

(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
2016年1月28日(28.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/013611 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)
C08G 69/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070961
- (22) 国際出願日: 2015年7月23日(23.07.2015)
- (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 2014-150861 2014年7月24日(24.07.2014) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 菅原 堅太(SUGAWARA Kenta); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 木戸場 潤(KIDOBAY Jun); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 今泉 雅裕(IMAIZUMI Masahiro); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新

橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング8階 Tokyo (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, 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: BINDER FOR FORMING NONAQUEOUS BATTERY ELECTRODE, BINDER COMPOSITION, ELECTRODE MIXTURE SLURRY USING SAME, ELECTRODE STRUCTURE AND NONAQUEOUS BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系電池電極形成用結着材、結着材組成物、それを用いた電極合剤スラリー、電極構造体および非水系電池

(57) Abstract: Provided is a binder for forming a nonaqueous battery electrode, which has heat resistance, solvent resistance and good adhesion to a powder electrode material and a collector, and which could contribute to improvement of the battery characteristics. This binder for forming a nonaqueous battery electrode is easily used industrially. This binder for forming a nonaqueous battery electrode contains an aromatic polyamide resin and has a total halogen content of 100 ppm or less.

(57) 要約: 耐熱性、耐溶剤性、並びに粉末電極材料及び集電体に対する良好な接着力を有し、かつ電池特性の向上にも寄与し得る、工業的な使用が容易な非水系電池電極形成用結着剤を提供する。該結着剤は、芳香族ポリアミド樹脂を含み、総ハロゲン量が100ppm以下である。



WO 2016/013611 A1

明 細 書

発明の名称：

非水系電池電極形成用結着材、結着材組成物、それを用いた電極合剤スラリー、電極構造体および非水系電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系電池、特にリチウムイオン電池において粉末電極材料（主として電極活物質及び必要に応じて加えられる導電性助剤）を電極に安定的に固着させるために用いられ、且つ電池特性の向上にも寄与しえる反応性芳香族ポリアミド樹脂組成物からなる結着材（バインダーとも称する）、その結着材組成物、結着材組成物の溶液と粉末電極材料との混合物からなる電極合剤スラリー、更に該電極合剤スラリーを用いて形成される電極構造体及び非水系電池に関する。

背景技術

[0002] 非水系電池の電極活物質などの粉末電極材料のバインダーとしてはフッ化ビニリデン系重合体が多く用いられている（特許文献1、2）。しかしながら、フッ化ビニリデン系重合体は粉末電極材料との結着力や集電基体との接着力が比較的弱いため、使用中に活物質などの粉末電極材料の脱落や、これら粉末電極材料を含む電極合剤層の集電基体からの剥離などの現象が見られた。このため非水系電池を長時間使用していると、その放電容量が経時的に低下するという問題があった。

[0003] 耐熱性の高いポリマーとして、芳香族ポリイミドを結着剤に使用する例が挙げられている（特許文献3～5）。しかし、芳香族ポリイミドでは、閉環反応が必要であるため加工工程が複雑になり、生産性が低下する、PVDF同様にアルカリに弱い、Liイオンの導電性が高くないという課題がある。

[0004] さらに、上述の問題を解決するためにその他の結着材として、各種ポリマーが検討されており、これまでに芳香族ポリアミドを用いた電極シートも提案されている（特許文献6～7）これらは、メタアラミド及び溶剤を含んで

なるスラリーを使用した電極シートの製造方法が示されている。メタアラミドの具体例としては、ポリメタフェニレンイソフタルアミド及びその共重合体が挙げられているものの、芳香族ポリアミドの合成は何れも酸クロリドを用いた合成例であり、最終生成された結着剤には、高濃度の不純物イオンを含有する。この不純物イオンは稼動性が高く、電池としてのサイクル特性に影響を及ぼす可能性が高い。また、電池容量のますますの増大に伴い、安全性確保の面からバインダー樹脂にはより高い耐熱性やサイクル特性が求められるようになっている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特開平09-306502号公報
特許文献2：日本国特開平06-052861号公報
特許文献3：日本国特開平06-163031号公報
特許文献4：日本国特開平09-265990号公報
特許文献5：日本国特開2004-079286号公報
特許文献6：国際公開第2007/012517号パンフレット
特許文献7：日本国特開2012-142244号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] したがって本発明の主たる目的は、耐熱性、耐溶剤性、並びに粉末電極材料及び集電体に対する良好な接着力を有し、かつ電池特性の向上にも寄与し得る、工業的な使用が容易な非水系電池電極形成用結着剤を提供することにある。
- [0007] 本発明の更なる目的は、上記結着剤を含む組成物の溶液、結着剤組成物の溶液と粉末電極材料との混合物からなる電極合剤スラリー、該電極合剤スラリーを用いて形成される電極構造体及び非水系電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意検討を重ねた結果、特定の構造のポリマーを含有する結着剤を本用途に用いることが極めて有効であることを見出した。

