



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96131983

※ 申請日期： 96.8.29

※IPC 分類： C08L 23/00 (2006.01)

H01M 4/00 (2006.01)

H01G 4/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

形成電極用之結合劑、使用該結合劑之形成電極用之漿體、使用該漿體之電極、使用該電極之二次電池，及使用該電極之電容器

BINDER FOR FORMING AN ELECTRODE, SLURRY USING SUCH BINDER FOR FORMING AN ELECTRODE, ELECTRODE USING SUCH SLURRY, SECONDARY BATTERY USING SUCH ELECTRODE, CAPACITOR USING SUCH ELECTRODE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

由尼帝佳股份有限公司

UNITIKA LTD.

代表人：(中文/英文) 大西音文 / ONISHI, OTOFUMI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國兵庫縣尼崎市東本町1丁目50番地

50, Higashi-Hommachi 1-chome, Amagasaki-shi, Hyogo, Japan

國籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 穴田有弘 / ANADA, ARIHIRO

2. 志波賢人 / SHIBA, KENJIN

3. 西谷仁志 / NISHITANI, SATOSHI

國籍：(中文/英文)

1. 至 3. 日本國 / JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2006年08月29日；特願2006-232726（主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關形成電極用之結合劑、使用該結合劑的形成電極用之漿體、使用該漿體之電極、使用該電極之二次電池、以及使用該電極之電容器。

【先前技術】

近年來，隨著電子機器的小型輕量化、多機能化、無線化的要求，高性能電化學元件的開發也在積極地進展。以這種電化學元件而言，係藉由充電而可重複使用的二次電池或電容器等。二次電池之例，可列舉如：使用鎘而得的鎳-鎘二次電池(Ni-Cd 電池)、使用貯氫合金而得的鎳-氫二次電池(Ni-MH 電池)、使用鋰化合物而得的非水電解液二次電池(鋰離子電池)等。以電容器而言，則可列舉如氧化還原(redox)電容器或雙電層電容器等。

在此等之中，Ni-MH 電池及鋰離子電池具有可同時將電極群與電解液收納在容器內之結構，該電極群係在正極與負極之間隔著隔離板而製成者。

Ni-MH 電池的正極，係將作為活性物質之氫氧化鎳或羥基氧化鎳(nickel oxyhydroxide)、作為導電性材料之碳、作為添加劑之鈷粉末等藉由結合劑而黏結，再使其黏結於金屬集電體上而成者。另一方面，該負極係電連接於貯氫合金而成者，且為將由鎳粉等所組成之導電性材料及結合劑於水之存在下進行混練・調整而成的糊狀物予以塗布在沖孔金屬(punching metal)、金屬多孔板、發泡金屬

板、網狀金屬纖維燒結板等金屬集電體上後，使其乾燥而成者。Ni-MH 電池的電解液可使用如氫氧化鉀等強鹼水溶液。

鋰離子電池的正極，係在鈷酸鋰等活性物質中加入金屬粉或碳等導電性材料與結合劑後，於 N-甲基-2-吡咯烷酮的存在下進行混練。調整成糊狀物，將該糊狀物以刮刀 (doctor blade) 塗布在金屬集電體上，經乾燥後即因結合劑而使鈷酸鋰等活性物質與導電性材料相互黏結，再使其黏結於金屬集電體上而成者。另一方面，負極係在作為活性物質之碳材料中加入結合劑後，於水的存在下進行混練。調整成糊狀物，將該糊狀物以刮刀 (doctor blade) 塗布在金屬集電體上，經由乾燥即因結合劑而使碳材料黏結在金屬集電體上而成者。鋰離子電池的電解液可使用如碳酸伸丙酯等非水溶劑，通常可在此電解液中添加支持電解鹽。

電容器的電極，一般含有：由鋁、不銹鋼等所構成的集電體薄片，與在此集電體薄片的表面上形成之電極層。此電極層係由如活性碳等具有高比表面積之活性物質、導電性碳等導電助劑、與結合劑的混合物所組成。此電極層是將由活性物質、導電助劑與結合劑的混合物所形成之塗布液，塗布在集電體薄片之表面上而形成。或者是，將由活性物質、導電助劑與結合劑之混合物予以成形為薄片後，使此混合物薄片黏接在集電體薄片的表面上而形成。電容器的電解液可使用如碳酸伸丙酯等非水溶劑、或如硫

酸水溶液等水溶液，通常在此電解液中可加入支持電解鹽。

所以，針對用以形成這些電極的結合劑，即有如下述的要求：(1)對電解液有優異的耐蝕性、(2)集電體與活性物質的黏結性、導電材料之間的黏結性、這些各材料之間的黏結性皆為高、(3)在電池內受到電壓的苛酷環境下也是安定、(4)作為電極時的內部電阻小，並可維持高之導電性。在滿足這些要求後，在使用作為二次電池的電極時即可使循環特性提昇，在使用作為電容器的電極時即可提高耐熱劣化性。

為了能滿足這些要求，而提案有如下述的技術。

在 JP-A-9-251856 的段落 [0007] 中，係揭示有將不含界面活性劑的自行乳化性聚烯烴乳液作為形成電極用之結合劑的使用方法。自行乳化性聚烯烴乳液，是將羧基導入聚乙烯、聚丙烯等烯烴骨架中，然後以氨水、烷醇胺、苛性鈉等鹼類予以水溶化同時並高度分散後，而得到的乳化水溶液(段落 [0008])。

在 JP-A-2005-63735 中，揭示一種二次電池用之結合劑，其特徵係所含聚烯烴樹脂中含有不飽和羧酸成分、乙烯成分與丙烯酸酯或甲基丙烯酸成分。在此 JP-A-2005-63735 文獻之段落 [0020] 中，列舉出不使用不揮發性乳化劑而製成水性分散體的方法。

在 JP-A-8-50894 中，揭示使用平均粒徑 $20\ \mu\text{m}$ 以下的聚烯烴系樹脂之水性分散體作為黏結劑的技術。在此專利文獻之申請專利範圍第 2 項中，有例示如由乙烯-丙烯共聚

合物所形成之熱塑性彈性體的水性分散體。

在 JP-A-2002-251998 中，揭示一種含有非晶質共聚合物之電極結合劑，該非晶質共聚合物為非晶質聚丙烯均聚物、或是丙烯與碳數 2 至 8 之烯烴的共聚合物，且其中之丙烯含有率為 50 質量% 以上。在此 JP-A-2002-251998 的段落 [0019] 中，列舉出將結合劑以作為固體而直接使用的方法、將固體溶解於有機溶劑中而使用的方法、將固體以作為乳化物而使用的方法。

在 JP-A-7-161348 中，揭示將聚烯烴系樹脂的水性分散體調整為負極合劑時所使用的技術。在其段落 [0008] 中，揭示聚烯烴樹脂係使聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚甲基戊烯或其他單體進行共聚合而成之改質聚烯烴，而且其他單體可舉例如丙烯酸等酸成分、該等之鹽、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、醋酸乙烯酯。

在 W02004/104090 中，揭示一種聚烯烴樹脂水性分散體，其係含有包含碳數 3 至 6 的不飽和烴 50 至 98 質量% 及不飽和羧酸單元 0.5 至 20 質量% 之聚烯烴樹脂、與沸點在 185°C 以下之鹼性化合物，且實際上不含有沸點為 185°C 以上之水性化助劑的水性分散體，此水性分散體中的聚烯烴樹脂的數平均粒徑為 1 μ m 以下。

在 JP-A-11-162794 及 JP-A-2000-208368 中，揭示使用特定組成的苯乙烯-丁二烯系聚合物作為結合劑。在 JP-A-2001-307965 中，提案使用苯乙烯-丁二烯系聚合物與纖維素系聚合物的混合物作為結合劑。

【發明內容】

(發明所欲解決的問題)

然而，在前述各文獻所記載的技術中，有如下的課題。

根據本發明人等探討 JP-A-9-251856 中所揭示的自行乳化性乳化劑的結果，即使將羧基導入烯烴骨架中，也不一定可滿足作為結合劑的性能。例如，可知因烯烴樹脂的種類而使其與導電材料的黏結性劣化，故並非只要作成乳化劑即可。

關於 JP-A-2005-63735，期望能以更少量的結合劑進行黏結，來提高黏結性。

關於 JP-A-8-50894，由於乙烯-丙烯共聚合物不具有羧酸等電離性官能基，故在將其製成水性分散體時，乳化劑是必要而不可或缺者。通常，在使此等不具有電離性官能基的樹脂乳化時，雖然可使用乳化劑等而強制地使其乳化，但不容易使粒徑變小。其結果是，欲使某定量的活性物質黏結時，須有多量的必要黏結劑，而會將使電極的內部電阻變大。而且，在黏結劑中使用乳化劑時，由於乳化劑會移向活性物質或電極的界面而使黏結性降低，故在長時間使用性或循環特性上衍生出問題。

如同 JP-A-2002-251998 中，若以固體狀態來使用結合劑樹脂，則與作為形成電極用塗劑的活性物質之間之混合性為不足，在應用混練或押出的方法中會有不易薄膜化之問題。若使用有機溶劑使其溶解，則必須進行溶劑的回收，以免影響環境。不僅如此，在使溶液與活性物質等混合時，

由於溶液會均勻的地覆蓋全部的活性物質，故黏結所需要的結合劑量就會變多。其結果是，電池的內部電阻上昇而致性能劣化。另一方面，使結合劑成為乳化物的方法，可認為適於作為形成電極用的結合劑。然而，在 JP-A-2002-251998 中，僅揭示雖然以儘量不使用乳化劑・分散劑者為適用，但仍必須有界面活性劑、羧基改質蠟等不揮發性之水性化助劑的方法，而在其實施例中則只說明以作為固體而使用的方法。

在 JP-A-7-161348 中，並未說明相對於共聚合成分的酸成分、其鹽成分、酯成分之比率。雖然一般共聚合成分的種類或組成對樹脂的黏結性或水性化的影響很大，在此 JP-A-7-161348 中，其具體地在實施例中所列舉者，則只有不含酸成分的聚乙烯或聚丙烯等均聚物，或酸成分與其鹽對於乙烯進行共聚合者。而理想的改質聚烯烴則只列舉如改質聚乙烯。

