

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7060986号
(P7060986)

(45)発行日 令和4年4月27日(2022.4.27)

(24)登録日 令和4年4月19日(2022.4.19)

(51)国際特許分類

H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13	

請求項の数 7 (全22頁)

(21)出願番号	特願2018-47809(P2018-47809)	(73)特許権者	000001100 株式会社クレハ 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
(22)出願日	平成30年3月15日(2018.3.15)	(74)代理人	110000338 特許業務法人HARAKENZO WO R L D P A T E N T & T R A D E M A R K
(65)公開番号	特開2019-160675(P2019-160675)	(74)代理人	110002952 特許業務法人鷺田国際特許事務所
	A)	(72)発明者	蘆田 佳奈 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
(43)公開日	令和1年9月19日(2019.9.19)	(72)発明者	株式会社クレハ内
審査請求日	令和2年10月8日(2020.10.8)	(72)発明者	青木 健太 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内

最終頁に続く

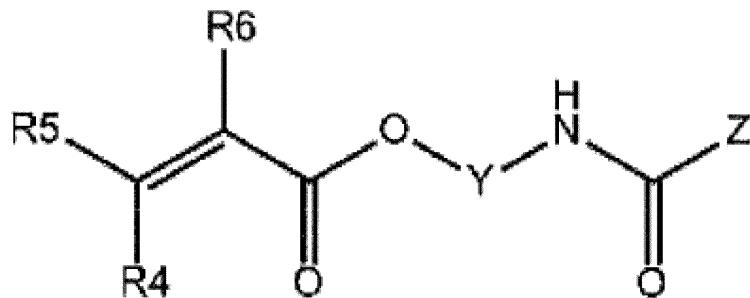
(54)【発明の名称】 バインダー組成物、非水電解質二次電池用電極を製造するための合剤、非水電解質二次電池用の電極および非水電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ化ビニリデンに由来する第1の構成単位と、
イソシアネート基、または、一般式(2)で示されるモノマーに由来する構造、を有する
第2の構成単位と、
を有するフッ化ビニリデン共重合体を含む、非水電解質二次電池のバインダー組成物であ
つて、
前記フッ化ビニリデン共重合体は、200で1時間加熱した後の前記フッ化ビニリデン
共重合体を測定して得られた赤外分光スペクトル(IRスペクトル)から算出される、イ
ソシアネート基の伸縮振動に由来の吸光度と、C-Hの伸縮振動に由来の吸光度との比
が0.10以上3.0以下の共重合体である、バインダー組成物。

【化 1】



... 一般式 (2)

10

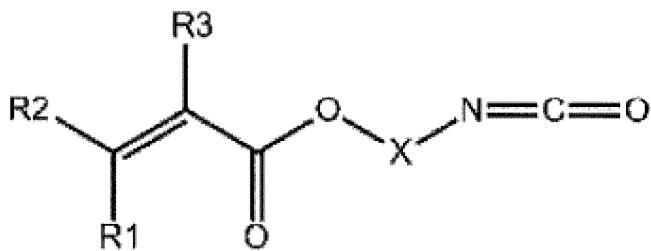
(一般式(2)中、R4、R5およびR6は、独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、または、炭素数が1以上5以下である、部分的にフッ素原子または塩素原子で置換されていてもよい直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示し、Yは、炭素原子数および酸素原子数の合計が1以上18以下であり、分子量が458以下である原子団を示し、Zは、酸素原子、硫黄原子および窒素原子からなる群から選択される原子を含む、分子量が200以下の原子団であり、Zの解離によりイソシアネート基を生成させる構造を示す。)

20

【請求項 2】

前記フッ化ビニリデン共重合体は、前記第2の構成単位が一般式(1)で示されるモノマーに由来する構造を有する共重合体である、請求項1に記載のバインダー組成物。

【化 2】



... 一般式 (1)

30

(一般式(1)中、R1、R2およびR3は、独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、または、炭素数が1以上5以下である、部分的にフッ素原子または塩素原子で置換されていてもよい直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示し、Xは、炭素原子数および酸素原子数の合計が1以上18以下であり、分子量が458以下である原子団を示す。)

40

【請求項 3】

前記フッ化ビニリデン共重合体は、前記第1の構成単位と前記第2の構成単位との合計量を100モル%としたときの、前記第2の構成単位の含有量が、0.01モル%以上10モル%以下の共重合体である、請求項1または2に記載のバインダー組成物。

【請求項 4】

前記フッ化ビニリデン共重合体は、インヘレント粘度が0.5dL/g以上5.0dL/g以下の共重合体である、請求項1～3のいずれか1項に記載のバインダー組成物。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれか1項に記載のバインダー組成物と、電極活物質と、を含む、非水電解質二次電池用電極を製造するための合剤。

【請求項 6】

50

集電体と、前記集電体の表面に形成された電極合剤層と、を有し、前記電極合剤層は、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のバインダー組成物と、電極活物質と、を含む、非水電解質二次電池用の電極。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の非水電解質二次電池用の電極を有する、非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バインダー組成物、非水電解質二次電池用電極を製造するための合剤、非水電解質二次電池用の電極および非水電解質二次電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

フッ化ビニリデン重合体（以下、単に「フッ化ビニリデン重合体」というときは、フッ化ビニリデンの単独重合体および共重合体のいずれをも含む。）は、耐薬品性、耐候性、耐汚染性などに優れるため、成形材料および塗料などに用いられる。また、フッ化ビニリデン重合体は、電気的安定性が高いという特性を有するため、非水電解質二次電池の電極活物質を集電体の表面に接着させるための電極用バインダーなどにも用いられている。一方で、フッ化ビニリデン重合体は、各種基材への接着強度が低いことがあり、基材への接着強度を高めることが求められている。

【0003】

そのため、様々な基材へのフッ素樹脂の接着強度を高める方法が検討されている。たとえば、特許文献 1 には、水酸基などの硬化性官能基を有するフッ素樹脂の硬化剤として、キシリレンジイソシアネートまたはビス（イソシアネート）シクロヘキサンから誘導されるポリイソシアネート化合物を用いることで、太陽電池モジュールの封止剤への上記フッ素樹脂の密着性が高まると記載されている。また、特許文献 2 には、主鎖がフッ素樹脂との相溶性を有し、かつ、イソシアネート基などの基材表面への反応性を有する官能基を有する接着性樹脂によって、樹脂製の基材フィルムへのフッ素樹脂の接着強度が高まると記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0004】

【文献】特開 2013 - 117023 号公報

特表 2009 - 522414 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

フッ化ビニリデン重合体を、非水電解質二次電池の電極用バインダーなどに用いるときは、集電体として用いられる銅やアルミニウムなどの金属表面への、フッ化ビニリデン重合体および活物質を含む電極合剤層の接着強度を高めることが要求される。

【0006】

40

ここで、特許文献 1 および特許文献 2 などに記載の技術によれば、金属表面へのフッ化ビニリデン重合体の接着強度も高まるため、集電体の表面への電極合剤層の接着強度も高まるのではないかと期待される。しかし、非水電解質二次電池の電極用バインダーに用いられるフッ化ビニリデン重合体には、電池のサイクル特性を高めるなどの見地から、より高い接着強度で集電体の表面に電極合剤層を接着させることが望まれる。

【0007】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、集電体の表面への電極合剤層の接着強度をより高めることができる、フッ化ビニリデン重合体を含む非水電解質二次電池のバインダー組成物、ならびに、当該バインダー組成物を用いた非水電解質二次電池用電極を製造するための合剤、非水電解質二次電池用の電極および非水電解質二次電池を提供すること

50

を、その目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するための本発明の非水電解質二次電池のバインダー組成物は、フッ化ビニリデンに由来する第1の構成単位と、イソシアネート基、または、200で1時間加熱したときにイソシアネート基を生成する構造、を有する第2の構成単位と、を有するフッ化ビニリデン共重合体を含む。

【0009】

また、上記課題を解決するための本発明の非水電解質二次電池用電極を製造するための合剤は、上記バインダー組成物と、電極活物質と、を含む。

10

【0010】

また、上記課題を解決するための本発明の非水電解質二次電池用の電極は、集電体と、前記集電体の表面に形成された電極合剤層と、を有し、上記電極合剤層は、上記バインダー組成物と、電極活物質と、を含む。

