

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-504418**(P2004-504418A)**(43) 公表日 **平成16年2月12日(2004.2.12)**(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C09J 127/12

C09J 127/12

4F070

C08F 8/26

C08F 8/26

4J040

C08J 3/02

C08J 3/02 CEWA

4J100

C09J 127/16

C09J 127/16

5H050

C09J 127/18

C09J 127/18

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-512255 (P2002-512255)
 (86) (22) 出願日 平成13年7月11日 (2001.7.11)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年3月18日 (2002.3.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/008018
 (87) 国際公開番号 W02002/006355
 (87) 国際公開日 平成14年1月24日 (2002.1.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-216895 (P2000-216895)
 (32) 優先日 平成12年7月18日 (2000.7.18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 592223186
 アトフィナ・ジャパン株式会社
 東京都千代田区紀尾井町3番23号
 (74) 代理人 100092277
 弁理士 越場 隆
 (72) 発明者 宮木 義行
 京都府京都市下京区中堂寺栗田町1番地
 アトフィナ・ジャパン株式会社 京都テク
 ニカルセンター内
 (72) 発明者 大橋 和義
 京都府京都市下京区中堂寺栗田町1番地
 アトフィナ・ジャパン株式会社 京都テク
 ニカルセンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素系接着性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】フッ素系樹脂が本来有する耐溶剤性や機械的・熱的性質を損なわずに、しかも、簡便な方法で極性基を導入したフッ素系接着性樹脂組成物を提供し、さらに該組成物を電池用電極の結着剤に用いることにより電極活性物質と集電体との接着性を向上させた電極構造体を提供する。

【解決手段】少なくともフッ素系樹脂(A)に、部分脱弗化水素反応および酸化反応による化学変性フッ素系樹脂(B')を(A/B')が重量比で30/70~99/1となるように混合する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくともフッ素系樹脂 (A) と、部分脱弗化水素反応および酸化反応により得られる化学的に変性されたフッ素系樹脂 (B') とからなり、A / B' が重量比で 30 / 70 ~ 99 / 1 であるフッ素系接着性樹脂組成物。

【請求項 2】

フッ素系樹脂 (A) がフッ化ビニリデンの単独重合体である請求項 1 に記載のフッ素系接着性樹脂組成物。

【請求項 3】

フッ素系樹脂 (A) が四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、および三フッ化塩化エチレンからなる群の中から選択される少なくとも 1 種のモノマーと、フッ化ビニリデンとの共重合体であり、該共重合体中のフッ化ビニリデン成分の比率が 50 ~ 98 重量% である請求項 1 に記載のフッ素系接着性樹脂組成物。 10

【請求項 4】

フッ素系樹脂 (A) が 1 ~ 99 重量% のフッ化ビニリデンの単独重合体と、99 ~ 1 重量% の請求項 3 記載のフッ化ビニリデン系共重合体樹脂との混合物である請求項 1 に記載のフッ素系接着性樹脂組成物。

【請求項 5】

化学変性フッ素系樹脂 (B') がフッ化ビニリデンの単独重合体の部分脱弗化水素反応および酸化反応によって得られた樹脂である請求項 1 ~ 4 記載のいずれか一項に記載のフッ素系接着性樹脂組成物。 20

【請求項 6】

化学変性フッ素系樹脂 (B') が、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、および三フッ化塩化エチレンの中から選択される少なくとも 1 種のモノマーとフッ化ビニリデンとの共重合体であり、該共重合体中のフッ化ビニリデン成分の比率が 50 ~ 98 重量% である樹脂の部分脱弗化水素反応および酸化反応によって得られたものである請求項 1 ~ 4 記載のいずれか一項に記載のフッ素系接着性樹脂組成物。

【請求項 7】

少なくともフッ素系樹脂 (A) および部分脱弗化水素反応および酸化反応による化学変性フッ素系樹脂 (B') を有機系溶媒に溶解してなり、(A / B') が重量比で 30 / 70 ~ 99 / 1 で、(A + B') を総量で 0.1 ~ 50 重量% 含有する溶液。 30

【請求項 8】

少なくともフッ素系樹脂 (A) と部分脱弗化水素反応および酸化反応による化学変性フッ素系樹脂 (B') を有機系溶媒あるいは水中に分散あるいは乳化してなり、(A / B') が重量比で 30 / 70 ~ 99 / 1 で、(A + B') を総量で 1 ~ 70 重量% 含有する分散液または乳化液。

【請求項 9】

集電体の表面に少なくとも電極活性物質と結着剤とからなる電極構成物質層が形成されている電池用電極において、結着剤が請求項 1 ~ 6 記載のいずれか一項に記載のフッ素系接着性樹脂組成物であることを特徴とする電極。 40

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明が属する技術分野】**

本発明は、金属等への接着性に優れたフッ素系樹脂組成物と、この組成物を電極の結着剤として用いた電池用電極とに関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) やポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等のフッ素系樹脂はその優れた耐候性、耐薬品性、耐溶剤性、耐汚染性等によって多くの分野、例えば塗料、電気・電子部品、鋼管ライニング、化学プラント部品、耐候防汚フィルム等に 50

用いられている。

しかし、フッ素系樹脂は他材料との接着性が殆どないため、他の素材との複合化や改質ができ難いという欠点があった。

【0003】

そのため、接着性、染色性、媒体中への分散性等を向上させるために、極性モノマーとの共重合や放斜線グラフトなどによって極性基を導入する試みが種々なされてきた。

特公平2-604号には、アクリル酸、メタクリル酸エステルあるいはこれらのエステル類のようなカルボン酸基またはこれに変換可能な基を有する単量体をフッ化ビニリデンモノマーと共重合させることによってP V D F系樹脂にカルボン酸基を直接導入する方法が提案されている。

10

【0004】

しかし、P V D F系樹脂に共重するカルボン酸基を有する単量体の製造に複雑な工程を必要とし、また、特殊な単量体を使用しないと重合速度が著しく低下したり、低分子量物しか得られず、さらに、共重成分の導入によって重合体本来の特性が得られなくなる等の難点があった。

【0005】

特開昭50-41791号には、電離性放射線照射下にカルボン酸基含有フッ素単量体をグラフトさせる方法が開示されている。しかし、この方法は放射線の取り扱いという工業的な問題に加えて、重合体主鎖の分解あるいは架橋反応の併発というという難点がある。このように、含フッ素重合体について試みられた従来の例においては、いずれも工業的な実施に際して困難を伴うものであった。

20

【0006】

一方、近年、携帯電話、ビデオカメラ、ノート型パソコン等のポータブル機器に用いられるようになったリチウム二次電池では、その負極活性物質としてリチウムイオンをドーピング、脱ドーピングするコークスやグラファイト等の炭素質材料が用いられ（特開昭62-90863号）、正極活性物質としてはマンガン酸化物、五酸化バナジウムのような遷移金属酸化物、硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属酸化物、さらにこれらとリチウムとの複合化合物（例えば、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムコバルトニッケル複合酸化物、リチウムマンガン酸化物）などが用いられている。

この場合、電極は、粉体状の電極活性材料に結着剤を適量添加した混合物に溶媒を混ぜてペースト状にしたものを集電体に塗布、乾燥後、圧着させて得られる。

30

【0007】

このような二次電池の電極に用いられる結着剤は、電解液に用いる有機溶媒に対する耐久性と電極反応によって生じる活性種への耐久性が要求され、さらに電極を作製する工程上、特定の溶媒への溶解性も必要である。これらを満足する結着剤として、多くの場合、P V D F樹脂が用いられる。しかし、P V D F樹脂は元来金属との接着性が悪く、負極と正極いずれの場合も、活性物質を集電体に圧着させた後、集電体と活性物質との接着力が十分でないために、活性物質が集電体から剥離し易く、電池のサイクル特性が悪くなるという問題があった。

【0008】

40

特開平5-6766号では集電体と電極活性物質との接着性を改善する方法として集電体表面を粗面化することが提案されている。しかし、この方法でも接着性は十分とはいえず、さらなる改良が求められている。

特開平6-172452号には、フッ化ビニリデンとカルボン酸基を有するモノマーとの共重合体が提案されているが、一般にフッ素系モノマーとカルボン酸基を有する他のモノマーとの共重合は容易でなく、量産化が困難で実用的とは言えない。

特開平9-82311号および特開平9-82314号には、メルカプト基等を有する含硫黄有機化合物をペースト状の電極合剤に添加する方法が開示されている。

特開平9-199132号、特開平9-199134号、および特開平9-199130号では、官能基を有するアクリル樹脂とP V D F系共重合体のいずれかまたは両方をP V

50

D F 樹脂に混合して結着剤として用いる方法が提案されている。しかし、アクリル樹脂を混合することは電気化学的安定性の観点から好ましくない。

【 0 0 0 9 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、フッ素系樹脂が本来有する耐溶剤性や機械的・熱的性質を損なわず、しかも、簡便な方法で極性基を導入したフッ素系接着性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、上記組成物を電池用電極の結着剤に用いることによって電極活性物質と集電体との接着性を向上させた電極構造体を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、フッ素系樹脂 (A) に部分脱弗化水素および酸化反応による化学変性フッ素系樹脂 (B ') を混合することにより、フッ素樹脂が本来有する性質を損なうことなくフッ素系樹脂に金属等他材料との接着性を付与できることを見出した。

本発明者らはさらに、このフッ素系接着性樹脂組成物を電池用電極の結着剤として用いることにより電極活性物質と集電体との接着性を著しく改善させ得ることを見出した。

本発明にはこれらの発見に基づいて成されたものである。

【 0 0 1 1 】

本発明は、フッ素系樹脂 (A) と、部分脱弗化水素反応および酸化反応によって化学的に変性したフッ素系樹脂 (B ') とからなるフッ素系接着性樹脂組成物に関するものである。

【 0 0 1 2 】

本発明で言うフッ素系樹脂 (A) の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリ三フッ化エチレン、ポリ三フッ化塩化エチレン、エチレン・四フッ化エチレン共重合体、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) 系樹脂等がある。これらのうち、P V D F 系樹脂は、溶液、分散、溶融のいずれのプロセスでも加工が容易なため、本発明において特に好んで用いられる。

