、共重合体ラテックスの重合において使用する各種乳化剤、重合開始剤、連鎖移動剤の種類およびその使用量や添加方法、重合水の使用割合等を適宜調整することにより所望の範囲に調整することが可能である。なお、これらの測定方法については後述する。

【００２５】

本発明の共重合体ラテックスの重合には、必要に応じて酸素補足剤、キレート剤、分散剤等の公知の添加剤を用いることも差し支えなく、これらは種類、使用量ともに特に限定されず、適宜適量使用することが出来る。更には消泡剤、老化防止剤、防腐剤、抗菌剤、難燃剤、紫外線吸収剤などの公知の添加剤を用いることも差し支えなく、これらも種類、使用量ともに特に限定されず、適宜適量使用することが出来る。また、本発明の製造方法で製造された共重合体ラテックスは、その使用目的に応じて他のラテックスと適宜適量ブレンドすることもできる。

【００２６】

本発明の共重合体ラテックスの重合にあたって、単量体ならびにその他の成分の添加方法については特に制限されるものではなく、一括添加方法、分割添加方法、連続添加方法の何れでも採用することができ、また、本発明においては、一段重合、二段重合又は多段階重合等何れも採用することができる。

【００２７】

本発明で用いられる二次電池電極用活物質は、特に限定されないが、例としては、黒鉛、炭素繊維、樹脂焼成炭素、リニア・グラファイト・ハイブリット、コークス、熱分解気層成長炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成炭素、ポリアセン系有機半導体、メソカーボ

ンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ系炭素、黒鉛ウィスカー、擬似等方性炭素、天然素材の焼成体、およびこれらの粉砕物などがあげられ、１種あるいは２種以上を混合して使用することができる。

【００２８】

本発明の共重合体ラテックスは、二次電池電極用活物質のバインダーとして使用されるものであり、電極活物質の粒子どうし、および活物質と集電体金属箔とのバインダーとして作用するものである。その際、該共重合体ラテックスは、活物質１００重量部に対して固形分で０．１～１０重量部、好ましくは０．５～５重量部の割合で含有することにより電極用組成物として調製することができる。本発明の共重合体ラテックスの配合量が０．１重量部未満では、結着力が低下すると予想され、１０重量部を超えると電池として組み立てた際の電池諸特性に悪影響をおよぼすと予想される。

【００２９】

本発明の二次電池電極用組成物には、必要に応じて、水溶性増粘剤などの各種添加剤が添加されていてもよい。例としてはカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼインなどの水溶性増粘剤、ヘキサメタリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダなどの分散剤、ラテックスの安定化剤としてのノニオン性、アニオン性界面活性剤などが挙げられる。

【００３０】

本発明の二次電池電極用組成物は、集電体金属箔に塗布、乾燥して二次電池の電極として用いるものである。塗布する方法としては特に限定されないが、リバースロール法、コンマバー法、グラビヤ法、エアーナイフ法など任意のコーターヘッドを用いることができる。また、塗布後の乾燥方法も特に限定されないが、放置乾燥、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機などが使用できる。

【００３１】

本発明の二次電池電極用組成物を用いて作った電極を用いて二次電池を製造する際に使用される集電体、セパレーター、非水系電解液、端子、絶縁体、電池容器等については既存のものが特に制限無く使用可能である。また、本発明の共重合体ラテックスは正極用バインダーとしても負極用バインダーとしても使用可能である。

【実施例】

【００３２】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を変更しない限り、これらの実施例に限定されるものではない。なお実施例中、割合を示す部および％は重量基準によるものである。また実施例における共重合体ラテックスの作製や諸物性の評価は次の方法に拠った。

【００３３】

共重合体ラテックス１の作製

ステンレス製耐圧重合反応機に、減圧下で純水１２０部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．１５部、ブタジエン１０部、メチルメタクリレート２部、アクリロニトリル１部、スチレン５部、アクリル酸リチウム２．０部、メタクリル酸リチウム２．０部、ｔ－ドデシルメルカプタン０．３０部、シクロヘキセン４．０部、過硫酸カリウム０．７部を仕込み３０℃で重合を開始した。重合開始から６０分かけて、重合温度を７０℃に上昇させた。重合開始６０分後から３６０分後までは、ブタジエン２５部、アクリロニトリル５部、スチレン４８部、純水１０部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（花王製ペレックスＳＳ－Ｌ）０．２５部を３００分間連続添加しながら、重合温度を７０℃から７５℃に徐々に上昇させながら重合を継続した。重合開始３６０分後から６００分後までは、重合温度を７５℃に保って重合を継続した。重合開始６００分後以降に重合転化率が９７％を超えたことを確認して、槽内温度を３５℃以下に冷却し、水酸化ナトリウム０．４部と水酸化カリウム０．２部を加えた後、水蒸気蒸留によって未反応単量