【0011】

また、上記課題を解決するための本発明の非水電解質二次電池は、上記非水電解質二次電池用の電極を有する。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、集電体の表面への電極合剤層の接着強度をより高めることができる、フッ化ビニリデン重合を含む非水電解質二次電池のバインダー組成物体、ならびに、当該バインダー組成物を用いた非水電解質二次電池用電極を製造するための合剤、非水電解質二次電池用の電極および非水電解質二次電池が提供される。

20

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明者らは上記課題について鋭意検討した結果、フッ化ビニリデンに由来する第1の構成単位と、イソシアネート基、または、200で1時間加熱したときにイソシアネート基を生成する構造、を有する第2の構成単位と、を有するフッ化ビニリデン共重合体（以下、「フッ化ビニリデン共重合体（A）」ともいう。）を含むバインダー組成物によれば、集電体の表面への電極合剤層の接着性を従来技術よりも高め得ることを見出し、さらに検討を重ねて、本発明を完成させた。

30

【0014】

なお、特許文献1および特許文献2に記載のように、イソシアネート基を有する樹脂をフッ化ビニリデン重合体と併用しても、上記フッ化ビニリデン重合体を含む電極合剤層の基材への接着性を高められると期待される。これに対し、フッ化ビニリデン共重合体（A）は、非水電解質二次電池のバインダーなどに要求される繰り返し使用にも十分に耐え得るような、より高い接着性を有する電極合剤層を実現することができる。これは、フッ化ビニリデン重合体の分子内にイソシアネート基、または、200で1時間加熱したときにイソシアネート基を生成する構造（以下、単に「NCO生成構造」ともいう。）、を有するため、共重合体そのものの接着性が高まったためと考えられる。

40

【0015】

また、特許文献1および特許文献2に記載のような2液性の組成物は、使用時に混合などの操作が必要であり、非水電解質二次電池用の電極の大量生産などには不向きである。これに対し、フッ化ビニリデン共重合体（A）は、フッ化ビニリデン重合体の分子内にイソシアネート基、または、200で1時間加熱したときにイソシアネート基を生成する構造（以下、単に「NCO生成構造」ともいう。）、を有するため、使用時の混合などが不要であり、集電体の表面へ塗布しての非水電解質二次電池用の電極の生産などをより容易とする。

【0016】

なお、本発明者らの知見によると、フッ化ビニリデン共重合体（A）を用いた正極または

50

負極形成用のスラリー合剤は、長時間保存してもゲル化しにくい。そのため、フッ化ビニリデン共重合体（A）を含むバインダー組成物は、たとえば電極を製造するための合剤とした後の長期間の保存および輸送などを可能としたり、ゲル化による集電体表面への塗布不良を抑制したりすることができる。

【0017】

1. バインダー組成物

本発明の一実施形態に関する非水電解質二次電池のバインダー組成物は、少なくともフッ化ビニリデン共重合体（A）を有する。なお、本明細書において、「非水電解質二次電池のバインダー組成物」または「バインダー組成物」とは、非水電解質二次電池の集電体上に電極活物質を保持するために用いられる樹脂組成物を意味する。

10

【0018】

フッ化ビニリデン共重合体（A）は、フッ化ビニリデンに由来する第1の構成単位と、イソシアネート基、または、200で1時間加熱したときにイソシアネート基を生成する構造（NCO生成構造）、を有する第2の構成単位と、を有する共重合体である。フッ化ビニリデン共重合体（A）は、上記第1の構成単位または第2の構成単位以外の、他の構成単位を有してもよい。

【0019】

1-1. 第1の構成単位

第1の構成単位は、フッ化ビニリデンに由来する構成単位である。

20

【0020】

フッ化ビニリデン共重合体（A）中の第1の構成単位と第2の構成単位との合計量を100モル%としたとき、フッ化ビニリデン共重合体（A）中の第1の構成単位の含有量は、90モル%以上99.99モル%以下であることが好ましく、93モル%以上99.98モル%以下であることがより好ましく、96モル%以上99.97モル%以下であることがさらに好ましい。フッ化ビニリデン共重合体（A）中の第1の構成単位の含有量は、原料として仕込むモノマー中のフッ化ビニリデンの割合を調整することで、上記範囲に調整することができる。また、フッ化ビニリデン共重合体（A）中の上記第1の構成単位の含有量の割合は、¹H-NMRおよび赤外分光法などの公知の測定法により求めることができる。

【0021】

30

1-2. 第2の構成単位

第2の構成単位は、イソシアネート基を有する構成単位、または、NCO生成構造を有する構成単位である。典型的には、第2の構成単位は、イソシアネート基またはNCO生成構造を側鎖に有する。

【0022】

第2の構成単位は、たとえば、エチレン性不飽和基およびイソシアネート基を分子内に含むモノマー（以下、単に「NCOモノマー」ともいう。）、または、エチレン性不飽和基およびNCO生成構造を分子内に含むモノマー（以下、当該モノマーを単に「NCO生成モノマー」ともいう。）に由来する構造を有する構成単位とすることができます。

【0023】

40

たとえば、第2の構成単位は、電子線などの照射により活性化されたフッ化ビニリデン重合体に、NCOモノマーまたはNCO生成モノマーをグラフト重合させることで、フッ化ビニリデン共重合体（A）内に導入することができる。

【0024】

あるいは、第2の構成単位は、フッ化ビニリデンと、NCO生成モノマーと、を共重合させることで、フッ化ビニリデン共重合体（A）内に導入することができる。

【0025】

NCOモノマーまたはNCO生成モノマーは、たとえば、炭素原子、酸素原子および窒素原子を含む原子団と、エチレン性不飽和基と、が互いに接続された構造を有し、上記原子団がイソシアネート基またはNCO生成構造を有する、化合物とすることができます。上記

50

原子団は、高い電気的安定性などのフッ化ビニリデン重合体に特有の特性を阻害しにくくする観点から、炭素原子数および酸素原子数の合計が1以上18以下であり、分子量が500以下の原子団であることが好ましい。

【0026】

NCOモノマーまたはNCO生成モノマーが有するエチレン性不飽和基は、特に限定されないものの、たとえば、ビニル基、または、(メタ)アクリロイル基などのRR'C=CR'CO-で表される官能基(R、R'およびR'')は、独立して、水素原子、塩素原子、または、炭素数が1以上5以下である、部分的に塩素原子で置換されていてもよい直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示す。)とすることができます、反応性の高さからは(メタ)アクリロイル基が好ましい。なお、本明細書において、(メタ)アクリロイルとは「アクリロイルまたはメタクリロイル」を意味し、(メタ)アクリレートとは「アクリレートまたはメタクリレート」を意味し、(メタ)アクリル酸とは「アクリル酸またはメタクリル酸」を意味する。

10

【0027】

NCOモノマーは、分子内に1個以上のイソシアネート基を有すればよいが、分子内に1個のみのイソシアネート基を有してもよいし、分子内に2個以上のイソシアネート基を有してもよい。

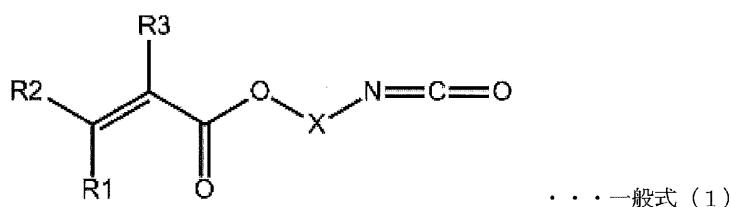
【0028】

NCOモノマーは、たとえば、以下の一般式(1)で示される構造を有するモノマーとすることができる。

20

【0029】

【化1】



【0030】

30

一般式(1)において、R1、R2およびR3は、独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、または、炭素数が1以上5以下である、部分的にフッ素原子または塩素原子で置換されていてもよい直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示す。Xは、炭素原子数および酸素原子数の合計が1以上18以下であり、分子量が458以下である原子団、好ましくは直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキレン基またはオキシアルキレン基を示す。