WO2004/104090 中所揭示的水性分散液之用途，主要是薄膜用的黏接劑或塗料之用途，在此文獻中並未記載有關形成電極用之結合劑的特性。

在 JP-A-11-162794、JP-A-2000-208368、JP-A-2001-307965 中所記載的結合劑，有耐熱性不良的問題。詳言之，因作為電極材料使用的活性碳之比表面積大，容易吸附水分，故雖然必須以高溫乾燥塗布在集電體上的漿體以去除水分，但在使用苯乙烯-丁二烯系聚合物作為結合劑時，會因高溫乾燥而失去柔軟性，有從集電體剝離而使內

部電阻上昇的問題。實際上在使用此結合劑以製作電容器時，內部電阻將變高，因此有耐熱劣化性低的問題。

本發明是為了解決上述問題而成者，其目的係改善相對於電解液之耐蝕性、黏結性、安定性、內部電阻後，可提供作成電池時的循環特性優異或作成電容器時的耐熱劣化性優異之形成電極用的結合劑。

(解決問題的方法)

本發明人等針對上述問題進行深入探討，結果發現使用特定組成的聚烯烴樹脂之水性分散體作為結合劑，即可解決上述問題，因而完成本發明。

本發明的要點可歸納如下述。

- (1)一種形成電極用之結合劑，其特徵係：使含有碳數 3 至 6 之不飽和烴 50 至 98 質量%及不飽和羧酸單元 0.5 至 20 質量%的聚烯烴樹脂，與鹼性化合物一起分散在水性媒體中；其中，當前述聚烯烴樹脂為 100 質量份時，不揮發性水性化助劑的含有量為 5 質量份以下。
- (2)如(1)的形成電極用之結合劑，其中，聚烯烴樹脂的數平均粒徑為 $1\ \mu\text{m}$ 以下。
- (3)如(1)或(2)的形成電極用之結合劑，其中，聚烯烴樹脂所含的碳數 3 至 6 之不飽和烴係至少為丙烯成分與 1-丁烯成分中的任一者。
- (4)如(3)的形成電極用之結合劑，其中，聚烯烴樹脂復含有乙烯成分。
- (5)如(1)至(4)中任一項的形成電極用之結合劑，其中，聚

烯烴樹脂的不飽和羧酸成分係選自順丁烯二酸酐、丙烯酸及甲基丙烯酸所成群組中的至少一種。

(6)如(1)至(5)中任一項的形成電極用之結合劑，其含有交聯劑及／或黏著性賦予劑。

(7)如(1)至(6)中任一項的形成電極用之結合劑，其係藉由放射線照射而交聯者。

(8)一種形成電極用之漿體，其特徵係含有：上述(1)至(7)中任一項的形成電極用之結合劑、導電材料與活性物質。

(9)一種電極，其係使用上述(8)的形成電極用之漿體而形成者。

(10)使用上述(9)的電極而形成的二次電池或電容器。

(發明的效果)

藉由本發明的形成電極用之結合劑，可使導電材料或活性物質充分地黏結在集電體上。因此，活性物質就不會隨著充放電循環的進行而從集電體脫落，而能得到可維持黏結性與導電性的電極。因此，可製成電池性能不劣化的循環特性優異的二次電池，或耐熱劣化性優異的電容器。

藉由使用本發明的形成電極用之漿體，而可簡易地獲得在集電體、活性物質、導電材料的各材料之間的黏結力優異之電極。

本發明的電極尤其可適用於Ni-MH電池、鋰離子電池、雙電層電容器等。在電容器中使用本發明的電極時，由於內部電阻低，而有助於提高耐熱劣化性。

本發明的二次電池及電容器，由於循環特性或耐熱劣

化性優異，故雖然也可單獨使用，但在將兩者組合以作為蓄電系統而使用時，可適於長時間的使用。又，本發明的二次電池及／或電容器也可與燃料電池、太陽光發電裝置、風力發電裝置等加以組合，而建構成優異的蓄電系統。

本發明的二次電池及電容器，或更進一步，上述的蓄電系統，雖然並無特別限制該等之用途，但適合使用於汽車、複印機、不斷電設備、備用電源、路警燈(Road marker)、電梯、電扶梯、熱水瓶等。

【實施方式】

以下，詳細說明本發明。

本發明的形成電極用結合劑，係使含有碳數 3 至 6 之不飽和烴 50 至 98 質量% 及不飽和羧酸單元 0.5 至 20 質量% 的聚烯烴樹脂，與鹼性化合物一起分散在水性媒體中而形成者。

本發明中的聚烯烴樹脂，必須含有碳數 3 至 6 的不飽和烴 50 至 98 質量% 作為單體單元，並以 60 至 98 質量% 為佳，而以 70 至 98 質量% 為更佳，最好是 75 至 95 質量%。當碳數 3 至 6 之不飽和烴的含量未達 50 質量% 時，有可能使相對於導電材料之黏結性降低。另一方面，當其量超過 98 質量% 時，由於不飽和羧酸單元的含量會相對性地降低，而可能使樹脂不易水性化。碳數 3 至 6 的不飽和烴，可舉例如：丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-己烯等烯類，或是丁二烯或異戊二烯等二烯類。其中，從製造樹脂的容易度、水性化的容

易度、活性物質之間的黏結性、活性物質與集電體的黏結性等觀點而言，以丙烯成分或丁烯成分(1-丁烯、異丁烯等)為佳。也可使兩者併用。

本發明中的聚烯烴樹脂，除了上述的碳數 3 至 6 的不飽和烴之外，以復含有 1.5 至 45 質量%的乙烯成分為佳，又以含有 2 至 30 質量%為更佳。由於含有乙烯成分，而可增加樹脂的柔軟性，其結果是不僅可提高黏結性，也容易進行水性化。

本發明中的聚烯烴樹脂，其碳數 3 至 6 的不飽和烴成分是以含有丙烯成分或 1-丁烯成分中的至少一者為佳。以含有丙烯成分與乙烯成分，或是含有丙烯成分與 1-丁烯成分為更佳。也可是含有 1-丁烯成分與乙烯成分者。在含有丙烯成分或 1-丁烯成分的任一種與乙烯成分時，其理想的組成比率是以丙烯成分或 1-丁烯成分與乙烯成分之總合作為 100 質量%時，丙烯成分或 1-丁烯成分為 50 至 90 質量%，乙烯成分為 10 至 50 質量%。

聚烯烴樹脂的最理想組成，是含有丙烯成分、丁烯成分、乙烯成分的三種成分者。此時理想的組成比率是以此三成分的總合為 100 質量%時，丙烯成分為 8 至 90 質量%、丁烯成分為 8 至 90 質量%、乙烯成分為 2 至 50 質量%。

就分散性而言，聚烯烴樹脂之結構中必須含有 0.5 至 20 質量%的不飽和羧酸單元。不飽和羧酸單位以 0.5 至 15 質量%為佳，0.5 至 12 質量%為較佳，1 至 10 質量%為更

佳，而最好是 1 至 8 質量%。若不飽和羧酸單元未達 0.5 質量%時，將不易使聚烯烴樹脂水性化。另一方面，當其量超過 20 質量%時，雖然可容易使樹脂水性化，但將使導電材料之間的黏結性降低。

不飽和羧酸單元係可藉由不飽和羧酸或其酸酐而導入。其具體例，可列舉如：丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、衣康酸(itaconic acid)、衣康酸酐、烏頭酸(aconitic acid)、烏頭酸酐、反丁烯二酸、巴豆酸(crotonic acid)、檸檬康酸(citraconic acid)、中康酸(mesaconic acid)、烯丙基琥珀酸(allylsuccinic acid)等。另外，還可舉例如同不飽和二羧酸的半酯、半醯胺等，在分子內(單體單元內)至少具有一個羧基或酸酐基的化合物。其中，就導入聚烯烴樹脂中的容易度而言，是以順丁烯二酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸為佳，又以順丁烯二酸為更佳。已導入聚烯烴樹脂中的酸酐單元，在其為乾燥狀態時容易取得酸酐結構，而在其為含有前述鹼性化合物的水性媒體中時，則有其中之一部份或全部進行開環而形成羧酸或其鹽的結構之趨勢。

就使水性化更容易進行之觀點、或是提高相對於各種材料的黏結性之觀點而言，聚烯烴樹脂亦可含有 20 質量%以下的(甲基)丙烯酸酯。(甲基)丙烯酸酯之具體例，可舉例如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲

基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。

除了上述成分之外，聚烯烴樹脂也可含有 20 質量% 以下的下述成分。例如可列舉如：1-辛烯、降冰片烯 (norbornene) 類等碳數 6 以上的烯類或二烯類；順丁烯二酸二甲酯、順丁烯二酸二乙酯、順丁烯二酸二丁酯等順丁烯二酸酯類；(甲基)丙烯醯胺類；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚等烷基乙烯基醚類；甲酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯 (vinyl pivalate)、叔碳酸乙烯酯 (vinyl versatate) 等乙烯酯類；能以鹼性化合物將乙烯酯類皂化而得的乙烯醇；丙烯酸 2-羥乙酯；(甲基)丙烯酸環氧丙酯；(甲基)丙烯腈；苯乙烯；取代苯乙烯；鹵化乙烯類；偏二鹵乙烯 (vinylidene halide) 類；一氧化碳；二氧化硫等。也可使用這些化合物的混合物。

在聚烯烴樹脂中，不飽和羧酸單元以外的各成分之共聚合形態係並無特別限制，例如可為無規共聚合、嵌段共聚合等。其中，就聚合的容易度而言，是以無規共聚合為佳。

不飽和羧酸單元只要是共聚合在聚烯烴樹脂中即可，至於其具體例，可列舉如無規共聚合、嵌段共聚合、接枝共聚合等。在其為接枝共聚合時，可列舉例如：在自由基產生劑的存在下，使未含不飽和羧酸成分的聚烯烴樹脂與不飽和羧酸，加熱熔融至聚烯烴樹脂的熔點以上而使其反應的方法；或使聚烯烴樹脂溶解於有機溶劑中後，於自由