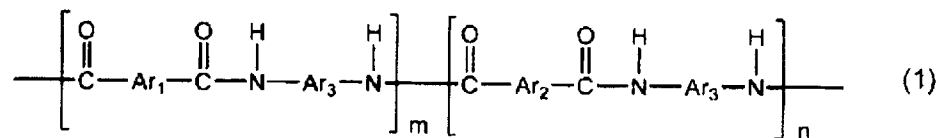
[0009] 即ち、本発明は、

(1) 芳香族ポリアミド樹脂を含み、総ハロゲン量が100ppm以下である、非水系電池電極形成用結着材、

(2) 酸性不純物の総量が1000ppm以下である、(1)記載の非水系電池電極形成用結着材、

(3) 芳香族ポリアミド樹脂が、下記式(1)

[0010] [化1]



[0011] (式中、 m 及び n は平均値であり、 $0 \leq n / (m+n) < 0.5$ 、かつ $0 < m+n \leq 200$ の関係を満たす正数である。 Ar_1 は二価の芳香族基、 Ar_2 はフェノール性水酸基を有する二価の芳香族基、 Ar_3 は二価の芳香族基を示す)で表される繰り返し単位を構造中に有する、(1)または(2)記載の非水系電池電極形成用結着材、

(4) 芳香族ポリアミド樹脂が、末端にカルボキシル基またはアミノ基を有するブタジエン-アクリロニトリルゴム、ブタジエンゴム、水素化ブタジエンゴム及びシリコンゴムより選ばれる1種以上との反応によりゴム変性された芳香族ポリアミド樹脂を含む、(1)～(3)のいずれか1項に記載の非水系電池電極形成用結着材、

(5) (1)～(4)のいずれか1項に記載の非水系電池電極形成用結着材を有機溶剤に溶解してなる非水系電池電極形成用結着材組成物、

(6) (5)に記載の非水系電池電極形成用結着材組成物の溶液と粉末電極材料とを混合してなる電極合剤スラリー、

(7) 集電体の少なくとも一面に、(6)に記載の電極合剤スラリーを用いて形成された電極合剤層を有する電極構造体、

(8) 正極と負極の少なくとも一方が、(7)に記載の電極構造体からなる非水系電池、
に関する。

発明の効果

[0012] 本発明の結着剤は、通常の製造ラインをそのまま使用することが可能であり、しかも該組成物は200℃以上の耐熱性を有すると共に、接着性、耐溶剤溶解性に優れ、且つ、リチウムイオンの移動を妨げる不純物イオン種を極力含有しないため、非水系電池電極形成用途に好適である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明の実施形態について説明する。

本発明の結着材は、芳香族ポリアミド樹脂を含み、総ハロゲン量が100ppm以下である。

芳香族ポリアミド樹脂としては、例えば、前記式(1)で表される繰り返し単位を構造中に有するものが挙げられる。

[0014] 式(1)における A_{r1} は二価の芳香族基を、 A_{r2} はフェノール性水酸基を有する二価の芳香族基を、 A_{r3} は二価の芳香族基をそれぞれ表す。尚、本発明において「二価の芳香族基」とは、その構造中に少なくとも一つ以上の芳香族基を有する化合物の芳香環から水素原子を二個除いた構造を意味しており、例えばジフェニルエーテルにおいて酸素を挟んで両側に位置する別々のベンゼン環から、それぞれ一つずつ水素原子を除いた構造も本発明でいう「二価の芳香族基」の範疇に含まれる。

[0015] 式(1)における A_{r1} の具体例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-オキシ二安息香酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-メチレン二安息香酸、4,4'-メチレン二安息香酸、4,4'-チオ二安息香酸、3,3'-カルボニル二安息香酸、4,4'-カルボニル二安息香酸、4,4'-スルフォニル二安息香酸、1,5-ナフタレ

ンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸及び1,2-ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸類から二個のカルボキシル基を除いた残基が挙げられ、イソフタル酸の残基が好ましい。

式(1)における A_{r2} の具体例としては、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシイソフタル酸、3-ヒドロキシイソフタル酸及び2-ヒドロキシテレフタル酸等のフェノール性水酸基を有するジカルボン酸類から二個のカルボキシル基を除いた残基が挙げられ、5-ヒドロキシイソフタル酸の残基が好ましい。

