



(10) 授权公告号 CN 111655745 B

(45) 授权公告日 2022.06.10

(21) 申请号 201880087766.4

(22) 申请日 2018.10.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111655745 A

(43) 申请公布日 2020.09.11

(30) 优先权数据
2018-035821 2018.02.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.07.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/040180 2018.10.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/167338 JA 2019.09.06

(73) 专利权人 株式会社吴羽
地址 日本东京

(72) 发明人 青木健太 小林正太 芦田佳奈

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

专利代理师 童春媛 李志强

(51) Int.Cl.
C08F 214/22 (2006.01)
C08F 220/36 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2006019082 A, 2006.01.19
JP 2006019082 A, 2006.01.19
CN 102731707 A, 2012.10.17
CN 102187503 A, 2011.09.14
CN 1714465 A, 2005.12.28
US 2013273424 A1, 2013.10.17

审查员 王换方

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

偏氟乙烯聚合物、粘合剂组合物、电极合剂、电极、非水电解质二次电池以及电极合剂的制造方法

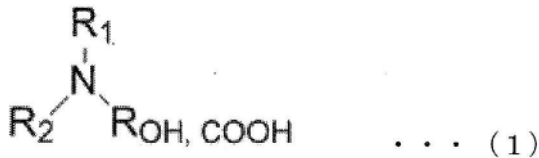
(57) 摘要

作为新型的偏氟乙烯聚合物及其用途,提供一种使用了该偏氟乙烯聚合物的粘合剂组合物、电极合剂、电极以及非水电解质二次电池。一种偏氟乙烯聚合物,其包含:第一构成单元,源自偏氟乙烯;第二构成单元,源自该偏氟乙烯以外的单体。此时,成为第二构成单元的单体是具有羟基和羧基中的至少一种的伯胺、仲胺或叔胺,在将源自构成偏氟乙烯聚合物的全部单体的构成单元的合计设为100摩尔%时,包含0.05~20摩尔%的第二构成单元。

1. 一种偏氟乙烯聚合物, 其特征在于, 包含: 第一构成单元, 源自偏氟乙烯; 以及第二构成单元, 源自所述偏氟乙烯以外的单体,

成为所述第二构成单元的单体是下述式(1)所示的化合物, 在将源自构成所述偏氟乙烯聚合物的全部单体的构成单元的合计设为100摩尔%时, 包含0.05~20摩尔%的所述第二构成单元,

[化学式1]



式(1)中, R_1 为氢原子或者具有(甲基)丙烯酸酯基, R_2 具有(甲基)丙烯酸酯基, $\text{R}_{\text{OH, COOH}}$ 是在碳原子数1~7的烃的碳骨架之中, 与其中的碳原子键合的氢原子中的一个以上被羟基和羧基中的至少一种取代的骨架。

2. 根据权利要求1所述的偏氟乙烯聚合物, 其中,

比浓对数粘度为0.5~5.0dl/g。

3. 一种粘合剂组合物, 其用于将电极活性物质粘结于集电体, 所述粘合剂组合物包含权利要求1或2所述的偏氟乙烯聚合物。

4. 一种电极合剂, 其包含权利要求3所述的粘合剂组合物以及电极活性物质。

5. 一种电极, 其在集电体上具备由权利要求4所述的电极合剂形成的合剂层。

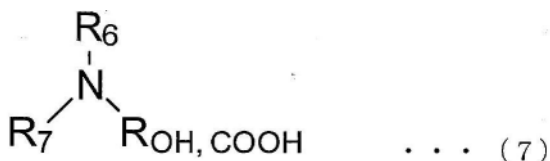
6. 一种非水电解质二次电池, 其具备权利要求5所述的电极。

7. 一种电极合剂的制造方法, 其特征在于, 所述电极合剂包含权利要求1或2所述的偏氟乙烯聚合物, 所述制造方法包括:

制备原料电极合剂的工序, 其中, 所述原料电极合剂包含: 含极性基团的偏氟乙烯聚合物或含反应性基团的偏氟乙烯聚合物、电极活性物质以及非水溶剂; 以及

将下述式(7)所示的化合物添加至所述原料电极合剂, 使所述含极性基团的偏氟乙烯聚合物或含反应性基团的偏氟乙烯聚合物与该化合物反应, 由此生成所述偏氟乙烯聚合物的工序,

[化学式2]



式(7)中, R_6 和 R_7 独立地为氢原子或具有碳原子数1~7的碳骨架, $\text{R}_{\text{OH, COOH}}$ 是在碳原子数1~7的烃的碳骨架之中, 与其中的碳原子键合的氢原子中的一个以上被羟基和羧基中的至少一种取代的骨架。

偏氟乙烯聚合物、粘合剂组合物、电极合剂、电极、非水电解质 二次电池以及电极合剂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种偏氟乙烯聚合物及其用途。详细而言,涉及一种偏氟乙烯聚合物、使用了该偏氟乙烯聚合物的粘合剂组合物、电极合剂、电极以及非水电解质二次电池、以及电极合剂的制造方法。

背景技术

[0002] 主要包含源自偏氟乙烯的重复单元的偏氟乙烯共聚物被广泛用作锂离子二次电池等电池的粘合剂树脂。需要说明的是,粘合剂树脂是为了使电极活性物质粘接于集电体而使用的树脂。

[0003] 例如在专利文献1中,公开了一种包含具有羟基的丙烯酸羟乙酯(HEA)的偏氟乙烯共聚物。

[0004] 此外,在专利文献2中,公开了一种粘合剂树脂,该粘合剂树脂使用了偏氟乙烯系共聚物,该偏氟乙烯系共聚物除源自偏氟乙烯的构成单元以外,还包含源自含有羧基的单体的构成单元和源自含有具有氮原子的官能团的单体的构成单元。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本公开专利公报“日本特表2010-525124号公报”

[0008] 专利文献2:日本公开专利公报“日本特开2012-219125号公报”

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 近年来,为了提高电池的性能,需求具有比专利文献2中所公开的粘合剂树脂高的粘接性的粘合剂树脂。

[0011] 本发明是鉴于相关问题而完成的,其主要目的在于提供一种有助于提高用于电池的粘合剂树脂的粘接性的新型的偏氟乙烯聚合物以及使用了该偏氟乙烯聚合物的粘合剂组合物。

[0012] 技术方案

[0013] 本发明人等为了解决上述问题,反复进行了深入研究,其结果是,发现了以下事实,从而完成了本发明,即,一种偏氟乙烯聚合物,其包含:第一构成单元,源自偏氟乙烯;以及第二构成单元,源自偏氟乙烯以外的单体,成为该第二构成单元的单体是具有羟基和羧基中的至少一种的胺,将偏氟乙烯聚合物中所含的第二构成单元的量设为特定量,由此能得到有助于提高粘接性的粘合剂组合物。