【0031】

NCOモノマーの例には、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート(IEA/IEMA)、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレート、2-イソシアナト-1-メチルエチル(メタ)アクリレート、2-イソシアナト-1,1-ジメチルエチル(メタ)アクリレート、および4-イソシアナトシクロヘキシル(メタ)アクリレートなどが含まれる。これらのうち、入手の容易さなどからは、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートが好ましい。

40

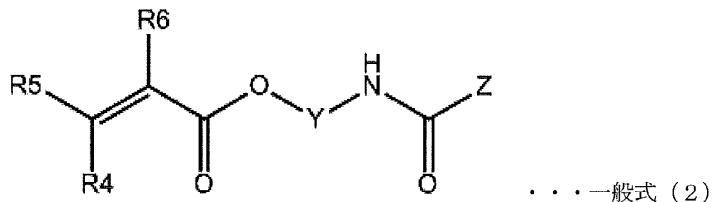
【0032】

NCO生成モノマーは、たとえば、以下の一般式(2)で示される構造を有するモノマーとすることができます。

【0033】

50

【化2】



【0034】

一般式(2)において、R4、R5およびR6は、独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、または、炭素数が1以上5以下である、部分的にフッ素原子または塩素原子で置換されていてもよい直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示す。Yは、炭素原子数および酸素原子数の合計が1以上18以下であり、分子量が458以下である原子団、好ましくは直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキレン基またはオキシアルキレン基を示す。Zは、酸素原子、硫黄原子および窒素原子からなる群から選択される原子を含む、分子量が200以下の原子団であり、Zの解離によりイソシアネート基を生成させる構造を示す。

10

【0035】

NCO生成モノマーが有する、NCO生成構造の例には、イソシアネート基をブロック剤(一般式(2)においては原子団Z)でマスクして得られる公知のブロックイソシアネート構造が含まれる。ただし、NCO生成構造は、上記加熱によりイソシアネート基が生成される限りにおいて、公知のブロックイソシアネート構造に限定されるものではない。NCO生成構造は、フッ化ビニリデン共重合体(A)を含む組成物を集電体の表面に塗布して加熱したときなどに、接着性の高いイソシアネート基を生成するため、フッ化ビニリデン共重合体(A)の集電体の表面への接着性を高めることができる。

20

【0036】

NCO生成構造がブロックイソシアネート構造であるときの、上記ブロック剤の例には、オキシム系化合物、ピラゾール系化合物、メルカプタン系化合物、アルコール系化合物、アルキルフェノール系化合物、フェノール系化合物、活性メチレン系化合物、酸アミド系化合物、酸イミド系化合物、イミダゾール系化合物、尿素系化合物、アミン系化合物、およびイミド系化合物などの、公知のブロック剤が含まれる。

30

【0037】

上記ブロック剤としてのオキシム系化合物の例には、ブタノンオキシム(メチルエチルケトンオキシム)、ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、およびシクロヘキサンオキシムなどが含まれる。

【0038】

上記ブロック剤としてのピラゾール系化合物の例には、ピラゾール、3-メチルピラゾール、および3,5-ジメチルピラゾールなどが含まれる。

【0039】

上記ブロック剤としてのメルカプタン系化合物の例には、ブチルメルカプタン、およびドデシルメルカプタンなどが含まれる。

40

【0040】

上記ブロック剤としてのアルコール系化合物の例には、メタノール、エタノール、2-ブロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサンオール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノールなどが含まれる。

【0041】

上記ブロック剤としてのアルキルフェノール系化合物の例には、炭素原子数4以上のアルキル基を置換基として有するモノアルキルフェノール類化合物またはジアルキルフェノール類化合物が含まれる。

【0042】

50

上記ブロック剤としてのモノアルキルフェノール類化合物の例には、n-プロピルフェノール、i-プロピルフェノール、n-ブチルフェノール、sec-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、n-ヘキシルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、n-オクチルフェノール、およびn-ノニルフェノールなどが含まれる。

【0043】

上記ブロック剤としてのジアルキルフェノール類化合物の例には、ジ-n-プロピルフェノール、ジイソプロピルフェノール、イソプロピルクレゾール、ジ-n-ブチルフェノール、ジ-t-ブチルフェノール、ジ-sec-ブチルフェノール、ジ-n-オクチルフェノール、ジ-2-エチルヘキシルフェノール、およびジ-n-ノニルフェノールなどが含まれる。

10

【0044】

上記ブロック剤としてのフェノール系化合物の例には、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、スチレン化フェノール、およびヒドロキシ安息香酸エステルなどが含まれる。

【0045】

上記ブロック剤としての活性メチレン系化合物の例には、イソブタノイル酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、およびアセチルアセトンなどが含まれる。

【0046】

上記ブロック剤としての酸アミド系化合物の例には、アセトアニリド、酢酸アミド、-カプロラクタム、-バレロラクタム、および-ブチロラクタムなどが含まれる。

20

【0047】

上記ブロック剤としての酸イミド系化合物の例には、コハク酸イミド、およびマレイン酸イミドなどが含まれる。

【0048】

上記ブロック剤としてのイミダゾール系化合物の例には、イミダゾール、および2-メチルイミダゾールなどが含まれる。

【0049】

上記ブロック剤としての尿素系化合物の例には、尿素、チオ尿素、およびエチレン尿素などが含まれる。

【0050】

上記ブロック剤としてのアミン系化合物の例には、ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、イソプロピルエチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ(2-ブチルアミン)、ジ(t-ブチル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、N-t-ブチルシクロヘキシルアミン、2-メチルピペリジン、2,6-ジメチルピペリジン、および2,2,6,6-テトラメチルピペリジンなどが含まれる。

30

【0051】

上記ブロック剤としてのイミン系化合物の例には、エチレンイミン、およびポリエチレンイミンなどが含まれる。

【0052】

これらのブロック剤は、ブロック剤が解離してイソシアネート基が生成する温度、およびフッ化ビニリデン共重合体(A)中へのNCO生成構造の導入のしやすさ、などに応じて適宜選択すればよい。なお、ブロック剤は、フッ化ビニリデン共重合体(A)を含む電極用合剤を電極表面に塗布した後、合剤を乾燥させる際の加熱温度などで解離することが好ましい。ブロック解離温度をより低くする観点からは、ブロック剤は、ブタノンオキシム、ピラゾール、マロン酸ジエステルなどが好ましく、ブタノンオキシムおよびピラゾールが好ましい。また、これらのうち、フッ化ビニリデン共重合体(A)を含むバインダー組成物から製造した合剤などをよりゲル化しにくくする観点からは、ブロック剤は、ピラゾールが好ましい。

40

【0053】

また、上記ブロック剤または一般式(2)においてZで示される原子団は、加熱により解

50

離された後のイソシアネート基との再反応によりイソシアネートをマスクしてしまうことによる剥離強度の低下を抑制する観点から、揮発温度（沸点）が低いことが好ましい。上記観点から、上記ブロック剤または一般式（2）において Z で示される原子団は、沸点が100以上220以下であることが好ましく、100以上200以下であることがより好ましく、120以上180以下であることがさらに好ましい。

【0054】

フッ化ビニリデン共重合体（A）中の第1の構成単位と第2の構成単位との合計量を100モル%としたとき、フッ化ビニリデン共重合体（A）中の第2の構成単位の含有量は、0.01モル%以上10モル%以下であることが好ましく、0.02モル%以上7モル%以下であることがより好ましく、0.03モル%以上4モル%以下であることがさらに好ましい。上記第2の構成単位の含有量をより多くすることで、集電体の表面への電極合剤層の接着強度をより高めることができる。一方で、上記第2の構成単位の含有量が過剰であると、フッ化ビニリデン共重合体（A）が架橋することにより非水電解液への溶解性が低下することによる、接着強度の低下が生じることがある。そのため、第2の構成単位の含有量を上記範囲で調製することで、集電体の表面への電極合剤層の接着強度を所望の程度に高めることが可能となる。フッ化ビニリデン共重合体（A）中の第2の構成単位の含有量は、フッ化ビニリデンに対する、共重合またはグラフト重合させるNCOモノマーまたはNCO生成モノマーの割合を調整することで、上記範囲に調整することができる。また、フッ化ビニリデン共重合体（A）中の上記第2の構成単位の含有量の割合は、¹H-NMRおよび赤外分光法などの公知の測定法により求めることができる。

