

公告本

388138

申請日期	87. 5. 05
案 號	87106891
類 別	1401M 4.2

A4
C4

388138

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	聚乙烯叉氟化物金屬黏著組成物及用於電池的電極
	英 文	A polyvinylidene fluoride metal-adhesive composition and an electrode for a battery
二、發明 創作人	姓 名	(1)大橋和義 (2)宮木義行
	國 籍	日 本
	住、居所	日本京都府京都市下京區中堂寺栗田町1番地
三、申請人	姓 名 (名稱)	億而富亞圖公司
	國 籍	法 國
	住、居所 (事務所)	法國 92800 普提克斯省 10,密歇列路 4-8 號
	代 表 人 姓 名	尙-皮耶 卡普蘭

388138

388138

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期：1997.5.2. 案號：9-114691，☐有 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(/)

[0001]

[發明領域]

本發明係有關聚偏二氟乙烯組成物，其具有突出的金屬黏著性質；一種製備彼的方法；及一種採用此種組成物作為黏合劑的用於電池之電極。

[0002]

[先前技藝]

由於是具有突出耐候性和化學抗性，等之可熔融模製氟聚合物，因此，聚偏二氟乙烯和偏二氟乙烯共聚物兩類樹脂都用於塗被材料及電氣／電子組件，鋼管襯裡，化學工廠組件及耐候性／耐污性膜材，等之中。不過，由於彼等在實際上對其他材料不具黏著性，因此，彼等受制於彼等難以用其他物質予以改質或組合之問題。

[0003]

因而，有各種嘗試係為了賦與親水特性，為增強黏著性質及染色／分散性質，等，及為了導入交聯部位，等，如經由將羧酸基導到聚偏二氟乙烯樹酯之中者。舉例而言，有關導入羧酸基的方法，已知者有經由將偏二氟乙烯與一有羧酸基，或可轉化成彼的基之單體，例如丙烯酸；甲基丙烯酸酯{原文如此}或這些的酯類，進行共聚合之直接導入法(日本已審查專利公開第 2-604，等)。

[0004]

不過，在製造含羧酸基的聚偏二氟乙烯樹酯時採用此種技術之場合中，仍有一項問題，亦即，在考慮到與含氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (1)

單體的共聚合特性，等之下，除非使用需要複雜製造程序的特別含羧基單體，否則聚合反應速率可能顯著地降低且只能得到低分子量物質。再者，經由導入共聚物成分時，聚合物的固有性質可能不再能夠得到。

[0005]

於日本未審查專利公開第 50-41791 號之中，揭示一種接枝含羧酸基的氟單體同時用離子化輻射予以照射之方法，不過，除了採用輻射的工業困難性之外，此種方法也受制於聚合物主鏈分解或伴同的交聯反應發生之問題。因此，於到目前為止嘗試過的與含氟聚合物有關之例子中，在工業上實施時全部都具有相關的困難。

[0006]

至此，轉談鋰二次電池，其在最近數年內已用於可攜式設備，例如行動電話，視頻攝影機及筆記本型電腦，等之中，而可在其內用為負電極活性材料者為含碳材料例如焦炭或石墨，其顯示出鋰離子添補現象(doping)和解添補現象(un-doping)(日本未審查專利公開第 62-90863 號)。有關正電極活性材料，可以使用過渡金屬氧化物例如氧化錳和五氧化釩，過渡金屬氧化物{原文如此}例如硫化鐵和硫化鈦，及這些與鋰的複合化合物(如鋰鈷複合氧化物，鋰鈷鎳複合氧化物，和鋰錳氧化物)，等。於彼等情況中，係經由將溶劑與透過添加適當量的黏合劑到粉末形式之電極活性材料中所得混合物混合產生糊，然後將其塗被在電流集極上，乾燥，接著加壓黏合而得到電極。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

[0007]

用在彼等二次電池電極中的黏合劑需要具有對電解液中所用有機溶劑之抗性及對經由電極反應產生的活性物種之抗性。再者，從電極製造程序的觀點來看也需要有在指定溶劑中的溶解性。於大部份情況中都是使用滿足這些要求的聚偏二氟乙烯(PVDF)樹脂。不過，PVDF 樹脂內稟地具有對金屬的不良黏著性且，在負極和正極兩者的情況之中，在將活性材料加壓黏合到電流電極之後，電流集極與該活性材料之間的黏著強度不足。因此會有活性材料傾向於從電流集極分離開且電池的循環特性呈不良之問題。