[0014] 即,本发明的一个方案的偏氟乙烯聚合物是以下偏氟乙烯聚合物,其包含:第一构成单元,源自偏氟乙烯;以及第二构成单元,源自偏氟乙烯以外的单体,成为第二构成单元的单体是具有羟基和羧基中的至少一种的伯胺、仲胺或叔胺,在将源自构成偏氟乙烯聚合

$\text{NR}_1-\text{R}_{\text{OH,COOH}}$) 与记载于X的左侧的基团 ($\text{R}_4\text{R}_5\text{C}=\text{CR}_3-\text{COO}-$) 以最少的原子数连接的链的骨架部分的原子数。需要说明的是,在主链的原子数中不包含氢原子的原子数。

[0031] 在式(2)中,原子基团的分子量优选为120以下,更优选为90以下,进一步优选为70以下。

[0032] 作为式(2)所示的化合物,可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

[0033] 式(2)所示的化合物例如通过下述方式而得到,使用甲基丙烯酸缩水甘油酯作为母体,使该母体与将该母体改性的具有羟基(OH)和羧基(COOH)中的一方或双方以及氮原子(N)的化合物(以下,将该化合物称为“改性用化合物”)反应。

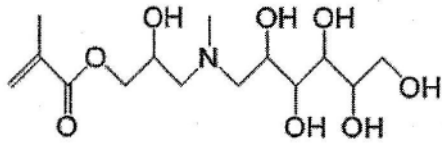
[0034] 作为改性用化合物,例如可列举出:D-葡萄糖胺、4-氨基丁酸、N-甲基-D-葡萄糖胺、4-氨基-3-羟基丁酸、氨基乙醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、2-氨基-1-苯基乙醇、二乙醇胺、0-磷酸基乙醇胺等。

[0035] 甲基丙烯酸缩水甘油酯与改性用化合物的反应例如通过在有机溶剂或水中将甲基丙烯酸缩水甘油酯和改性用化合物加热搅拌混合来进行即可。

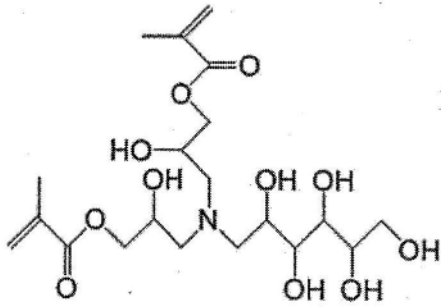
[0036] 此外,在聚合时,不限于使用式(2)所示的化合物本身的情况。例如,使用成为母体的化合物来进行聚合,然后,通过使聚合物中的母体改性,从外形上被视为使用式(2)所示的化合物进行聚合而得的化合物的偏氟乙烯聚合物也包含于本实施方式的范畴。

[0037] 作为式(2)所示的化合物的具体例子,可列举出式(3)~(6)所示的化合物。

[0038] [化学式3]

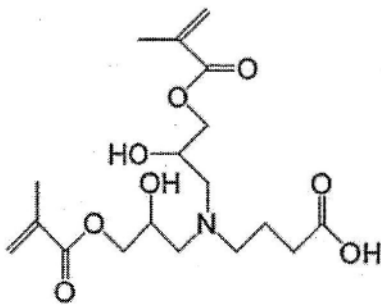


... (3)

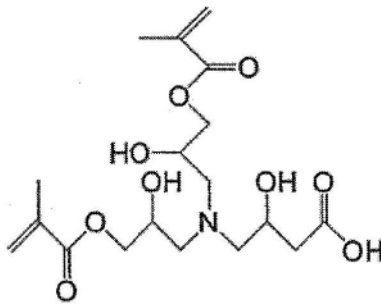


... (4)

[0039]



... (5)



... (6)

[0040] 对于本实施方式的偏氟乙烯聚合物,在将第一构成单元和第二构成单元的合计设为100摩尔%时,优选包含0.01~20摩尔%,更优选包含0.05~10摩尔%,进一步优选包含0.1~5摩尔%的第二构成单元。若在该范围内,则能合适地利用由本实施方式的偏氟乙烯聚合物实现的粘接性。需要说明的是,各构成单元的存在量可以通过¹H NMR光谱或中和滴定来求出。

[0041] 只要不损害由本发明实现的效果,本实施方式的偏氟乙烯聚合物还可以包含源自偏氟乙烯和所述式(1)所示的化合物以外的化合物(以下,称为“任意化合物”)的构成单元。通常,任意单体的构成单元的含有率为0.01~10摩尔%以下。

[0042] 任意化合物只要是能与偏氟乙烯和所述式(1)所示的化合物共聚的化合物,就没有限定,作为例子,可列举出:能与偏氟乙烯共聚的氟系单体或乙烯、丙烯等烃系单体、以及能与所述式(1)共聚的单体。作为能与偏氟乙烯共聚的氟系单体,可列举出:氟化乙烯、三氟

乙烯、四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟烷基乙烯醚等。作为能与所述式(1)共聚的单体,可列举出:(甲基)丙烯酸、以(甲基)丙烯酸甲酯为代表的(甲基)丙烯酸烷基酯化合物等。需要说明的是,所述其他单体可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

[0043] 本实施方式的偏氟乙烯聚合物通过利用以往公知的方法使偏氟乙烯与式(1)所示的化合物聚合来得到。聚合方法没有特别限定,例如可列举出:悬浮聚合、乳液聚合、溶液聚合、接枝聚合等方法。其中,优选为水系的悬浮聚合或乳液聚合或接枝聚合。用于聚合的偏氟乙烯是众所周知的化合物,可以使用一般的市售品。此外,式(1)或(2)所示的化合物可以分别使用通过上述的方法得到的化合物。

[0044] 偏氟乙烯聚合物优选为将80~99.99质量份的偏氟乙烯与0.01~20质量份的式(1)或(2)所示的化合物聚合而得到的偏氟乙烯聚合物,更优选为将85~99.95质量份的偏氟乙烯与0.05~15质量份的式(1)或(2)所示的化合物聚合而得到的偏氟乙烯聚合物,进一步优选为将90~99.9质量份的偏氟乙烯与0.1~10质量份的式(1)或(2)所示的化合物聚合而得到的偏氟乙烯聚合物(其中,将偏氟乙烯和上述式(1)或(2)所示的化合物的合计设为100质量份)。