10

20

30

【0055】

1-3. その他の構成単位

フッ化ビニリデン共重合体（A）は、上述した第1の構成単位と第2の構成単位以外の他の構成単位を有してもよい。

【0056】

たとえば、フッ化ビニリデン共重合体（A）は、結晶性を制御する観点から、フッ化ビニリデンと共に重合可能な、フッ化ビニリデン以外の含フッ素アルキルビニル化合物（以下、単に「フッ化モノマー」ともいう。）に由来する構成単位を有してもよい。上記フッ化モノマーの例には、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンなどが含まれる。これらのうち、結晶性の制御をより容易にする観点からは、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンが好ましく、ヘキサフルオロプロピレンがより好ましい。

30

【0057】

フッ化ビニリデン共重合体（A）中の上記フッ化モノマーに由来する構成単位の含有量は、フッ化ビニリデン共重合体（A）の全質量に対して2質量%以上10質量%未満であることが好ましく、3質量%以上9質量%以下であることがより好ましく、4質量%以上8質量%以下であることがさらに好ましい。

【0058】

また、フッ化ビニリデン共重合体（A）は、集電体の表面への接着強度をより高めたり、液体（たとえば、非水電解質二次電池用の電解液）と接触したときの膨潤などを抑制したりする観点から、フッ化ビニリデンと共に重合可能な、水素原子が少なくとも部分的にフッ素原子で置換された架橋性アルキルビニル化合物（以下、単に「架橋性モノマー」ともいう。）に由来する構成単位を有してもよい。上記架橋性モノマーの例には、パーフルオロジビニルエーテルおよびパーフルオロアルキレンジビニルエーテルなどが含まれる。なお、上記パーフルオロアルキレンジビニルエーテルは、すべての水素原子がフッ素原子で置換された2つのビニルエーテル基が、炭素数1以上6以下の直鎖状または分岐鎖状の2価のパーフルオロアルキレン基で結合された構造を有する化合物とすることができます。

40

【0059】

フッ化ビニリデン共重合体（A）中の上記架橋性モノマーに由来する構成単位の含有量は

50

、フッ化ビニリデン共重合体(A)の全質量に対して 0 質量 % より多く 5 質量 % 未満であることが好ましく、 0 . 1 質量 % 以上 4 質量 % 以下であることがより好ましく、 0 . 3 質量 % 以上 3 質量 % 以下であることがさらに好ましい。

【 0 0 6 0 】

また、フッ化ビニリデン共重合体(A)は、共重合体に極性を付与して集電体の表面への接着強度をより高める観点から、不飽和二塩基酸または不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構成単位を有してもよい。上記不飽和二塩基酸は、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体であり、特に 2 つのカルボキシル基が、炭素数 1 以上 6 以下の直鎖状または分岐鎖状の不飽和アルキレン基で結合された化合物とすることができます。上記不飽和二塩基酸の例には、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、およびシトラコン酸などが含まれる。上記不飽和二塩基酸モノエステルは、上記不飽和二塩基酸に由来するモノエステル化合物である。上記不飽和二塩基酸モノエステルの例には、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステル、およびシトラコン酸モノエチルエステルなどが含まれる。

【 0 0 6 1 】

また、フッ化ビニリデン共重合体(A)は、共重合体に極性を付与して集電体の表面への接着強度をより高める観点から、フッ化ビニリデンと共に重合可能な、極性基を含有する化合物(以下、単に「極性基含有化合物」ともいう。)に由来する構成単位を有してもよい。上記極性基含有化合物の例には、(メタ)アクリル酸、 2 - カルボキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、(メタ)アクリロイロキシプロピルコハク酸、およびグリシジル(メタ)アクリレートなどが含まれる。

【 0 0 6 2 】

フッ化ビニリデン共重合体(A)中の上記不飽和二塩基酸、不飽和二塩基酸モノエステルまたは含フッ素重合性モノマーに由来する構成単位の含有量は、集電体の表面へのフッ化ビニリデン共重合体(A)の接着性を顕著に低下させない範囲で任意に設定することができる。

【 0 0 6 3 】

1 - 4 . 物性など

フッ化ビニリデンによる高い耐薬品性、耐候性、耐汚染性および電気的安定性、特に高い電気的安定性を確保するため、フッ化ビニリデン共重合体(A)中のフッ化ビニリデンに由来する構成単位の含有量は、フッ化ビニリデン共重合体(A)の全質量に対して 50 質量 % 以上であることが好ましく、 80 質量ル % 以上であることがより好ましく、 85 質量 % 以上であることがさらに好ましく、 87 質量 % 以上であることが特に好ましい。

【 0 0 6 4 】

また、フッ化ビニリデン共重合体(A)は、作製された電極の耐衝撃性を高めたり、電極への加工性を高めたりする観点から、インヘレント粘度(i)が 0 . 50 d 1 / g 以上 5 . 0 d 1 / g 以下であることが好ましく、 1 . 0 d 1 / g 以上 4 . 0 d 1 / g 以下であることがより好ましく、 1 . 0 d 1 / g 以上 3 . 5 d 1 / g 以下であることがさらに好ましく、 1 . 5 d 1 / g 以上 3 . 5 d 1 / g 以下であることが特に好ましい。

【 0 0 6 5 】

上記インヘレント粘度(i)は、フッ化ビニリデン共重合体(A)を N - メチルピロリドン(NMP)に溶解させた溶液の 30 η における粘度(η)、NMP の 30 η における粘度(η_0)、および上記溶液におけるフッ化ビニリデン共重合体(A)の濃度(C)から、以下の式により求めることができる。

$$i = (1 / C) \cdot \ln (\eta / \eta_0)$$

【 0 0 6 6 】

また、フッ化ビニリデンによる高い耐薬品性、耐候性、耐汚染性および電気的安定性、特に高い電気的安定性と、イソシアネート基または NCO 生成構造による高い接着性と、を両立させる観点から、フッ化ビニリデン共重合体(A)は、 200 $^\circ\text{C}$ で 1 時間加熱した後のフッ化ビニリデン共重合体(A)を測定して得られた赤外分光スペクトル(IR スペ

クトル)から算出される、イソシアネート基の伸縮運動に由来の吸光度比(ANCO)が、0.10以上30以下であることが好ましく、0.10以上15以下であることがより好ましく、0.10以上10以下であることがさらに好ましく、0.10以上5.0以下であることがさらに好ましく、0.10以上3.0以下であることがさらに好ましく、0.10以上2.0以下であることがさらに好ましく、0.10以上1.0以下であることがさらに好ましく、0.10以上0.50以下であることがさらに好ましい。

【0067】

上記ANCOは、 $1500\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ の範囲で求められた赤外分光スペクトル(IRスペクトル)における、 2280 cm^{-1} 付近に検出されるイソシアネート基の伸縮振動に由来の吸光度(A₂₂₈₀)と、 3023 cm^{-1} 付近に検出されるC-Hの伸縮振動に由来の吸光度(A₃₀₂₃)と、から、以下の式により算出することができる。

$$\text{ANCO} = \text{A}_{2280} / \text{A}_{3023}$$

【0068】

1-5. フッ化ビニリデン共重合体(A)の合成方法

フッ化ビニリデン共重合体(A)は、フッ化ビニリデンを乳化重合法および懸濁重合法を含む公知の重合方法で重合させ、その後、NCOモノマーまたはNCO生成モノマーを得られた重合体にグラフト重合させて、合成することができる。

【0069】

あるいは、フッ化ビニリデン共重合体(A)は、フッ化ビニリデンとNCO生成モノマーとを、乳化重合法および懸濁重合法を含む公知の重合方法で共重合させて、合成することができる。

【0070】

フッ化ビニリデン共重合体(A)が、上述したフッ化モノマー、架橋性モノマー、不飽和二塩基酸、不飽和二塩基酸モノエステル、および含フッ素重合性モノマーなどの、フッ化ビニリデン、NCOモノマーまたはNCO生成モノマー以外のモノマーに由来する構成単位を含むときは、上記重合時にこれらのモノマーを共重合させればよい。