[0016] 式(1)における A_{r3} の具体例としては、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン及び*m*-トリレンジアミン等のフェニレンジアミン類；4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル及び4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル等のジアミノジフェニルエーテル類；3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジエトキシ-4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルチオエーテル及び3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル等のジアミノジフェニルチオエーテル類；4,4'-ジアミノベンゾフェノン及び3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン等のジアミノベンゾフェノン類；4,4'-ジアミノジフェニルスルフォキサイド及び4,4'-ジアミノジフェニルスルホン等のジアミノジフェニルスルホン類；ベンチジン、3,3'-ジメチルベンチジン、2,2'-ジメチルベンチジン、3,3'-ジメトキシベンチジン及び2,2'-ジメトキシベンチジン等のベンチジン類；3,3'-ジアミノビフェニル；*p*-キシリレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン及び*o*-キシリレンジアミン等のキシリレンジアミン類並びに4,4'-ジアミノジフェニルメタン等のジアミノジフェニルメタン類等のジアミン類から二個のアミノ基を除いた残基が挙げられ、フェニレンジアミン類、ジアミノジ

エニルメタン類またはジアミノジフェニルエーテル類の残基が好ましく、ジアミノジフェニルメタン類またはジアミノジフェニルエーテル類の残基がより好ましく、得られるポリマーの溶剤溶解性や難燃性の面から3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルまたは4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルの残基が特に好ましい。

[0017] 式(1)における m 並びに n は、 $0 \leq n / (m + n) \leq 1$ 、 0 および $0 < m + n \leq 500$ の関係を満たす平均繰り返し数を表す。ここで、好ましくは $0 \leq n / (m + n) < 0.8$ および $0 < m + n \leq 300$ であり、より好ましくは $0 \leq n / (m + n) \leq 0.5$ および $0 < m + n \leq 200$ である。

式(1)における $n / (m + n)$ の値が0.5以下であれば、バインダー中の極性が高くなり、リチウムイオンがトラップされる可能性がより低くなるため好ましい。また、 $m + n$ が200以下であれば、溶剤溶解性が極端に低下することがないため、芳香族ポリアミド樹脂の生産性やバインダー組成物溶液としての作業性に問題が生じることがない。

[0018] 芳香族ポリアミド樹脂は、前記のジカルボン酸類、フェノール性水酸基を有するジカルボン酸類およびジアミン類を用いて、日本国特開2006-124545号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

また、本発明に用いる芳香族ポリアミド樹脂は、ゴム変性された芳香族ポリアミド樹脂（ゴム変性芳香族ポリアミド樹脂とも称する）を含んでいてもよい。ゴム変性芳香族ポリアミド樹脂は、末端にカルボキシル基またはアミノ基を有するブタジエン-アクリロニトリルゴム、ブタジエンゴム、水素化ブタジエンゴム及びシリコンゴムより選ばれる1種以上を用いて、日本国特開2007-161914号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

[0019] 本発明の非水系電池電極形成用結着材は、その目的用途から、イオン性不純物の含有量が少ない方が好ましい。特に結着材成分に含まれる酸性不純物は、電解質中でも解離しやすく、繰り返し充放電を行うことで、リチウムイオンと結合若しくは会合し、その容量特性を低下させる。

本発明の酸性不純物とは、陽イオンであるリチウムイオンと対になる陰イオン（または陰イオンを生じる物質）を指している。たとえば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸などが該当し、解離度の大小を問わない。

実施例では、蛍光X線による全塩素量、および全リン量によって、酸性不純物の定量を実施した。

よって、本発明における酸性不純物とは、蛍光X線で定量した全塩素量と全リン量の樹脂中の総量を指す。

酸性不純物の総量は、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは250ppm以下、特に好ましくは100ppm以下、きわめて好ましくは50ppm以下である。

[0020] 本発明の非水系電池電極形成用結着材においては、上記式（1）で表される構造を有する樹脂を硬化成分としては単独で用いることが好ましい。或いは他の硬化成分との組成物として用いる場合においても、硬化成分として高い割合で、式（1）で表される構造を有する樹脂を含有することが重要である。

他の硬化成分としては、熱硬化が可能な公知の硬化性成分（エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤等）が挙げられるが、本発明においては、上記式（1）で表される構造を有する硬化性樹脂100重量部に対して、他の硬化成分が3重量部以下であることが好ましく、1.5重量部以下であることがより好ましく、0.5重量部以下であることが特に好ましい。上記範囲にあることで、優れた容量維持率等の充電特性を奏することができる。