【 0 0 1 3 】

本発明で用いられる P V D F 系樹脂には、フッ化ビニリデンの単独重合体 (ホモポリマー) とフッ化ビニリデン系共重合体とがある。フッ化ビニリデン単独重合体はフッ化ビニリデンモノマーを懸濁重合法、乳化重合法等で重合して得られ、230、2.16kg 荷重下でのメルトフローレート (M F R) が 0.005 ~ 300g / 10 分であるのが望ましく、さらに望ましくは、0.01 ~ 30g / 10 分である。

【 0 0 1 4 】

フッ化ビニリデン系共重合体とは、フッ化ビニリデンモノマーとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体で、共重合体中のフッ化ビニリデン成分比率が 10 ~ 99 重量 % であればよく、さらに望ましくは、50 ~ 99 重量 % である。ここで共重合可能な他のモノマーとしては、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、フッ化ビニル、パーフルオロアルキルビニルエーテル等のフッ素系モノマーやエチレンやプロピレン等の不飽和オレフィン系モノマーがあり、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。この樹脂の場合も、上記モノマーを懸濁重合、乳化重合法等で重合することにより得られ、230、2.16kg 荷重下でのメルトフローレート (M F R) が 0.005 ~ 300g / 10 分であることが望ましく、さらに望ましくは、0.01 ~ 30g / 10 分である。

【 0 0 1 5 】

化学変性フッ素系樹脂 (B ') は、フッ素系樹脂 (B) を部分脱弗化水素反応し、引き続き酸化することによって得られる。これに用いられるフッ素系樹脂 (B) は下記の化学構造単位 (1) を有するものである。

【 0 0 1 6 】

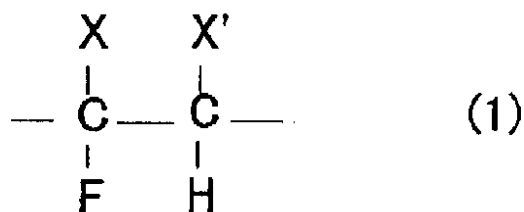
【 化 1 】

10

20

30

40



【 0 0 1 7 】

(ここで、XおよびX'は水素、ハロゲン(特に、フッ素または塩素)、パーハロアルキル(特に、パーフロロアルキル)から選択される原子を表わし、互いに同一でも異なってもよい)

このようなフッ素系樹脂には、上記の化学反応によって接着性を有する官能基を導入可能である。

【 0 0 1 8 】

化学変性フッ素系樹脂(B')に使用されるフッ素系樹脂(B)は、不飽和オレフィン単量体を重合することによって得られる。実際には、(1)式の構造単位を有するフッ素系ポリマーを得るには、炭素原子に結合したフッ素原子を炭素原子に結合した水素原子両方から構成されるモノマーを重合する必要がある。例えば、そのようなフッ素系樹脂として、ハイドロフロロカーボンであるモノマーの単独重合体あるいはパーフロロ不飽和単量体と水素原子を含む単一または複数のモノマーとの共重合体がある。

【 0 0 1 9 】

フッ素系樹脂(B)に使用される不飽和オレフィンモノマーとして、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、フッ化ビニリデン、三フッ化塩化エチレン、2-クロロ五フッ化プロペン、三フッ化エチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、1-ハイドロ五フッ化プロペン、2-ハイドロ五フッ化プロペン、ジクロロジフルオロエチレン、1,1-ジクロロフルオロエチレンおよびパーフルオロ-1,3-ジオキソールが挙げられる(米国特許第4 558 142号参照)。また、エチレン、プロピレン、ブチレン等のフッ素を含まない不飽和オレフィンモノマーも使用できる。

【 0 0 2 0 】

フッ素系樹脂(A)および(B)は公知の手法で製造される。特に、フッ化ビニリデン単独重合は、フッ化ビニリデンを懸濁重合法(米国特許第3 553 185号および欧州特許第1 20 524号参照)あるいは乳化重合法(米国特許第4 025 709号、米国特許第4 569 978号、米国特許第4 360 652号、米国特許第4 626 396号および欧州特許第655 468号参照)等で重合することにより得られる。

【 0 0 2 1 】

一般に、不飽和フッ素化オレフィンモノマーは水系エマルジョンの状態で重合でき、フッ素を含まないオレフィン系モノマーとの共重合も可能である。この場合、開始剤としてアンモニウムまたはアルカリ金属過硫酸塩やアルカリ金属過マンガン酸塩のような水溶性開始剤あるいは有機過酸化物などが使用され、乳化剤としてパーフルオロオクタン酸のアンモニウムまたはアルカリ金属塩等が使用される。一方、水系のコロイド懸濁液中での重合の場合、開始剤としては、有機相に可溶なジアルキルパーオキシド、アルキルハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシジカーボナート、ジアルキルアゾパーオキシド等、および分散剤としては、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、メチルプロピルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース等が用いられる。

【 0 0 2 2 】

フッ素系樹脂(A)および(B)には種々の市販のフッ素樹脂が使用可能である。例として、アトフィナ社の製品である「カイナー、KYNAR」がある。

【 0 0 2 3 】

フッ素系樹脂(B)を化学変性により(B')にするには、(B)を水系の懸濁液または乳化液のように分散状態にするのが望ましい。このような分散液は上記重合処方で得られ

る。このフッ素系樹脂 (B) を塩基で部分的に脱フッ化水素し、続いて得られた樹脂を酸化剤と反応させて化学変性フッ素系樹脂 (B') にすることができる。

【0024】

このフッ素樹脂の脱フッ化水素は、水中または有機溶媒中で塩基の働きにより行われる。使用可能な塩基としては、国際特許第 WO 98 / 08880 に記載のように、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムのような水酸化物、アンモニア水、炭酸カリウムや炭酸ナトリウムのような炭酸塩、各種三級アミン、四級アンモニウム水酸化物、金属アルコキシドなどがある。水または有機溶剤に可溶あるいは部分的に可溶な炭化水素構造を有するアミン化合物も使用され、この代表例として、1, 8 - ジアゾピシクロ [5.4.0] ウンデカ - 7 - エン (DBU) や 1, 4 - ジアゾピシクロ 2.2.2 オクタン (DABCO) がある。水媒体中に乳化されたフッ素樹脂の脱フッ化水素のプロセスは例えば国際特許第 WO 98 / 08879 に記載されている。

10

【0025】

上記の塩基は必要に応じて触媒とともに用いられる。使用される触媒としては、例えば、臭化テトラブチルアンモニウム (TBAB) やテトラアルキル燐酸、アルキルアリル燐酸、ハロゲン化アルキルアンモニウムやアルキル燐酸塩がある。

【0026】

脱フッ化水素されたフッ素樹脂の酸化反応は、酸化剤により水媒体中で行われる。酸化剤としては、過酸化水素が特に好んで用いられる。この場合、水を媒体として反応が行うことができるので、有機溶媒系での反応に比べて、環境対策やコストにおいて利点がある。また、他の酸化剤に比べて、反応後の廃水処理が容易なことも利点として挙げられる。他の酸化剤として、 PdCl_2 などのハロゲン化パラジウム、 CrCl_2 などのハロゲン化クロム、過マンガン酸カリウムなどの過マンガン酸アルカリ金属塩、アルキルパーオキシド、各種過酸化物、過硫酸なども使用でき、これらと過酸化水素を組み合わせることもできる。

20

【0027】

このような過酸化水素水によるフッ素樹脂の酸化反応は pH が 6.5 ~ 8.0 で行うことが望ましく、さらに望ましくは、6.7 ~ 7.6 である。この理由は、pH が 6.5 より低い場合、酸化反応は著しく遅くなり、一方、pH は 8 より高い場合、過酸化水素の分解が起こり、制御不能となる可能性があるからである。また、この反応温度としては、20 ~ 100 で行うことが望ましく、さらに望ましくは、50 ~ 90 である。

30

【0028】

また、酸化反応に用いる過酸化水素の量は、投入されるフッ素樹脂の全量に対して、重量で 1% ~ 50% であることが望ましく、さらに望ましくは、2% ~ 12% である。

【0029】

以上のようにして得られる化学変性フッ素系樹脂 (B') は化学変性が行われていないフッ素樹脂に比べて各種有機および無機材料に対して著しく高い接着性を示す。

本発明では化学変性フッ素系樹脂 (B') を化学変性を行われていないフッ素系樹脂 (A) と混合して用いる。この比率としては、(A / B') が重量比で 30 / 70 ~ 99 / 1、好ましくは 50 / 50 ~ 98 / 2 である。両者をこのような比率で混ぜることにより、フッ素系樹脂が元来有する耐薬品性、耐溶剤性、電気化学的安定性、機械的特性、耐候性などを損なわずにフッ素系樹脂に接着性を付与することができる。

40

【0030】

フッ素系樹脂 (A) と (B') との混合方法は特に限定されず、溶媒に溶解して行う方法、貧溶媒に分散して行う方法、熔融して行う方法がある。また、片方の樹脂が溶液でもう一方が分散液であってもよい。

【0031】

特に、フッ素系樹脂 (A) と (B') がフッ化ビニリデン単独重合体あるいは共重合体である場合、上記いずれの方法によっても混合が可能である。溶解プロセスの場合、溶媒としては N - メチルピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジ

50

メチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルスルホルアミド、テトラメチル尿素、アセトン、メチルエチルケトン等が使用できる。一方、溶融プロセスの場合、スクリュウ混練機を用いて(A)と(B')とを所定比率で加熱混練するという従来方法で製造することができる。ここで、溶融混練方法としては、例えばパンバリーミキサー、ゴムロール機、一軸または二軸押出機等を用い、通常100~300、好ましくは150~260の温度(組成に依存する)で溶融混練して本発明の樹脂組成物が得られる。

【0032】

発明の樹脂組成物が接着性を示す基材の例としては、鉄、ステンレス、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、鉛、銀、クロム、各種合金などの金属類、ポリ塩化ビニル、ナイロン6やナイロン66等のポリアミド類、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ABS樹脂などの高分子樹脂、コンクリート、石材、ガラス、木材、無機系の複合材料、無機・有機複合材料、皮革、紙、綿、羊毛等が挙げられ、それらの形態は特に限定されない。