【0071】

1-5-1. 乳化重合法

乳化重合法では、上述した各モノマーが難溶である液性媒体、上記各モノマー、および乳化剤を混合して得られる混合液に、さらに上記液性媒体に溶解性の重合開始剤を加えて、上記モノマーを重合させる。

【0072】

上記液性媒体は、上述した各モノマーが難溶であればよい。上述した各モノマーは、水に難溶性であるため、上記液性媒体は、水であることが好ましい。

【0073】

上記乳化剤は、上記各モノマーによるミセルを上記液性媒体中に形成し、かつ、乳化重合法により合成される重合体を上記液性媒体中に安定に分散させることができるものであればよく、公知の界面活性剤から適宜選択して用いることができる。上記乳化剤は、フッ化ビニリデン共重合体の合成に従来から用いられている界面活性剤であればよく、たとえば、過フッ素化界面活性剤、部分フッ素化界面活性剤および非フッ素化界面活性剤などとすることができる。これらの界面活性剤のうち、パーフルオロアルキルスルホン酸およびその塩、パーフルオロアルキルカルボン酸およびその塩、ならびに、フルオロカーボン鎖またはフルオロポリエーテル鎖を有するフッ素系界面活性が好ましく、パーフルオロアルキルカルボン酸およびその塩がより好ましい。

【0074】

上記重合開始剤は、上記液性媒体に溶解性の重合開始剤であり、たとえば、水溶性過酸化物、水溶性アゾ系化合物およびレドックス開始剤系などとすることができます。上記水溶性過酸化物の例には、過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウムなどが含まれる。上記水溶性アゾ系化合物の例には、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル(AIBN)および2

10

20

30

40

50

, 2' - アゾビス - 2 - メチルピチロニトリル (A M B N) などが含まれる。上記レドックス開始剤系の例には、アスコルビン酸 - 過酸化水素などが含まれる。これらのうち、重合開始剤は、水溶性過酸化物であることが好ましい。

【 0 0 7 5 】

なお、乳化重合法は、ソープフリー乳化重合法またはミニエマルション重合法であってもよい。

【 0 0 7 6 】

ソープフリー乳化重合法では、上記乳化剤として、分子中に重合性の二重結合をもち、かつ乳化剤としても作用する物質である、反応性乳化剤を用いることが好ましい。上記反応性乳化剤は、重合の初期には系中に上記ミセルを形成するが、重合が進行するにつれ、モノマーとして重合反応に使用されて消費されるため、最終的に得られる反応系中には、遊離した状態ではほとんど存在しない。そのため、上記反応性乳化剤は、得られる重合体の粒子表面にブリードアウトしにくい。

10

【 0 0 7 7 】

上記反応性乳化剤の例には、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム、メタクリロイルオキシポリオキシプロピレン硫酸エステルナトリウムおよびアルコキシポリエチレングリコールメタクリレートなどが含まれる。

【 0 0 7 8 】

なお、反応性乳化剤なしでも上記各モノマーが上記液性媒体に分散する場合には、反応性乳化剤を用いずにソープフリー重合を行うことができる。

20

【 0 0 7 9 】

ミニエマルション重合法では、超音波発振器などを用いて強いせん断力をかけて上記ミセルをサブミクロンサイズまで微細化して、重合を行なう。このとき、微細化されたミセルを安定化するために、公知のハイドロホーブを混合液に添加する。ミニエマルション重合法では、典型的には、上記ミセルのそれぞれの内部でのみ重合反応が生じ、上記ミセルのそれぞれが重合体の微粒子となるため、得られる重合体の微粒子の粒径および粒径分布などを制御しやすい。

【 0 0 8 0 】

1 - 5 - 2 . 懸濁重合法

懸濁重合法は、油溶性の重合開始剤を上記各モノマーに溶解させて得られるモノマー分散液を、懸濁剤、連鎖移動剤、安定剤および分散剤などを含む水中で機械的に攪拌しつつ加温することにより、上記モノマーを懸濁および分散させつつ、懸濁したモノマーによる液滴の中で重合反応を生じさせる。懸濁重合法では、典型的には、上記モノマーによる液滴のそれぞれの内部でのみ重合反応が生じ、上記モノマーによる液滴のそれぞれが重合体の微粒子となるため、得られる重合体の微粒子の粒径および粒径分布などを制御しやすい。

30

【 0 0 8 1 】

上記重合開始剤の例には、ジイソプロピルバーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルバーオキシジカーボネート、ジノルマルヘプタフルオロプロピルバーオキシジカーボネート、ジイソプロピルバーオキシジカーボネート、イソブチリルバーオキサイド、ジ(クロロフルオロアシル)バーオキサイド、ジ(ペルフルオロアシル)バーオキサイド、および t - プチルペルオキシビラートなどが含まれる。

40

【 0 0 8 2 】

上記懸濁剤の例には、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、およびアクリル酸系重合体などが含まれる。

【 0 0 8 3 】

上記連鎖移動剤の例には、酢酸エチル、酢酸メチル、炭酸ジエチル、アセトン、エタノール、n - プロパノール、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、プロピオン酸エチル、および四塩化炭素などが含まれる。

【 0 0 8 4 】

50

1 - 5 - 3 . グラフト変性

上記グラフト重合は、上述の重合法で得られたフッ化ビニリデン重合体に、窒素などの不活性ガスによる雰囲気中で放射線を照射する。その後、放射線の照射により活性化したフッ化ビニリデン重合体と、NCOモノマーまたはNCO生成モノマーと、を混合し、上記フッ化ビニリデン重合体とNCOモノマーまたはNCO生成モノマーとを反応させる。

【0085】

上記放射線は、 γ 線、 β 線、X線、中性子線、陽子線、および電子線などとすることができますが、安全性および反応性の観点からは γ 線および電子線が好ましく、電子線がより好ましい。上記放射線は、上記混合物の吸収線量が、0.1 kGy以上200 kGy以下となるように照射されることが好ましく、1 kGy以上50 kGy以下となるように照射されることがより好ましい。

10

【0086】

上記放射線の照射により活性化したフッ化ビニリデン重合体と、NCOモノマーまたはNCO生成モノマーと、を混合する際に、NCOモノマーまたはNCO生成モノマーを溶解させる溶媒をさらに混合してもよい。

【0087】

2 . バインダー組成物の用途

上記バインダー組成物は、非水電解質二次電池のバインダーを製造するために用いることができる。上記バインダー組成物は、非水電解質二次電池用の電極を作製するための材料とするとき、1液性の組成物として用いられる。

20

【0088】

2 - 1 . 非水電解質二次電池の電極を製造するための合剤

上記バインダー組成物は、電極活物質と混合して、非水電解質二次電池の電極を製造するための合剤としてもよい。上記合剤は、任意に、導電助剤、非水溶媒、顔料分散剤、接着補助剤、およびその他の樹脂を含んでいてもよい。

【0089】

上記電極活物質は、負極用の活物質でもよいし、正極用の活物質でもよい。

【0090】

上記負極用の活物質の例には、従来から負極用の活物質として用いられている炭素材料、金属材料、合金材料および金属酸化物などが含まれる。これらのうち、電池のエネルギー密度をより高める観点からは、炭素材料が好ましく、人造黒鉛、天然黒鉛、難黒鉛化炭素および易黒鉛化炭素などがより好ましい。上記人造黒鉛の例には、有機材料を炭素化し、さらに高温で熱処理を行い、粉碎および分級することにより得られる人造黒鉛が含まれる。上記難黒鉛化炭素の例には、石油ピッチ由来の材料を1000~1500で焼成することにより得られる難黒鉛化炭素が含まれる。なお、正極活物質は、市販品であってもよい。

30

【0091】

電解液の分解を抑制して、初期の不可逆容量の増加を抑制する観点から、上記負極用の活物質の比表面積は、0.3 m²/g以上10 m²/g以下であることが好ましく、0.6 m²/g以上6 m²/g以下であることがより好ましい。