[0021] 本発明の非水系電池電極形成用結着材組成物は、本発明の非水系電池電極形成用結着材を各種有機溶剤に溶解して得られる。溶解に用いることのできる有機溶剤としては、例えばγ-ブチロラクトン類、N-メチルピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶剤、テトラメチレンスルホン等のスルホン類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤が挙げられる。本発明の非水系電池電極形成用結着材組成物中の有機溶剤の濃度は通常30～95質量%、好ましくは40～90質量%である。

[0022] また、本発明の非水系電池電極形成用結着材には、芳香族ポリアミド樹脂以外に、必要に応じその他の結着材を併用しても良い。その他の結着材としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、半芳香族ポリアミド、全芳香族ポリアミド等の芳香族系ポリマー、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ素ゴム等の含フッ素ポリマーやそれらの変性体、スチレンブタジエンゴム（SBR）、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、ブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシドなどのゴム状弾性を有するポリマーやそれらの変成体、ポリアミド、ポリビニルクロライド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性ポリマーやそれらの変成体、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル系ポリマーやそれらの変性体、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロースなどの多糖類やそれらの変成体、などが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

[0023] 上記のようにして得られた本発明の非水系電池電極形成用結着材組成物に、粉末電極材料（電極活物質及び必要に応じて加えられる導電助剤、その他の助剤）を分散混合することにより電極合剤スラリーが得られる。

[0024] 本発明の電極合剤は、非水系電池の正極合剤、負極合剤のいずれにも適用可能である。

[0025] リチウムイオン二次電池の活物質としては、正極の場合は、一般式LiM

Y_2 (MはCo、Fe、Mn、Cr、Vなどの遷移金属の少なくとも一種: YはO、Sなどのカルコゲン化合物) で表される複合金属カルコゲン化合物、特に $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) をはじめとする複合金属酸化物が好ましい。負極の場合は黒鉛、活性炭、あるいはフェノール樹脂やピッチなどを焼成炭化したものなどの粉末状炭素質材料に加えて、金属酸化物系の GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、硝酸チタニウム、シリコン酸化物 (SiO 、 SiO_x 、 $0 < x < 2$)、シリコン、あるいはこれらの複合金属酸化物などが挙げられる。

[0026] 電池における導電助剤は、 $LiCoO_2$ などの電子伝導性の小さい活物質を使用する場合に電極合剤層の導電性を向上する目的で添加するもので、カーボンプラック、黒鉛微粉末あるいは繊維などの炭素質物質やニッケル、アルミニウムなどの金属微粉末あるいは繊維が使用される。活物質として導電性の大きい物質を用いる場合はこれらの導電助剤は使用する必要がない。

[0027] 本発明の電極合剤スラリーは粉末電極材料100質量部と、固形分0.1～20質量部を含有する本発明のバインダー組成物の溶液とを混合して形成することが好ましい。

[0028] 上述のようにして形成された電極合剤スラリーを、例えば鉄、ステンレス鋼、鋼、銅、アルミニウム、ニッケル、チタンなどの金属箔あるいは金属網などからなり厚さが5～20 μm となるような集電基体の少なくとも一面、好ましくは両面に塗布し、例えば50～400℃で乾燥して、例えば小規模の場合厚さが10～1000 μm の電極合剤層を形成することにより、非水系電池用電極が形成される。

[0029] 乾燥温度については残溶剤の観点から通常50～400℃であるが、より好ましくは150～400℃であり、更に好ましくは250～400℃である。

[0030] 二次電池は、正極及び負極間に電解液を含浸したポリプロピレン、ポリエチレンなどの高分子物質の微多孔質膜からなるセパレータを配置積層したものを渦巻状に巻いた発電素子が、負極端子を形成する有底の金属ケーシング

中に収容された構造を有する。

[0031] セパレータに含浸される非水電解液としては、例えばリチウム塩などの電解質を非水系溶媒（有機溶媒）に溶解したものをを用いることが出来る。

[0032] ここで電解質としては LiPF_3 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{OSO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{OSO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などがある。

[0033] また電解質の有機溶媒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、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル及びこれらの混合物などが用いられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