[0008]

有關改良電流集極與電極活性材料之間的黏合作用之方法，曾有提出將電流集極表面予以粗糙化者(日本未審查專利公開第 5-6766 號)，但於此法中其黏著性仍然不能說是充足者而需要進一步的改良。再度地，已有提出偏二氟乙烯與含羧酸基單體的共聚物(日本未審查專利公開第 6-172452 號)，但是，通常，氟單體與另一有羧酸基的單體之共聚合並不容易，且提升製造規模係困難的。因此，這種做法不能稱為是實用者。

[0009]

〔本發明要解決的問題〕

本發明的目的為提出一種金屬黏著性聚偏二氟乙烯組成物，其中該金屬黏著性質係由一簡單的方法所賦與而不損及聚偏二氟乙烯樹脂所內稟地擁有之抗溶劑性或機械／

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (4)

熱性質；且提出一種製造彼之方法；以及，經由使用此種組成物作為電池所用電極的黏合劑，賦與電池電極增強的在電極活性材料與電流集極之間的黏著性。

[0010]

〔解決問題的手段〕

本案發明人發現，若在偏二氟乙烯同元共聚物與偏二氟乙烯共聚物的混合物中，使這些成分中至少有一者具有展現出金屬黏著性的官能基時，即可顯現突出的金屬黏著性質。再者，彼等也發現經由使用這種組成物作為電池電極的黏合劑，可以使電極活性材料與電流集極之間的黏著性獲得顯著地改良。這些發現即為本發明據以為基者。

[0011]

特定言之，本發明係有關一種聚偏二氟乙烯金屬黏著性組成物，其中，在偏二氟乙烯同元聚合物與偏二氟乙烯共聚物所構成的組合物中，這些聚合物中的一者或兩者具有顯示出金屬黏著性之官能基，且該偏二氟乙烯共聚物含量為總量的 0.5 至 50 重量%。

[0012]

用於本發明中的偏二氟乙烯同元聚合物係經由用偏二氟乙烯單體以懸浮聚合法或乳液聚合法等聚合而得者，且較佳者其具有在 230℃ 及 2.16 公斤荷重下為 0.005 至 300 克/10 分，且更佳者 0.01 至 30 克/10 分之熔融流動速率 (MFR)。

[0013]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(七)

再者，該偏二氟乙烯共聚物為偏二氟乙烯單體與可與其共聚合的另一單體之共聚物。此共聚物中的偏二氟乙烯成分的含量恰當者為 50 至 95 重量%，且更佳者為 75 至 95 重量%。有關此處所言可共聚合的另一單體，較佳者為氟單體例如四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯或三氟一氯乙烯，且可以使用這些單體中的一者，或兩者或更多者。此種樹脂同樣地可經由用前述諸單體以懸浮聚合法或乳液聚合法，等予以聚合而得，且較佳者在 230℃ 及 2.16 公斤荷重之下具有 0.005 至 300 克/10 分，且更佳者 0.01 至 30 克/10 分之熔融液動速率(MFR)。

[0014]

於本發明中對於顯示出對金屬而言具有黏著性(黏合性或親和性)的官能基沒有特別的限制，不過可提及的例子有羧酸基或羧酸酐基，環氧基(環氧丙基)，氫硫基，硫醚基，噁唑啉基，酚基和酯基，等。

[0015]

於本發明中，在偏二氟乙烯同元聚合物與偏二氟乙烯共聚物所構成的組合物中所含的偏二氟乙烯共聚物不大於總量的 50 重量%，較佳者為 0.5 至 20 重量%且更佳者，為 1 至 10 重量%。若該偏二氟乙烯共聚物含量太低時，則對金屬材料與 PVDF 組成物之間的黏著性之改良效用會不足，而，若其太大時，會有因為降低 PVDF 組成物所具抗化學性而損及對金屬材料的黏著性之影響。特別者，在使用 PVDF 組成物作為電池電極的黏合劑時，被電解液中所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (6)

用的有機溶劑(碳酸仲乙酯，碳酸仲丙酯，碳酸二甲酯，碳酸二乙酯，等)所造成的膨脹會增加且，於所有情況中，都對本發明電極所具性質或對二次電池所具性質有不良的影響。特別者，彼等影響在 50℃ 以上的溫度下更為顯著。

[0016]