40

【0092】

上記正極用の活物質の例には、リチウム系正極活物質が含まれる。リチウム系正極活物質の例には、LiCoO₂、LiNi_xCo_{1-x}O₂ (0 < x < 1)などの一般式LiM_Y₂ (Mは、Co、Ni、Fe、Mn、Cr、およびVなどの遷移金属のうち1種または2種以上、Yは、OおよびSなどのカルコゲン元素)で表わされる複合金属カルコゲン化合物、LiMn₂O₄などのスピネル構造をとる複合金属酸化物、およびLiFePO₄などのオリビン型リチウム化合物等が含まれる。なお、正極活物質は、市販品であってもよい。

【0093】

電解液の分解を抑制して、初期の不可逆容量の増加を抑制する観点から、上記正極用の活

50

物質の比表面積は、0.05m²/g以上50m²/g以下であることが好ましく、0.1m²/g以上30m²/g以下であることがより好ましい。

【0094】

なお、電極活物質の上記比表面積は、窒素吸着法により求めることができる。

【0095】

上記導電助剤は、電極活物質同士、または電極活物質と集電体との間の導電性をより高めることができる。

【0096】

上記導電助剤の例には、アセチレンブラック、ケッテンブラック、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、およびカーボンファイバーなどが含まれる。

10

【0097】

上記導電助剤の添加量は、使用する導電助剤の種類に応じて任意に設定できるが、上記導電性の向上および導電助剤の分散性をともに高める観点からは、上記合剤は、電極活物質、フッ化ビニリデン共重合体(A)および導電助剤の合計量に対して、上記導電助剤を0.1質量%15質量%以下の量で含有することができ、0.1質量%以上7質量%以下の量で含有することが好ましく、0.1質量%以上5質量%以下の量で含有することがより好ましい。

【0098】

上記非水溶媒の例には、アセトン、ジメチルスルホキシド、エチルメチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、酢酸エチル、-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトアミド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートなどが含まれる。

20

【0099】

上記顔料分散剤の例には、ポリビニルピロリドンなどが含まれる。

【0100】

上記接着補助剤の例には、ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸などが含まれる。

【0101】

上記その他の樹脂の例には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、およびポリアクリロニトリル(PAN)などが含まれる。上記他の樹脂の含有量は、バインダー組成物の添加量に対して25質量%以下であることが好ましい。

30

【0102】

上記合剤は、バインダー組成物および電極活物質の合計量を100質量部としたとき、0.2質量部以上15質量部以下のバインダー組成物を添加してなることが好ましく、0.5質量部以上10質量部以下のバインダー組成物を添加してなることがより好ましい。一方で、上記合剤は、バインダー組成物および電極活物質の合計量を100質量部としたとき、85質量部以上99.8質量部以下の電極活物質を含むことが好ましく、90質量部以上99.5質量部以上以下の電極活物質を含むことがより好ましい。

【0103】

導電助剤を含む場合、上記合剤は、バインダー組成物および電極活物質の合計量を100質量部としたとき、0.5質量部以上15質量部以下の導電助剤を含むことが好ましく、0.5質量部以上5質量部以上以下の導電助剤を含むことがより好ましい。

40

【0104】

上記合剤は、バインダー組成物および電極活物質の合計量を100質量部としたとき、20質量部以上300質量部以下の非水溶媒を含むことが好ましく、50質量部以上200質量部以上以下の非水溶媒を含むことがより好ましい。

【0105】

上記合剤は、バインダー組成物、電極活物質および導電助剤の合計量を100質量部としたとき、0.1質量部以上10質量部以下の増粘剤を含むことが好ましく、0.1質量部

50

以上 5 質量部以上以下 の増粘剤を含むことがより好ましい。

【 0 1 0 6 】

上記配合比で各成分を含む上記合剤は、集電体への接着強度が高い電極合剤層を作製することができる。

【 0 1 0 7 】

上記合剤は、上述したバインダー組成物に、電極活物質および増粘剤などの成分を添加して混合することにより作製することができる。

【 0 1 0 8 】

2 - 2 . 非水電解質二次電池の電極

上記合剤は、負極または正極用の集電体の表面に塗布して乾燥させて電極合剤層とすることで、非水電解質二次電池用の電極を作製することができる。上記電極合剤層は、上記集電体の一方の面のみに形成されてもよいが、両方の面に形成されることが好ましい。

10

【 0 1 0 9 】

上記負極用の集電体の例には、銅が含まれる。銅は、金属銅でもよいが、他の媒体の表面に銅箔を施したものでもよい。

【 0 1 1 0 】

上記正極用の集電体の例には、アルミニウムが含まれる。アルミニウムは、他の媒体の表面にアルミニウム箔を施したものでもよいし、網状のアルミニウムを附加したものでもよい。

20

【 0 1 1 1 】

上記負極または正極用の集電体は、厚みが 5 μm 以上 100 μm 以下であることが好ましく、5 μm 以上 20 μm 以下であることがより好ましい。

【 0 1 1 2 】

上記電極合剤層は、上記集電体上に上述した合剤を塗布し、乾燥させることにより形成することができる。塗布方法は、特に限定されないが、バーコーター、ダイコーター、およびコンマコーティングで塗布する方法などとすることができます。上記塗布後の乾燥は、通常、50 以上 150 以下で 1 分以上 300 分以下行う。乾燥は、異なる温度で複数回行つてもよい。乾燥の際には、圧力を印加してもよいが、通常は、大気圧下または減圧下で乾燥を行う。乾燥後に熱処理を行ってもよい。熱処理は、通常、100 以上 300 以下で 10 秒以上 300 分以下行う。

30

【 0 1 1 3 】

フッ化ビニリデン共重合体 (A) が、上述した NCO 生成構造を有するときは、上記乾燥は、NCO 生成構造からイソシアネート基が生成する温度および時間となるように行う。たとえば、上記乾燥を、100 以上で 1 時間以上行えばよい。

【 0 1 1 4 】

上記塗布および乾燥後、さらにプレス処理を行ってもよい。プレス処理は、通常、1 MPa 以上 200 MPa 以下で行われる。プレス処理を行うことにより、電極密度を向上させることができる。

【 0 1 1 5 】

上記電極合剤層は、正極は厚みが 40 μm 以上 500 μm 以下であることが好ましく、100 μm 以上 400 μm 以下であることがより好ましい。上記電極合剤層は、負極は厚みが 20 μm 以上 400 μm 以下であることが好ましく、40 μm 以上 300 μm 以下であることがより好ましい。

40

【 0 1 1 6 】

上記電極合剤層は、目付量が 20 g / m² 以上 700 g / m² 以下であることが好ましく、30 g / m² 以上 500 g / m² 以下であることがより好ましい。

【 0 1 1 7 】

2 - 3 . 非水電解質二次電池

上記電極は、公知の非水電解質およびセパレータなどと組み合わせて、非水電解質二次電池とすることができます。

50

【実施例】

【0118】

以下、本発明の具体的な実施例を比較例とともに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0119】

1. (共)重合体の合成

1-1. フッ化ビニリデン共重合体の合成

ポリエチレン製の袋(株式会社日本生産社製、ラミジップ(「ラミジップ」は同社の登録商標))に脱酸素剤および60gのポリフッ化ビニリデン(株式会社クレハ製KF#7200)を入れ、袋内を窒素置換した。その後、袋の入り口をヒートシールし、密封した。このポリフッ化ビニリデンが密封された袋に、上記ポリフッ化ビニリデンの吸収線量が30kGyとなるように電子線を照射し、電子線照射ポリフッ化ビニリデンを作製した。

10

【0120】

その後、内容積が100mLのねじ口びんに、0.52gのメタクリル酸2-イソシアナトエチル(シグマアルドリッヂ製、IEMA)、51.38gのトルエン、および30gの上記電子線照射ポリフッ化ビニリデンを仕込み、窒素雰囲気化で混合した後に室温で3時間静置した。このようにして得られた重合体スラリーをアセトン洗浄した後、乾燥させて、イソシアネート基を含むポリフッ化ビニリデンのグラフト重合体であるフッ化ビニリデン共重合体A-1を得た。

20

【0121】

1-1-1. フッ化ビニリデン共重合体A-2

メタクリル酸2-イソシアナトエチルの仕込み量を1.56gとし、トルエンの仕込み量を50.34gとした以外はフッ化ビニリデン共重合体A-1の合成と同様の操作を行い、イソシアネート基を含むポリフッ化ビニリデンのグラフト重合体であるフッ化ビニリデン共重合体A-2を得た。