10

【0033】

【発明の実施の形態】

以上説明したように、本発明により、フッ素系樹脂と各種材料との接着を容易に改善でき、各種材料とフッ素系樹脂との複合材料を容易に得ることが可能となる。この方法で得られる複合材料としては、フィルム、シート、板、パイプ、棒、ストランド、モノフィラメント、繊維など様々な形状のものが可能であり、作製手法としてはカレンダー加工、押出ラミネーション、多層射出、流動浸漬塗装、デッピング、スプレー塗装、溶融プレスなどがある。また、本発明の方法は、フッ化ビニリデン系樹脂などフッ素系樹脂を溶媒に溶解あるいは分散して用いるフッ素系塗料やフッ素系樹脂による電線被覆にも利用できる。

20

【0034】

さらに、本発明のフッ素系接着性樹脂組成物は、集電体の表面に少なくとも電極活性物質と結着剤からなる電極構成物質層が形成されている電池用電極構造体の結着剤に応用することができ、これにより電極活性物質と集電体との接着性が改善され、電池の製造の途中での電極活性物質の集電体からの脱落を防止できるばかりでなく、最終的にサイクル特性が改善された電池用電極が得られる。

【0035】

特に、本発明のフッ素系接着性樹脂組成物は非水系の二次電池、例えば、リチウムイオン二次電池の電極の結着剤として有用である。

30

この場合、電極の集電体としては金属箔、金属メッシュ、三次元多孔体等がある。この集電体に用いる金属としてはリチウムと合金ができ難い金属が望ましく、特に、鉄、ニッケル、コバルト、銅、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガンが単独、あるいはこれらの合金が用いられる。

【0036】

電極活性物質のうち負極活性物質としては、リチウムイオンをドーピング、脱ドーピングし得る材料であればよい。このような材料として、石油系コークスや炭素系コークスなどのコークス材料、アセチレンブラックなどのカーボンブラック類、天然あるいは合成グラファイト、ガラス状炭素、活性炭、炭素繊維、有機高分子を非酸化性雰囲気中で焼成して得られる有機高分子焼成体等の炭素質材料がある。また、これらに酸化銅を添加する場合もある。

40

【0037】

正極活性物質としては、マンガン酸化物、五酸化バナジウムのような遷移金属酸化物、硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属酸化物、さらにこれらとリチウムとの複合化合物(例えば、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムコバルトニッケル複合酸化物、リチウムマンガン酸化物)などが用いられる。

【0038】

電極は例えば以下のよなプロセスで作ることができる。

先ず最初に、所定量の電極活性物質と結着剤とのスラリーを作る。結着剤は(a)上記フ

50

ッ化ビニリデン系樹脂、(b)金属に対して結合性あるいは親和性を示す官能基を有する上記アクリル系またはメタクリル系重合体および(c)メルカプト基、チオエーテル基、カルボン酸基およびカルボン酸無水物基から選択される少なくとも1種の官能基を有する上記有機化合物を溶媒の存在下で混練して得られる。このスラリーを電極集電体に塗布し、乾燥した後に、必要に応じてプレスして電極が得られる。この場合、スラリーを塗布後、必要に応じて60~250、さらに望ましくは80~200で1分間~10時間、加熱処理することが望ましい。電極構成物質層には、必要に応じて、導電性付与剤やその他添加剤(酸化銅等)等を添加してもよい。

【0039】

電極集電体に塗布するスラリーを得るために用いられる溶媒としてはN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルスルホルアミド、テトラメチル尿素、アセトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒や水であればよく、これらを単独で用いても、混合して用いてもよい。これらのうち、N-メチルピロリドンが特に好んで用いられる。また、必要に応じて分散剤を添加してもよい。この場合、ノニオン系の分散剤が好んで用いられる。

【0040】

また、電極活性物質に添加する結着剤の量は、電極活性物質100重量部に対して1~50重量部であるのが望ましく、さらに望ましくは3~40重量部である。この結着剤の最適量は電池や電極の型によって異なるが、結着剤の接着性を高めることにより使用量を減らすことが可能となる。

【0041】

以上の様にして作製された負極構造体と陽極構造体とを、透液性のセパレータ(例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレンの多孔性フィルム)を間に介して、配置し、これに非水系の電解液を含浸させることによって非水系二次電池が形成される。また、両面に活性層が形成された負極構造体/セパレータ/両面に活性層が形成された正極構造体/セパレータからなる積層体をロール状(渦巻状)に巻回して得られる構造体を有底の金属ケーシングに収容し、負極を負極端子に、正極を正極端子に接続し、電解液を含浸せしめた後、ケーシングを封止することにより筒状の二次電池が得られる。

【0042】

ここで使用される電解液としては、例えばリチウムイオン二次電池の場合、電解質としてのリチウム塩を1M程度の濃度で非水系有機溶媒に溶解したものが用いられる。ここで、リチウム塩として、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{Li}[(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}]$ などがある。また、非水系有機溶媒としては、例えば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、1,2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどが単独であるいは二種類以上を混合して用いられる。

【0043】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は実施例により何ら限定されるものではない。

【0044】

合成例1

米国特許第4025709号に記載されている乳化重合法によりポリフッ化ビニリデン(PVDF)ラテックス(ラテックス1)を合成した。このラテックスはPVDFを42重量%含有し、これを乾燥して得られた樹脂は、230、10kg荷重下でのメルト・インデックス(MI)が0.6~1g/10分であった。

【0045】

水酸化ナトリウムを15重量%含有する水溶液7.2kgを20リットルの容器に入れ、70に加温した。これに7.2kgの上記ラテックス1を、180rpmで攪拌下、0.72kg/分の速度で添加した。直ちに、脱フッ化水素反応が起こり、褐色のPVD

10

20

30

40

50

Fの凝集体が得られた。これを同じ温度で攪拌下放置すると、時間とともにP V D F凝集体の色は濃くなった。

【0046】

上記の水酸化ナトリウムによる脱フッ化水素反応を30分間行った後、続けて懸濁状態のまま、70 に保ち、36%の塩酸を約2.5kg添加し、pHを5とした。この後、35%の過酸化水素1.68kgを0.4kg/分の速度で添加した。さらに続けて、15%の水酸化ナトリウム水溶液を添加しpHを6.6~7.6の範囲に調整した。必要量の同じ水酸化ナトリウム水溶液を添加しながら、このpH範囲にP V D F懸濁液を所定の時間保ち、酸化反応を行った。P V D F凝集体は、時間と共に徐々に脱色され、最終的に淡黄色となった。この酸化処理を150分間行った後、凝集体分散液をろ別し、蒸留水にて十分に洗浄を行った後、105 で乾燥し、粉体の樹脂(B1')を得た。 10

【0047】

得られた粉体をNMPに溶解して調整した樹脂濃度0.1重量%の溶液の300nmでの吸光度を測定したところ、0.19という値が得られた。

【0048】

合成例2

合成例1において、水酸化ナトリウム水溶液による脱フッ化水素の反応時間を90分間、過酸化水素水による酸化反応の時間を200分間とした他は、合成例1と同様にラテックス1の化学処理を行い、樹脂(B2')を得た。

得られた樹脂をNMP中に溶解して得られた0.1重量%の溶液の300nmでの吸光度は0.262であった。 20

【0049】

合成例3

合成例1と同様に、乳化重合法によりフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレン(HFP)からなる共重合体で、HFP含有量が11重量%、融点が142 、および230 、10kg荷重下でのメルト・インデックス(MI)が0.8~1g/10分である樹脂の固形分含量が11%のラテックス(ラテックス2)を得た。このラテックスを用いて、合成例1と同様に、水酸化ナトリウム水溶液による脱フッ化水素の反応時間を230分間、過酸化水素水による酸化反応の時間を75分間行い、樹脂(B3')を得た。

得られた樹脂をNMP中に溶解して得られた0.1重量%の溶液の300nmでの吸光度は0.154であった。 30

【0050】

合成例4

合成例1と同様に、乳化重合法によりフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレン(HFP)からなる共重合体で、HFP含有量が15重量%、融点が132 、および230 、10kg荷重下でのメルト・インデックス(MI)が3~4g/10分である樹脂の固形分含量が11%のラテックス(ラテックス3)を得た。このラテックスを用いて、合成例1と同様に、水酸化ナトリウム水溶液による脱フッ化水素の反応時間を250分間、過酸化水素水による酸化反応の時間を75分間行い、樹脂(B4')を得た。

得られた樹脂をNMP中に溶解して得られた0.1重量%の溶液の300nmでの吸光度は0.174であった。 40

【0051】

樹脂の接着テスト

合成例1~4で得られた各フッ素系樹脂をN-メチルピロリドン(NMP)に溶解して樹脂濃度が10重量%の溶液を調製した。それぞれの溶液を厚さ1mmのアルミニウム板および銅板に塗布し、120 で1時間放置した後、減圧乾燥を行なった。塗布面を1mm間隔でカットし、碁盤目試験(JIS K5400 6・15に準ずる)を行ったところ、いずれの樹脂においても、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウムおよび銅板とも100%であった。

さらにテープ剥離試験を行ったところ、いずれの樹脂においても、付着残留率は、アルミ 50

ニウム板上、銅板上共に100%であった。上記のフッ化ビニリデン系樹脂組成物と金属板との接着性が良好であることが確認された。

【0052】

実施例1

フッ化ビニリデン単独重合体であるエルフ・アトケム社製のカイナー(KYNAR)761(樹脂A1)(230、100s-1での熔融粘度が2700Pa・s)と合成例1で得られたフッ素系樹脂(B1')を、フッ素樹脂全体の濃度が10重量%で(A1/B1')が、重量比で、99/1となるように、N-メチルピロリドン(NMP)に溶解した。

この溶液を厚さ1mmのアルミニウム板および銅板に塗布し、120で1時間放置した後、減圧乾燥を行なった。塗布面を1mm間隔でカットし、碁盤目試験(JIS K5400 6・15に準ずる)を行ったところ、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウム板で70%および銅板とも80%であった。

さらにテープ剥離試験を行ったところ、いずれの樹脂においても、付着残留率は、アルミニウム板で40%および銅板とも50%であった。このフッ化ビニリデン系樹脂組成物と金属板との接着性が少量のフッ素樹脂(B1')により改善されたことが確認された。