於本發明中，在偏二氟乙烯同元聚合物和偏二氟乙烯共聚物兩者，或其中一者或另一者之中導入顯示出金屬黏著性質的官能基所用方法包括(a) 在加熱下用有顯示金屬黏著作用的官能基之有機過氧化物處理{聚合物}之方法，(b) 在過氧化物與具有顯示出金屬黏著性的官能基之不飽和有機化合物的存在中進行加熱處理之方法，(c) 使用輻射接枝具有顯示出金屬黏著性的官能基之不飽和或飽和有機化合物之方法，(d) 使用具有顯示出金屬黏著性的官能基之不飽和有機化合物作為共聚物成分來聚合偏二氟乙烯單體，或其另加氟單體，之方法，(e) 使用有顯示出金屬黏著性的官能基之有機過氧化物化合物作為起始劑以聚合偏二氟乙烯單體，或其另加氟單體之方法，及(f) 在偏二氟乙烯或其另加氟單體的聚合中使用有顯示出金屬黏著性的官能基之不飽和或飽和有機化合物作為鏈轉移劑之方法。

[0017]

於前述方法(a)中，經由使用有至少一種選自羧酸基，羧酸酐基和羧酸酯基之中的官能基之有機過氧化物化合物在加熱之下處理聚偏二氟乙烯樹脂即可順利地導入羧酸基，羧酸酐基或羧酸酯基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (7)

[0018]

有關具有至少一選自羧酸基，羧酸酐基和羧酸酯基之中的官能基之過氧化物化合物的例子為二丁二酸過氧化物和第三丁基過氧順丁烯二酸，等。在彼等有機過氧化物存在中加熱處理 PVDF 樹脂的反應機制並不是全部都清楚，不過，在該樹脂內確實都有導入羧酸基，羧酸酐基或羧酸酯基。

[0019]

有關彼等情況中的反應條件，係對 100 重量份數的聚偏二氟乙烯樹脂使用 0.5 至 100 重量份數，且較佳者 1 至 20 重量份數具有至少一種選自羧酸基，羧酸酐基和羧酸酯基之中的官能基之有機過氧化物予以作用。

[0020]

於上述方法(b)中，係經由在過氧化物與具有至少一種選自羧酸基，羧酸酐基和羧酸酯基之中的官能基之不飽和有機化合物的存在中，加熱處理聚偏二氟乙烯樹脂進行接枝而導入羧酸基或羧酸酐基。

[0021]

於彼等情況中，有關所用具有羧酸基或羧酸酐基的不飽和有機化合物之例子為不飽和羧酸例如丙烯酸，甲基丙烯酸，巴豆酸，順丁烯二酸，反丁烯二酸，烯基丁二酸，丙烯酸胺基乙醇酸和 1,2-環己烷二羧酸一烯丙酯，等；不飽和羧酸酐例如順丁烯二酸酐和烯基丁二酸酐，等；以及彼等的衍生物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (8)

[0022]

再者，方法(b)中所用的過氧化物並沒有特別的限制。其例子為聚縮酮，烷基氫過氧化物，二烷基過氧化物，烷基過氧酯，二醯基過氧化物，過氧二碳酸酯和過氧酯，等。

[0023]

於方法(a)和(b)中，在過氧化物存在中的 PVDF 熱處理可於熔融狀態中或在溶劑內進行，且任何彼種方法都可以採用。例如，當在溶劑內進行時，可以，例如，將 PVDF 樹脂和過氧化物溶解或分散在溶劑內而後實施反應。不論所用反應狀態為何，都必須在可使過氧化物充分地分解之條件下進行該處理。此處，可使過氧化物充分地分解之條件意指過氧化物所具至少 10 小時半生期溫度之溫度，反應時間為 1 分鐘至 10 小時，且較佳者為 10 分鐘至 5 小時。

[0024]

於方法(a)和(b)中所用的溶劑沒有特別的限制且為選自水與對過氧化物具有安定性的有機溶劑之中者。不過，為了使反應得以均勻地且有效率的進行，該與過氧化物進行的反應較佳者係以呈溶解狀態的黏合劑樹脂進行。有關在此所用的 PVDF 樹脂溶劑之例子有 N-甲基吡咯酮，N,N-二甲基甲醯胺，二甲基乙醯胺，二甲亞砜，四甲基脲，丙酮，甲基乙基酮和類似者。於反應之後，於需要時，可將聚合物以沉澱物形式收取起來，然後用溶劑例如醇予以洗滌