【0122】

1-1-2. フッ化ビニリデン共重合体A-3

メタクリル酸2-イソシアナトエチルの仕込み量を2.60gとし、トルエンの仕込み量を49.30gとした以外はフッ化ビニリデン共重合体A-1の合成と同様の操作を行い、イソシアネート基を含むポリフッ化ビニリデンのグラフト重合体であるフッ化ビニリデン共重合体A-3を得た。

30

【0123】

1-1-3. フッ化ビニリデン共重合体A-4

内容積が2Lのオートクレーブに、1240gのイオン交換水、0.4gのメトローズSM-100(信越化学工業株式会社製)、2.0gの50wt%ジイソプロピルペルオキシジカーボネート-HFE-347pc-f溶液、400gのフッ化ビニリデン、および4gのメタクリル酸2-(0-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ)エチル(昭和電工株式会社製、カレンズMOI-BM(「カレンズ」は同社の登録商標))を仕込み、45まで2時間で昇温させて、45を維持した。重合終了後、得られた重合体スラリーを脱水し、乾燥させて、ブロックイソシアネート基を含むフッ化ビニリデン共重合体であるフッ化ビニリデン共重合体A-4を得た。

40

【0124】

1-1-4. フッ化ビニリデン共重合体A-5

メタクリル酸2-(0-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ)エチルをメタクリル酸2-[3,5-ジメチルピラゾリル]カルボニルアミノ]エチル(昭和電工株式会社製、カレンズMOI-BP)に変更した以外は、フッ化ビニリデン共重合体A-4の合成と同様の方法で行い、ブロックイソシアネート基を含むフッ化ビニリデン共重合体であるフッ化ビニリデン共重合体A-5を得た。

【0125】

1-2. その他の(共)重合体の合成

50

1 - 2 - 1 . フッ化ビニリデン共重合体 B - 1

内容積が 1 0 0 m L のねじ口びんに、 0 . 5 2 g のアクリル酸 2 - ヒドロキシエチル（東京化成工業製、 H E A ）、 3 8 . 3 8 g のイオン交換水、 1 4 . 3 g の 2 - プロパノール、 および 3 0 g のフッ化ビニリデン共重合体 1 の合成過程で得られた電子線照射ポリフッ化ビニリデンを仕込み、 窒素雰囲気化で混合した後に室温で 3 時間静置した。このようにして得られた重合体スラリーをアセトン洗浄した後、 乾燥させて、 ヒドロキシ基を含むポリフッ化ビニリデンのグラフト重合体であるフッ化ビニリデン共重合体 B - 1 を得た。

【 0 1 2 6 】

2 . (共) 重合体の物性の測定

2 - 1 . フッ化ビニリデンに対するコモノマーの構成単位量

10

フッ化ビニリデン共重合体 A - 1 ~ フッ化ビニリデン共重合体 A - 5 、 および フッ化ビニリデン共重合体 B - 1 の ^1H - N M R スペクトルを下記条件で求めた。

装置 : B r u k e r 社製 A V A N C E A C 4 0 0 F T N M R スペクトルメーター

測定条件

周波数 : 4 0 0 M H z

測定溶媒 : D M S O - d 6

測定温度 : 2 5

上記 ^1H - N M R スペクトルにおいて、 各コモノマーに由来するシグナルの積分強度と、 フッ化ビニリデンに由来するシグナルである 2 . 2 4 p p m および 2 . 8 7 p p m におけるシグナルの積分強度と、 の比に基づき、 フッ化ビニリデンに対するコモノマーの構成単位量を算出した。

20

【 0 1 2 7 】

2 - 2 . インヘレント粘度 (i)

8 0 m g の上記得られた各 (共) 重合体を、 2 0 m L の N - メチルピロリドン (N M P) に溶解して (共) 重合体溶液を得た。ウベローテ粘度計を用いて、 3 0 の恒温槽内における、 (共) 重合体溶液の粘度および N M P の粘度を測定し、 以下の式によりインヘレント粘度を算出した。

$$i = (1 / C) \cdot 1 n (/ 0)$$

なお、 i は上記測定された (共) 重合体溶液の粘度、 0 は上記測定された N M P の粘度、 C は上記 (共) 重合体溶液における (共) 重合体の濃度であり、 ここでは 0 . 4 (g / d l) である。

30

【 0 1 2 8 】

2 - 3 . I R 吸光度比

フッ化ビニリデン共重合体 A - 1 ~ フッ化ビニリデン共重合体 A - 5 のそれぞれを 2 0 0 で熱プレスして、 3 0 m m × 3 0 m m のフィルム状に成形した。赤外分光光度計 F T - I R 5 0 0 (日本分光株式会社製) を用いて、 1 5 0 0 c m $^{-1}$ ~ 4 0 0 0 c m $^{-1}$ の範囲で上記各フィルムの I R スペクトルを求めた。

【 0 1 2 9 】

上記 I R スペクトルにおいて、 2 2 8 0 c m $^{-1}$ 付近に検出されるイソシアネート基に由来の吸光度 (A 2 2 8 0) と、 3 0 2 3 c m $^{-1}$ 付近に検出される C - H の伸縮振動に由来の吸光度 (A 3 0 2 3) と、 から、 以下の式により、 フッ化ビニリデン共重合体 A - 1 ~ フッ化ビニリデン共重合体 A - 5 中のイソシアネート基の存在量を示す尺度である、 A N C O を求めた。

$$A N C O = A 2 2 8 0 / A 3 0 2 3$$

【 0 1 3 0 】

3 . 剥離強度の評価

3 - 1 . 実施例 1

正極活物質としての 9 9 質量部の L i N i 0 . 5 C o 0 . 2 M n 0 . 3 O 2 (N C M 5 2 3 、 平均粒子径 1 1 μm) 、 導電性カーボンブラックとしての 1 質量部の S u p e r - P (T i m c a l J a p a n 製、 平均粒子径 4 0 n m 、 比表面積 6 0 m $^2 / \text{g}$) 、 および

40

50

バインダー樹脂としての 2 質量部のフッ化ビニリデン共重合体 A - 1 を、 N M P に分散させて、スラリー状の正極合剤を調製した。

【 0 1 3 1 】

上記正極合剤を、厚み 15 μm の A 1 箔上にバーコーターで塗布し、 110 で 30 分一次乾燥させ、さらに 130 で 2 時間二次乾燥させて、片面目付量が 220 g / m² の片面塗工電極を作製した。

【 0 1 3 2 】

上記片面塗工電極を、長さ 50 mm、幅 20 mm に切り出し、 J I S K 6 8 5 4 - 1 に準じて、引張試験機（株式会社オリエンテック製 UN I V E R S A L T E S T I N G I N S T R U M E N T M O D E L : S T A - 1 1 5 0 ）を使用し、ヘッド速度 10 mm / 分で 90 度剥離試験を行い、剥離強度を測定した。

10

【 0 1 3 3 】

3 - 2 . 実施例 2

フッ化ビニリデン共重合体 A - 1 をフッ化ビニリデン共重合体 A - 2 とした以外は実施例 1 と同様にして、剥離強度を測定した。

【 0 1 3 4 】

3 - 3 . 実施例 3

フッ化ビニリデン共重合体 A - 1 をフッ化ビニリデン共重合体 A - 3 とした以外は実施例 1 と同様にして、剥離強度を測定した。

20

【 0 1 3 5 】

3 - 4 . 実施例 4

フッ化ビニリデン共重合体 A - 1 をフッ化ビニリデン共重合体 A - 4 とし、二次乾燥の温度を 160 とした以外は実施例 1 と同様にして、剥離強度を測定した。

【 0 1 3 6 】

3 - 5 . 実施例 5

フッ化ビニリデン共重合体 A - 1 をフッ化ビニリデン共重合体 A - 5 とし、二次乾燥の温度を 160 とした以外は実施例 1 と同様にして、剥離強度を測定した。

【 0 1 3 7 】

3 - 6 . 比較例 1

フッ化ビニリデン共重合体 A - 1 をインヘレント粘度 2 . 1 のポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ製 K F # 7 2 0 0 、以下、「フッ化ビニリデン共重合体 B - 2 」とする。）とした以外は実施例 1 と同様にして、剥離強度を測定した。