【0053】

実施例2~4

実施例1において、(A1/B1')を95/5、90/10、および70/30とした以外は実施例1と同様に行った。

碁盤目試験(JIS K5400 6・15に準ずる)とテープ剥離試験を実施例1と同様に行った。結果は表1に示す。

テスト結果からこれらのフッ化ビニリデン系樹脂組成物と金属板との接着性が良好であることが確認された。

【0054】

実施例5

実施例1において、樹脂(B1')の代わりに(B2')を用い、(A1/B2')を90/10とした以外は実施例1と同様に行った。

碁盤目試験(JIS K5400 6・15に準ずる)とテープ剥離試験を実施例1と同様に行った。結果は表1に示す。

テスト結果はから、このフッ化ビニリデン系樹脂組成物も金属板に対し良好な接着性を示すことが確認された。

【0055】

実施例6

実施例5において、樹脂(B2')の代わりに(B3')を用い、A1/B3'を95/5とした以外は実施例5と同様に行った。

碁盤目試験(JIS K5400 6・15に準ずる)とテープ剥離試験を実施例1と同様に行った。結果は表1に示す。

テスト結果はから、このフッ化ビニリデン系樹脂組成物も金属板に対し良好な接着性を示すことが確認された。

【0056】

実施例7

フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレン(HFP)からなる共重合体であるエルフ・アトケム社製のカイナー(KYNAR)2801(樹脂A2)(融点が143、230、100s-1での熔融粘度が2400Pa・s)と合成例1で得られたフッ素系樹脂(B1')をフッ素樹脂全体の濃度が10重量%で、(A2/B1')が重量比で90/10となるようにN-メチルピロリドン(NMP)に溶解した。

この溶液を厚さ1mmのアルミニウム板および銅板に塗布し、120で1時間放置した後、減圧乾燥を行なった。実施例1と同様に碁盤目試験とテープ剥離試験を行った。

結果は表1に示す。テスト結果はから、このフッ化ビニリデン系樹脂組成物も金属板に対

し良好な接着性を示すことが確認された。

【 0 0 5 7 】

実施例 8

実施例 7 において、樹脂 (B 1 ') の代わりに (B 3 ') を用いた以外は実施例 7 と同様に行った。

結果は表 1 に示す。テスト結果はから、このフッ化ビニリデン系樹脂組成物も金属板に対し良好な接着性を示すことが確認された。

【 0 0 5 8 】

電池への応用

実施例 9

負極活性物質担持体として石炭ピッチコークスをボールミルで粉碎したもの 1 0 0 g を実施例 4 で得られたフッ素樹脂全体の濃度が 1 0 重量 % で (A 1 / B 1 ') が重量比で、 7 0 / 3 0 である N M P 溶液 1 0 0 g 中に分散させてスラリー (ペースト) 状にした。

このスラリーを、集電体としての厚さ 2 0 μ m の銅箔の片面に塗布し、 1 3 0 で 1 5 分間乾燥し、厚さ 1 1 0 μ m、幅 2 0 m m の電極構造体 (負極として用いられる) を作製した。

【 0 0 5 9 】

この電極表面の電極活性層に粘着テープを接着し、引っ張り試験機により集電体と電極活性層との接着強度を測定したところ 8 0 g / c m であった。また、剥がした後、集電体上にはかなりの電極活性物質の付着残留物が認められた、電極活性物質と集電体との接着性が非常に良好であることが確認された。

さらに、直径 1 m m のシリンダーにロール状に巻き付けて行う接着性試験において、電極活性層の剥離は全く認められず、この後、電極をエチレンカーボネート中に浸漬し、 6 0 で 3 日間放置しても電極活性層の剥離は全く認められなかった。

【 0 0 6 0 】

実施例 1 0

L i C o O₂ (正極活性物質として) を 9 1 g、アセチレンブラック (導電剤として) を 3 g および実施例 3 で得られた樹脂 (結着剤として) の濃度 1 0 重量 % の N M P 溶液を 6 0 g 混合しスラリー (ペースト) 状にした。このスラリーを、集電体としての厚さ 2 0 μ m のアルミニウム箔の片面に塗布し、 1 3 0 で 1 5 分間乾燥し、厚さ 1 0 0 μ m、幅 2 0 m m の電極構造体 (正極として用いられる) を作製した。

集電体と電極活性層との接着強度は 1 4 0 g / c m であり、実施例 9 記載と同様のその他の試験においても良好な接着性が確認された。

【 0 0 6 1 】

比較例 1

9 0 g の N M P に、 1 0 g のポリフッ化ビニリデン (カイナー、 K Y N A R 7 6 1) を溶解してなる溶液を厚さ 1 m m のアルミニウム板および銅板に塗布し、 1 2 0 で 1 時間放置し、さらに減圧乾燥を行なった。このポリマー塗布層に対する接着性試験として、実施例 1 と同様に碁盤目試験を行ったところ、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウムおよび銅板とも 2 0 % 以下であった。さらにテープ剥離試験を行ったところ、ポリマー層は全て剥がれた。

【 0 0 6 2 】

比較例 2

比較例 1 において、カイナー、 K Y N A R 7 6 1 の代わりにフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレン (H F P) からなる共重合体であるエルフ・アトケム社製のカイナー 2 8 0 1 を用いた以外は、比較例 1 と同様に碁盤目試験とテープ剥離試験を行った。結果は表 1 に示す通りとなり、金属板に対し良好な接着性は得られなかった。

【 0 0 6 3 】

【表 1】

10

20

30

40

	樹脂A	樹脂B'	A/B' (重量比)	基盤に剥離 接着テスト		テープ剥離 接着テスト	
				アルミ 板	銅板	アルミ 板	銅板
実施例 1	カイナー 761	B 1'	99/1	70	80	40	50
実施例 2	カイナー 761	B 1'	95/5	90	100	80	95
実施例 3	カイナー 761	B 1'	90/10	100	100	95	100
実施例 4	カイナー 761	B 1'	70/30	100	100	100	100
実施例 5	カイナー 761	B 2'	90/10	100	100	100	100
実施例 6	カイナー 761	B 3'	95/5	95	100	90	96
実施例 7	カイナー 2801	B 1'	90/10	100	100	100	100
実施例 8	カイナー 2801	B 3'	90/10	100	100	100	100
参考例 1	なし	B 1'	0/100	100	100	100	100
参考例 2	なし	B 2'	0/100	100	100	100	100
参考例 3	なし	B 3'	0/100	100	100	100	100
参考例 4	なし	B 4'	0/100	100	100	100	100
比較例 1	カイナー 761	なし	100/0	<20	<20	0	0
比較例 2	カイナー 2801	なし	100/0	20	30	0	10

10

20

30

【0064】

比較例 3

実施例 9 において、NMP 溶液に比較例 1 で得られたカイナー、KYNAR 761 の NMP 溶液を用いた他は、実施例 9 と同様に負極構造体を作製した。

集電体と負極活性層との接着強度は 15 g/cm と低い値であった。また、直径 1 mm のシリンダーによるロール巻き付試験においては、電極活性層の剥離が認められ、60 のエチレンカーボネート中への浸漬試験では、かなりの電極活性層の剥離が起こった。

【0065】

比較例 4

実施例 10 において、NMP 溶液に比較例 1 で得られたカイナー、KYNAR 761 の NMP 溶液を用いた他は、実施例 10 と同様に正極構造体を作製した。

集電体と正極活性層との接着強度は 40 g/cm と実施例 10 に比べて低い値であった。また、直径 1 mm のシリンダーによるロール巻き付試験においては、電極活性層の剥離が認められ、60 のエチレンカーボネート中への浸漬試験では、かなりの電極活性層の剥離が起こった。

【0066】

【発明の効果】

本発明により、フッ化ビニリデン系樹脂が本来有する耐溶剤性や機械的・熱的性質を損な

40

50

わずに、しかも、簡便な方法でフッ素系接着性樹脂組成物を得ることが可能となる。本発明のフッ素系接着性樹脂組成物を電池の電極の結着剤に使用すれば、電極活性物質と集電体との接着強度が強い電極構造体の作製が可能となる。これにより、電池製造時における電極活性物質と集電体との剥離を防止できるばかりでなく、充放電の繰り返しにより放電容量が劣化しない二次電池が得られる。本発明のフッ素系接着性樹脂組成物は、特に、リチウムイオン二次電池など非水系の二次電池に有用である。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
24 January 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/06355 A2

- (51) International Patent Classification: **C08F 8/00** Barc (FR): BURCHILL, Michael [US/US]; 83 Hampton Drive, Langhorne, PA 19047 (US).
- (21) International Application Number: PCT/EP01/08018
- (22) International Filing Date: 11 July 2001 (11.07.2001) (74) Agent: NEEL, Henry; Atofina, Département Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris la Défense (FR).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 2000-216,895 18 July 2000 (18.07.2000) JP (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (71) Applicant (for all designated States except JP, US): ATOFINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Applicant (for JP only): ATOFINA JAPAN CO., LTD. [JP/JP]; Bungei Shunju Annex, 3-23 Kioi-cho, Chiyoda-Ku, Tokyo 102 (JP).
- (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): MIYAKI, Yoshiyuki [JP/JP]; c/o Kyoto Technical Center, Atofina Japan Co., Ltd., 1, Awatacho, Chudoji, Shimogyo-ku, Kyoto 600-8815 (JP); OHASHI, Kazuyoshi [JP/JP]; c/o Kyoto Technical Center, Atofina Japan Co., Ltd., 1, Awatacho, Chudoji, Shimogyo-ku, Kyoto 600-8815 (JP); BARRIERE, Benoît [FR/FR]; 27, rue de l'Eglise, F-27170
- Published:**
— without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/06355 A2

(54) Title: FLUORINE TYPE ADHESIVE RESIN COMPOSITION

(57) Abstract: To introduce polar group by a simple and easy method without spoiling solvent-resistance and mechanical/thermal properties which fluorine type resin inherently possess to provide a fluorine type resin composition improved in adhesion. To provide an electrode structure for battery improved in adhesion between the electrode active material and the current collector by using the composition as a binder. Solution measure: partially denatured fluorine type resin (B') obtained by partial dehydrogenfluoride reaction and oxidation reaction is mixed to at least one fluorine type resin (A) at a weight ratio of (A/B') of 30/70 to 99/1.