基產生劑的存在下加熱、攪拌而使其反應的方法。就操作簡便性而言，是以前者的方法為佳。在接枝共聚合中所使用的自由基產生劑，可舉例如：二-第三丁基過氧化物、二異丙苯基過氧化物、第三丁基過氧化氫、第三丁基異丙苯基過氧化物、苯甲醯基過氧化物、二月桂基過氧化物、異丙苯過氧化氫(cumene hydroperoxide)、過氧苯甲酸第三丁酯、乙基乙基酮過氧化物、二過酞酸二-第三丁基酯(di-tert-butyl diperphthalate)等有機過氧化物，或是偶氮雙異丁腈等偶氮腈類。只要依據反應溫度而適當選擇此等並使用即可。

能以使組成成分的比率成為上述的範圍之方式，而混合二種以上的聚烯烴樹脂。

本發明中所使用的聚烯烴樹脂，可舉例如下述者。可列舉例如：使用美國的 Rexene 公司製造的「REXTAC」、德國的 Huls 公司製造的「Vestoplast 408」或「Vestoplast 708」、宇部 Rexene 公司製造的「Ubetac APA0」等市售樹脂，並以前述的方法將不飽和羧酸單元導入這些市售樹脂中而成的聚烯烴樹脂。在上述的市售樹脂中，以使用 Vestoplast 408、Vestoplast 708 為佳。

本發明中所使用的聚烯烴樹脂亦可為交聯者，以交聯的效果而可更加提高黏結性。使本發明的聚烯烴樹脂預先在水性化前交聯的方法，可舉例如：在上述的聚烯烴樹脂中再經電子束或放射線等活性能源線照射的方法，或使樹脂以溶解或熔融之狀態與交聯劑進行反應的方法等。交聯

劑可舉例如：具有自行交聯性的交聯劑、或在分子內具有複數個可與羧基反應之官能基的交聯劑、或具有多價配位座的金屬錯合物等。以交聯劑而言，更詳言之，可列舉例如：對於通常不能使用作為界面活性劑的水係不溶性之多元醇、聚胺、聚硫醇類。更進一步，可列舉如：異氰酸酯化合物、三聚氰胺(melamine)化合物、尿素化合物、環氧化合物、碳二醯亞胺(carbodiimide)化合物、含有嘔唑啉基之化合物、鋳鹽化合物、矽烷耦合劑。

聚烯烴樹脂的重量平均分子量以 20,000 以上者為佳，以 20,000 至 150,000 者較佳，並以 30,000 至 120,000 者更佳，而以 35,000 至 100,000 為尤佳，最好的是 40,000 至 90,000 者。若重量平均分子量未達 20,000 時，則使活性物質之間的黏結性、或活性物質與集電體之間的黏結性降低，或可能使與活性物質等混合後而塗布所得的塗膜變得硬脆，在組裝電池的工程中有產生碎裂之虞。若重量平均分子量超過 150,000 時，則有樹脂難以水性化的趨勢。樹脂的重量平均分子量可利用凝膠滲透層析儀(gel permeation chromatography(GPC))，並以聚苯乙烯樹脂作為標準而求得。

本發明的形成電極用結合劑，係使上述的聚烯烴樹脂與鹼性化合物一起分散在水性媒體中而成者。藉由鹼性化合物而可使聚烯烴樹脂中的羧基之一部份或全部被中和，再藉由其所生成的羧基陰離子間的電排斥力而防止微粒子之間的凝聚，而賦予安全性於水性分散體。

鹼性化合物在常壓時的沸點，就耐水性、乾燥性而言，以未達 250°C 為佳。尚且，在本說明書中，常壓時是指大氣壓時之意。當沸點在 250°C 以上時，則難以使鹼性化合物因乾燥而從樹脂塗膜飛散，尤其有可能使低溫乾燥時的塗膜之耐水性或與基材間的黏接性等惡化之情形。鹼性化合物的具體例，並無特別限定者。可舉例如：氨水、三乙基胺、N,N-二甲基乙醇胺、異丙基胺、胺基乙醇、二甲基胺基乙醇、二乙基胺基乙醇、乙基胺、二乙基胺、異丁基胺、二丙基胺、3-乙氧基丙基胺、3-二乙基胺基丙基胺、第二丁基胺、丙基胺、正丁基胺、2-乙氧基乙基胺、3-甲氧基丙基胺、2,2-二甲氧基乙基胺、單乙醇胺、嗎啉、N-甲基嗎啉、N-乙基嗎啉、吡咯、吡啶等。

鹼性化合物的添加量，是以相對於聚烯烴樹脂中的羧基，為 0.5 至 3.0 倍當量者為佳，並以 0.8 至 2.5 倍當量者更佳，而以 0.9 至 2.0 倍當量為特佳。若未達 0.5 倍當量時，則未能見到鹼性化合物的添加效果，當超過 3.0 倍當量時，則有可能使塗膜形成時的乾燥時間變長，或有使水性分散體的安定性惡化之情形。

使聚烯烴樹脂分散在水性媒體中的方法，並無特別的限定。例如，可使用於加壓下使聚烯烴樹脂、鹼性化合物及水性媒體在密閉容器中加熱、攪拌，而分散的方法。水性媒體是以水為主成分的液體，也可含有水溶性的有機溶劑或鹼性化合物。

就與活性物質混合時提高作為結合劑之聚烯烴樹脂之

分散性的觀點而言、就使活性物質之間或活性物質與導電材料之間緊密黏結而降低電極之內部電阻的觀點而言、或是就形成電極用結合劑之保存安定性的觀點而言，分散在本發明的形成電極用結合劑中之聚烯烴樹脂的數平均粒徑，係以在 $1\ \mu\text{m}$ 以下為佳。並以在 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下為較佳，而以在 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下為更佳，最好是在 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下。若數平均粒徑超過 $1\ \mu\text{m}$ 時，則使活性物質或導電材料黏結時的電阻值變高，或使低溫造膜性明顯惡化，或使水性分散體的保存安定性降低。就結合劑的分散性、低電阻性、保存安定性或低溫造膜性之觀點而言，聚烯烴樹脂的體積平均粒徑是以 $2\ \mu\text{m}$ 以下為佳，並以 $1\ \mu\text{m}$ 以下較佳，而在 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下時更佳，最好是在 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下。數平均粒徑、體積平均粒徑的理想下限為 $0.01\ \mu\text{m}$ 。粒徑變得越小，雖然可提高與活性物質的混合性，但當結合劑的厚度較薄時，會變得不易獲得可使活性物質之間或活性物質與電極黏結所必要的機械強度。因此，當粒徑未達 $0.01\ \mu\text{m}$ 時，為了確保厚度，反而需要多量的結合劑，結果卻有使電池的內部電阻增大之虞。而且，當粒徑未達 $0.01\ \mu\text{m}$ 時，有可能使水性分散體之固形分濃度增加與黏度變高的情形，而可能導致與導電材料或活性物質混合時無法獲得安定的形成電極用之漿體。為了測定微粒物質的粒徑，聚烯烴樹脂的數平均粒徑及體積平均粒徑係依據一般所使用的動態光散射法來測定。

水性分散體中的樹脂固形分，相對於分散體的總量，

係以 1 至 50 質量% 為佳，並以 3 至 40 質量% 者更佳，而以 5 至 30 質量% 為特佳。當樹脂固形分超過 50 質量% 時，則因分散體的黏度明顯增加或固化，而有使用性降低的趨勢。另一方面，當樹脂固形分未達 1 質量% 時，則因分散液的黏度明顯降低，而有使用性降低的趨勢。

在本發明的形成電極用結合劑中，當聚烯烴樹脂為 100 質量份時，不揮發性水性化助劑的含有量必須是 5 質量份以下。若超過 5 質量份時，水性化助劑可能隨著時間而移向黏結界面，而使黏結性降低，或可能使水性化助劑本體在充放電循環時劣化。因此，以不揮發性水性化助劑的含有量越低者越佳。詳言之，是以 1 質量份以下者為佳，0.1 質量份以下者更佳，最佳為實際上不含有者。

本說明書中所稱的沸點，皆意指在常壓(一大氣壓)中的沸點。又，在常壓中無沸點的水性化助劑，即為本發明中所稱的不揮發性水性化助劑。此時，所謂「不揮發性」是指沸點在 250°C 以上者；所謂「水性化助劑」是指在製造水性分散體中，為了促進水性化或水性分散體的安定化而添加的藥劑或化合物。

本發明中的不揮發性水性化助劑，可舉例如：界面活性劑、具有保護膠體(protective colloid)作用的化合物、改質蠟類、高酸價的酸改質化合物、水溶性高分子、多元醇等。

界面活性劑可舉例如：陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、兩性界面活性劑、

氟系界面活性劑、反應性界面活性劑。除了一般使用於乳化聚合者之外，亦包括乳化劑類。

例如，作為陰離子性界面活性劑，可舉例如：高級醇的硫酸酯鹽；高級烷磺酸及其鹽；油酸、硬脂酸、棕櫚酸等高級羧酸及其鹽；烷基苯磺酸及其鹽；聚氧伸乙基烷基硫酸鹽；聚氧伸乙基烷基苯基醚硫酸鹽；磺基琥珀酸乙烯酯(vinyl sulfosuccinate)等。

非離子性界面活性劑，可舉例如：聚氧伸乙基烷基醚、聚氧伸乙基烷基苯基醚、聚乙二醇脂肪酸酯、環氧乙烷環氧丙烷嵌段共聚物、聚氧伸乙基脂肪醯胺、環氧乙烷-環氧丙烷共聚物等具有聚氧伸乙基結構之化合物。又，尚可列舉如聚氧伸乙基山梨糖醇酐脂肪酸酯等山梨糖醇酐衍生物等。

兩性界面活性劑，可列舉如月桂基甜菜鹼、月桂基二甲基胺氧化物等。

反應性界面活性劑，可舉例如：烷基丙烯基酚聚環氧乙烷加成物或此等的硫酸酯鹽、丙烯基烷基酚聚環氧乙烷加成物或此等的硫酸酯鹽、烯丙基二烷基酚聚環氧乙烷加成物或此等的硫酸酯鹽等具有反應性雙鍵的化合物。

而具有保護膠體作用的化合物、改質蠟類、高酸價的酸改質化合物、水溶性高分子，則可舉例如下述的一般作為微粒子之分散安定劑使用的化合物：聚乙烯醇；羧基改質聚乙烯醇；羧甲基纖維素；羥乙基纖維素；羥丙基纖維素；改質澱粉；聚乙烯吡咯烷酮；聚丙烯酸及其鹽；含有