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

，且於最後予以乾燥而得所欲的具有羧酸基之黏合劑樹脂。

[0025]

即使在一純化程序，例如從溶液中再沉澱出來或利用有機溶劑進行 Soxhlet 萃取，之後，經由上述方法導入的官能基也會殘留在樹脂內到至少某種固定水平。因此，彼等係經視為以某種化學鍵結形式固定到 PVDF 樹脂。以這種方式經由本發明方法固定到(亦即，用純化程序不能脫除掉者)聚偏二氟乙烯樹脂的羧酸基，羧酸酐基或羧酸酯基之量為 0.002 至 2 毫當量且，更佳者為 0.01 至 1 毫當量，每一克乾樹脂。

[0026]

〔作用〕

本發明聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物可在電池所用電極中作為黏合劑，其中至少包括電極活性材料和黏合劑的電極組成材料層是在電流集極表面形成的。其結果，在電極活性材料與電流集極之間的黏著性可獲得改良，且不僅可以在電池製造過程中防止電極活性材料從電流集極掉落下來，而且最終可得到具有經改良的循環特性之電池電極。

[0027]

有關電極中的電流集極，可以使用金屬箔，金屬網或立體孔洞物體，等，不過，較佳者，在電流集極中使用的金屬為不會輕易地與鋰發生合金化之金屬。特定言之，可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明(10)

以使用鐵，鎳，鈷，銅，鋁，鈦，鈇，鉻和錳，彼等的自身或彼等的合金。

[0028]

於電極活性材料中，負電極活性材料必須為可用鋰離子添補或去添補者。彼等材料的例子為焦炭材料如石油系或碳系焦炭，等，乙炔黑或其他者，如碳黑，石墨，玻璃碳，活性碳，碳纖維及含碳材料例如經由將有機高聚合物置於非氧化性氣圍中燃燒所得之經燃燒有機聚合物。再者，也可以添加氧化銅。

[0029]

有關正電極活性材料，可為前文所述通常所用之活性材料且沒有特別的限制。此外，也可以在其中加入導電體。

[0030]

前述有金屬黏著性官能基例如羧酸基或羧酸酐基的聚合物與沒有彼等官能基的聚合物之混合物也可以用為黏合劑。於彼等情況中，前者的含量較佳者為該黏合劑的至少5重量%，且更佳者至少10重量%。

[0031]

於電極製造程序的一實施例中，係將指定量的電極活性材料及，作為黏合劑的本發明聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物，於溶劑存在中捏合在一起。然後將所得漿液塗被在電流集極上，其後施以乾燥步驟，接著視需要壓合，而得到電極。於此情況中，在塗被漿液之後，適宜地要在60至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明(11)

250℃，更佳者 80 至 200℃下進行熱處理 1 分鐘到 10 小時，根據特殊要求而定。其後可以將依此得到的條狀電極與條狀隔離物一起捲繞成捲狀(螺旋狀)且以經捲繞電極體形式使用。

[0032]

有關得到要施加到電極電流集極上的漿液所用的溶劑，可以採用水，或有機溶液如 N-甲基吡咯酮，N,N-二甲基甲醯胺，四氫呋喃，二甲基乙醯胺，二甲亞碲，六甲基{磷}醯胺，四甲基脲，丙酮及甲基乙基酮，其本身或彼等的混合物。其中，特別適宜使用者為 N-甲基吡咯酮。再者，於需要時，可以使用分散劑。於彼等情況中，較佳者為使用非離子性分散劑。

[0033]

加到電極活性材料中的黏合劑量較佳者為 1 至 30 重量份數，且更佳者為 3 至 15 重量份數，每 100 重量份數電極活性材料。若該添加量太大時，或若其太小時，即不可能得到高性能電池。再者，於需要之處，在電極組成材料層內，可以添加賦與電導性的藥劑及／或其他添加劑(氧化銅，等)。

[0034]

於本發明聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物的情況中，被通常用於鋰電池中的碳酸酯溶劑所膨脹的情形與對未經改質偏二氟乙烯同元聚合物所發生者相同。再者，在用 DSC 進行的觀測中，在 170℃附近可看到一峰，其為未經改質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

五、發明說明 (12)

的偏二氟乙烯同元聚合物的熔點，所以明顯地，在耐熱性方面沒有損失。因此，本發明金屬黏著組成物具有作為非水性鋰電池所用電極的黏合劑所需之所有性質而不僅是對電流集極的黏著性質。