FLUORINE TYPE ADHESIVE RESIN COMPOSITION

Field of Invention

This invention relates to a fluorine type resin composition improved in adhesion to substrates such as metals and an electrode for battery having the composition as binder for electrode.

Prior arts

Fluorine type resin such as polytetrafluoroethylene (PTFE) and polyvinylidene fluoride (PVDF) is used in a variety fields such as paints, electric and electronics parts, liner for steel pipes, chemical plant parts, weather- and soil-resisting film owing to its excellent weather-resistance, chemical-resistance, solvent-resistance and soil-resistance.

Fluorine resin, however, have a demerit of no or little adhesion to other materials, so that it is very difficult to prepare a composite material combined with other materials or to denature this resin.

In order to improve its properties such as adhesion, coloring and dispersibility in medium, chemists tried to introduce polar group by copolymerization with polarity monomer or by grafting under radiation.

JP-B1-2-604, for example, proposes to introduce carboxylic acid group in PVDF type resin directly by copolymerizing carboxylic acid group or its similar monomer that can be transformed to the group such as acrylic acid, methacrylate and esters of these monomers with vinylidene fluoride monomer.

This method, however, has such demerits that preparation of the monomer having carboxylic acid group to be copolymerized with PVDF type resin is so sophisticated or complicated, polymerization speed drop sharply when such special monomer is not used due to copolymerization kinetics with the fluorine-containing monomer, or expected high molecular weight can not be obtained, or inherent properties of the resin are spoiled by the introduction of such co-monomer.

JP-A1- 50-41791 discloses a grafting technique to graft fluorine monomer having carboxylic acid group under exposure to ionized radiation.

This method, however, has such demerits that it is difficult to use in industrial plants due to handling problem of radioactive rays, in addition to such problems as decomposition reaction of main chain of the polymer and cross-linking reaction.

In summary, all known techniques concerning fluorine-containing polymers have some difficulty when they are used in industrial plants.

On the other hand, a lot of lithium secondary batteries are used recently in portable device such as portable telephone, video camera and note type personal computer. In this secondary battery, carbonous material such as coke and graphite that can dope and de-dope lithium ions is used as negative pole active material (JP-A1- 62-90863), while its positive electrode active material is made of oxide of transition metal such as manganese oxide and vanadium pentaoxide, sulfide of transition metal such as iron sulfide and titanium sulfide and their composite compounds with lithium such as lithium cobalt compound oxide, lithium cobalt nickel compound oxide, lithium manganese oxide.

These electrodes are produced generally by the steps of mixing fine particles of electrode active materials with suitable amount of binder to prepare a paste, coating the resulting paste onto a surface of a current collector, drying the paste and then compressing the dried paste.

Binder used to produce such electrodes for secondary battery must have enough resistance to organic solvent used in electrolyte and resistance to active species which are produced during reaction on electrodes and must have enough solubility to solvent which is used in its manufacturing stage. PVDF resin satisfies these requirements and hence is used as binder in many cases.

PVDF resin, however, have such problems that an active material peels easily off the current collector because of its inherent property of poor adhesion to metals so that the cycle characteristic of the resulting battery becomes very poor. In fact, adhesion between the current collector and the active material is not sufficient after the active material is compacted onto the current collector, in both cases of negative pole and positive electrode.

JP-A1-5-6766 proposes to roughen a surface of the current collector to improve adhesion between the current collector and the electrode active materials. However, satisfactory adhesion can not be obtained by this technique and improvement is required.

JP-A1-6-172452 proposes a copolymer of vinylidene fluoride and a monomer having carboxylic acid group. However, copolymerization of fluorine type monomer with other monomer having carboxylic acid group is not easy and hence this solution is not applicable to industrial mass-production plant.

JP-A1-9-82311 and JP-A1-9-82314 propose to add sulfur-containing organic compound having mercapto group into an electrode binder paste.

JP-A1-9-199132, JP-A1-9-199134 and JP-A1-9-199130 propose to add acryl resin having functional group or PVDF copolymer or both of them to PVDF resin to prepare the binder. Addition of acryl resin, however, is not desirable from the viewpoint of electrochemical stability.

Problems to be solved by the invention

An object of this invention is to provide a fluorine type adhesive resin composition in which polar group is introduced by a simple and easy method without spoiling solvent-resistance and mechanical /thermal properties which fluorine type resin inherently possess.

Another object of this invention is to provide an electrode structure for battery improved in adhesion between the electrode active material and the current collector by using the composition as a binder.

Means to solve the problems

Inventors found such a fact that adhesion with other material such as metal can be improved by incorporating a chemically denatured fluorine type resin (B') obtained by partial dehydrogenfluoride and oxidation reaction in fluorine type resin (A), without spoiling inherent properties of the fluorine resin.

Inventors also found that adhesion between the electrode active material and the current collector is improved remarkable when the fluorine type adhesive resin composition is used as binder in electrodes for the battery.

This invention completed on the base of such findings.

This invention concerns a fluorine type adhesive resin composition consists of (A) at least one fluorine type resin and (B) at least one chemically denatured fluorine type resin obtained by partial dehydrogenfluoride reaction and oxidation reaction.

The "fluorine type resin (A)" used in the present invention may be polytetrafluoroethylene, polyvinylfluoride, polytrifluoroethylene, polytrifluorochloroethylene, ethylene/tetrafluoroethylene copolymer, tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer and polyvinylidene fluoride (PVDF). Among them, PVDF is preferably used in the present invention because PVDF can be processed easily in solution mode, dispersion mode and molten modes.

PVDF type resin used in the present invention may be homopolymer or copolymer of vinylidene fluoride. Vinylidene fluoride homopolymer can be obtained by suspension polymerization or emulsion polymerization of vinylidene fluoride monomer and possess preferably a melt flow rate (MFR) at 230°C under a load of 2.16 kg is 0.005 to 300 g/10 minutes, more preferably 0.01 to 30 g/10 minutes.

The copolymer of vinylidene fluoride is a copolymer of vinylidene fluoride monomer and co-monomer(s) copolymerizable therewith. A proportion of vinylidene fluoride in the copolymer is 10 to 99 % by weight and preferably 50 to 99 % by weight. The co-monomer may be fluorine monomer such as tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, trifluoroethylene, trifluorochloroethylene, vinylfluoride and perfluoro alkyl vinyl ether and unsaturated olefin type monomer such as ethylene and propylene. One or more than one monomers can be used. These copolymer can be obtain by suspension polymerization or emulsion polymerization of the above-mentioned monomers and possess preferably a melt flow rate (MFR) at 230°C under a load of 2.16 kg is 0.005 to 300 g/10 minutes, more preferably 0.01 to 30 g/10 minutes.

The chemically denatured fluorine type resin (B') is obtained by subjecting a fluorine type resin (B) to partial dehydrogenfluoride and to oxidation. The fluorine type resin (B) has following unit:

Chemical formula 1



Wherein, X and X' are same or different and each represents an atom selected from hydrogen, halogen (especially, fluorine or chlorine) or perhaloalkyl (especially, perfluoroalkyl).

Functional group having adhesive property can be introduced into this fluorine type resin owing to the above-mentioned chemical reactions.

The fluorine type resin (B) from which the chemically denatured fluorine type resin (B') is prepared can be obtained by a polymerization of unsaturated olefin monomer. In practice, the fluorine type polymer represented by the formula (1) can be obtained by polymerizing such monomer as having a fluorine atom bonded to a carbon atom and hydrogen atom bonded to a carbon atom, such as homopolymer of hydro fluorocarbon monomer and copolymer of unsaturated perfluoro monomer and one or more than one monomer containing hydrogen atom.

Unsaturated olefin monomer used to prepare the fluorine type resin (B) may be tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, vinylidene fluoride, trifluorochloroethylene, 2-chloropentafluoropropene, trifluoroethylene, perfluoroalkylvinyl ether, 1-hydropentafluoropropene, 2-hydropentafluoropropene, dichlorodifluoroethylene, 1,1-dichlorofluoroethylene and perfluoro-1,3-dioxsol (USP 4,558,142). Other unsaturated olefin monomer having no fluorine atom such as ethylene, propylene and butylene also can be used.

Fluorine type resin (A) and (B) can be prepared by known technique. For example, homopolymer of vinylidene fluoride can be obtained by suspension polymerization of vinylidene fluoride (USP 3,553,185 and

EP 0,120,524) or emulsion polymerization (USP 4,025,709, USP 4,569,978, USP 4,360,652, USP 4,626,396 and EP 0,655,468).

Unsaturated fluorinate olefin monomer is usually polymerized in a form of aqueous emulsion and can be copolymerized with olefin monomer having no fluorine atom. In this case, water-soluble initiator such as ammonium or alkali metal persulfate and alkali metal permanganate or organic peroxide is used as an initiator. As emulsifier, ammonium salt or alkali metal salt of perfluorooctanoic acid or the like is used. Initiator used in case of aqueous colloid suspension may be those soluble in organic phase such as dialkylperoxide, alkylhydroperoxide, dialkylperoxydicarbonate and dialkylazoperoxide. Dispersant may be methyl cellulose, methylhydroxy propyl cellulose, methylpropyl cellulose, methylhydroxyethyl cellulose or the like.

Fluorine resin (A) and (B) are available on market and can be "KYNAR" which is a product of ATOFINA SA.

The fluorine type resin (B) is preferably in a form of aqueous dispersion such as suspension or emulsion before it is denatured to the chemically denatured fluorine type resin (B'). Such dispersion is obtained by the above-mentioned polymerization technique. In fact, such fluorine type resin B is subjected to partial dehydrogenfluoride reaction with base and then is oxidized with oxidizing agent to obtain the chemically denatured fluorine type resin (B').