体を除去して共重合体ラテックス１を得た。
　共重合体ラテックス１の数平均粒子径は１７０ｎｍ、ｐＨ７．０、ゲル含有率８０％であった。
【００３４】
共重合体ラテックス２の作製
　ステンレス製耐圧重合反応機に、減圧下で純水１３５部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（花王製ペレックスＳＳ－Ｌ）０．３０部、ブタジエン１０部、アクリロニトリル５部、スチレン１０部、メタクリル酸リチウム８．０部、ｔ－ドデシルメルカプタン０．２０部、シクロヘキセン２．０部、αスチレンダイマー０．５０部、硫酸第一鉄０．００２部、Ｌ－アスコルビン酸０．０５部、エチレンジアミン四酢酸０．０１部、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド０．１５部を仕込み３５℃で重合を開始した。重合開始から６０分かけて、重合温度を５５℃に上昇させた。重合開始６０分後から３６０分後までは、ブタジエン１５部、スチレン５２部、純水１５部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．１０部を３００分間連続添加しながら、重合温度を５５℃から７０℃に徐々に上昇させながら重合を継続した。重合開始３６０分後から６００分後までは、純水１０部、過硫酸カリウム０．２部を２４０分間連続添加しながら、重合温度を７０℃に保って重合を継続した。重合開始６００分後以降に重合転化率が９７％を超えたことを確認して、槽内温度を３５℃以下に冷却し、水酸化カリウム０．８部を加えた後、水蒸気蒸留によって未反応単量体を除去して共重合体ラテックス２を得た。
　共重合体ラテックス２の数平均粒子径は１９０ｎｍ、ｐＨ７．５、ゲル含有率６７％であった。
【００３５】
共重合体ラテックス３の作製
　ステンレス製耐圧重合反応機に、減圧下で純水１４０部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．１０部、ブタジエン２０部、メチルメタクリレート５部、アクリル酸リチウム５．０部、ｔ－ドデシルメルカプタン０．５０部、α－メチルスチレンダイマー０．７部、過硫酸カリウム０．８５部を仕込み３０℃で重合を開始した。重合開始から６０分かけて、重合温度を７０℃に上昇させた。重合開始６０分後から３６０分後までは、ブタジエン２５部、メチルメタクリレート２１部、スチレン２４部、純水１０部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（花王製ペレックスＳＳ－Ｌ）０．４部を３００分間連続添加しながら、重合温度を７０℃から７５℃に徐々に上昇させながら重合を継続した。重合開始３６０分後から６００分後までは、重合温度を７５℃に保って重合を継続した。重合開始６００分後以降に重合転化率が９７％を超えたことを確認して、槽内温度を３５℃以下に冷却し、水酸化ナトリウム０．７部を加えた後、水蒸気蒸留によって未反応単量体を除去して共重合体ラテックス３を得た。
　共重合体ラテックス３の数平均粒子径は２２０ｎｍ、ｐＨ７．５、ゲル含有率７５％であった。
【００３６】
共重合体ラテックス４の作製
　ステンレス製耐圧重合反応機に、減圧下で純水１２０部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（花王製ペレックスＳＳ－Ｌ）０．６０部、ブタジエン１３部、アクリロニトリル８部、スチレン７部、アクリル酸４．０部、メタクリル酸１．０部、ｔ－ドデシルメルカプタン０．６０部、シクロヘキセン６．０部、αスチレンダイマー０．８０部、硫酸第一鉄０．００３部、Ｌ－アスコルビン酸０．０７部、エチレンジアミン四酢酸０．００５部、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド０．２５部を仕込み３０℃で重合を開始した。重合開始から６０分かけて、重合温度を５０℃に上昇させた。重合開始６０分後から３６０分後までは、ブタジエン１８部、スチレン４９部、純水１５部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．４０部を３００分間連続添加しながら、重合温度を５０℃から７０℃に徐々に上昇させながら重合を継続した。重合開始３６０分後から６００分後までは、純水１０部、過硫酸カリウム０．１５部を２４０分間連続添加しながら、重

合温度を７０℃に保って重合を継続した。重合開始６００分後以降に重合転化率が９７％を超えたことを確認して、槽内温度を３５℃以下に冷却し、水酸化リチウム０．６部を加えた後、水蒸気蒸留によって未反応単量体を除去して共重合体ラテックス４を得た。
共重合体ラテックス４の数平均粒子径は１３０ｎｍ、ｐＨ７．２、ゲル含有率６４％であった。