羧基的聚乙烯蠟、含有羧基的聚丙烯蠟、含有羧基的聚乙烯-丙烯蠟等重量平均分子量通常在 5,000 以下的酸改質聚烯烴蠟及其鹽；丙烯酸-順丁烯二酸酐共聚物及其鹽；苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、異丁烯-順丁烯二酸酐交互共聚物、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物等不飽和羧酸含量為 20 質量%以上的含有羧基之聚合物及其鹽；聚衣康酸及其鹽；具有胺基之水溶性丙烯酸系共聚物；明膠；阿拉伯膠；酪蛋白等。

不揮發性的多元醇，可舉例如：水溶性的二醇類、聚氧烷二醇 (polyoxyalkylene diol) 類、多價醇等。具體而言，可列舉如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、丁二醇、甘油等。

在本發明的形成電極用結合劑的製造中，為了促進聚烯烴樹脂對水性媒體的分散化並使分散粒徑變小，即宜在分散時添加有機溶劑。所使用的有機溶劑量，係以在水性媒體中的 50 質量%以下為佳，並以 1 至 45 質量%較佳，而以 2 至 40 質量%更佳，3 至 35 質量%為尤佳。當有機溶劑量超過 50 質量%時，則有可能因所使用的有機溶劑而降低水性分散體之安定性。

就獲得良好的水性分散體之觀點而言，有機溶劑係以在 20°C 中對水的溶解性為 10g/L 以上者為佳。並以溶解性為 20g/L 以上者更佳，特佳的溶解性為 50g/L 以上。另外，就從結合劑或漿體中去除有機溶劑的容易度之觀點

而言，有機溶劑係以沸點未達 250°C 者為佳，而以 50°C 以上且未達 185°C 者尤佳。沸點在 250°C 以上的有機溶劑，係難以藉乾燥而使其從樹脂塗膜飛散，而有可能使材料間的黏結性惡化。

所使用的有機溶劑之具體例，可列舉如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、第二戊醇、第三戊醇、1-乙基-1-丙醇、2-甲基-1-丁醇、正己醇、環己醇等醇類；或甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙基丁基酮、環己酮等酮類；或四氫呋喃、二噁烷等醚類；或醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸異丙酯、醋酸正丁酯、醋酸異丁酯、醋酸第二丁酯、醋酸-3-甲氧基丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯等酯類；或乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單丁基醚、乙二醇乙基醚醋酸酯等乙二醇衍生物；或 1-甲氧基-2-丙醇；或 1-乙氧基-2-丙醇；或 3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇；或甲氧基丁醇；或乙腈；或二甲基甲醯胺；或二甲基乙醯胺；或二丙酮醇；或乙醯醋酸乙酯；或 1,2-二甲基甘油；或 1,3-二甲基甘油；或三甲基甘油；或 N-甲基吡咯烷酮等。這些有機溶劑也可將二種以上混合而使用。

在上述的有機溶劑之中，就對於促進樹脂水性化之效果為高的觀點而言，以乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、甲基乙基酮、環己酮、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基

醚、N-甲基吡咯烷酮為佳。在這些溶劑之中，又以分子內具有 1 個羥基的有機溶劑更佳，就以少量添加即可使樹脂水性化之觀點而言，則以正丙醇、四氫呋喃、乙二醇烷基醚類為特佳。

在聚烯烴樹脂分散化時使用上述有機溶劑之情況下，於分散化之後，可藉由一般稱為「汽提(stripping)」的脫溶劑處理，而將其中一部份的溶劑蒸餾去除至系統之外，以減少有機溶劑量。藉由汽提，可使水性分散體中的有機溶劑含量成為 10 質量% 以下。只要使此含量達到 5 質量% 以下，則對於環境方面為較佳。

在本發明的形成電極用結合劑中，可適當地使用各種的添加劑以提高黏結性。以添加劑而言，可列舉如交聯劑、黏著性賦予劑。也可將兩者組合而使用。

作為交聯劑，可舉例如：具有自行交聯性的交聯劑、在分子內具有複數個可與羧基反應之官能基的交聯劑、或具有多價配位座的金屬錯合物等。例如，可列舉如：異氰酸酯化合物、三聚氰胺化合物、尿素化合物、環氧化合物、碳二醯亞胺化合物、含有噁唑啉基之化合物、鋅鹽化合物、矽烷耦合劑。相對於結合劑中的樹脂 100 質量份，交聯劑的添加量可於 0.01 至 100 質量份的範圍中作適宜的選擇。

黏著性賦予劑，可使用周知的各種化合物。例如松香類、松香衍生物、萜烯(terpene)系樹脂等。這些物質可使用單獨一種，或將二種以上混合後使用。

松香類可舉例如：膠松香(gum rosin)、木松香、妥爾

油松香(tall oil rosin)等原料松香。或是將前述原料松香進行不均化或氫化處理後的安定化松香或聚合松香等。

松香衍生物可舉例如松香酯類、松香酚類。其中，松香酯類可舉例如：使松香類與多價醇進行酯化反應而得到的松香酯；或將原料松香進行部份性之反丁烯二酸化或順丁烯二酸化後，接著進行酯化而得到的部份反丁烯二酸化或順丁烯二酸化松香的多價醇酯；或將原料松香進行部份反丁烯二酸化或順丁烯二酸化後，使其不均化後，接著進行酯化而得到的部份反丁烯二酸化或部分順丁烯二酸化不均化之松香的多價醇酯等。所謂松香酚類，係指使酚類加成在松香類上並熱聚合而成者，或是繼而予以酯化而成者之意。酯化所使用的多價醇並無特別限制，可利用二乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、1, 2, 6-己三醇、1, 2, 4-丁三醇、季戊四醇等各種周知者。

作為萜烯系樹脂，則可利用： α -蒎烯樹脂、 β -蒎烯樹脂；或使 α -蒎烯、 β -蒎烯等萜烯與苯乙烯等芳香族單體進行共聚合而成之芳香族改質的萜烯系樹脂；或這些樹脂的氫化物等。

在這些黏著性賦予劑中，由於若使用松香酯類或萜烯系樹脂時，則可提高結合性，故為較佳。以作為含有此黏著性賦予劑的水性分散體而言，這些黏著性賦予劑可添加在形成電極用的結合劑中；或以作為將此黏著性賦予劑溶解而成的溶液而言，這些黏著性賦予劑可添加在形成電極用的結合劑中。

在添加黏著性賦予劑時，相對於聚烯烴樹脂為 100 質量份，其量係以 70 質量份為佳，而就黏結性之觀點來看，是以 1 至 50 質量份為較佳，而以 2 至 40 質量份為更佳，3 至 30 質量份為尤佳。當其量超過 70 質量份時，將有黏結性降低的趨勢。

在以因交聯而提高黏結性作為目的時，可照射放射線於本發明的形成電極用結合劑上。

此時所使用的放射線之線源，可使用 α 線、 β 線(電子束)、 γ 線、X 線、紫外線等。其中，以來自鈷 60 的 β 線、 γ 線、X 線為佳，又以 γ 線、藉由電子加速器的使用而進行之 β 線照射處理為更佳。這些放射線可單獨照射一種，或也可同時照射二種以上，並且也可在一定時間內照射一種以上的放射線。

在以放射線照射水性分散體時，將已置入容器中的水性分散體配置在放射線源附近。此時，宜以在照射中變換線源或容器的位置，或是攪拌水性分散體的任一種方式，而實質地均勻照射。或是，為了產生自由基，也可將部份的水性分散體配置在 γ 線源附近並照射後，再與剩下的水性分散體混合。再者，也可將水性分散體以泵(pump)等進行送液，同時以放射線照射。

放射線之放射量雖然並無特別限定，但以 10 至 400kGy 為佳，並以 20 至 300kGy 較佳，而以 25 至 200kGy 時為更佳。照射線量若少於 10kGy 時，將不能充分交聯。反之，若超過 400kGy 時，則將交聯過多而降低柔軟性與機械特

性，且有容易發生碎裂之虞。

放射線照射時的蒙氣環境雖然並無特別限制，但在氧氣濃度越低時，放射線的照射量可變得越小。也可將蒙氣環境置換成氮氣或氫氣等惰性氣體。

在形成電極用的結合劑中，能以促進交聯為目的，而含有：藉放射線照射而可產生活性自由基的公知化合物、或藉放射線而可交聯的公知化合物。例如，前者可列舉汽巴精化(Ciba Specialty Chemicals)公司製造的商品名為Irgacure 184、907等；後者可列舉如日本化成公司製造的商品名為Taic異氰脲酸三烯丙酯(日本的註冊商標)、Taic預聚物(日本的註冊商標)等。相對於聚烯烴樹脂為100質量份時，這樣的化合物之理想使用量為0.01至10質量份。

照射放射線後的聚烯烴樹脂是否有交聯，可藉由將聚烯烴樹脂溶解於此樹脂的良溶劑時，有無未溶解成分(凝膠)而來確認。

在使用本發明的形成電極用結合劑以形成電極時，宜以在形成電極用結合劑中混合導電材料及活性物質後，作成含有這些形成電極用結合劑、導電材料與活性物質的形成電極用之漿體，再將此漿體塗布在金屬集電體上，使其乾燥後，利用輥壓機(roll press)而成形者為佳。此外，也可將金屬集電體浸漬在漿體，然後使其乾燥，即可製得電極。

導電材料，可使用金屬或其化合物、或是碳材料。金

屬或其化合物，可舉例如鎳、鈷、鈦、氧化鈷、氧化鈦等。碳材料，可舉例如科琴碳黑(ketjen black)、乙炔黑、熔爐黑(furnace black)、石墨、碳纖維等。在碳纖維中，包含所謂的碳奈米管、碳奈米纖維。碳奈米管包括碳管結構為單一小管的單一型、小管結構為雙層小管的雙層型、小管結構為三層以上的多層型結構。並且，也包括小管的一端封口而另一端開口的奈米角(nanohorn)型、一端開口比另一端開口還要大的杯型等形態。