The "dehydrogenfluoride" of the fluorine resin is carried out in water or in organic solvent by means of base. The base which can be used in the present invention is those disclosed in WO 98/08880 and may be hydroxide such as potassium hydroxide, sodium hydroxide, lithium hydroxide, ammonia water, carbonate such as potassium carbonate and sodium carbonate, tertiary amines, tetra ammonium hydroxide and metal alkoxides. Amines having a hydrocarbon structure soluble in water or organic solvent partly or totally such as 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undeca-7-en (DBU) and 1,4-diazobicyclo- 2.2.2-octane (DABCO) also can be used. The dehydrogenfluoride reaction of fluorine resin emulsified in aqueous medium is described in details in WO 98/08879 the contents of which forms a part of this specification.

The above-mentioned base is used together with catalyst. This catalyst may be tetrabutylammoniumbromide (TBAB) and tetraalkyl phosphoric acid, alkylallyl phosphoric acid, alkyl ammonium halide and alkyl phosphate.

After the dehydrogenfluoride reaction, the resulting fluorine resin is subjected to oxidation reaction with oxidizing agent in aqueous medium. Hydrogen peroxide is advantageously used as the oxidizing agent because the reaction can be effected in water which is desirable comparing to organic solvent from the view point of environment and cost and because treatment of wastewater is easier than other oxidizing agents. Other oxidizing agent such as palladium halogenide such as PdCl_2 , chromium halogenide such as CrCl_4 , alkyl metal permanganate such as potassium permanganate, alkyl peroxide, a variety of peroxides and persulfuric acid also can be use alone or in combination with hydrogen peroxide.

The oxidation reaction of fluorine resin with hydrogen peroxide is carried out preferably at a pH of 6.5 to 8.0, more preferably between pH 6.7 and pH 7.6. If pH is lower than 6.7, the speed of oxidation reaction becomes too slow. On the other hand, if pH becomes higher than 8, hydrogen peroxide is decomposed so that the reaction can not be controlled. The oxidation reaction is effected at a temperature of 20°C to 100°C, preferably 50°C to 90 °C.

Amount of hydrogen peroxide used in the oxidation reaction is 1 % to 50 % by weight, preferably 2 % to 12 % with respect to the total amount of fluorine resin used.

The resulting denatured fluorine type resin (B') show remarkably higher adhesive property to organic and inorganic substrates in comparison with fluorine resins which are not chemically denatured.

In the present invention, the chemically denatured fluorine type resin (B') is mixed with the fluorine type resin (A) which is not denatured. A ratio of (A/B') is 30/70 to 99/1, preferably 50/50 to 98/2. Desired adhesive property can be given to the fluorine type resin (A) by mixing them at this ratio without spoiling inherent properties of the fluorine type resin (A) such as chemical-

resistance, solvent-resistance, electrochemical stability, mechanical properties and weather-resistance.

Mixing method of the fluorine resins (A) and (B') is no limited specially and can be a method in which the resins are dissolved in solvent, a method in which the resins are disperse in poor solvent and a method in which the resins are melted. Still more, it is possible to use such a method that one resin is dissolved in a solution while another resin is dispersed in a dispersion.

When the fluorine resins (A) and (B') are homopolymer or copolymer of vinylidene fluoride, any mixing method mentioned above can be used. In case of the solution method, a solvent such as N-methylpyrrolidone, N, N'-dimethylholmeamide, tetrahydrofuran, dimethylacetoamide, dimethyl sulfoxide, hexamethylsulfonamide, tetra-methyl urea, acetone, methylethyl ketone is used. In case of melting method, the fluorine resins (A) and (B') are kneaded at predetermined proportions in a screw kneader by usual manner to obtain the resin composition of the present invention. Melt-kneading can be effected by Banbury mixer, rubber rolling machine, mono axial or two axial extruder generally at 100 to 300°C, preferably at 150 to 260°C. The temperature depends to resin composition.

Substrate to which the resin composition according to the present invention is adhered is made of, for example, of iron, stainless steel, aluminum, copper, nickel, titanium, lead, silver, chromium, alloys, polymers such as polyvinyl chloride, polyamide such as nylon 6 and nylon 66, polycarbonate, polyester such as polyethyleneterephthalate, ABS resin, inorganic materials such as concrete, stone, glass, wood, organic/inorganic composite material, leather, paper, cotton and wool and can have any form.

Embodiment of the invention

As explained above, the present invention provides a technique to improve adhesion between the fluorine type resin and a variety of materials and to obtain composite materials of fluorine resin and a variety of materials easily. The composite materials can have a variety shape such as film, sheet, board, pipe, rod, strand, monofilament and fiber and can be produced by any

technique such as calendaring, extrusion lamination, multilayer-injection, fluidized bed coating, dipping, spray coating and melt-press. The technique of this invention can be applicable to fluorine type coating material or paints in which fluorine resin such as vinylidene fluoride is dissolved or dispersed in a solvent, or to coating of electric cables with fluorine resin as well.

The fluorine type adhesive resin composition according to the present invent is advantageously used in an electrode structure having a current collector to a surface of which at least one electrode active material is deposited with binder, to improve adhesion between the electrode active material and the current collector, to prevent active material from peel off the surface of the current collector in manufacturing stage, and to realize a battery improved in the cycle-characteristic.

In particular, the fluorine type adhesive resin composition according to the present invent is useful in non-aqueous type secondary battery, such as a binder for electrode of lithium ion secondary battery.

The current collector of electrode can be metal foil, metal mesh and three-dimensional porous body. Metal used for this current collector is such a metal that hardly forms an alloy with lithium and may be iron, nickel, cobalt, copper, aluminum, titanium, vanadium, chromium and manganese or alloys of these metals.

Negative pole active material as the electrode active material can be any material that can dope and de-dope lithium ions and may be mention cokes such as petroleum coke and carbon coke, carbon black such as acetylene black, nature or synthesis graphite, glass carbon, activated carbon, carbon fiber and carbonaceous materials such as sintered body obtained from organic polymer sintered in non-oxidation atmosphere. Copper oxide may be added to these materials.

Positive electrode active material as the electrode active material can be transition metal oxide such as manganese oxide and vanadium pentaoxide, iron sulfide, titanium sulfide and composite compound with lithium (such as lithium cobalt compound oxide, lithium cobalt nickel compound oxide, lithium manganese oxide).

The electrode can be produced by following manufacturing process:

At first, a slurry of predetermined amounts of electrode active material and of binder is prepared. The binder consists of (a) vinylidene fluoride type resin mentioned-above, (b) acryl or methacryl polymer having a functional group which has affinity to metal mentioned above, and (c) organic compound having at least one group which is selected from mercapto group, thioether group, carboxylic acid group and carboxylic acid anhydride group. The electrode active material and the binder are kneaded in the presence of solvent to prepare the slurry. The resulting slurry is applied onto an electrode current collector, dried and press-molded. If necessary, after the slurry is applied, the coated layer is heated at 60 to 250°C, preferably 80-200°C for 1 minute to 10 hours. The electrode-constructing material may contain electro-conductive material and other additives (copper oxide etc), in if necessary.

Solvent used to prepare the slurry to be coated onto the electrode current collector may be organic solvent such as N-methylpyrrolidone, N, N-dimethylholmeamide, tetrahydrofuran, dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, hexamethylsulfonamide, tetramethyl urea, acetone and methyl ethyl ketone and water. The solvents can be used alone or in combination. Among them, N-methylpyrrolidone is preferably used. If necessary, dispersant can be added and nonion type dispersant is preferably used.

An amount of binder to be added to the electrode active material is preferably 1 to 50 parts by weight, more preferably 3 to 40 parts by weight part with respect to 100 parts by weight of the electrode active material. This amount of binder varies or depends to nature and type of battery and electrode and can be reduced when adhesion of the binder is improved.

The negative pole structure and anode structure are arranged at opposite sides of a liquid-permeable separator (a porous film made of, for example, polyethylene or polypropylene). Then, the separator is impregnated with non-aqueous electrolyte to obtain a secondary battery.

This secondary battery consisting of a laminate of negative pole structure having active layers opposite sides / separator / positive pole structure having active layers opposite sides / separator is wound up into a roll (spiral-

roll) and is inserted into a bottomed metal casing. After the negative pole is connected to a negative terminal while positive pole is connected to a positive terminal, an assembly is impregnated with electrolyte, and then the metal casing is sealed to obtain a cylindrical secondary battery.

The electrolyte used for lithium ion secondary battery may be lithium salt dissolved in a non-aqueous organic solvent in a concentration of about 1 M. The lithium salt may be LiPF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiAsF₆, LiSO₃CF₃ and Li[S(O₂CF₃)₂N]. The non-aqueous organic solvent may be propylenecarbonate, ethylenecarbonate, 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane, dimethylcarbonate, diethylcarbonate and methylethylcarbonate which can be used alone or in combination.

Examples

Now, the present invention will be explained with reference to Examples to which the present invention is not limited.

Synthesis of Resins

Synthesis Example 1

Polyvinylidene fluoride (PVDF) latex (latex 1) was synthesized by emulsion polymerization technique described in U.S. patent No. 4,025,709. This latex contains 42 % by weight of PVDF. A resin obtained by drying the latex has a melt index (MI) a 0.6 to 1 g/ 10 minutes at 230°C under a load of 10 kg.

7.2kg of an aqueous solution containing 15 % by weight of sodium hydroxide was stored in a container of 20 liter and heated to a temperature of 70°C. Into this solution, the above-mentioned latex 1 of 7.2 kg was added under stirring at 180 rpm at a rate of 0.72 kg/min. Dehydrogenfluoride reaction proceeds immediately to produce aggregates of PVDF of dark-brown. Color of the aggregates of PVDF became darker with time during the solution was left at the same temperature under stirring.

After the above-mentioned dehydrogenfluoride reaction with sodium hydroxide was effected for 30 minutes, the resulting reaction product was kept at 70°C and 2.5 kg of 36 % of hydrochloric acid was added to adjust pH of 5. Then, 1.68 kg of 35 % hydrogen peroxide was added at a rate of 0.4 kg/minute and then aqueous solution of 15 % sodium hydroxide was added to adjust to pH of a range of 6.6 to 7.6.

Oxidation reaction was continued with adjusting the abovementioned pH range of the PVDF suspension by adding necessary amount of the same aqueous solution of sodium hydroxide. Aggregates of PVDF decolorized gradually with time and finally became light yellow. Oxidation treatment continued for 150 minutes. Then, aggregates was collected by filtering, washed with distilled water and dried at 105°C to obtain fine particles (resin B1').