【００３７】

共重合体ラテックス５の作製

ステンレス製耐圧重合反応機に、減圧下で純水１３５部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．２０部、ブタジエン１部、メチルメタクリレート２部、アクリロニトリル１０部、スチレン５部、アクリル酸リチウム３．０部、ｔ－ドデシルメルカプタン０．１０部、シクロヘキセン２．０部、過硫酸カリウム０．７部を仕込み３０℃で重合を開始した。重合開始から６０分かけて、重合温度を７０℃に上昇させた。重合開始６０分後から３６０分後までは、ブタジエン２部、メチルメタクリレート３０部、アクリロニトリル７部、スチレン４０部、純水１０部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（花王製ペレックスＳＳ－Ｌ）０．２５部を３００分間連続添加しながら、重合温度を７０℃から７５℃に徐々に上昇させながら重合を継続した。重合開始３６０分後から６００分後までは、重合温度を７５℃に保って重合を継続した。重合開始６００分後以降に重合転化率が９７％を超えたことを確認して、槽内温度を３５℃以下に冷却し、水酸化ナトリウム０．３部、水酸化カリウム０．３部を加えた後、水蒸気蒸留によって未反応単量体を除去して共重合体ラテックス５を得た。

共重合体ラテックス５の数平均粒子径は１６０ｎｍ、ｐＨ８．０、ゲル含有率４２％であった。

【００３８】

共重合体ラテックス６の作製

ステンレス製耐圧重合反応機に、減圧下で純水１００部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（花王製ペレックスＳＳ－Ｌ）０．２０部、ブタジエン２０部、アクリロニトリル２部、スチレン３部、アクリル酸リチウム２．０部、メタクリル酸リチウム４．０部、ｔ－ドデシルメルカプタン０．６０部、シクロヘキセン６．０部、α－スチレンダイマー０．８０部、硫酸第一鉄０．００２部、Ｌ－アスコルビン酸０．０５部、エチレンジアミン四酢酸０．０１０部、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド０．２０部を仕込み３０℃で重合を開始した。重合開始から６０分かけて、重合温度を５０℃に上昇させた。重合開始６０分後から３６０分後までは、ブタジエン５０部、スチレン１９部、純水１５部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．３０部を３００分間連続添加しながら、重合温度を５０℃から７０℃に徐々に上昇させながら重合を継続した。重合開始３６０分後から６００分後までは、純水１０部、過硫酸カリウム０．３０部を２４０分間連続添加しながら、重合温度を７０℃に保って重合を継続した。重合開始６００分後以降に重合転化率が９７％を超えたことを確認して、槽内温度を３５℃以下に冷却し、水酸化カリウム０．８部を加えた後、水蒸気蒸留によって未反応単量体を除去して共重合体ラテックス６を得た。

共重合体ラテックス６の数平均粒子径は１７０ｎｍ、ｐＨ７．２、ゲル含有率６６％であった。

【００３９】

共重合体ラテックス７の作製

ステンレス製耐圧重合反応機に、減圧下で純水１２０部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．１５部、ブタジエン１０部、メチルメタクリレート２部、アクリロニトリル１部、スチレン５部、メタクリル酸リチウム１２．０部、ｔ－ドデシルメルカプタン０．３０部、シクロヘキセン４．０部、過硫酸カリウム０．７部を仕込み３０℃で重合を開始した。重合開始から６０分かけて、重合温度を７０℃に上昇させた。重合開始６０分後から３６０分後までは、ブタジエン２５部、アクリロニトリル５部、スチレン４０部、純水１０部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（花王製ペレックスＳＳ－

Ｌ）０．２５部を３００分間連続添加しながら、重合温度を７０℃から７５℃に徐々に上昇させながら重合を継続しようとしたが、重合開始３００分後でラテックスの粘度上昇のため撹拌が不能となり、重合停止剤を添加して、反応を中止した。

【００４０】

共重合体ラテックスの数平均粒子径の測定

共重合体ラテックスの数平均粒子径は動的光散乱法により測定した。尚、測定に際しては、ＬＰＡ－３０００／３１００（大塚電子製）を使用した。

【００４１】

共重合体ラテックスのゲル含有率の測定

室温雰囲気にて共重合体ラテックスフィルムを作成する。その後ラテックスフィルム約１ｇを秤量しＸｇとする。これを４００ｃｃのトルエンに入れ４８時間膨潤張溶解させる。その後、これを秤量済みの３００メッシュの金網で濾過し、その後トルエンを蒸発乾燥させ、その乾燥後重量からメッシュ重量を減じて、試料の乾燥後重量を秤量しＹｇとする。ゲル含有率は次の式（１）より求めた。単位は重量％である。