[0035]

下面，本發明要利用實施例來說，但是本發明不受這些實施例以任何方式的限制。

[0036]

[實施例]

[實施例 1]

將 100 重量份數的聚偏二氟乙烯(Elf Atochem 所製；Kynar 301F，在 230℃，2.16 公斤荷重下的 MFR=0.03 克／10 分)和 2 重量份數的二丁二酸過氧化物溶於 1000 重量份數的 N-甲基吡咯酮內，並將所形成的溶液置於 120℃下加熱處理 30 分鐘，其後將反應液體倒在甲醇內，使聚合物沉澱出來。用甲醇對此聚合物在回流下進行 Soxhlet 萃取 24 小時，以脫除掉殘留在聚合物內的未反應過氧化物及過氧化物的分解產物。從用此聚合物所製膜測得之 IR 光譜中在 1700-1800 cm^{-1} 附近因羰基所致吸收峰的大小及在 881 cm^{-1} 處源自 PVDF 者的大小，根據另外用聚偏二氟乙烯和二丁二酸過氧化物的混合物所構成之校準曲線計算而發現羰基含量為 0.085 毫當量／克。

[0037]

將 1 克如此所得聚合物和 0.1 重量份數的偏二氟乙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

五、發明說明 (13)

／六氟丙烯共聚物(六氟丙烯含量為 10 重量%；係 Elf Atochem 所製；Kynar 2801，在 230℃，2.16 公斤荷重下的 MFR=0.2 克／10 分)溶解在 10 克 N-甲基吡咯酮內形成溶液並將此溶液分別塗被在厚度 1 毫米的銅片和鋁片上，且置於 120℃下 1 小時後，在減壓下進行乾燥。

[0038]

當在所得聚合物塗層的表面以 1 毫米間距進行切割且進行交切試驗(cross-cut test)(根據 JIS K5400, 6.15)時，殘留黏著 PVDF 塗被層百分率於鋁片和銅片兩者皆為 100%，且，再者，於進行膠帶剝離檢驗時，殘留黏著百分率於鋁片的情況為 95%而於銅片的情況為 100%。因此，可以確定在金屬片與含羧酸基的聚偏二氟乙烯之間有良好的黏著。此外，在將聚合物層從金屬片剝開且浸在 60℃碳酸伸乙酯內 72 小時之後，經發現溶劑膨脹度為 27%。此值相對於未經改質的 Kynar 301F 稍高些，但未經發現有大的變化。

[0039]

〔實施例 2〕

將 90 重量份數的聚偏二氟乙烯(Kynar 301F)，10 重量份數的 Kynar 2801 和 2 重量份數的二丁二酸過氧化物溶在 1000 重量份數的 N-甲基吡咯酮內並將所得溶液置於 120℃熱處理 30 分鐘後，將反應液體倒在甲醇內以將聚合物沉澱出來。用甲醇在回流下對此聚合物進行 Soxhlet 萃取 24 小時，並施以聚合物純化。以實施例 1 的相同方式，使用此聚合物製成的膜，從 IR 光譜計算所得羰基含量為 0.15 毫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

當量／克。

[0040]

將 1 克如此所得樹脂組成物溶解在 10 克 N-甲基吡咯酮內形成溶液並將溶液分別塗被在厚度 1 毫米的銅片和鋁片上，且置於 120℃ 下 1 小時後，在減壓下進行乾燥。當依實施例 1 的相同方式進行交切試驗作為黏著檢驗時，殘留黏著 PVDF 塗被層百分率於鋁片和銅片兩者皆為 100%，且於進行膠帶剝離檢驗時，殘留黏著百分率於鋁片的情況為 90% 而於銅片的情況為 98%，因此，可以確定在金屬片與含羧酸基的聚偏二氟乙烯之間有良好的黏著。此外，依實施例 1 的相同方法使用從金屬片剝開的樹脂所測得在碳酸伸乙酯內之膨脹度為 26%。

[0041]

〔實施例 3〕

將 95 重量份數的聚偏二氟乙烯(Elf Atochem 所製; Kynar 301F)，5 重量份數的 Kynar 2801，10 重量份數的順丁烯二酸酐和 10 重量份數的過氧化月桂醯基溶在 N-甲基吡咯酮內並將所得溶液置於 100℃ 熱處理 30 分鐘後，將反應液體倒在甲醇內使聚合物沉澱出來。用甲醇在回流下對此聚合物進行 Soxhlet 萃取 24 小時，並施以聚合物純化。以實施例 1 的相同方式，使用此聚合物製成的膜，從 IR 光譜計算所得羰基含量為 0.55 毫當量／克。