在使用碳材料作為導電材料時，以使用石墨、碳黑或碳纖維為佳，並以併用選自此三種碳材中的二種以上時，因可使所得被膜的電阻值變小而為較佳。只使用石墨、碳黑或碳纖維的任一種作為導電材料而形成導電被膜時，容易使粒子間的電接點不足，而致電阻值的減少有其必然的臨界點。當在併用二種以上時，如同是填滿導電材料粒子間隙般地進行充填，而推斷其可減少被膜整體的電氣電阻值。

在併用二種以上的導電材料時，石墨、碳黑及碳纖維的最佳調配比例，是在全導電材料為100質量%中，石墨為10至90質量%，並以20至80質量%的範圍為佳；碳黑為10至80質量%，並以20至70質量%的範圍為佳；碳纖維為0.005至30質量%，並以0.05至10質量%的範圍為佳。

作為石墨，以天然或人造的鱗片狀或球狀或膨脹石墨的粒子為佳。其中並以膨脹石墨較佳。石墨是以平均粒徑

在 0.5 至 300 μm 者為佳，並以 0.5 至 100 μm 者更佳。膨脹石墨的總體密度(bulk density)以 0.8g/cm³ 以下者為佳，並以 0.4g/cm³ 以下者較佳，而在 0.2g/cm³ 以下者更佳。

碳黑可舉例如乙炔黑、熔爐黑、科琴碳黑(ketjen black)等，以一次粒徑在 1 至 100nm 者為佳。

碳纖維，係以纖維徑在 0.001 至 0.5 μm 者為佳，並以 0.003 至 0.2 μm 者較佳。碳纖維的纖維長度以 1 至 100 μm 者為佳，並以 1 至 30 μm 者較佳。碳纖維的縱橫比(aspect ratio)是以 2 至 50,000 為佳，就導電性之觀點而言，是以 5 至 15,000 者較佳。

在製作鎳氫電池的電極時，宜使用金屬或其化合物作為導電材料，並以鎳、鈷或這些金屬之化合物為佳。在製作鋰離子電池或電容器等的電極時，大多使用碳材料作為導電材料，並以石墨、碳黑、碳纖維為佳。

活性物質可使用如下之物質。作為 Ni-MH 電池的正極之活性物質，可舉例如氫氧化鎳、氧化鎳等鎳氧化物。作為 Ni-MH 電池的負極之活性物質，可舉例如貯氫合金。作為鋰離子電池的正極之活性物質，可舉例如鈷酸鋰、錳酸鋰等含鋰的過渡金屬氧化物。作為鋰離子電池的負極之活性物質，可舉例如含有石墨、鈹、鈦、矽、錫、鐵等的化合物、鹽、合金、氧化物。作為電容器的正極或負極之活性物質，可舉例如活性碳等具有高比表面積的活性物質。

金屬集電體，可舉例如已電鍍鎳的樹脂薄膜、鎳箔、

鋁箔、銅箔、不銹鋼箔。又，還可舉例如使用這些金屬的網狀或板狀的沖孔金屬(punching metal)、擴張金屬(expanded metal)、金屬網、發泡金屬、網狀金屬纖維的非煅燒式基板或煅燒式基板等。

在形成電極用之漿體中，形成電極用結合劑、導電材料、活性物質的個別調配比率如下述。

形成電極用結合劑與導電材料之間的調配比率，是使結合劑中的聚烯烴樹脂與導電材料之間的調配比率以質量比成為 95/5 至 5/95 之範圍者為佳。若聚烯烴樹脂的比率超過 95 質量%時，所得電極中的電阻值有變得過高的趨勢。另一方面，若低於 5 質量%時，則使集電體、活性物質、導電材料的各材料之間不能獲得充分的黏結性。

形成電極用結合劑與活性物質之間的調配比率，是相對於活性物質為 100 質量份時，以形成電極用結合劑中的聚烯烴樹脂為 0.05 至 25 質量份為佳。並以聚烯烴樹脂為 0.1 至 20 質量份為更佳。若聚烯烴樹脂之量未達 0.05 質量份時，則使活性物質黏結在集電體上之力不足，而有可能因脫落而降低電池容量。另一方面，若聚烯烴樹脂之量超過 25 質量份時，則電池內部電阻增加而可能使電池特性降低。尚且，在活性物質中，也存在如石墨等具有作為導電材料之機能的物質。當使用這種物質時，較佳為除了滿足上述的作為活性物質之理想比率之外，當以此物質作為導電材料時，其調配量也在前述的結合劑與導電材料的較佳比例之範圍內。

形成電極用漿體的製造條件或方法並無特別限制，例如可使形成電極用結合劑、導電材料與活性物質在常溫或經適當控制的溫度下混合後，適當地使用機械性分散處理、超音波分散處理等。也可預先使導電材料與活性物質分散在潤濕劑與水中後，再與形成電極用結合劑混合。

用以獲得形成電極用漿體的其他方法，可列舉如預先使導電材料或活性物質分散在聚烯烴樹脂中，再將此分散有導電材料或活性物質的聚烯烴樹脂與鹼性化合物一起進行水性化分散處理而製成漿體的方法。或是預先使導電材料分散在聚烯烴樹脂中，除了將此分散有導電材料的聚烯烴樹脂與鹼性化合物一起進行水性化分散處理之外，再與活性物質混合而形成漿體的方法。在這些情形中，為了使導電材料或活性物質分散在聚烯烴樹脂中，可使用捏揉機(kneader)、雙軸混練機、固層剪斷機等。此時，也可在使導電材料分散於聚烯烴樹脂之前，預先與潤濕劑混合。

為了提高形成電極用漿體的分散性，也可使用分散處理裝置。賦予高剪斷力並藉由漿體與壁面間的剪斷力而進行分散的分散處理裝置，除了可列舉如膠體研磨機、輥磨機之外，尚可列舉如以球磨機或砂磨機為代表性的介質研磨機(media mill)。又，使漿體內產生噴射流並藉由漿體的速度差(亦即處理物之間的液-液間之剪斷)而使其進行分散的分散處理裝置，可列舉如均化機型分散處理裝置。以使用此均化機型分散處理裝置作為分散處理裝置為佳。

在形成電極用漿體之製造中，也可加入少量的水溶性

高分子作為潤濕劑。所使用的水溶性高分子，雖然並無特別限制，但以甲基纖維素、羧甲基纖維素、羥甲基纖維素等纖維素衍生物為較具有效果。這些纖維素衍生物可提高集電體、活性物質及導電材料的各材料之間的濕潤性。相對於聚烯烴樹脂、導電材料、活性物質的合計質量為100質量份時，其調配量以0.01至5質量份為佳，並以0.01至1質量份時較佳，而以0.01至0.5質量份時更佳。

使用本發明的形成電極用漿體而形成的電極，可與下述的其他組成零件一起使用於二次電池或電容器中。二次電池或電容器，係依照常法將以上述方法製成的電極、隔離板與電解液封入容器內而製作。此時，隔離板或電解液等電極之外的組成零件，分別可使用已周知者。

詳言之，只要是Ni-MH電池，其隔離板可使用聚乙烯不織布、聚丙烯不織布、聚醯胺不織布、及已將該等進行親水性處理者，而電解液可使用氫氧化鉀水溶液、已添加氫氧化鈉及／或氫氧化鋰於氫氧化鉀水溶液中而成者等。

只要是鋰離子電池，其隔離板可使用聚乙烯不織布、聚丙烯不織布、聚醯胺不織布或玻璃纖維等，而電解液可使用已添加六氟化磷酸鋰、過氯酸鋰等支持電解鹽於碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯等非水溶劑之一種或二種以上混合的混合溶劑中而成者。

只要是電容器，其隔離板可使用聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴製之微孔膜或不織布；一般稱為電解電容器紙且以紙漿為主要原料的多孔質膜；含有無機陶瓷粉末的多孔質的

樹脂等已周知者。也可使用固體電解質或凝膠電解質，以替代隔離板。電解質可舉例如：四氟硼酸四乙基銨、四氟硼酸三乙基單甲基銨、六氟硼酸四乙基銨、離子性液體、硫酸水溶液、氫氧化鉀水溶液等。使電解質溶解的溶劑(電解液溶劑)，也只要是一般使用作為電解液溶劑者即無特別限定。具體上，可舉例如碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸伸丁酯等碳酸酯類； γ -丁內酯等內酯類；環丁砜(sulfolane)類；乙腈等腈類；離子性液體等。這些溶劑可單獨或作為二種以上的混合溶液而使用。

[實施例]

以下藉由實施例以詳細說明本發明。但是本發明並不只限於這些範圍。

各種特性是依照以下的方法測定或評估。

(1) 不飽和羧酸單元的含有量

以 JIS K5407 為基準來測定聚烯烴樹脂的酸價，再由該值求得不飽和羧酸單元的含有量。

(2) 不飽和羧酸單元以外的樹脂之組成

在鄰二氯苯(d_4)中，於 120°C 下進行 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析(使用 Varian 公司製造的分析裝置，300MHz)而求得。在 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析中，是使用已考慮到定量性的附閘(gate)去耦法而測定。

(3) 聚烯烴樹脂的重量平均分子量

利用 GPC 分析裝置(東曹公司製造 HLC-8200、管柱為 TSK-GEL)，使試樣溶解於四氫呋喃並於 40°C 下測定後，即

可由以聚苯乙烯標準試樣作成的檢量線來求得重量平均分子量。若不易溶解於四氫呋喃中時，則使用鄰二氯苯。

(4) 結合劑的固形分濃度

將形成電極用結合劑適量秤取後，於 150°C 中將此加熱直至使殘留量(固形分)的質量達到恆量後，藉由秤量即可求得固形分濃度。

(5) 聚烯烴樹脂粒子的數平均粒徑及體積平均粒徑

利用日機裝社製造的 Microtrac 粒度分布計 UPA150 (MODEL No. 9340)，求得數平均粒徑(mn)及體積平均粒徑(mv)。樹脂的折射率設為 1.5。

(6) 保存安定性

調製結合劑後，在 30°C 下保存 30 天之後，以目視確認有無凝聚物之產生。凝聚物不存在時判定為○，有凝聚物存在時判定為×。

(7) 黏結性

將形成電極用漿體塗布在金屬箔(鎳、鋁、銅)的單面上，使其乾燥之後，將切斷成 1.5 cm×9 cm 大小者當作試料。將此試料的塗布面予以黏接固定後，再剝離金屬箔，將依照 JIS K6854-2 規定的剝離試驗方法所測得的 180 度剝離強度，作為結合劑的黏結性指標。