30

【 0 1 3 8 】

3 - 7 . 比較例 2

フッ化ビニリデン共重合体 A - 1 をインヘレント粘度 3 . 1 のポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ製 K F # 7 3 0 0 、以下、「フッ化ビニリデン共重合体 B - 3 」とする。）とした以外は実施例 1 と同様にして、剥離強度を測定した。

【 0 1 3 9 】

3 - 8 . 比較例 3

比較例 1 において調製したスラリー状の正極合剤に、イソシアネート基を有する添加剤としての 0 . 0 0 5 3 部のヘキサメチレンジイソシアネート（東京化成工業株式会社製、 H D I ）を添加した以外は、比較例 1 と同様にして、剥離強度を測定した。

40

【 0 1 4 0 】

3 - 9 . 比較例 4

比較例 1 において調製したスラリー状の正極合剤に、イソシアネート基を有する添加剤としての 0 . 0 0 5 3 部のメタクリル酸 2 - イソシアナトエチル（シグマアルドリッヂ社製、 I E M A ）を添加した以外は、比較例 1 と同様にして、剥離強度を測定した。

【 0 1 4 1 】

3 - 1 0 . 比較例 5

フッ化ビニリデン共重合体 A - 1 をインヘレント粘度 3 . 1 のポリフッ化ビニリデン（株

50

式会社クレハ製 K F # 7 3 0 0) とし、二次乾燥の温度を 1 6 0 とした以外は実施例 1 と同様にして、剥離強度を測定した。

【 0 1 4 2 】

3 - 1 1 . 比較例 6

フッ化ビニリデン共重合体 A - 1 をフッ化ビニリデン共重合体 B - 1 とし、調製したスラリー状の正極合剤に、イソシアネート基を有する添加剤としての 0 . 0 0 5 3 部のヘキサメチレンジイソシアネート（東京化成工業株式会社製、H D I ）を添加した以外は実施例 1 と同様にして、剥離強度を測定した。

【 0 1 4 3 】

実施例 1 ~ 実施例 5 および比較例 1 ~ 比較例 6 に用いた（共）重合体の種類および物性、添加剤の種類、ならびに測定された剥離強度を、表 1 に示す。

【 0 1 4 4 】

【表 1 】

名称	(共) 重合体					添加剤 種類	剥離強度 (gf/mm)	備考
	モノマー A	モノマー B	モノマーB 構成単位量 (mol%)	η_i (dL/g)	A_{NCO}			
A - 1	V D F	I E M A (グラフト重合)	0.087	1.6	0.31	—	6.8	実施例 1
A - 2	V D F	I E M A (グラフト重合)	0.18	2.1	0.80	—	5.4	実施例 2
A - 3	V D F	I E M A (グラフト重合)	0.486	1.7	1.96	—	5.1	実施例 3
A - 4	V D F	M O I - B M	0.13	2.8	0.14	—	6.8	実施例 4
A - 5	V D F	M O I - B P	0.15	2.9	0.17	—	4.9	実施例 5
B - 2	V D F	—	—	2.1	なし	—	3.0	比較例 1
B - 3	V D F	—	—	3.1	なし	—	3.7	比較例 2
B - 2	V D F	—	—	2.1	なし	H D I	4.5	比較例 3
B - 2	V D F	—	—	2.1	なし	I E M A	4.2	比較例 4
B - 2	V D F	—	—	3.1	なし	—	4.6	比較例 5
B - 1	V D F	H E A	0.087	1.6	なし	H D I	4.6	比較例 6

【 0 1 4 5 】

表 1 から明らかなように、フッ化ビニリデンに由来する第 1 の構成単位と、イソシアネート基、または、2 0 0 で 1 時間加熱したときにイソシアネート基を生成する構造、を有する第 2 の構成単位と、を有するフッ化ビニリデン共重合体を含む非水電解質二次電池のバインダー組成物を用いると、電極合剤層の剥離強度が高くなっている。この結果から、上記フッ化ビニリデン共重合体を含むバインダー組成物は、集電体の表面への電極合剤層の接着性を高め得ることがわかる。

【 0 1 4 6 】

4 . 保存スラリーのゲル化時間評価

4 - 1 . 実施例 1 1

正極活物質としての 1 0 0 質量部の L i 1 . 0 0 N i 0 . 8 5 C o 0 . 1 5 A l 0 . 0 5 O 2 (N C A 8 1 1 、平均粒子径 1 4 . 7 μ m 、比表面積 0 . 1 7 m^2/g) 、導電性力 - ボンブラックとしての 2 質量部の S u p e r - P (T i m c a l J a p a n 社製) 、およびバインダー樹脂としての 2 質量部のフッ化ビニリデン共重合体 A - 5 を N M P に分

10

20

30

40

50

散させて、スラリー状の正極合剤を調製した。

【0147】

上記正極合剤のスラリー粘度を、E型粘度計を用いて、25、せん断速度2s⁻¹で測定した。粘度の測定は、スラリーを測定装置に仕込んでから60秒待機し、その後ローターを回転させて行い、ローターの回転開始から300秒後の粘度の値をスラリー粘度とした。

【0148】

25、窒素雰囲気下で上記スラリー状の正極合剤を保存しながら、上記スラリー粘度の測定を一定時間（保存開始時点を0時間とし、6時間、24時間、48時間、72時間、144時間、以降24時間おきに312時間まで）ごとに行った。スラリー粘度が100,000mPa·sを超えたときに、上記正極合剤がゲル化したと判断し、そのときの保存時間をゲル化時間とした。

【0149】

4-2. 実施例12

フッ化ビニリデン共重合体A-5をフッ化ビニリデン共重合体A-4とした以外は実施例11と同様にして、ゲル化時間を測定した。

【0150】

4-3. 実施例13

NMPに分散させる前に、フッ化ビニリデン共重合体A-5を予め200で5時間加熱した以外は実施例11と同様にして、ゲル化時間を測定した。

【0151】

4-4. 比較例11

フッ化ビニリデン共重合体A-5をフッ化ビニリデン共重合体B-2とした以外は実施例11と同様にして、ゲル化時間を測定した。

【0152】

実施例11～実施例13および比較例11に用いたフッ化ビニリデン共重合体の種類、および測定されたゲル化時間を、表2に示す。

【0153】

【表2】

フッ化ビニリデン共重合体	ゲル化時間(h)	備考
A-5	— (312h後もゲル化せず)	実施例11
A-4	48	実施例12
A-5 (加熱処理済)	144	実施例13
B-2	24	比較例11

【0154】

表2から明らかなように、フッ化ビニリデンに由来する第1の構成単位と、イソシアネート基、または、200で1時間加熱したときにイソシアネート基を生成する構造、を有する第2の構成単位と、を有するフッ化ビニリデン共重合体を含む非水電解質二次電池のバインダー組成物を用いると、保存後も電極合剤層がゲル化しにくくなっている。この結果から、上記フッ化ビニリデン共重合体を含むバインダー組成物からは、よりゲル化しにくい電極製造用の合剤を製造できることがわかる。

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】**【0155】**

本発明の非水電解質二次電池のバインダー組成物は、集電体の表面への電極合剤層の接着性を高め得るため、非水電解質二次電池の電極の製造に好適に用いることができる。そのため、本発明によれば、非水電解質二次電池のサイクル特性をより高めることにより、同分野の技術の進展および普及に貢献することが期待される。

【0156】

なお、本発明のバインダー組成物が含むフッ化ビニリデン共重合体は、パイプ、釣り糸および弦楽器の弦などの、従来からフッ化ビニリデン重合体が用いられていた各種用途に用いることもできる。また、本発明のバインダー組成物が含むフッ化ビニリデン共重合体は、金属表面への高い接着性を有することから、金属表面への接着性が要求される各種用途に用いることもできる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 榊原 志太郎
東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内

(72)発明者 小林 正太
東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内

審査官 小森 利永子

(56)参考文献 特開2010-015904 (JP, A)
特開2003-155313 (JP, A)
特開平07-201315 (JP, A)
特表2017-526104 (JP, A)
特開2000-251897 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4/13 - 4/62