[0042]

將 1 克如此所得樹脂組成物溶解在 10 克 N-甲基吡咯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

表

五、發明說明 (15)

酮內形成溶液並將溶液分別塗被在厚度 1 毫米的銅片和鋁片上，且置於 120℃下 1 小時後，在減壓下進行乾燥。當依實施例 1 的相同方式進行交切試驗作為黏著檢驗時，殘留黏著 PVDF 塗被層百分率於鋁片和銅片兩者皆為 100%，且於進行膠帶剝離檢驗時，殘留黏著百分率於鋁片的情況為 90%而於銅片的情況為 95%，因此，可以確定在金屬片與含羧酸基的聚偏二氟乙烯之間有良好的黏著。此外，依實施例 1 的相同方法使用從金屬片剝開的樹脂所測得在碳酸伸乙酯內之膨脹度為 24%。

[0043]

〔實施例 4〕

依實施例 2 中的相同方式製備金屬黏著樹脂組成物，不同處在於使用高 MFR 的聚偏二氟乙烯(Elf Atochem 所製；Kynar 741，在 230℃，2.16 公斤荷重下的 MFR=0.3 克/10 分)取代實施例 2 中的 Kynar 301F。以實施例 2 中的相同方式測出所得樹脂組成物之羧基含量為 0.04 毫當量/克，且顯示有突出的金屬黏著性。此外，依實施例 1 中的相同方法測得碳酸伸乙酯膨脹度為 25%。

[0044]

〔實施例 4〕{原文如此}

使用球磨機研磨過的煤瀝青焦炭作為負電極活性材料的擔體，以其 100 重量份數與 10 重量份數在實施例 2 中所得含羧酸基的聚偏二氟乙烯樹脂混合後，將混合物分散在 N-甲基吡咯酮內形成一漿液(糊)。將此漿液塗佈在厚度 20

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

五、發明說明(16)

微米，作為電流集極的鋁箔之一面上，並置於 120℃ 下乾燥 20 分鐘而製成厚度 110 微米和寬度 20 毫米的負電極。

[0045]

當用膠帶固定到該電極表面上的電極活性層之上，並利用張力檢驗機測量在該電流集極與電極活性層之間的黏著強度時，測得其值為 220 克／公分。此外，於剝離之後，在電流集極上仍然殘留有顯著量的電極活性材料，因而確定在電極活性材料與電流集極之間有優良的黏著性。再者，在將電極捲繞在 1 毫米圓筒上成為捲形式進行黏著檢驗時，未觀察到任何電極活性層的分離現象。隨後，在將電極浸在碳酸伸乙酯內並置於 60℃ 下 3 天之後，完全沒有發生電極活性材料層分離現象。

[0046]

〔實施例 4〕{原文如此}

將 94 重量份數作為正電極活性材料的 LiCoO_2 ，6 重量份數作為導電劑的石墨，與 10 重量份數作為黏合劑的實施例 3 中所測得含羧酸基之 PVDF 樹脂組成物混合在一起，然後將該混合物分散在 N-甲基吡咯酮內形成一漿液(糊)。將此漿液塗佈在厚度 20 微米，作為電流集極的銅箔之一面上，並置於 120℃ 下乾燥 20 分鐘而製成厚度 110 微米和寬度 20 毫米的負電極。

[0047]

當用膠帶固定到該電極表面上的電極活性層之上，並利用張力檢驗機測量在該電流集極與電極活性層之間的黏

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (17)

著強度時，測得其值為 190 克／公分。此外，於剝離之後，在電流集極上仍然殘留有顯著量的電極活性材料，因而確定在電極活性材料與電流集極之間有優良的黏著性。再者，在將電極捲繞在 1 毫米圓筒上成為捲形式進行黏著檢驗時，未觀察到任何電極活性層的分離。隨後，在將電極浸在碳酸伸乙酯內並置於 60℃ 下 3 天後，完全沒有發生電極活性材料層分離現象。

[0048]