(8) 循環特性(Ni-MH 二次電極的評估方法)

以 1C 將試驗電池充電成 150% 後，使截止(cutoff)電壓設在 1.0V，將以 1C 放電之充放電循環反覆操作最大 500 次。將當時的容量可維持在初期的 70% 以上之電池之循環

特性判定為○，而僅能維持在不到 70% 的電池之循環特性判定為x。

(9) 循環特性(鋰離子二次電極的評估方法)

在試驗電池內以 0.1C 進行定電流定電壓充電(CCCV-4.3V)，以 0.5C、3.1V 截止電壓進行放電。這樣的充放電循環反覆操作 500 次後，容量可維持在初期的 80% 以上之電池之循環特性判定為○，而僅能維持在不到 80% 的電池之循環特性判定為x。

(10) 體積電阻率(電容器的評估方法)

除了將漿體塗布在玻璃板上之外，如後述的「電容器的電極之製造」同樣地得到模擬電極。再以 Loresta-GP (DIA Instruments 公司製造)測定此模擬電極的體積電阻率。模擬電極的體積電阻率越低者，表示內部電阻越低。也就是說，表示電容量大，且作為電容器的性能良好。

(11) 耐熱劣化性(電容器的評估方法)

將初期的電容量與在 70°C 中保持 24 小時後的電容量加以比較，以所得的容量比評估。亦即，

$$(\text{容量比}) = [(\text{70}^\circ\text{C 中保持 24 小時後的電容量}) / (\text{初期的電容量})] \times 100$$

容量比在 90% 以上的耐熱劣化性判定為○，不到 90% 者則判定為x。

(聚烯烴樹脂「P-1」的製造)

將 280g 的丙烯-丁烯-乙烯三元共聚合物(日本 Huls 公司製, Vestoplast 708, 丙烯 / 丁烯 / 乙烯 = 64.8 / 23.9

／11.3 質量%)放入四口燒瓶中，於氮氣環境下加熱使其熔融。之後，使系統內的溫度保持在 170°C 中，於攪拌下，將作為不飽和羧酸的順丁烯二酸酐 32.0g 與作為自由基產生劑的二異丙苯基過氧化物 6.0g，耗費 1 小時的時間分別加入，之後使其反應 1 小時。反應終了後，將所得反應物投入大量的丙酮中，使樹脂析出。再以丙酮清洗此樹脂數次，以去除未反應的順丁烯二酸酐之後，於減壓乾燥機中減壓乾燥，即得到聚烯烴樹脂「P-1」。

(聚烯烴樹脂「P-2」的製造)

除了使用丙烯-丁烯-乙烯三元共聚合物(日本 Huls 公司製，Vestoplast 408，丙烯／丁烯／乙烯 = 12.3／82.2／5.5 質量%)之外，其餘以與(聚烯烴樹脂「P-1」的製造)同樣的步驟，而得到聚烯烴樹脂「P-2」。

(聚烯烴樹脂「P-3」的製造)

將 280g 的丙烯-乙烯共聚合物(丙烯／乙烯 = 81.8／18.2 質量%，重量平均分子量 85,000)放入四口燒瓶中，於氮氣環境下加熱使其熔融。之後，使系統內的溫度保持在 180°C 中，於攪拌下，將作為不飽和羧酸的順丁烯二酸酐 35.0g 與作為自由基產生劑的二-第三丁基過氧化物 6.0g，耗費 2 小時的時間分別加入，之後使其反應 1 小時。反應終了後，將所得反應物投入大量的丙酮中，使樹脂析出。再以丙酮清洗此樹脂數次，去除未反應的順丁烯二酸酐之後，於減壓乾燥機中減壓乾燥，即得到聚烯烴樹脂「P-3」。

(聚烯烴樹脂「P-4」的製造)

將 100g 的丙烯-丁烯-乙烯三元共聚合物(日本 Huls 公司製, Vestoplast 708, 丙烯/丁烯/乙烯 = 64.8/23.9/11.3 質量%)、500g 甲苯放入配置有攪拌機、冷凝管與滴液漏斗的四口燒瓶中, 於氮氣環境下加熱使其熔融。之後, 使系統內的溫度保持在 110°C 中, 於攪拌下, 耗費 1 小時的時間加入作為自由基產生劑的異丙苯基過氧化物 1.0g 的庚烷 20g 溶液。之後, 耗費 1 小時的時間分別滴入作為不飽和羧酸的順丁烯二酸酐 7.0g、丙烯酸月桂酯 10.0g、異丙苯基過氧化物 0.5g 的庚烷 10g 溶液, 之後使其反應 30 分鐘。反應終了後, 使其冷卻至室溫。之後, 將所得反應物投入大量的丙酮中, 使樹脂析出。再以丙酮清洗此樹脂數次後, 去除未反應的順丁烯二酸酐之後, 於減壓乾燥機中減壓乾燥, 即得到聚烯烴樹脂「P-4」。

表 1 中所示為所得聚烯烴樹脂「P-1」至「P-4」的特性。

[表 1]

聚烯烴	組成(質量%)					重量平均 分子量
	丙烯	丁烯	乙烯	丙烯酸酯	順丁烯 二酸酐	
P-1	60.7	22.4	10.6	0	6.3	40000
P-2	11.5	77.3	5.2	0	6.0	55000
P-3	75.4	0	16.8	0	7.8	38000
P-4	57.9	21.3	10.1	6.5	4.2	50000

(聚烯烴樹脂「P-5」的製造)

在附有攪拌機的三口可分離燒瓶中，加入上述的聚烯烴樹脂「P-4」100 質量份、作為交聯劑的出光石油化學公司製 KRASOL HLBH-P3000(羥基末端聚丁二烯之氫化物，平均分子量 3,100(根據該公司的技術資料))6 質量份、與甲苯 100 質量份後，調製成懸浮溶液。接著，在一邊去除所餾出的甲苯與水時，一邊以 190°C 加熱 2 小時，攪拌並使其反應之後，於減壓乾燥機中減壓乾燥，即得聚烯烴樹脂「P-5」。

[實施例 1]

(結合劑「E-1」的製造)

利用具備附有加熱器且可密閉之耐壓性 1L 容量之玻璃容器的攪拌機，將 60.0g 的聚烯烴樹脂(P-1)、90.0g 的正丙醇(和光純藥公司製，特級，沸點 97°C)、6.2g 的 N,N-二甲基乙醇胺(和光純藥公司製，特級，沸點 134°C)及 143.8g 的蒸餾水裝入玻璃容器內，將攪拌翼的旋轉速度設在 300rpm 而進行攪拌。在進行攪拌時，容器底部未見到樹脂的沉澱，而可確認是呈浮遊狀態。此時，在保持此狀態下，於 10 分鐘後開啟加熱器的電源以加熱。然後，使系統內的溫度保持在 140°C 下，再攪拌 60 分鐘。之後，於空冷中，仍以 300rpm 旋轉速度攪拌並冷卻至室溫(約 25°C)後，以 300 網目的不銹鋼製濾器(線徑 0.035 mm，平織)加壓過濾(空氣壓 0.2MPa)後，即得到乳白黃色的均質之結合劑「E-1」。

[實施例 2]

(結合劑「E-2」的製造、「E-1」的脫有機溶劑操作)

將如前述而得的「E-1」200g、蒸餾水 150g 裝入 0.5L 的二口圓底燒瓶內，設置機械式攪拌機(mechanical stirrer)與李比希冷凝器(Liebig condenser)，以油浴加熱燒瓶而餾去水性媒體。在餾去約 150g 的水性媒體時，即停止加熱並冷卻至室溫。冷卻後，使燒瓶內的液狀成分經 300 網目的不銹鋼製濾器(線徑 0.035mm，平織)加壓過濾(空氣壓 0.2MPa)後，即得到乳白色的均質之結合劑

「E-2」。此水性分散體中的有機溶劑之含有率為 0.8 質量 %。

[實施例 3 至 6]

(結合劑「E-3」至「E-6」的製造)

將聚烯烴樹脂的種類、有機溶劑的種類及量、與鹼性化合物的種類變更如表 2 中所示者。而且，首先進行與實施例 1 同樣的操作而得到四種結合劑。其次，針對所得的各結合劑，進行與實施例 2 同樣的脫有機溶劑操作，即得到結合劑「E-3」至「E-6」。此時，作為有機溶劑而使用的四氫呋喃(和光純藥公司製，特級)、正丙醇(和光純藥公司製，特級)的沸點，分別為 66°C、97°C，作為鹼性化合物而使用的三乙基胺(和光純藥公司製，特級)、N,N-二甲基乙醇胺(和光純藥公司製，特級)的沸點為 90°C、134°C。

[比較例 1]

(結合劑「H-1」的製造)

在實施例 1 中，加入作為不揮發性的水性化助劑之 Noigen EA-190D(第一工業製藥公司製，非離子性界面活性劑)，使其量在相對於樹脂固形分為 100 質量份時係成為 7 質量份。此外，以與實施例 1 同樣的方法進行樹脂的水性化，而得到結合劑「H-1」。

[比較例 2]

(結合劑「H-2」的製造)

使用具備附有加熱器且可密閉之耐壓性 1L 容量之玻璃容器的攪拌機，將 60.0g 的 Primacor 59801(Dow Chemical 公司製，乙烯-丙烯酸共聚物樹脂，丙烯酸 20 質量%共聚物，作為聚烯烴樹脂「P-6」)、17.7g 的三乙基胺(相對於樹脂中的丙烯酸之羧基，為 1.05 倍當量)及 222.3g 的蒸餾水裝入玻璃容器內，將攪拌翼的旋轉速度設為 300rpm 而進行攪拌時，容器底部未見到樹脂粒狀物的沉澱，而確認是呈浮遊狀態。此時，保持在此狀態下，於 10 分鐘後開啟加熱器的電源予以加熱。然後，使系統內的溫度保持在 120°C 下，再攪拌 30 分鐘。之後，於空冷中，仍以 300rpm 旋轉速度攪拌而冷卻至室溫(約 25°C)後，以 300 網目的不銹鋼製濾器(線徑 0.035 mm，平織)於空氣壓 0.2MPa 下加壓過濾後，得到微白濁的結合劑「H-2」。此時，濾器上並無殘留樹脂。