実施例

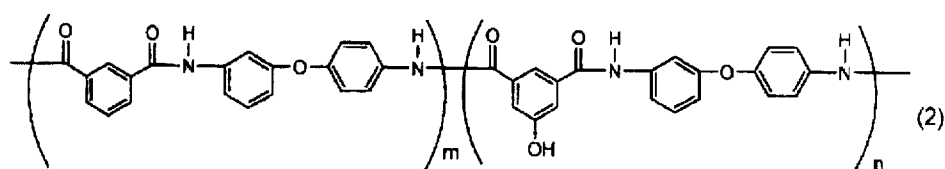
[0034] 次に本発明を更に実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0035] 合成例1（成分（A）の合成）

温度計、冷却管、分留管、攪拌機を取り付けたフラスコに、窒素パージを施しながら、5-ヒドロキシイソフタル酸3.6部、イソフタル酸162.7部、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル204部、塩化リチウム12.8部、N-メチルピロリドン1360部、ピリジン272部を加えて攪拌溶解させた後、亜リン酸トリフェニル490部を加えて95℃で4時間縮合反応をさせることにより成分（A）の反応液を得た。この反応液に攪拌を施しながら、90℃で水1300部を3時間かけて滴下し、更に90℃で1時間攪拌し、60℃にまで冷却して30分間静置した。上層が水層、下層が油層（樹脂層）に層分離したため、上層をデカンテーションによって除去した。廃水の量は1200部であった。油層（樹脂層）にN,N-ジメチルホルムアミド1200部を加えて希釈した。この水添加、層分離、デカンテーシ

ョン及び溶剤添加による水洗工程を更に7回繰り返し、成分(A)の洗浄を行った。前記で得られた成分(A)溶液を、2流体ノズルを用いて、攪拌された水6000部中に噴霧し、析出した粒径5～50 μ mの成分(A)の微粉を濾別した。得られた析出物のウェットケーキを、メタノール3200部に分散させ攪拌下で2時間還流した。次いでメタノールを濾別し、濾取した析出物を水3200部で洗浄後、乾燥することにより、下記式(2)

[0036] [化2]



[0037] で表される繰り返し単位を構造中に有する成分(A)332部を得た。この成分(A)中に含まれる元素量を蛍光X線測定装置で定量したところ、全リン量は150ppm、全塩素量は20ppmであった。また、得られた成分(A)の固有粘度は0.52dl/g(ジメチルアセトアミド溶液、30℃)であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定結果を元にポリスチレン換算で求めた数平均分子量は44000、重量平均分子量は106000であり、合成反応に用いた各成分のモル比から算出した式(2)中のmの値は約39.2であり、nの値は約0.8であった。

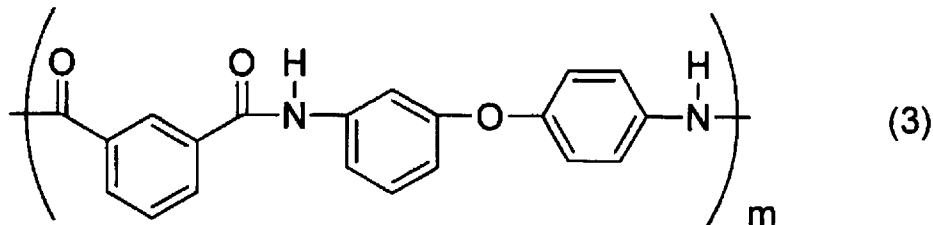
[0038] 成分(A')は、上記式(2)に末端カルボキシル基変性ブタジエンゴムを反応させた市販のKAYAFLEX BPAM(日本化薬株式会社製)を用いた。

[0039] 合成例2(成分(B)の合成)

温度計、冷却管、分留管、攪拌機を取り付けたフラスコに、窒素パージを施しながら、イソフタル酸169.3部、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル204部、塩化リチウム12.8部、N-メチルピロリドン1360部、ピリジン272部を加えて攪拌溶解させた後、亜リン酸トリフェニル490部を加えて95℃で4時間縮合反応をさせることにより成分(B)の反応

液を得た。この反応液に攪拌を施しながら、90℃で水1300部を3時間かけて滴下し、更に90℃で1時間攪拌し、60℃にまで冷却して30分間静置した。上層が水層、下層が油層（樹脂層）に層分離したため、上層をデカンテーションによって除去した。廃水の量は1200部であった。油層（樹脂層）にN，N－ジメチルホルムアミド1200部を加えて希釈した。この水添加、層分離、デカンテーション及び溶剤添加による水洗工程を更に7回繰り返し、成分（B）の洗浄を行った。前記で得られた成分（B）溶液を、2流体ノズルを用いて、攪拌された水6000部中に噴霧し、析出した粒径5～50μmの成分（B）の微粉を濾別した。得られた析出物のウェットケーキを、メタノール3200部に分散させ攪拌下で2時間還流した。次いでメタノールを濾別し、濾取した析出物を水3200部で洗浄後、乾燥することにより、下記式（3）