The resulting resin powder was dissolved in NMP to obtain a solution of 0.1 % by weight resin to which an absorbance was determined at 300 nm to find a value of 0.19.

Synthesis example 2

The latex 1 was treated by the same processing as Synthesis Example 1 but the time duration of the dehydrogenfluoride reaction with aqueous solution of sodium hydroxide was changed to 90 minutes and the time duration of the oxidation reaction with hydrogen peroxide was changed to 200 minutes to obtain a resin (B2').

The resulting resin was dissolved in NMP to obtain a solution of 0.1 % by weight resin to which an absorbance was determined at 300 nm to find a value of 0.262.

Synthesis example 3

The same procedure as the Synthesis Example 1 was repeated to prepare a copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene (HFP) by emulsion polymerization technique. The resulting latex (latex 2) contains 11 % of solid contents of resin whose contents of HFP is 11 % by weight, having a

melting point of 142°C and a melt index (MI) under a load of 10 kg at 230°C is 0.8 to 1 g/10 minutes.

This latex was treated by the same processing as Synthesis Example 1 but the time duration of the dehydrogenfluoride reaction with aqueous solution of sodium hydroxide was changed to 230 minutes and the time duration of the oxidation reaction with hydrogen peroxide was changed to 75 minutes to obtain a resin (B3').

The resulting resin was dissolved in NMP to obtain a solution of 0.1 % by weight resin to which an absorbance was determined at 300 nm to find a value of 0.154.

Synthesis example 4

The same procedure as the Synthesis Example 1 was repeated to prepare a copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene (HFP) by emulsion polymerization technique. The resulting latex (latex 3) contains 11 % of solid contents of resin whose contents of HFP is 15 % by weight, having a melting point of 132°C and a melt index (MI) under a load of 10 kg at 230°C is 3 to 4 g/10 minutes.

This latex was treated by the same processing as Synthesis Example 1 but the time duration of the dehydrogenfluoride reaction with aqueous solution of sodium hydroxide was changed to 250 minutes and the time duration of the oxidation reaction with hydrogen peroxide was changed to 75 minutes to obtain a resin (B4').

The resulting resin was dissolved in NMP to obtain a solution of 0.1 % by weight resin to which an absorbance was determined at 300 nm to find a value of 0.174.

Adhesion test of Resins

Reference examples 1 to 4

Each fluorine resin obtained in Synthesis Example 1 to 4 was dissolved in N-methyl pyrrolidone (NMP) to obtain a solution of 10 % by weight of resin.

Each solution was applied on an aluminum plate and a copper plate each having a thickness of 1 mm and was left in 120°C for 1 hour.

After the coated plates were dried under reduced pressure, films were cut into a plurality of square areas each having a side of 1 mm to effect Tessellate (cross cut) Adhesion Test (JIS K5400, 6.15). For all resins, the remaining % of the coated polymer film was 100 % in the aluminum and copper plates.

Adhesion was tested also by Tape Peel Adhesion method. The result of remaining % of the coated polymer in this test also was 100 % in the aluminum and copper plates. From those results, it was confirmed that adhesion of the vinylidene fluoride resin composition to the metal plates was good.

Example 1

A homopolymer of vinylidene fluoride : "KYNAR" 761 (resin A1): a product of Elf Atochem S.A. (melt viscosity under 100 s-1 is 2700 Pa.s at 230°C) and the fluorine type resin (B1') obtained in Synthesis Example 1 were dissolved in N-methylpyrrolidone (NMP) in such a manner that the total proportion of fluorine resin became 10 % by weight and a weight ratio of (A1/B1') became to 99/1.

The resulting solution was applied onto an aluminum plate and a copper plate each having a thickness of 1 mm and was left in 120°C for 1 hour. After the coated plates were dried under reduced pressure, cured coated films were cut into a plurality of unit square areas each has a side of 1 mm to effect Tessellate Adhesion Test (JIS K5400, 6.15). The removal % of coated polymer film was 70 % in aluminum plate and 80 % in copper plate.

Adhesion was tested also by Tape Peel Adhesion method. The remaining % of the coated polymer in this test was 40 % in aluminum plate and 50 % in copper plate.

Comparing to Comparative Example 1, this results revealed improvement in adhesion of the vinylidene fluoride resin composition to the metal plates by a small amount of fluorine type resin (B1') added.

Examples 2 to 4

Procedure of Example 1 was repeated but the ratio of (A1/B1') was changed to 95/5, 90/10 and 70/30 respectively.

The results of Tessellate Adhesion Test (JIS K5400, 6.15) and Tape Adhesion Test effected in the same way as Example 1 are summarized in Table 1.

Test results reveal that adhesion between the vinylidene fluoride resin compositions and metal plates is good.

Example 5

Procedure of Example 1 was repeated but the resin (B2') was used in place of (B1') and the ratio of (A1/B2') was changed to 90/10.

The results of Tessellate Adhesion Test (JIS K5400, 6.15) and Tape Adhesion Test effected in the same way as Example 1 are summarized in Table 1. Test result reveals that adhesion between the vinylidene fluoride resin compositions and metal plates is good.

Example 6

Procedure of Example 5 was repeated but the resin (B3') was used in place of (B2') and the ratio of (A1/B3') was changed to 95/5.

The results of Tessellate Adhesion Test (JIS K5400, 6.15) and Tape Adhesion Test effected in the same way as Example 5 are summarized in Table 1. Test result reveals that adhesion between the vinylidene fluoride resin compositions and metal plates is good.

Example 7

A homopolymer of vinylidene fluoride : "KYNAR" 2801 (resin A2): a product of Elf Atochem S.A. (melting point = 143°C, melt viscosity under 100 s-1 is 2400 Pa.s at 230°C) and the fluorine type resin (B1') obtained in Synthesis Example 1 were dissolved in N-methylpyrrolidone (NMP) in such a manner that the total proportion of fluorine resin became 10 % by weight and a weight ratio of (A1/B1') became to 90/10.

The resulting solution was applied onto an aluminum plate and a copper plate each having a thickness of 1 mm and was left in 120°C for 1 hour. After the coated plates were dried under reduced pressure, cured coated films were evaluated by the same Tessellate Adhesion Test and Tape Peel Adhesion method as Example 1.

Test results are summarized in Table 1. Test result reveals that adhesion between the vinylidene fluoride resin compositions and metal plates is good.

Example 8

Procedure of Example 7 was repeated but the resin (B3') was used in place of (B1').

Test results are summarized in Table 1. Test result reveals that adhesion between the vinylidene fluoride resin compositions and metal plates is good.

Application to battery

Example 9

100 g of coal pitch coke pulverized in a ball mill as a carrier of negative pole active material was added to and dispersed into 100 g of the NMP solution obtained in Example 4 (the total proportion of fluorine resin = 10 % by weight and a weight ratio of (A1/B1') = 70/30) to prepare a slurry.

This slurry was applied onto a surface of a copper foil having a thickness of 20 μm , as a current collector and dried at 130°C for 15 minutes to obtain an electrode structure (as negative pole) having a thickness 11 μm and a width of 20 mm.

An adhesive tape was glued to a electrode active layer on a surface of the electrode structure to determine the peel adhesion between the current collector and the electrode active layer by a tensile tester to find a peel strength of 80 g/cm. Still more, considerable amount of electrode active material remained on a surface of the current collector. These facts showed that

adhesive between the electrode active material and the current collector was very strong.

In another adhesion test, the electrode structure was wound around a cylinder having a diameter 1 mm and the peel adhesion was measured to find no peel of the electrode active layer. Then, the electrode structure was immersed in ethylenecarbonate and left for 3 days at 60°C but no peel of the electrode active layer was observed.

Example 10

91g of LiCoO₂ (as a positive electrode active material), 3g of acetylene black (as a conductor) and 60g of the NMP solution containing 10 % by weight of resin obtained in Example 3 (as a binder) were mixed to prepare a slurry paste). This slurry was applied to a surface of aluminum foil having a thickness of 20 µm (as a current collector) and dried at 130°C for 15 minutes to produce an electrode structure (used as a positive electrode) having a thickness 100 µm and a width of 20 mm.

Peel adhesion between the current collector and the electrode active layer was 140 g/cm. Good adhesion was confirmed in other test described in Example 9.

Comparative Example 1

10g of polyvinylidene fluoride (KYNAR 7619) was dissolved in 90g of NMP to obtain a solution. This solution was then applied onto aluminum plate and copper plate each having a thickness of 1 mm and heated at 120°C for 1 hour. After the resulting coated films were dried under reduced pressure, the peel adhesion was determined by the same Tessellate Adhesion Test as Example 1 to find a remaining % of less than 20 % for both of aluminum and copper plates. In the Tape Peel Adhesion test, the coated films peeled off totally.

Comparative Example 2

Procedure of Comparative Example 1 was repeated but KYNAR 2801 which is a copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene (HFP): a product of Elf Atochem S.A. was used in place of (KYNAR 761).

Peel adhesion was determined by the same Tessellate Adhesion Test and by Tape Peel Adhesion test as Comparative Example 1. Test results are summarized in Table. Good adhesion was not observed.

	Resin A	Resin B'	A/B' (by weight)	Tessellate peel adhesion test		Tape peel adhesion test	
				aluminium plate	copper plate	aluminium plate	copper plate
Example 1	KYNAR 761	B ₁ '	99/1	70	80	40	50
Example 2	KYNAR 761	B ₁ '	95/5	90	100	80	95
Example 3	KYNAR 761	B ₁ '	90/10	100	100	95	100
Example 4	KYNAR 761	B ₁ '	70/30	100	100	100	100
Example 5	KYNAR 761	B ₂ '	90/10	100	100	100	100
Example 6	KYNAR 761	B ₃ '	95/5	95	100	90	96
Example 7	KYNAR 2801	B ₁ '	90/10	100	100	100	100
Example 8	KYNAR 2801	B ₃ '	90/10	100	100	100	100
Reference							
Example 1	none	B ₁ '	0/100	100	100	100	100
Reference							
Example 2	none	B ₂ '	0/100	100	100	100	100
Reference							
Example 3	none	B ₃ '	0/100	100	100	100	100
Reference							
Example 4	none	B ₄ '	0/100	100	100	100	100
Comparative							
Example 1	KYNAR 761	none	100/0	< 20	< 20	0	0
Comparative							
Example 2	KYNAR 2801	none	100/0	20	30	0	10

Table 1

Comparative Example 3

Procedure of Example 9 was repeated but the NMP solution of KYNAR 761 obtained in Comparative Example 1 was used to produce a negative pole structure in the same manner as Example 9.