[比較例 3]

(結合劑「H-3」的製造)

使用 Nucrel N1050H(三井·杜邦化學公司製，乙烯-

甲基丙烯酸共聚物樹脂，甲基丙烯酸含有量 10 質量% 共聚物，作為聚烯烴樹脂「P-7」)作為聚烯烴樹脂。除此之外，以與實施例 1 進行同樣的操作，得到結合劑。為了使此結合劑在冷卻後增黏，而以水稀釋使固形分濃度成為 10 質量%，之後將以濾器過濾者作為「H-3」。

將實施例 1 至 6 及比較例 1 至 3 中所得的各種結合劑之裝入組成成分與液特性，示於表 2。

[表 2]

	實施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
結合劑	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	H-1	H-2	H-3
聚烯烴樹脂	P-1	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-1	P-6	P-7
鹼性化合物	DMEA	DMEA	DMEA	TEA	TEA	DMEA	DMEA	TEA	DMEA
有機溶劑 (質量%)	30	30	—	35	—	35	30	—	30
THF	—	—	40	—	25	—	—	—	—
界面活性劑	—	—	—	—	—	—	EA-190D	—	—
種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—
量 (質量份)	0	0	0	0	0	0	7	0	0
固形分濃度 (質量%)	20.0	19.9	19.8	20.1	20.0	20.2	20.3	20.1	10.2
粒子徑 (μm)	0.090	0.102	0.153	0.241	0.131	0.115	4.32	0.012	0.155
有機溶劑含有量 (質量%)	0.162	0.210	0.431	0.713	0.294	0.186	10.28	0.016	0.860
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	×

鹼性化合物 DMEA : N,N-二甲基乙醇胺、TEA : 三乙基胺
 有機溶劑 NPA : 正丙醇、THF : 四氫呋喃
 界面活性劑 EA-190D : Noigen EA-190D
 界面活性劑之單位 質量份 / 樹脂固形分 / 100 質量份
 有機溶劑之單位 質量份 / 結合劑 / 100 質量份

[實施例 7]

對於實施例 5 所得的結合劑「E-5」之固形分 100 質量份，加入松香酯系黏著性賦予劑(Harima 化成公司製 Hariester SK-822E)，直至使其固形分成為 5 質量份，而得到結合劑「E-7」。

[實施例 8]

將實施例 2 所得的結合劑「E-2」放入玻璃製的試樣瓶中，通入氮氣之後，將以鈷 60 作為線源的 γ 線照射 25kGy 後，即得到結合劑「E-8」。

[實施例 9]

對於實施例 2 所得的結合劑「E-2」之固形分 100 質量份，加入萜烯系黏著性賦予劑(Yasuhara 化學社製 Nanolet R-1050)，直至使其固形分成為 5 質量份後，再放入玻璃製的試樣瓶中，通入氮氣之後，將以鈷 60 作為線源的 γ 線照射 25kGy 後，即得到結合劑「E-9」。

[實施例 10]

對於實施例 7 所得的結合劑「E-7」之固形分 100 質量份，加入異氰脲酸三丙烯酸酯(日本化成公司製 Taic)0.1 質量份後，再放入玻璃製的樣品瓶中，通入氮氣之後，將以鈷 60 作為線源的 γ 線照射 25kGy 後，即得到結合劑「E-10」。

將實施例 7 至 10 中所得的各種結合劑之裝入成分，示於表 3。

[表 3]

		實施例			
		7	8	9	10
結合劑		E-7	E-8	E-9	E-10
裝入成分	聚烯烴樹脂	P-4	P-1	P-1	P-4
	黏著性賦予劑	SK-882E	—	R-1050	SK-822E
	其他添加劑	—	—	—	Taic
照射放射線量(kGy)		—	25	50	25

[實施例 11]

(Ni-MH 電池之正極的製造)

將作為活性物質的氫氧化鎳粉末 90 質量份與作為導電材料的氧化鈷 5 質量份攪拌混合後，加入結合劑「E-1」直至使其固形分成為 5 質量份並攪拌混合後，即製得形成電極用之漿體。將所得之漿體塗布含浸在作為集電體的發泡金屬上，使其乾燥後，將其切斷成預定的大小，即製得正極電極。又，針對漿體，進行黏結性的評估。

(Ni-MH 電池之負極的製造)

使用作為活性物質的貯氫合金的稀土類金屬鎳(misch metal nickel)系合金(AB5 系合金)粉末 95 質量份與作為導電材料的鎳粉末 1 質量份，在其中加入結合劑「E-1」直至使其固形分成為 4 質量份並攪拌混合後，即製得形成電極用之漿體。將所得之漿體塗布在作為集電體的經鍍鎳之沖孔金屬上後，以 80°C 使其乾燥，以輥壓機調整其厚度之後，將其切斷成預定的大小，即製得負極電極。又，針對

漿體進行黏結性的評估。

(Ni-MH 電池的製作)

將尼龍不織布隔離板挾在上述中所製得的正極與負極之間，捲成旋渦狀並插入單 3 號電池罐中後，於其中注入濃度為 31 質量%的氫氧化鉀水溶液，即製作成額定容量 (rated capacity) 1000mAh 的密閉型圓筒電池。而且，進行此電池的循環特性評估。

[實施例 12 至 20 及比較例 4 至 6]

如表 4 所示，分別使用結合劑「E-2」至「E-10」(實施例 12 至 20)、「H-1」至「H-3」(比較例 4 至 6)以取代結合劑「E-1」。除此之外，進行與實施例 11 同樣的操作，製作 Ni-MH 電池的負極及正極，並且使用這些電極製作成 Ni-MH 電池。尚且，在比較例 5 及 6 中，因結合劑的結合性不足，而未能製作成電極，並未進行作為電極的評估。

將實施例 11 至 20 及比較例 4 至 6 中各種漿體及電池之評估結果，示於表 4。

[表 4]

		實施例										比較例		
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	4	5	6
正極用 漿體	活性物質	氫氧化鎳												
	導電材料	氧化鈷												
	結合劑	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	H-1	H-2	H-3
	黏結性(Ni箔) (N/15mm寬)	2.0	2.1	1.9	2.0	2.3	2.5	2.6	2.7	2.6	2.5	1.1	0.5	0.5
負極用 漿體	活性物質	稀土類金屬鎳系合金												
	導電材料	鎳												
	結合劑	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	H-1	H-2	H-3
	黏結性(Ni箔) (N/15mm寬)	2.0	1.9	1.8	2.0	2.1	2.4	2.4	2.6	2.6	2.3	1.0	0.4	0.5
Ni-MH電池	循環特性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	-	-

[實施例 21]

(鋰離子電池之正極的製造)

對於作為活性物質的鈷酸鋰 94 質量份與作為導電材料的 ketjen-black ECP600JD (Ketjen Black International 公司製，以下簡稱為「D-1」)2 質量份，加入結合劑「E-1」直至使其固形分成為 4 質量份並混合後，再加入離子交換水 300 質量份且攪拌後，使用均化器型分散處理裝置 (Genus 公司製，Genus PY) 以 200MPa 的壓力分散，調製出形成電極用之漿體。藉由刮刀 (doctor blade) 將所得之漿體塗布在鋁箔上，使其真空乾燥，再以輥壓機調整其厚度之後，將其切斷成預定的大小，即製成正極電極。又，針對漿體進行黏結性的評估。

(鋰離子電池之負極的製造)

對於作為活性物質且作為導電材料的石墨 92 質量份，混合結合劑「E-1」直至使其固形分成為 8 質量份，再加入離子交換水 300 質量份且攪拌後，使用均化器型分散處理裝置 (Genus 公司製，Genus PY) 以 200MPa 的壓力分散，調製出形成電極用之漿體。藉由刮刀將所得之漿體塗布在銅箔上，使其真空乾燥，以輥壓機調整其厚度之後，將其切斷成預定的大小，即製成負極電極。又，針對漿體進行黏結性的評估。

(鋰離子電池的製作)

將聚丙烯製隔離板挾在先前所製得的各電極之間，捲成旋渦狀並插入電池罐中後，注入已添加 1mol/L 之六氟

磷酸鋰的碳酸伸乙酯與碳酸二甲酯的混合溶液(體積比 1:1)作為電解液，即製作成電池。

[實施例 22 至 33 及比較例 7 至 9]

準備將膨脹石墨 CMX(日本石墨公司製)與碳黑 #4500(東海碳公司製)予以混合成膨脹石墨/碳黑=12/5(質量比)者，以作為導電材料，此即為「D-2」。又，準備將膨脹石墨 CMX(日本石墨公司製)、碳黑 #4500(東海碳公司製)與碳奈米管 652512(Sigma Aldrich Japan 公司製造)予以混合成膨脹石墨/碳黑/碳奈米管=12/4.99/0.01(質量比)者，以作為導電材料，此即為「D-3」。

將導電材料「D-1」至「D-3」予以彙總表示於表 5 中。

[表 5]

	D-1	D-2	D-3
導電材料	ECP	CMX/CB =12/5(質量比)	CMX/CB/CNT =12/4.99/0.01(質量比)

ECP: ketjen-black ECP600JD(Ketjen Black Luternational 公司製)

CMX: 膨脹石墨 CMX(日本石墨公司製)

CB: 碳黑 #4500(東海碳公司製)

CNT: 碳奈米管 652512(Sigma Aldrich Japan 公司製)

如表 6、7 所示，相較於實施例 21，是改變活性物質、導電材料、結合劑的種類。其餘則進行與實施例 21 同樣的操作，製作鋰離子電極的負極及正極，再使用這些電極製成鋰離子電池。

將實施例 21 至 33 及比較例 7 至 9 中的漿體與鋰離子電池之評估結果，示於表 6、7。尚且，在比較例 8 及 9 中，因結合劑的黏著性不足，而未能製作成電極，故並未進行作為電極的評估。

[表 6]