式（１）ゲル含有率　＝　Ｙ／Ｘ＊１００

【００４２】

二次電池電極用組成物の作製

二次電池電極用活物質としては、粒子径が１～３５nmの人造黒鉛を使用し、人造黒鉛を１００重量部にスラリー増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを２重量部、共重合体ラテックス４部とを全固形分が５０重量％となるように適量の水を加えて混練し二次電池電極用組成物を調製した。

【００４３】

配合安定性の評価

二次電池電極用組成物を集電体となる厚さ２０μｍの銅箔の両面に塗布し、１２０℃で５時間乾燥した。乾燥した熱プレスで圧縮成型する前の１０ｃｍ四方の電極を３枚切り出し、肉眼で認識できる粗大凝集物の個数を３枚表裏全てについてカウントし、その総個数により次のように評価した。結果を表１に示した。

◎：粗大凝集物が３個以下で優秀

○：粗大凝集物が４個～１０個で良好

△：粗大凝集物が１１個～２０個でやや不良

×：粗大凝集物が２１個以上で不良

【００４４】

結着力の評価

配合安定性の評価と同様に作製した電極を１２０℃の熱プレスで５分間圧縮し成型した。その電極表面にナイフを用いて、活物質層から集電体に達する深さまでの切り込みを２ｍｍ間隔で縦横それぞれ６本入れて碁盤目状に２５マスの切り込みをいれた。この切り込みを入れた部分の表面に粘着テープを貼り付けて直ちに引き剥がし、活物質層が脱落したマス目の数をカウントした。この操作を５つの試料について１回ずつ実施して、合計１２５マスの内、脱落したマス目の個数をカウントし、この個数により次のように評価した。結果を表１に示した。

◎：脱落したマスが無く優秀

○：脱落したマスが１個～２０個で良好

△：脱落したマスが２１個～５０個でやや不良

×：脱落したマスが５１個以上で不良

【００４５】

耐ブロッキング性の評価

配合安定性の評価と同様に作製した電極を５ｃｍ四方に切り出し、５枚重ねて８０℃の熱プレスで４８時間圧縮した。圧縮から開放した際の様子から、官能的に次のように評価した。結果を表１に示した。

◎：指で軽く弾かなくても５枚全部がバラバラになる。優秀。

○：指で軽く弾けば５枚全部がバラバラになる。良好。
△：指で軽く弾いても５枚全部がバラバラにならない。やや不良。
×：指で軽く弾いても１枚もバラバラにならない。不良。

【００４６】

耐折れ割れ性の評価

配合安定性の評価と同様に作製した電極を１０ｃｍ×５ｃｍの長方形に切り出し、180度に二つ折りにした５ｃｍ四方の試験片を３つ重ねて８０℃の熱プレスで４８時間圧縮した。圧縮から開放した際に折り目を伸ばし、内側と外側の両方の折り目部分を光学顕微鏡で観察した。その観察結果によって次のように評価した。結果を表１に示した。

◎：折れ割れが無い。優秀。
○：集電体は見えないが活物質層に僅かに折れ割れが観察される。良好。
△：活物質層に折れ割れが観察され、僅かに集電体の露出が観察される。やや不良。
×：活物質層に折れ割れが観察され、多くの折れ割れ部分で集電体の露出が観察される。不良。

【００４７】

【表１】

共重合体ラテックス	実施例			比較例			
	1	2	3	4	5	6	7
ブタジエン共重合比率(部)	35	25	45	31	3	70	35
メチルメタクリレート共重合比率(部)	2		26		32		2
アクリロニトリル共重合比率(部)	6	5		8	17	2	6
スチレン共重合比率(部)	53	62	24	56	45	22	45
アクリル酸リチウム共重合比率(部)	2.0		5.0		3.0	2.0	
メタクリル酸リチウム共重合比率(部)	2.0	8.0				4.0	12.0
アクリル酸共重合比率(部)				4.0			
メタクリル酸共重合比率(部)				1.0			
数平均粒子径(nm)	170	190	220	130	160	170	
ゲル含有率(重量%)	80	67	75	64	42	66	
配合安定性	◎	◎	◎	×	◎	◎	
耐ブロッキング性	○	◎	○	◎	◎	×	
耐折れ割れ性	◎	○	◎	○	×	◎	
結着力	◎	◎	○	○	×	△	

【産業上の利用可能性】

【００４８】

本発明の二次電池電極用バインダーは、二次電池電極用活物質との配合安定性に優れ、二次電池電極用組成物を塗布乾燥したあとの耐ブロッキング性、耐折れ割れ性、結着力に優れ、高性能二次電池電極の作製を可能にする。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
	Ｃ０８Ｋ　3/04	

Ｆターム(参考) 4J100 AK08Q AS02P CA04 CA05 DA47 JA43
5H050 AA19 BA08 BA14 BA17 CB08 DA11 EA28 FA17 GA10 HA01