[0045] 本实施方式的偏氟乙烯聚合物可以是共聚物,也可以是接枝聚合物。

[0046] 本实施方式的偏氟乙烯聚合物的比浓对数粘度优选为0.5~5.0dl/g,更优选为1.0~4.0dl/g。若在该范围内,则在涂布使用了偏氟乙烯聚合物的电极合剂时,不会发生电极的厚度不均,能容易地进行电极制作。需要说明的是,对于电极合剂和电极,将在后面详细叙述。

[0047] 需要说明的是,比浓对数粘度可以将80mg的本实施方式的偏氟乙烯聚合物溶解于20ml的N,N-二甲基甲酰胺,在30℃的恒温槽内使用乌氏粘度计并通过下式来求出。

$$[0048] \quad \eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta/\eta_0)$$

[0049] 在该式中, η 为偏氟乙烯聚合物溶液的粘度, η_0 为溶剂N,N-二甲基甲酰胺单独的粘度,C为0.4g/dl。

[0050] (粘合剂组合物)

[0051] 本实施方式的粘合剂组合物是用于将电极活性物质粘结于集电体的粘合剂组合物,包含本实施方式的偏氟乙烯聚合物。

[0052] 该粘合剂组合物可以包含非水溶剂。作为非水溶剂,使用能溶解偏氟乙烯聚合物的溶剂,例如可列举出:N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基亚砷、六甲基磷酰胺、二噁烷、四氢呋喃、四甲基脒、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯、丙酮、甲乙酮以及四氢呋喃等。这些非水溶剂可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

[0053] 在本实施方式的粘合剂组合物中,当将偏氟乙烯聚合物设为100质量份时,非水溶剂优选为400~10000质量份,更优选为600~5000质量份。若在该范围内,则粘合剂组合物的溶液粘度变得适度,处理变得容易。

[0054] [电极合剂]

[0055] 本实施方式的电极合剂包含上述的粘合剂组合物和电极活性物质。该电极合剂可以通过将电极活性物质添加至粘合剂组合物来得到。需要说明的是,在将电极活性物质添加至粘合剂组合物的情况下,可以直接将电极活性物质添加至粘合剂组合物,也可以将电极活性物质添加至上述的非水溶剂进行搅拌混合而得到粘合剂组合物,将该粘合剂组合物

用作电极合剂。需要说明的是,电极合剂的制备方法不限于此,对于其他制备方法,在后文叙述。

[0056] 用于电极合剂的电极活性物质没有特别限定,可以使用以往公知的负极用电极活性物质(以下,也称为负极活性物质)、正极用的活性物质(以下,也称为正极活性物质)。

[0057] 作为负极活性物质,例如可列举出:碳材料、金属/合金材料、金属氧化物等,其中,优选为碳材料。

[0058] 作为碳材料,可列举出:人造石墨、天然石墨、难石墨化碳、易石墨化碳等。碳材料可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

[0059] 如果使用这类碳材料,则能够提高电池的能量密度。

[0060] 作为正极活性物质,例如可列举出包含锂的锂系正极活性物质。作为锂系正极活性物质,例如可列举出: LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x < 1$)等通式 LiMY_2 所示的复合金属硫属化合物或复合金属氧化物、 LiMn_2O_4 等具有尖晶石结构的复合金属氧化物以及 LiFePO_4 等橄榄石型锂化合物等。在此,M为Co、Ni、Fe、Mn、Cr以及V等过渡金属中的至少一种,Y为O以及S等硫属元素。

[0061] 对于本实施方式的电极合剂,相对于偏氟乙烯聚合物和电极活性物质的合计100质量份,偏氟乙烯聚合物优选为0.5~15质量份,更优选为0.7~10质量份,活性物质优选为85~99.5质量份,更优选为90~99.3质量份。若在该范围内,则在使用电极合剂制造后述的非水电解质二次电池用电极时,后述的合剂层与集电体的剥离强度优异。

[0062] 本实施方式的电极合剂除偏氟乙烯聚合物、非水溶剂以及电极活性物质以外,还可以包含其他成分。作为其他成分,可列举出:导电助剂、颜料分散剂等。作为导电助剂,例如,可以使用炭黑、纳米碳管、石墨微粉以及石墨纤维等碳质物质、以及镍和铝等金属微粉或金属纤维。作为颜料分散剂,例如可以使用聚乙烯吡咯烷酮等。在电极合剂包含其他成分的情况下,相对于偏氟乙烯聚合物100质量份,通常以2~400质量份使用其他成分。

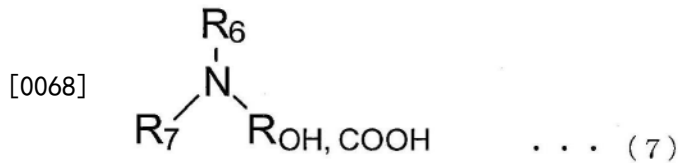
[0063] 电极合剂的制备方法没有特别限定,只要利用公知的方法将各成分混合即可。此时,将各成分混合的顺序没有特别限定。

[0064] 接着,对电极合剂的其他制备方法进行说明。

[0065] 本调整方法包括以下工序:制备原料电极合剂,所述原料电极合剂包含:成为上述的偏氟乙烯聚合物的基础的含极性基团的偏氟乙烯聚合物或含反应性基团的偏氟乙烯聚合物、电极活性物质以及非水溶剂;以及将后述的式(7)所示的化合物添加至原料电极合剂,使该含极性基团的偏氟乙烯聚合物或含反应性基团的偏氟乙烯聚合物与该化合物反应,由此生成本实施方式的上述的偏氟乙烯聚合物。以下,在无需区分含极性基团的偏氟乙烯聚合物与含反应性基团的偏氟乙烯聚合物的情况下,也将它们概括地称为“原料偏氟乙烯聚合物”。通过将原料电极合剂中的原料偏氟乙烯聚合物改性,能得到包含上述的偏氟乙烯聚合物、电极活性物质以及非水溶剂的电极合剂。在电极合剂中所含的偏氟乙烯聚合物为成为第二构成单元的单体是所述式(1)所示的化合物的偏氟乙烯聚合物的情况,本制备方法可以优选地使用。

[0066] 原料偏氟乙烯聚合物是指通过与下述式(7)所示的化合物(以下,也称为“化合物(7)”)反应而转化为上述的偏氟乙烯聚合物的、成为原料的偏氟乙烯聚合物。

[0067] [化学式4]



[0069] 式(7)中, R_6 和 R_7 独立地为氢原子或者具有碳原子数1~7的碳骨架的基团。 $\text{R}_{\text{OH, COOH}}$ 是在碳原子数1~7的烃的碳骨架之中,与其中的碳原子键合的氢原子中的一个以上被羟基和羧基中的至少一种取代的骨架。