[0040] [化3]



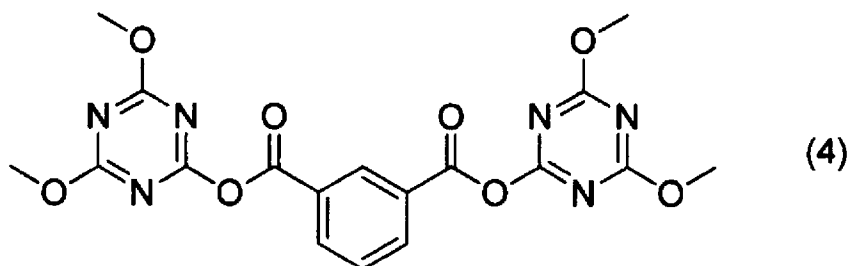
[0041] で表される繰り返し単位を構造中に有する成分（B）332部を得た。この成分（B）中に含まれる元素量を蛍光X線測定装置で定量したところ、全リン量は150ppm、全塩素量は20ppmであった。また、得られた成分（B）の固有粘度は0.50dl/g（ジメチルアセトアミド溶液、30℃）であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定結果を元にポリスチレン換算で求めた数平均分子量は35000、重量平均分子量は96000であった。

[0042] 合成例3〈ジカルボン酸トリアジン活性エステルの合成〉

温度計、窒素導入管、攪拌器を取り付けたフラスコに、イソフタル酸4.2部、2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン9.7部

及びN-メチル-2-ピロリドン100部を加え0℃に冷却した。その後、N-メチルモルホリン7.6部を攪拌下で滴下し、15分間反応させ、下記式(4)

[0043] [化4]



[0044] で表されるジカルボン酸トリアジン活性エステルの反応液を得た。この反応液を1000部のイオン交換水に投入し、析出した生成物を濾別し、酢酸エチルとn-ヘキサンの混合溶媒で再結晶を行い、乾燥させて、ジカルボン酸トリアジン活性エステルの白色の粉末状結晶の粉末1を得た(収率23%)。

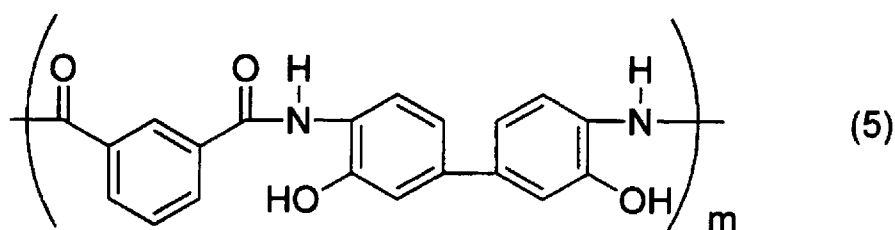
[0045] 合成例3'(成分(C)の合成)

温度計、窒素導入管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスパージを施し、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル20部、N-メチルピロリドン200部を攪拌溶解し、上記で得られたジカルボン酸トリアジン活性エステルの粉末1を44部加え、20℃で6時間反応させ、ポリアミド樹脂の反応液を得た。メタノール2000部に投入し析出した樹脂を濾別し、更にメタノール200部で洗浄した後、メタノール還流して精製した。次いで室温まで冷却した後濾過し、濾過物を乾燥することにより前記式(3)で表される繰り返し単位を構造中に有する成分(C)32部を得た。この成分(C)中に含まれる元素量を蛍光X線測定装置で定量したところ、全リン量は検出限界以下、全塩素量は2ppmであった。また、得られた成分(C)の固有粘度は0.45dl/g(ジメチルアセトアミド溶液、30℃)であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定結果を元にポリスチレン換算で求めた数平均分子量は41000、重量平均分子量は69000であった。

[0046] 合成例 4（成分（D）の合成）

温度計、窒素導入管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスパージを施し、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル 2.2 部、N-メチルピロリドン 20.5 部を攪拌溶解し、上記で得られたジカルボン酸トリアジン活性エステルの粉末 1 を 4.4 部加え、20℃で 12 時間反応させ、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂の反応液を得た。メタノール 2000 部に投入し析出した樹脂を濾別し、更にメタノール 200 部で洗浄した後、メタノール還流して精製した。次いで室温まで冷却した後濾過し、濾過物を乾燥させることで下記式（5）

[0047] [化5]