			實施例							
			21	22	23	24	25	26	27	28
正極用 漿體	組成	活性物質	鈷酸鋰							
		導電材料	D-1	D-1	D-2	D-3	D-2	D-3	D-1	D-1
		結合劑	E-1	E-2	E-2	E-2	E-3	E-4	E-4	E-5
	黏結性 (Al 箔) (N/15mm 寬)	2.3	2.5	2.4	2.3	2.1	2.4	2.3	2.5	
負極用 漿體	組成	活性物質	石墨							
		導電材料								
		結合劑	E-1	E-2	E-2	E-2	E-3	E-4	E-4	E-5
	黏結性 (Cu 箔) (N/15mm 寬)	4.5	4.7	4.5	4.6	4.3	4.5	4.5	4.9	
鋰離子 電池	循環特性	○	○	○	○	○	○	○	○	

正極用漿體的組成比例：活性物質 94 質量份 / 導電材料 2 質量份 / 結合劑 4 質量份

負極用漿體的組成比例：活性物質 (兼為導電材料) 92 質量份 / 結合劑 8 質量份

[表 7]

			實施例					比較例		
			29	30	31	32	33	7	8	9
正極用 漿體	組成	活性物質	鈷酸鋰							
		導電材料	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		結合劑	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	H-1	H-2	H-3
	黏結性 (Al 箔) (N/15mm 寬)	2.7	2.6	2.7	2.8	2.7	1.3	0.5	0.4	
負極用 漿體	組成	活性物質	石墨							
		導電材料								
		結合劑	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	H-1	H-2	H-3
	黏結性 (Cu 箔) (N/15mm 寬)	5.6	5.4	5.7	5.8	5.6	2.1	0.8	0.9	
鋰離子 電池	循環特性	○	○	○	○	○	×	—	—	

正極用漿體的組成比例：活性物質 94 質量份 / 導電材料 2 質量份 / 結合劑 4 質量份

負極用漿體的組成比例：活性物質 (兼為導電材料) 92 質量份 / 結合劑 8 質量份

[實施例 34]

(電容器的電極之製造)

對於導電材料「D-1」7 質量份、與作為活性物質的高純度活性碳粉末 (比表面積 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑 $10\mu\text{m}$) 85 質量份，加入結合劑「E-1」直至使其固形分成為 8 質量份後，裝入行星式攪拌機 (planetary mixer) 中，加入離子交換水混合直至使全固形分濃度成為 43 質量份。然後，再以離子交換水稀釋直至使固形分濃度成為 41 質量份並

再混合 10 分鐘，即得到漿體。利用刮刀將所得之漿體塗布在鋁箔上，以 80°C 的送風乾燥機進行乾燥 30 分鐘。之後，利用輥壓機進行壓製即得到電極。又，針對漿體進行黏結性的評估。

(電容器的製作)

將如前述所製得的電極剪成圓形者，製作二片。使這二片電極的電極層面呈對向，在其間挾入圓形纖維素製隔離板，並將此收納在設置有聚丙稀製墊片 (packing) 的不銹鋼製錢幣型外裝容器中。在此外裝容器中以不殘留空氣的方式注入電解液，隔著聚丙稀製墊片而蓋上不銹鋼製的帽蓋並固定後，將容器密封，即可製得錢幣型雙電層電容器。電解液，係使用將四氟硼酸四乙基銨以 1 莫耳/L 之濃度溶解於碳酸伸丙酯中而成的溶液。

[實施例 35 至 46 及比較例 10 至 12]

如表 8、9 所示，相較於實施例 34，是改變活性物質、導電材料、結合劑的種類。其餘則進行與實施例 34 同樣的操作，製作電容器的電極，再使用這些電極製成電容器。

將實施例 34 至 46 及比較例 10 至 12 中的漿體與電容器之評估結果，示於表 8、9。尚且，在比較例 11 及 12 中，因結合劑的結合性不足，而未能製作成電極，故並未進行作為電容器的評估。

[表 8]

			實施例							
			34	35	36	37	38	39	40	41
電極漿體	組成	活性物質	活性碳							
		導電材料	D-1	D-1	D-2	D-3	D-2	D-3	D-1	D-1
		結合劑	E-1	E-2	E-2	E-2	E-3	E-4	E-4	E-5
	黏結性 (Al 箔) (N/15mm 寬)	4.9	4.4	4.5	4.4	4.9	5.1	5.2	5.4	
電容器	體積電阻率 (Ω cm)	1.0	1.0	0.3	0.2	0.3	0.5	0.6	0.3	
	循環特性	○	○	○	○	○	○	○	○	

電極漿體的組成：活性物質 85 質量份 / 導電材料 7 質量份 / 電極形成用結合劑 8 質量份

[表 9]

			實施例					比較例		
			42	43	44	45	46	10	11	12
電極漿體	組成	活性物質	活性碳							
		導電材料	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		結合劑	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	H-1	H-2	H-3
	黏結性 (Al 箔) (N/15mm 寬)	5.5	5.4	5.6	5.8	5.7	2.0	0.8	0.7	
電容器	體積電阻率 (Ω cm)	0.9	0.8	0.7	0.5	0.7	12	—	—	
	循環特性	○	○	○	○	○	×	—	—	

電極漿體的組成：活性物質 85 質量份 / 導電材料 7 質量份 / 電極形成用結合劑 8 質量份

由表 2 之結果可知，實施例 1 至 5 可得到保存安定性優異的結合劑。又，由表 3 至 4、6 至 9 的結果可知，於實施例 6 至 46 中，將使用特定組成的聚烯烴樹脂之結合劑，與活性物質、導電材料混合而得到的漿體，其與各種金屬的黏結性優異，且可簡易地製作成各種電極。

而且，在使用上述電極而得的 Ni-MH 電池或鋰離子電池中，可獲得優異的循環特性，且在電容器中，確認到低體積效率、耐熱劣化性。

相對於此，比較例 1 的結合劑因含有 5 質量份以上的不揮發性水性化助劑，故在使用此而作成的比較例 4、7、10 中，不揮發性水性化助劑在界面上作用，因此，不僅使黏結性劣化，在循環特性或耐熱劣化性上也有問題。

又，比較例 2、3 的結合劑，是在作為結合劑之主成分的聚烯烴樹脂的組成中，其所含有之不飽和烴為碳數 2 的乙烯者，因已脫離本發明的範圍，故在與導電材料或活性物質混合時之黏結性變得不足，以致未能形成電極（比較例 5、6、8、9）。

五、中文發明摘要：

本發明為一種形成電極用之結合劑(binder)。使含有碳數 3 至 6 之不飽和烴 50 至 98 質量%及不飽和羧酸單元 0.5 至 20 質量%的聚烯烴樹脂，與鹼性化合物一起分散在水性媒體中。此結合劑中，當聚烯烴樹脂為 100 質量份時，不揮發性水性化助劑之含有量為 5 質量份以下。

六、英文發明摘要：

This invention provides a binder for forming an electrode. The binder contains a polyolefin resin dispersed in an aqueous medium with a basic compound, the polyolefin resin containing 50 to 98 mass % of unsaturated hydrocarbon having a number of carbon atoms of 3 to 6, and 0.5 to 20 mass % of unsaturated carboxylic acid unit. In this binder, a non volatile, aqueous assistant in the amount of 5 mass parts or less with respect to 100 mass parts of the polyolefin resin is contained.

七、指定代表圖：無

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表之化學式。

十、申請專利範圍：

1. 一種形成電極用之結合劑，其特徵為：使含有碳數 3 至 6 之不飽和烴 50 至 98 質量% 及不飽和羧酸單元 0.5 至 20 質量% 的聚烯烴樹脂，與鹼性化合物一起分散在水性媒體中；當前述聚烯烴樹脂為 100 質量份時，不揮發性水性化助劑的含量為 5 質量份以下，且對於分散體總量，水性分散體中的樹脂固形分為 1 至 50 質量%；其中，

碳數 3 至 6 之不飽和烴為由丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-己烯所選出；

不飽和羧酸單元為由丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、衣康酸、衣康酸酐、烏頭酸、烏頭酸酐、反丁烯二酸、巴豆酸、檸康酸、中康酸、烯丙基琥珀酸、不飽和二羧酸的半酯及半醯胺所選出；

鹼性化合物為由氨水、三乙基胺、N,N-二甲基乙醇胺、異丙基胺、胺基乙醇、二甲基胺基乙醇、二乙基胺基乙醇、乙基胺、二乙基胺、異丁基胺、二丙基胺、3-乙氧基丙基胺、3-二乙基胺基丙基胺、第二丁基胺、丙基胺、正丁基胺、2-乙氧基乙基胺、3-甲氧基丙基胺、2,2-二甲氧基乙基胺、單乙醇胺、嗎啉、N-甲基嗎啉、N-乙基嗎啉、吡咯、吡啶所選出；

不揮發性水性化助劑為由界面活性劑、具有保護膠體作用的化合物、改質蠟類、高酸價的酸改質化合物、

- 水溶性高分子、多元醇所選出。
2. 如申請專利範圍第 1 項的形成電極用之結合劑，其中，聚烯烴樹脂之數平均粒徑為 $1\ \mu\text{m}$ 以下。
 3. 如申請專利範圍第 1 項的形成電極用之結合劑，其中，聚烯烴樹脂中所含的碳數 3 至 6 之不飽和烴係至少為丙烯成分與 1-丁烯成分的任一者。
 4. 如申請專利範圍第 3 項的形成電極用之結合劑，其中，聚烯烴樹脂復含有乙烯成分。
 5. 如申請專利範圍第 1 項的形成電極用之結合劑，其中，聚烯烴樹脂的不飽和羧酸成分係選自順丁烯二酸酐、丙烯酸及甲基丙烯酸所成群組中的至少一種。
 6. 如申請專利範圍第 1 項的形成電極用之結合劑，其含有交聯劑及／或黏著性賦予劑。
 7. 如申請專利範圍第 1 項的形成電極用之結合劑，其係藉由放射線照射而交聯。
 8. 一種形成電極用之漿體，其特徵係含有：申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項的形成電極用之結合劑、導電材料與活性物質。
 9. 一種電極，其係使用申請專利範圍第 8 項的形成電極用之漿體而形成者。
 10. 一種二次電池，其係使用申請專利範圍第 9 項的電極而形成者。
 11. 一種電容器，其係使用申請專利範圍第 9 項中的電極而形成者。