[0070] 作为化合物(7)的例子,在式(2)所示的化合物的生成方法的说明中进行了举例示出,可列举出D-葡萄糖胺等各化合物。

[0071] 式(1)所示的化合物例如可以通过将琥珀酸丙烯酰氧基丙酯或丙烯酸缩水甘油酯用作母体,使该母体与化合物(7)反应来得到。因此,原料偏氟乙烯聚合物是通过下述方式得到的偏氟乙烯聚合物,即,将通过与化合物(7)反应而生成所述式(1)所示的单体的母体化合物与偏氟乙烯聚合。

[0072] 极性基团和反应性基团是指能与化合物反应的官能团,例如可列举出:环氧基、羧基、羟基。

[0073] 作为通过与化合物(7)反应而生成所述式(1)所示的单体的母体化合物,例如可列举出:甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸、丙烯酸羧乙酯、丙烯酸羧丙酯、琥珀酸丙烯酰氧基乙酯、琥珀酸丙烯酰氧基丙酯、丙烯酸羟乙酯以及丙烯酸羟丙酯等。

[0074] 原料偏氟乙烯聚合物与化合物(7)的反应通过下述方式进行,即,在制造电极合剂时添加该化合物,在15~85℃,优选为20~80℃,更优选为25~70℃下搅拌。

[0075] 原料偏氟乙烯聚合物与化合物(7)的重量比为99.9:0.1~30:70,优选的范围为99.7:0.3~40:60,更优选为99.5:0.5~50:50。

[0076] 根据以上方法,能制备包含本实施方式的偏氟乙烯聚合物、电极活性物质以及非水溶剂的电极合剂。

[0077] [电极]

[0078] 本实施方式的电极在集电体上具备由上述的电极合剂形成的合剂层。需要说明的是,在本说明书中,合剂层是指由电极合剂形成的层。

[0079] 集电体是电极的基材,是用于取出电的端子。作为集电体的材质,可列举出:铁、不锈钢、钢、铜、铝、镍以及钛等。为了使用本实施方式的电极来得到后述的非水电解质二次电池,优选使用铝箔作为集电体。集电体的形状优选为箔或网。集电体的厚度通常为5~100μm,优选为5~20μm。

[0080] 合剂层可以通过将电极合剂涂布至集电体后,使其干燥来得到。作为电极合剂的涂布方法,例如可列举出利用刮棒涂布机、模涂布机、逗号涂布机进行涂布等方法。电极合剂涂布于集电体的至少一面,优选涂布于两面。

[0081] 需要说明的是,电极合剂的干燥通常只要在50~150℃的温度下进行1~300分钟即可。此外,使其干燥时的压力没有特别限定,通常在大气压下或减压下进行。

[0082] 合剂层的厚度通常为20~250μm,优选为20~150μm。另外,合剂层的单位面积重量通常为20~700g/m²,优选为30~500g/m²。

[0083] 在使电极合剂干燥后,可以进一步进行热处理。热处理通常在100~250℃的温度

下进行1~300分钟。需要说明的是,虽然热处理与上述的干燥的处理重复,但这些处理可以作为单独的工序进行,也可以是连续进行的工序。

[0084] 而且,在使电极合剂干燥后,可以对合剂层进行压制处理。压制处理通常在1~200MP μ G下进行即可。若进行压制处理,则能提高电极密度,因此优选。

[0085] [非水电解质二次电池]

[0086] 本实施方式的非水电解质二次电池通过将上述的电极合剂涂布至集电体,进行干燥而得到。需要说明的是,作为电极的相构成,在将电极合剂涂布至集电体的一面的情况下,为合剂层/集电体的二层构成,在将电极合剂涂布至集电体的两面的情况下,为合剂层/集电体/合剂层的三层构成。

[0087] [非水电解质二次电池]

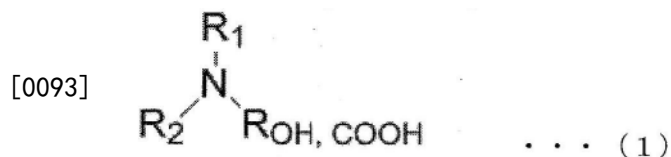
[0088] 本实施方式的非水电解质二次电池具备上述的电极。该非水电解质二次电池使用本实施方式的电极合剂,因此,在压制、狭缝、卷绕等工序中不易在电极上产生裂纹或剥离。因此,本实施方式的非水电解质二次电池能谋求生产性的提高。

[0089] [总结]

[0090] 本发明的一个方案的偏氟乙烯聚合物是以下偏氟乙烯聚合物,其包含:第一构成单元,源自偏氟乙烯;以及第二构成单元,源自偏氟乙烯以外的单体,成为第二构成单元的单体是具有羟基和羧基中的至少一种的伯胺、仲胺或叔胺,在将源自构成偏氟乙烯聚合物的全部单体的构成单元的合计设为100摩尔%时,包含0.05~20摩尔%的第二构成单元。

[0091] 在本发明的一个方案中,优选的是,上述的单体是下述式(1)所示的化合物。

[0092] [化学式5]



[0094] (式中, R_1 为氢原子或者具有(甲基)丙烯酸酯基, R_2 具有(甲基)丙烯酸酯基, $R_{OH,COOH}$ 是在碳原子数1~7的烃的碳骨架之中,与其中的碳原子键合的氢原子中的一个以上被羟基和羧基中的至少一种取代的骨架。)

[0095] 在本发明的一个实施方案中,优选的是,偏氟乙烯聚合物的比浓对数粘度为0.5~5.0dl/g。

[0096] 作为本发明的一个方案,提供一种使用了偏氟乙烯聚合物的粘合剂组合物。本发明的一个方案的粘合剂组合物是用于将电极活性物质粘结于集电体的粘合剂组合物,包含本发明的偏氟乙烯聚合物。

[0097] 此外,作为本发明的一个方案,提供一种电极合剂。本发明的一个方案的电极合剂包含上述粘合剂组合物和电极活性物质。

[0098] 进而,作为本发明的一个方案,提供一种电极。本发明的一个方案的电极在集电体上具备由上述电极合剂形成的合剂层。

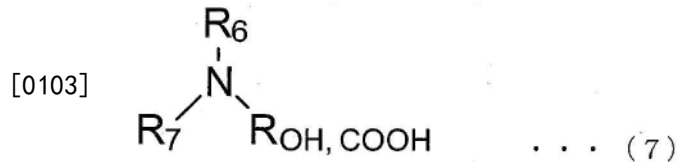
[0099] 进而,作为本发明的一个方案,提供一种非水电解质二次电池。本发明的一个方案的非水电解质二次电池具备本发明的一个方案的电极。