[0048] で表される繰り返し単位を構造中に有する成分（D）3.2 部を得た。この成分（D）中に含まれる元素量を蛍光X線測定装置で定量したところ、全リン量は検出限界以下、全塩素量は 1 ppm であった。また、得られた成分（D）の固有粘度は 0.85 dl/g（ジメチルアセトアミド溶液、30℃）であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定結果を元にポリスチレン換算で求めた数平均分子量は 19000、重量平均分子量は 35000 であった。

[0049] 合成例 5（成分（E）の合成）

温度計、冷却管、滴下ロート、攪拌機を取り付けたフラスコに、窒素パージを施しながら、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 6.6.1 部、N-メチルピロリドン 60.0 部を加えて攪拌溶解させた。この溶液に、イソフタル酸クロライド 6.6.3 部と N-メチルピロリドン 6.8 部を混合した溶液を

添加した。30℃以下の温度で4時間縮合反応をさせることにより成分(E)の反応液を得た。この反応液に攪拌を施しながら、12.4wt%炭酸ナトリウム水溶液274部を30℃以下の温度で3時間かけて滴下し、更に30℃以下で1時間攪拌した後、30分間静置した。上層が水層、下層が油層(樹脂層)に層分離したため、上層をデカンテーションによって除去した。廃水の量は690部であった。油層(樹脂層)にN,N-ジメチルホルムアミド200部を加えて希釈した。得られた成分(E)溶液を、2流体ノズルを用いて、攪拌された水6000部中に噴霧し、析出した粒径5~50μmの成分(E)の微粉を濾別した。濾取した析出物を乾燥することにより、前記式(3)で表される繰り返し単位を構造中に有する成分(E)80部を得た。この成分(E)中に含まれる元素量を蛍光X線測定装置で定量したところ、全リン量は検出限界以下、全塩素量は120ppmであった。また、得られた成分(E)の固有粘度は0.49dl/g(ジメチルアセトアミド溶液、30℃)であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定結果を元にポリスチレン換算で求めた数平均分子量は27000、重量平均分子量は93000であった。

[0050] 実施例1~5、比較例1

得られた成分(A)、成分(A')、成分(B)、成分(C)、成分(D)及び成分(E)それぞれ100部に対してN-メチルピロリドン245部をそれぞれ加えることにより本発明の非水系電池電極形成用バインダー組成物溶液を得た。

[0051] 得られたバインダー組成物溶液をそれぞれPETフィルム上に乾燥後の厚みが25μmになるように塗布し、130~150℃の乾燥条件で溶剤を除去してPETフィルムからはがした後、250℃で完全乾燥し試験片を作成した。得られた試験片のガラス転移温度をDMA(動的粘弾性測定装置)を用いて測定したところ成分(A)を用いた系は255℃であり、成分(A')を用いた系は200℃であった。

[0052] 得られたバインダー組成物溶液をそれぞれ100部用いて負極用電極合剤

を作成した。

負極用活物質としては呉羽化学株式会社製のカーボトロンPを用いて、活物質100質量部に対してバインダー樹脂の固形分がそれぞれ10質量部になるようにバインダー組成物溶液を混合して電極合剤スラリーを調製した。この電極合剤スラリーを厚さ10 μ mの銅箔の上にそれぞれ塗布し150～350℃で乾燥した。銅箔上に形成された電極合材層の厚みはいずれも100～120 μ mの範囲であった。

[0053] この電極構造体を用いて、電極合材層からの銅箔の剥離強度をJIS K 6854に準拠して180°剥離試験により測定した。一般的なバインダーであるPVDFと比較して同等かそれ以上の高い値を示した。

[0054] この電極構造体を25℃のプロピレンカーボネート溶媒に144時間浸漬したが、いずれも外観上の異常は見られなかった。

[0055] < 評価用のサンプルセルの作製方法 >

上記方法で作製した電極構造体を円形に切り出してセル用負極とした。各セル用負極を用いて、評価用のサンプルセルを作製した。正極としては金属リチウム板を用いた。また、電解液として、1モルのLiPF₆を、50体積%のエチレンカーボネートと50体積%のジエチレンカーボネートとの混合溶媒に溶解させて1リットルに調整した非水電解液を用いた。

[0056] < サンプルセルの評価方法および結果 >

実施例1～5及び比較例1のサンプルセルの評価

上記方法で得られた成分(A)、(A')、(B)、(C)、(D)及び(E)のそれぞれを用いたサンプルセルに対して充放電サイクル試験を行い、容量維持率、膨張率等を測定した。