Peel adhesion between the current collector and the negative electrode active was so low as 15 g/cm. Peel off of an electrode active layer of this electrode was observed when the electrode was wound around a cylinder having a diameter of 1 mm. Considerable amount of the electrode active layer peeled off when the electrode was immersed in ethylenecarbonate heated at 60°C.

Comparative Example 4

Procedure of Example 10 was repeated but the NMP solution of KYNAR 761 obtained in Comparative Example 1 was used to produce a positive pole structure in the same manner as Example 10.

Peel adhesion between the current collector and the positive electrode active was 40 g/cm which is lower than the value of Example 10. Peel off of an electrode active layer of this electrode was observed when the electrode was wound around a cylinder having a diameter of 1 mm. Considerable amount of the electrode active layer peeled off when the electrode was immersed in ethylenecarbonate heated at 60°C.

Advantages of the invention

The present invention provides a fluorine type adhesive resin composition improved in adhesion without spoiling solvent-resistance and mechanical /thermal properties which fluorine type resin inherently possess and which can be prepared easily. The fluorine type adhesive resin composition is advantageously applicable in a binder for an electrode structure for battery improved in adhesion between the electrode active material and the current, so that separation of electrode active material from the current collector in battery manufacturing stage and the discharge capacitance of the resulting secondary

WO 02/06355

21

PCT/EP01/08018

battery does not degrade in repeated charge-discharge operations. The fluorine type adhesive resin composition according to the present invention is especially useful in non-water type secondary battery.

CLAIMS

1 Fluorine type adhesive resin composition consists of (A) at least one fluorine type resin and (B') at least one chemically denatured fluorine type resin obtained by partial dehydrogenfluoride reaction and oxidation reaction, a weight ratio of A/B' being 30/70 to 99/1.

2 The fluorine type adhesive resin composition set forth in claim 1, wherein said fluorine type resin (A) is homopolymer of vinylidene fluoride.

3 The fluorine type adhesive resin composition set forth in claim 1, wherein said fluorine type resin (A) is a copolymer of vinylidene fluoride and at least one monomer selected from a group consisting of tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, trifluoroethylene and trifluorochloroethylene, a proportion of the vinylidene fluoride in the said copolymer being 50 to 98 % by weight.

4 The fluorine type adhesive resin composition set forth in claim 1, wherein said fluorine type resin (A) is a mixture of 1 to 99 % by weight of the homopolymer of vinylidene fluoride and 99 to 1 % by weight of said copolymer of vinylidene fluoride set forth in claim 3.

5 The fluorine type adhesive resin composition set forth in any one of claims 1 to 4, wherein said chemically denatured fluorine type resin (B') is a resin obtained by partial dehydrogenfluoride and oxidation reactions of the homopolymer of vinylidene fluoride.

6 The fluorine type adhesive resin composition set forth in any one of claims 1 to 4, wherein said chemically denatured fluorine type resin (B') is a resin obtained by partial dehydrogenfluoride and oxidation reactions of the copolymer of vinylidene fluoride and at least one monomer selected from a group consisting of tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, trifluoroethylene and trifluorochloroethylene, a proportion of the vinylidene fluoride in the said copolymer being 50 to 98 % by weight.

7 A solution of at least one fluorine type resin (A) and at least one chemically denatured fluorine type resin (B') dissolved in organic solvent, a weight ratio of (A/B') being 30/70 to 99/1 and the total amount of A + B' being 0.1 to 50 % by weight in said solution.

8 Dispersion or emulsion obtained by dispersing or emulsifying at least one fluorine type resin (A) and at least one chemically denatured fluorine type resin (B') obtained by partial dehydrogenfluoride reaction and oxidation reaction, a weight ratio of A/B' being 30/70 to 99/1, the total amount of A + B' being 1 to 70 % by weight in said Dispersion or emulsion.

9 An electrode for battery having a current collector on a surface of which a layer of electrode-constructing material comprising at least one electrode active material and a binder is deposited, characterized in that said binder is the fluorine type adhesive resin composition set forth in any one of claims 1 to 6.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
24 January 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/06355 A3(51) International Patent Classification: C08F 8/06.
C08L 27/16, 27/22

(74) Agent: NEEL, Henry; Atofina. Département Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris la Defense (FR).

(21) International Application Number: PCT/EP01/08018

(22) International Filing Date: 11 July 2001 (11.07.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 2000-216,895 18 July 2000 (18.07.2000) JP

(71) Applicant (for all designated States except JP, US): ATOFINA [FR/FR]: 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TI, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant (for JP only): ATOFINA JAPAN CO., LTD. [JP/JP]: Bungei Shunju Annex, 3-23 Kioi-cho, Chiyoda-Ku, Tokyo 102 (JP).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(88) Date of publication of the international search report: 16 May 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/06355 A3

(54) Title: FLUORINE TYPE ADHESIVE RESIN COMPOSITION

(57) Abstract: To introduce polar group by a simple and easy method without spoiling solvent-resistance and mechanical/thermal properties which fluorine type resin inherently possess to provide a fluorine type resin composition improved in adhesion. To provide an electrode structure for battery improved in adhesion between the electrode active material and the current collector by using the composition as a binder. Solution measure: partially denatured fluorine type resin (B') obtained by partial dehydrogen/fluoride reaction and oxidation reaction is mixed to at least one fluorine type resin (A) at a weight ratio of (A/B') of 30/70 to 99/1.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/08018
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F8/06 C08L27/16 C08L27/22		
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) IPC 7 C08F C08C C08J C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, 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	US 3 147 314 A (E. F. CLUFF) 1 September 1964 (1964-09-01) column 1, line 65 - column 2, line 13 column 2, line 26 - line 65 column 4, line 21 - line 31; claims 1-5	1
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 10, 6 March 1995 (1995-03-06) Columbus, Ohio, US; abstract no. 106851f, page 23; XP000666970	1-9
Y	& JP 06 279537 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 4 October 1994 (1994-10-04) --- -/-	1-9
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 document 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
20 March 2002		02/04/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Permentier, W

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 01/08018

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 560 595 A (L. N. PHILLIPS) 2 February 1971 (1971-02-02) column 2, line 3 - line 59; claims 1-8 -----	1-9
Y	WO 97 27260 A (ELF ATOCHEM S.A.) 31 July 1997 (1997-07-31) cited in the application page 2, line 11 - line 26; claims 1-9 -----	1-9
P, Y	EP 1 054 023 A (ATOFINA) 22 November 2000 (2000-11-22) the whole document -----	1-9
A	EP 0 481 283 A (AUSIMONT S.P.A.) 22 April 1992 (1992-04-22) page 3, line 35 - line 55; claims 1-11 -----	1
A	EP 0 507 468 A (DOW CORNING CORPORATION) 7 October 1992 (1992-10-07) column 3, line 53 - column 7, line 54; claims 1-8 -----	1
A	US 5 476 590 A (D. J. BROSE) 19 December 1995 (1995-12-19) column 1, line 41 - column 2, line 5; claims 1-10 -----	1
A	GB 881 503 A (SOLVIC S.A.) 1 November 1961 (1961-11-01) claims 1-10 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No.
 PCT/EP 01/08018

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3147314	A	01-09-1964	NONE
JP 6279537	A	04-10-1994	NONE
US 3560595	A	02-02-1971	GB 1144163 A 05-03-1969 DE 1645021 A1 24-09-1970 DE 1645020 A1 24-09-1970 FR 1488192 A 07-07-1967 FR 1488595 A 13-07-1967 GB 1152208 A 14-05-1969 US 3507844 A 21-04-1970
WO 9727260	A	31-07-1997	JP 9199132 A 31-07-1997 JP 9199134 A 31-07-1997 JP 9199130 A 31-07-1997 JP 10102021 A 21-04-1998 AU 1444897 A 20-08-1997 CA 2243354 A1 31-07-1997 CN 1213393 A 07-04-1999 WO 9727260 A1 31-07-1997 EP 0876439 A1 11-11-1998
EP 1054023	A	22-11-2000	CN 1275581 A 06-12-2000 EP 1054023 A1 22-11-2000 JP 2001011115 A 16-01-2001
EP 481283	A	22-04-1992	IT 1243982 B 28-06-1994 DE 69118644 D1 15-05-1996 DE 69118644 T2 26-09-1996 EP 0481283 A1 22-04-1992 JP 8003406 A 09-01-1996 US 5270115 A 14-12-1993 US 5219661 A 15-06-1993
EP 507468	A	07-10-1992	EP 0507468 A2 07-10-1992 JP 5112616 A 07-05-1993 US 5367023 A 22-11-1994 US 5395886 A 07-03-1995
US 5476590	A	19-12-1995	DE 19608759 A1 19-09-1996
GB 881503	A	01-11-1961	NONE

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 127/20	C 0 9 J 127/20	
C 0 9 J 127/22	C 0 9 J 127/22	
H 0 1 M 4/02	H 0 1 M 4/02	B
H 0 1 M 4/62	H 0 1 M 4/62	Z
// C 0 8 F 14/00	C 0 8 F 14/00	5 1 0

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,S D,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 バリエール, ブノア

フランス国、 2 7 1 7 0 バルク リュ ドゥ レグリーズ 2 7

(72)発明者 パーチル, マイケル

アメリカ合衆国、 1 9 0 4 7 ペンシルバニア ラングホーン ハンプトン ドライブ 8 3

F ターム(参考) 4F070 AA23 AA24 AB01 AB02 AB11 AC79 CA01 CA11 CB11 CB12
 4J040 DC091 DC092 DC101 DC102 JA03 MA02 MA05 MA06 MA10 NA19
 4J100 AC24P AC25Q AC26Q AC27Q AC31Q CA01 CA04 EA07 HA01 HA25
 HB25 HB34 HB39 JA03
 5H050 BA17 CA07 CB07 DA11 EA24