[0100] 此外,作为本发明的一个方案,提供一种电极合剂的制造方法。本发明的一个方案

的电极合剂的制造方法包括以下工序：制备原料电极合剂，所述原料电极合剂包含：含极性基团的偏氟乙烯聚合物或含反应性基团的偏氟乙烯聚合物、电极活性物质以及非水溶剂；以及

[0101] 将下述式(7)所示的化合物添加至所述原料电极合剂，使所述含极性基团的偏氟乙烯聚合物或含反应性基团的偏氟乙烯聚合物与该化合物反应，由此生成所述偏氟乙烯聚合物。

[0102] [化学式6]



[0104] (式(7)中， R_6 和 R_7 独立地为氢原子或者具有碳原子数1~7的碳骨架， $\text{R}_{\text{OH, COOH}}$ 是在碳原子数1~7的烃的碳骨架之中，与其中的碳原子键合的氢原子中的一个以上被羟基和羧基中的至少一种取代的骨架。)

[0105] 以下示出实施例，对本发明的实施方式进一步进行详细说明。当然，不言而喻的是，并不限于本发明的以下的实施例，细节部分可以采用各种方案。而且，本发明并不限于上述的实施方式，在权利要求所示的范围内可以进行各种变更，将分别公开的技术方案适当组合而得到的实施方式也包含在本发明的技术范围内。此外，本说明书中记载的所有文献作为参考被引用。

[0106] 实施例

[0107] 以下，对本发明的一个实施例进行说明。

[0108] [实施例1]

[0109] (聚偏氟乙烯(1)的制造)

[0110] 向内容量2升的高压釜中装入离子交换水1075g、甲基纤维素0.4g、过氧化二碳酸二正丙酯2.3g、乙酸乙酯5g、偏氟乙烯(VDF)420g，在25℃下进行了15小时悬浮聚合。此期间的最高压力达到了4.0MPa。聚合结束后，将聚合物浆料脱水、水洗。之后，在80℃下进行20小时干燥，得到了粉末状的聚偏氟乙烯(1)（以下，称为PVDF(1)）。PVDF(1)的比浓对数粘度为2.1dl/g。

[0111] (对PVDF(1)的接枝聚合)

[0112] 向聚乙烯制的袋子(Lamizip(注册商标)，株式会社日本生产社制)中加入PVDF(1)60g，在袋子内进行氮置换。之后，将袋子的入口热封，进行了密封。

[0113] 接着，对密封有所述PVDF(1)的袋子以PVDF(1)的吸收射线量成为30kGy的方式照射电子束，制作出电子束照射PVDF(1)。

[0114] 之后，向300ml的样品瓶中装入甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)(东京化成工业(株)制)0.52g、甲苯51.4g，向此投入电子束照射PVDF(1)30g，在25℃下进行了3小时搅拌混合。

[0115] 取出搅拌混合后的反应物，转移至装配于吸滤瓶的布氏吸滤漏斗(Nutsche)。使用离子交换水，在布氏吸滤漏斗内进行反应物的清洗和过滤，去除了未反应的甲基丙烯酸缩水甘油酯。之后，使用乙醇，在布氏吸滤漏斗内进行反应物的清洗和过滤，去除了甲苯、甲基丙烯酸缩水甘油酯的均聚物。之后，在75℃下进行5小时干燥，得到了VDF/GMA聚合物。

[0116] 对所得到的VDF/GMA聚合物,通过¹H NMR测定对GMA导入量进行了测定。将其结果示于表1。此外,¹H NMR的测定方法如下所述。

[0117] (¹H NMR测定)

[0118] 在下述条件下求出VDF/GMA聚合物的¹H NMR光谱。

[0119] 装置:Bruker公司制、AVANCE AC 400FT NMR光谱仪

[0120] 测定条件

[0121] 频率:400MHz

[0122] 测定溶剂:DMSO-d⁶

[0123] 测定温度:25℃

[0124] 基于在¹H NMR光谱中主要源自甲基丙烯酸缩水甘油酯的在3.75ppm处观察到的信号和主要源自偏氟乙烯的在2.24ppm和2.87ppm处观察到的信号的积分强度,计算出聚合物的源自偏氟乙烯的构成单元的量 and 源自甲基丙烯酸缩水甘油酯的构成单元的量。

[0125] 所得到的VDF/GMA聚合物所具有的源自偏氟乙烯的构成单元的量(摩尔%) (VDF量)为99.73摩尔%,源自甲基丙烯酸缩水甘油酯的构成单元的量(摩尔%) (GMA量)为0.27摩尔%。

[0126] 接着,向50ml的样品瓶中加入VDF/GMA聚合物2g、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 18g、N-甲基-D-葡萄糖胺(NMG) (东京化成制) 0.32g,在60℃下进行了2小时搅拌混合。加热搅拌结束后,通过将水作为不良溶剂的再沉淀操作,回收了聚合物。

[0127] 将回收到的聚合物转移至装配于吸滤瓶的布氏吸滤漏斗。使用离子交换水,在布氏吸滤漏斗内进行聚合物的清洗和过滤,去除了未反应的NMG。之后,使用乙醇,在布氏吸滤漏斗内进行了聚合物的清洗和过滤。之后,在75℃下进行5小时干燥,得到了VDF/NMG聚合物。

[0128] 对所得到的VDF/NMG聚合物,测定了比浓对数粘度。将结果示于表1。此外,比浓对数粘度的测定方法如下所述。

[0129] (比浓对数粘度的测定)

[0130] 为了计算出比浓对数粘度 η_i ,通过将聚合物80mg溶解于20ml的N,N-二甲基甲酰胺来制作聚合物溶液。在30℃的恒温槽内使用乌氏粘度计来测定该聚合物溶液的粘度 η 。根据下述式使用该粘度 η 来求出比浓对数粘度 η_i 。

$$[0131] \quad \eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta/\eta_0)$$

[0132] 在上述式中, η_0 为作为溶剂的N,N-二甲基甲酰胺的粘度,C为0.4g/dl。

[0133] (电极的制造(1))

[0134] 相对于作为活性物质的锂-镍-钴-锰复合氧化物(NCM523; $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$,平均粒径11 μm) 100重量份,加入作为导电助剂的炭黑(SP;Timcal Japan社制,Super P(注册商标),平均粒径40nm,比表面积60m²/g) 1重量份,混合30秒钟,相对于活性物质100重量份,加入包含VDF/NMG聚合物2重量份的10重量%浓度粘合剂溶液(溶剂:NMP)并混合3分钟,接着,加入NMP并混合5分钟,得到了活性物质、VDF/NMG聚合物以及SP的合计固体成分浓度为76%的电极合剂。