[0057] 充放電サイクル試験では、充電あるいは放電で終止電圧に達するまでの電気をそれぞれ計測し、これらの電気を合算した値をそのサイクルにおける実測充電容量あるいは実測放電容量とした。また、これらの容量の実測値に基づいて容量維持率を算出した。ここで、「容量維持率」とは、充放電サイクル試験において観測される実測充電容量の最大値を基準容量として、基

準容量に対する各サイクルにおける放電容量の割合をいう。

膨張率に関しては試験前の厚みを測定しておき、サイクル試験後更に厚みを測定し初期厚みに対しての変化率を膨張率とした。

[0058] 容量維持率の判定方法

80%以上・・・○

50%以上～80%未満・・・△

50%未満・・・×

[0059] 膨張率の判定方法

50%未満・・・○

50%以上～70%未満・・・△

70%以上・・・×

[表1]

表 1

	サイクル数	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
		成分 (A)	成分 (A')	成分 (B)	成分 (C)	成分 (D)	成分 (E)
容量維持率	100	○	○	○	○	○	△
	500	○	△	○	○	○	×
膨張率	100	○	○	○	○	○	○
	500	○	△	○	○	○	×
銅箔接着力		○	○	○	○	○	○

[0060] 上記結果より、本発明の非水系電池電極形成用結着剤は、高い容量維持率と小さい膨張変化を保持することが確認された。

[0061] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本願は、2014年7月24日付で出願された日本国特許出願（2014-150861）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

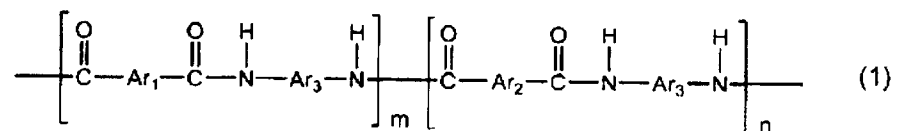
請求の範囲

[請求項1] 芳香族ポリアミド樹脂を含み、総ハロゲン量が100ppm以下である、非水系電池電極形成用結着材。

[請求項2] 酸性不純物の総量が1000ppm以下である、請求項1記載の非水系電池電極形成用結着材。

[請求項3] 芳香族ポリアミド樹脂が、下記式(1)

[化1]



(式中、 m 及び n は平均値であり、 $0 \leq n / (m + n) < 0.5$ 、かつ $0 < m + n \leq 200$ の関係を満たす正数である。 Ar_1 は二価の芳香族基、 Ar_2 はフェノール性水酸基を有する二価の芳香族基、 Ar_3 は二価の芳香族基を示す)で表される繰り返し単位を構造中に有する、請求項1または2記載の非水系電池電極形成用結着材。

[請求項4] 芳香族ポリアミド樹脂が、末端にカルボキシル基またはアミノ基を有するブタジエン-アクリロニトリルゴム、ブタジエンゴム、水素化ブタジエンゴム及びシリコンゴムより選ばれる1種以上との反応によりゴム変性された芳香族ポリアミド樹脂を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水系電池電極形成用結着材。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の非水系電池電極形成用結着材を有機溶剤に溶解してなる非水系電池電極形成用結着材組成物。

[請求項6] 請求項5に記載の非水系電池電極形成用結着材組成物の溶液と粉末電極材料とを混合してなる電極合剤スラリー。

[請求項7] 集電体の少なくとも一面に、請求項6に記載の電極合剤スラリーを用いて形成された電極合剤層を有する電極構造体。

[請求項8] 正極と負極の少なくとも一方が、請求項7に記載の電極構造体から

なる非水系電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, C08G69/26(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)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, C08G69/26, C08J3/20

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X	JP 2011-124174 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 23 June 2011 (23.06.2011), claims; paragraphs [0031] to [0039] (Family: none)	1-8
A	JP 2012-142244 A (Teijin Techno Products Ltd.), 26 July 2012 (26.07.2012), paragraphs [0015] to [0041] (Family: none)	1-8

☐ 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
12 August 2015 (12.08.15)

Date of mailing of the international search report
25 August 2015 (25.08.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C08G69/26(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)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（I P C））

Int.Cl. H01M4/62, C08G69/26, C08J3/20

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
X	JP 2011-124174 A（日本化薬株式会社） 2011.06.23, 特許請求の範囲, 段落[0031]-[0039] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-142244 A（帝人テクノプロダクツ株式会社） 2012.07.26, 段落[0015]-[0041] (ファミリーなし)	1-8

☐ 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

1 2 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

原 和秀

4 X

4 0 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7