[0135] 利用刮棒涂布机将所得到的电极合剂涂布至作为集电体的厚度15 μm 的铝箔上,对此使用恒温槽,在氮气氛下、110℃下进行30分钟一次干燥,接着,在氮气氛下、130℃下进行

2小时二次干燥,制作出电极。

[0136] 对所得到的电极,测定了剥离强度。将结果示于表1。此外,剥离强度的测定方法如下所述。

[0137] (剥离强度的测定)

[0138] 对于铝箔与电极合剂层的粘接力,将由涂布形成的电极的上表面与塑料的厚板贴合,依据JIS K 6854-1使用拉伸试验机(ORIENTEC社制“STA-1150UNIVERSAL TESTING MACHINE”),以头速度10mm/分钟,作为90°剥离强度进行了评价。塑料的厚板为丙烯酸树脂制,厚度为5mm。

[0139] [实施例2]

[0140] 代替实施例1的N-甲基-D-葡萄糖胺,使用了D-葡萄糖胺(ADG)(东京化成制)0.15g,除此以外,与实施例1同样地得到了VDF/ADG聚合物。对所得到的聚合物,测定了比浓对数粘度。此外,与实施例1同样地制作电极,测定了剥离强度。将结果示于表1。

[0141] [实施例3]

[0142] 代替实施例1的N-甲基-D-葡萄糖胺,使用了4-氨基-3-羟基丁酸(HGABA)(东京化成制)0.10g,除此以外,与实施例1同样地得到了聚合物。对所得到的聚合物,测定了比浓对数粘度。此外,与实施例1同样地制作电极,测定了剥离强度。将结果示于表1。

[0143] [实施例4]

[0144] (偏氟乙烯系共聚物(1):VDF/GA)

[0145] 向内容量2升的高压釜中装入离子交换水900g、羟丙基甲基纤维素0.2g、过氧化新戊酸丁酯1.92g、偏氟乙烯400g,加热至45℃。在聚合中保持压力固定的条件下,向反应容器连续地供给包含丙烯酸缩水甘油酯(GA)(东京化成制)的0.05重量%GA水溶液。将所得到浆料脱水、干燥而得到了VDF/GA共聚物作为偏氟乙烯系共聚物(1)。GA添加了总量4.0g。

[0146] 对所得到的VDF/GA共聚物,通过¹H NMR测定对GA导入量进行了测定。将其结果示于表2。此外,¹H NMR的测定方法如下所述。

[0147] (¹H NMR测定)

[0148] 在下述条件下求出VDF/GA共聚物的¹H NMR光谱。

[0149] 装置:Bruker公司制、AVANCE AC 400FT NMR光谱仪

[0150] 测定条件

[0151] 频率:400MHz

[0152] 测定溶剂:DMSO-d⁶

[0153] 测定温度:25℃

[0154] 基于在¹H NMR光谱中主要源自丙烯酸缩水甘油酯的在3.75ppm处观察到信号和主要源自偏氟乙烯的在2.24ppm和2.87ppm处观察到的信号的积分强度,计算出聚合物的源自偏氟乙烯的构成单元的量 and 源自丙烯酸缩水甘油酯的构成单元的量。

[0155] 所得到的VDF/GA聚合物所具有的源自偏氟乙烯的构成单元的量(摩尔%) (VDF量)为99.60摩尔%,源自丙烯酸缩水甘油酯的构成单元的量(摩尔%) (GA量)为0.40摩尔%。

[0156] 此外,测定了所得到的VDF/GA共聚物的比浓对数粘度,其结果是,比浓对数粘度为2.86dl/g。

[0157] 接着,向50ml的样品瓶中加入VDF/GA共聚物1.8g、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)

38.2g、N-甲基-D-葡萄糖胺(NMG)(东京化成制)0.44g,在60℃下进行了2小时搅拌混合。加热搅拌结束后,通过将水作为不良溶剂的再沉淀操作,回收了聚合物。

[0158] 将回收到的聚合物转移至装配于吸滤瓶的布氏吸滤漏斗。使用离子交换水,在布氏吸滤漏斗内进行聚合物的清洗和过滤,去除了未反应的NMG。之后,使用乙醇,在布氏吸滤漏斗内进行了聚合物的清洗和过滤。之后,在75℃下进行5小时干燥,得到了VDF/NMG共聚物。

[0159] 对所得到的VDF/NMG共聚物,与实施例1同样地制作电极,测定了剥离强度。将结果示于表1。

[0160] [实施例5]

[0161] 代替实施例4的NMG,使用了0.20g的ADG,除此以外,与实施例4同样地得到了VDF/ADG共聚物。对所得到的VDF/ADG共聚物,与实施例1同样地制作电极,测定了剥离强度。将结果示于表2。

[0162] [实施例6]

[0163] 将实施例1的NMG设为0.016g,除此以外,与实施例1同样地得到了VDF/NMG聚合物。对所得到的VDF/NMG聚合物,与实施例1同样地制作电极,测定了剥离强度。将结果示于表2。

[0164] [实施例7]

[0165] 在使用实施例1中所得到的VDF/GMA聚合物,与实施例1同样地制作电极时,对以混合比成为VDF/GMA聚合物:NMG=99.17:0.83的重量比例的方式将NMG添加至电极合剂而得到的电极,测定了剥离强度。将结果示于表2。

[0166] [实施例8]

[0167] (偏二氟乙烯类共聚物(2):VDF/APS)

[0168] 向内容量2升的高压釜中装入离子交换水1096g、Metolose 90SH-100(信越化学工业(株)制)0.2g、50wt%过氧化二碳酸二异丙酯-氟利昂225cb溶液2.2g、偏氟乙烯426g以及初始添加量0.2g的琥珀酸丙烯酰氧基丙酯,用1小时升温至26℃。之后,维持26℃,以0.5g/min的速度缓慢添加了6wt%琥珀酸丙烯酰氧基丙酯水溶液。将所得到的聚合物浆料脱水、干燥而得到了包含极性基团的偏氟乙烯共聚物(VDF/APS)。包括初始添加的量在内,添加了总量4.0g的琥珀酸丙烯酰氧基丙酯。

[0169] 对所得到的VDF/APS共聚物,通过¹H NMR测定对APS导入量进行了测定。将其结果示于表2。此外,¹H NMR的测定方法如下所述。

[0170] (¹H NMR测定)

[0171] 在下述条件下求出VDF/GA共聚物的¹H NMR光谱。

[0172] 装置:Bruker公司制、AVANCE AC 400FT NMR光谱仪

[0173] 测定条件

[0174] 频率:400MHz

[0175] 测定溶剂:DMSO-d⁶

[0176] 测定温度:25℃

[0177] 针对聚合物的源自偏氟乙烯的构成单元的量 and 源自琥珀酸丙烯酰氧基丙酯的构成单元的量,基于在¹H NMR光谱中主要源自APS的在4.18ppm处观察到的信号和主要源自偏氟乙烯的在2.24ppm和2.87ppm处观察到的信号的积分强度而得到的VDF/APS聚合物所具有

的源自偏氟乙烯的构成单元的量(摩尔%) (VDF量) 为99.64摩尔%, 源自琥珀酸丙烯酰氧基丙酯的构成单元的量(摩尔%) (APS量) 为0.36摩尔%。

[0178] 此外, 测定了所得到的VDF/APS共聚物的比浓对数粘度, 其结果是, 比浓对数粘度为2.50dl/g。

[0179] 在使用所得到的VDF/APS聚合物, 与实施例1同样地制作电极时, 对以混合比成为VDF/APS:NMG=99.17:0.83的重量比例的方式将NMG添加至电极合剂而得到的电极, 测定了剥离强度。将结果示于表2。

[0180] [比较例1]

[0181] (聚偏氟乙烯(2)的制造)

[0182] 向内容物2升的高压釜中装入离子交换水1075g、甲基纤维素0.4g、过氧化二碳酸二异丙酯2.5g、乙酸乙酯5g、偏氟乙烯420g, 在25℃下进行悬浮聚合而得到了聚偏氟乙烯(2) (以下, 称为PVDF(2))。

[0183] 对所得到的PVDF(2), 测定了比浓对数粘度, 其结果是, 比浓对数粘度为1.70dl/g。

[0184] 对所得到的PVDF(2), 与实施例1同样地制作电极, 测定了剥离强度。将结果示于表1。

[0185] [比较例2]

[0186] 使用与实施例1同样地得到的PVDF(1), 进行了接枝聚合。

[0187] (对PVDF(1)的接枝聚合)

[0188] 向聚乙烯制的袋子(Lamizip(注册商标), 株式会社日本生产社制) 中加入PVDF(1) 60g, 在袋子内进行氮置换。之后, 将袋子的入口热封, 进行了密封。

[0189] 接着, 对密封有所述PVDF(1)的袋子以PVDF(1)的吸收射线量成为30kGy的方式照射电子束, 制作出电子束照射PVDF(1)。

[0190] 之后, 向300ml的样品瓶中, 装入丙烯酸-2-羟乙酯(HEA) (东京化成工业(株)制) 2.6g、离子交换水36.3g、异丙醇13g, 向此投入电子束照射PVDF(1) 30g, 在25℃下, 进行了3小时搅拌混合。

[0191] 取出搅拌混合后的反应物, 转移至装配于吸滤瓶的布氏吸滤漏斗。使用离子交换水, 在布氏吸滤漏斗内进行反应物的清洗和过滤, 去除了未反应的丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟乙酯的均聚物。之后, 使用乙醇, 在布氏吸滤漏斗内进行了反应物的清洗和过滤。之后, 在75℃下进行5小时干燥, 得到了VDF/HEA聚合物。

[0192] 对所得到的VDF/HEA聚合物, 通过¹H NMR测定对HEA导入量进行了测定。将其结果示于表1。

[0193] ¹H NMR的测定方法中的装置、测定条件如实施例1所述。基于在¹H NMR光谱中主要源自HEA的在3.55ppm处观察到的信号和主要源自偏氟乙烯的在2.24ppm和2.87ppm处观察到的信号的积分强度, 计算出聚合物的源自偏氟乙烯的构成单元的和源自HEA的构成单元的量。

[0194] 所得到的VDF/HEA聚合物所具有的源自偏氟乙烯的构成单元的量(摩尔%) (VDF量) 为98.8摩尔%, 源自HEA的构成单元的量(摩尔%) (HEA量) 为1.2摩尔%。

[0195] 此外, 对所得到的VDF/HEA聚合物, 与实施例1同样地测定了比浓对数粘度, 其结果是, 比浓对数粘度为1.5dl/g。

[0196] 对所得到的VDF/HEA聚合物,与实施例1同样地制作电极,测定了剥离强度。将结果示于表1。

[0197] [比较例3]

[0198] 使用了0.52g的比较例1的HEA,除此以外,与比较例1同样地得到了VDF/HEA聚合物。对所得到的聚合物,与比较例1同样地测定了¹H NMR测定、比浓对数粘度以及剥离强度。将结果示于表1。

[0199] [比较例4]

[0200] 代替比较例2的HEA,使用了丙烯酸-2-(二甲基氨基)乙酯(DMAEA),除此以外,与比较例2同样地得到了VDF/DMAEA聚合物。对所得到的聚合物,通过¹H NMR测定对DMAEA导入量进行了测定。将其结果示于表1。¹H NMR的测定方法中的装置、测定条件如实施例1所述。基于在¹H NMR光谱中主要源自DMAEA的在2.30ppm处观察到的信号和主要源自偏氟乙烯的在2.24ppm和2.87ppm处观察到的信号的积分强度,计算出聚合物的源自偏氟乙烯的构成单元的量 and 源自DMAEA的构成单元的量。

[0201] 所得到的VDF/DMAEA聚合物所具有的源自偏氟乙烯的构成单元的量(摩尔%)(VDF量)为99.46摩尔%,源自DMAEA的构成单元的量(摩尔%)(DMAEA量)为0.54摩尔%。

[0202] 此外,对所得到的VDF/DMAEA聚合物,与实施例1同样地测定了比浓对数粘度,其结果是,比浓对数粘度为1.5dl/g。

[0203] 对所得到的VDF/DMAEA聚合物,与实施例1同样地制作电极,测定了剥离强度。将结果示于表1。

[0204] [比较例5]

[0205] 对实施例1中所得到的VDF/GMA聚合物,与实施例1同样地制作电极,测定了剥离强度。将结果示于表1。

[0206] [比较例6]

[0207] (偏氟乙烯系共聚物(2):VDF/CEA)

[0208] 向内容量2升的高压釜中装入离子交换水900g、Metolose 90SH-1000.4g、过氧化新戊酸丁酯2g、偏氟乙烯396g以及丙烯酸羧乙酯(CEA)0.2g,用2小时升温至50℃。

[0209] 之后,维持50℃,以聚合压力为固定的速度缓慢添加了30g/l的CEA水溶液。包括初始添加的量在内,添加了总量5.92g的CEA。

[0210] 聚合与CEA水溶液添加结束同时停止,从升温开始合计进行13.1小时。

[0211] 聚合结束后,将聚合物浆料在95℃下进行了60分钟热处理,然后进行脱水、水洗,进而在80℃下干燥20小时,由此得到了VDF/CEA共聚物。

[0212] 对所得到的聚合物,通过¹H NMR测定对CEA导入量进行了测定。¹H NMR的测定方法中的装置、测定条件如实施例1所述。基于在¹H NMR光谱中主要源自CEA的在4.19ppm处观察到的信号和主要源自偏氟乙烯的在2.24ppm和2.87ppm处观察到的信号的积分强度,计算出VDF/CEA共聚物的源自偏氟乙烯的构成单元的量 and 源自CEA的构成单元的量。

[0213] 所得到的VDF/CEA共聚物所具有的源自偏氟乙烯的构成单元的量(摩尔%)(VDF量)为97.28摩尔%,源自CEA的构成单元的量(摩尔%)(CEA量)为2.72摩尔%。

[0214] 此外,对所得到的VDF/CEA共聚物,与实施例1同样地测定了比浓对数粘度,其结果是,比浓对数粘度为2.65dl/g。

[0215] (偏氟乙烯系共聚物(3))

[0216] 向具备蛇形(dimroth)冷却管、滴液漏斗以及磁性搅拌子的500ml三口烧瓶中加入10.1g的VDF/CEA共聚物和150ml的NMP并进行了溶解。

[0217] 在室温下向所得到的溶液中滴加5.30g(0.0445mol)的亚硫酰氯,滴加结束后,在80°C下进行了1.5小时加热搅拌。

[0218] 搅拌结束后,放冷至室温,加入4.34g(0.0456ml)的3-羟基吡啶(HP),进一步在90°C下进行了1.5小时加热搅拌。

[0219] 搅拌结束后,通过将水/甲醇混合溶剂作为不良溶剂的再沉淀操作回收聚合物,得到了偏氟乙烯系共聚物(3)。对所得到的偏氟乙烯系共聚物(3),与实施例1同样地测定了比浓对数粘度,其结果是,比浓对数粘度为2.07dl/g。

[0220] 以该偏氟乙烯系共聚物(3)与比浓对数粘度1.3dl/g的PVDF(株式会社KUREHA制KF#1700)的混合比成为10:90的重量比例的方式进行混合,得到了VDF/HP共聚物。

[0221] 对所得到的VDF/HP共聚物,与实施例1同样地测定了比浓对数粘度,其结果是,比浓对数粘度为1.4dl/g。

[0222] 此外,对所得到的VDF/HP共聚物,与实施例1同样地制作电极,测定了剥离强度。将结果示于表1。

[0223] [比较例7]

[0224] 代替比较例2的HEA,使用了琥珀酸丙烯酰氧基丙酯(APS),除此以外,与比较例2同样地得到了VDF/APS聚合物。对所得到的聚合物,通过¹H NMR测定对HEA导入量进行了测定。将其结果示于表1。¹H NMR的测定方法中的装置、测定条件如实施例1所述。基于在¹H NMR光谱中主要源自APS的在4.18ppm处观察到信号和主要源自偏氟乙烯的在2.24ppm和2.87ppm处观察到的信号的积分强度,计算出聚合物的源自偏氟乙烯的构成单元的量 and 源自APS的构成单元的量。

[0225] 所得到的VDF/APS聚合物所具有的源自偏氟乙烯的构成单元的量(摩尔%)(VDF量)为99.67摩尔%,源自APS的构成单元的量(摩尔%)(APS量)为0.33摩尔%。

[0226] 此外,对所得到的VDF/APS聚合物,与实施例1同样地测定了比浓对数粘度,其结果是,比浓对数粘度为1.5dl/g。

[0227] 对得到的VDF/APS聚合物,与实施例1同样地制作电极,测定了剥离强度。将结果示于表1。

[0228] [比较例8]

[0229] 在使用比较例1中所得到的PVDF(2),与实施例1同样地制作电极时,对以混合比成为PVDF(2):NMG=99.17:0.83的重量比例的方式将NMG添加至电极合剂而得到的电极,测定了剥离强度。将结果示于表1。

[0230] [比较例9]

[0231] 作为聚合物使用了PVDF(株式会社KUREHA制KF#7300),除此以外,与实施例1同样地制作电极,测定了剥离强度。将结果示于表2。

[0232] [比较例10]

[0233] 对实施例4中所得到的VDF/GA共聚物,与实施例1同样地制作电极,测定了剥离强度。将结果示于表2。

[0234] [比较例11]

[0235] 对实施例8中所得到的偏氟乙烯系共聚物(2),与实施例1同样地制作电极,测定了剥离强度。将结果示于表2。

[0236] [比较例12]

[0237] 在作为聚合物使用PVDF(株式会社KUREHA制KF#7300),与实施例1同样地制作电极时,对以混合比成为PVDF:NMG=99.17:0.83的重量比例的方式将NMG添加至电极合剂而得到的电极,测定了剥离强度。将结果示于表2。

[0238] [表1]

[0239]

	聚合物	导入量	比浓对数粘度	剥离强度
		mol%	dl/g	gf/mm
实施例 1	VDF/NMG	0.27	1.5	7.9
实施例 2	VDF/ADG	0.27	1.5	10.5
实施例 3	VDF/HGABA	0.27	1.5	6.2
实施例 6	VDF/NMG	0.16	1.5	7.9
实施例 7	VDF/GMA+NMG	0.27	1.5	5.7
比较例 1	PVDF	-	1.7	3.4
比较例 2	VDF/HEA	1.20	1.5	6.0
比较例 3		0.47	1.5	5.0
比较例 4	VDF/DMAEA	0.54	1.5	3.1
比较例 5	VDF/GMA	0.27	1.5	4.3
比较例 6	VDF/HP	0.27	1.4	3.1
比较例 7	VDF/APS	0.33	1.5	4.3
比较例 8	PVDF+NMG	0.27	1.7	5.1

[0240] [表2]

[0241]

	聚合物	导入量	比浓对数粘度	剥离强度
		mol%	dl/g	gf/mm
实施例 4	VDF/NMG	0.40	2.8	6.8
实施例 5	VDF/ADG	0.40	2.8	6.8
实施例 8	VDF/APS+NMG	0.63	2.5	7.0
比较例 9	PVDF	-	3.1	3.5
比较例 10	VDF/GA	0.40	2.8	4.0
比较例 11	VDF/APS	0.36	2.5	5.9
比较例 12	PVDF+NMG	0.27	3.1	5.3

[0242] 工业上的可利用性

[0243] 本发明的偏氟乙烯聚合物能用于为了在非水电解质二次电池中将电极活性物质粘结于集电体所使用的粘合剂组合物。