〔比較例 1〕

將 1 克聚偏二氟乙烯(Elf Atochem 所製；Kynar 301F)溶解在 10 克 N-甲基吡咯酮內所形成的溶液置於 90℃ 下加熱 6 小時後，將其冷卻至室溫並將溶液分別塗被在厚度 1 毫米的銅片和鋁片上。於置於 120℃ 下 1 小時後，在減壓下進行乾燥。當依實施例 1 的相同方式進行交切試驗作為經聚合物塗被層之黏著檢驗時，殘留黏著 PVDF 塗被層百分率於鋁片和銅片兩者皆不超過 20%。於進行膠帶剝離檢驗時，所有 PVDF 都剝離掉。此外，依實施例 1 的相同方法使用從金屬片剝開的樹脂所測得在碳酸伸乙酯內之膨脹度為 23%。

[0049]

〔比較例 2〕

將 1 克實施例 1 中所得含羧酸基的聚偏二氟乙烯樹脂溶解在 10 克 N-甲基吡咯酮內且沒有添加 Kynar 2801 所形成的溶液分別塗被在厚度 1 毫米的銅片和鋁片上，且置於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

頁

五、發明說明 (18)

120°C下 1 小時後，在減壓下進行乾燥。

[0050]

當依實施例 1 的相同方式進行交切試驗作為經聚合物塗被層之黏著檢驗時，殘留黏著 PVDF 塗被層百分率於鋁片和銅片兩者皆為 100%。於進行膠帶剝離檢驗時，殘留黏著 PVDF 塗被層百分率於鋁片為 50%而在銅片上為至少 80%。因而確定在 PVDF 層與金屬箔之間的黏著性比實施例 1 較為差。

[0051]

[比較例 3]

使用球磨機研磨過的煤瀝青焦炭作為負電性活性材料的擔體，以其 100 重量份數與 10 重量份數，作為黏合劑的聚偏二氟乙烯(Elf Atochem 所製；Kynar 301F)一起混合後，將混合物分散在 N-甲基吡咯酮內形成一漿液(糊)。將此漿液塗佈在厚度 20 微米，作為電流集極的鋁箔之一面上，並置於 120°C下乾燥 20 分鐘而製成厚度 120 微米和寬度 20 毫米的負電極。

[0052]

當用膠帶固定到該電極表面上的電極活性層之上，並利用張力檢驗機測量在該電流集極與電極活性層之間的黏著強度時，測得一低值，為 40 克/公分，且於剝離之後，在電流集極上沒有觀察到有殘留的黏著電極活性材料。再者，在將電極捲繞在 1 毫米圓筒上成為捲形式時，有約 20%電極活性層分離掉。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

[0053]

〔比較例 4〕

使用球磨基研磨過的煤瀝青焦炭作為負電性活性材料的擔體，以其 100 重量份數與 10 重量份數作為黏合劑的在實施例 1 中所得含羧酸基的聚偏二氟乙烯樹脂一起混合後，將混合物分散在 N-甲基吡咯酮內形成一漿液(糊)。將此漿液塗佈在厚度 20 微米，作為電流集極的鋁箔之一面上，並置於 120℃ 下乾燥 20 分鐘而製成厚度 120 微米和寬度 20 毫米的負電極。

[0054]

當用膠帶固定到該電極表面上的電極活性層之上，並利用張力檢驗機測量在該電流集極與電極活性層之間的黏著強度時，測得其值稍有改善而為 80 克／公分，但是於剝離之後，在電流集極上沒有觀察到有殘留的黏著電極活性材料。再者，在將電極捲繞在 1 毫米圓筒上成為捲形式時，有發生某些分離現象。

[0055]

[發明效用]

根據本發明，可以經由一簡單的方法得到一種金屬黏著性聚偏二氟乙烯組成物，而不損及聚偏二氟乙烯樹脂所內稟地擁有之抗溶劑性或機械／熱性質。使用本發明此種金屬黏著性聚偏二氟乙烯組成物作為電池所用電極的黏合劑，可以製得在電極活性材料與電流集極之間具有高黏著強度之電極。當彼等電極用於二次電池中時，其不僅可以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (〽)

在電池製造中遏止電極活性材料與電流集極之間的分離，而且可以得到顯示出在重複充電和放電下沒有損及放電容量之二次電池。本發明特別可用於非水性二次電池例如鋰電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

聚乙烯叉氟化物金屬黏著組成物及用於電池的電極

本發明的目的為提出一種金屬黏著聚偏二氟乙烯組成物，其具有聚偏二氟乙烯內稟地擁有之抗溶劑性和機械／熱性質；且提出一種製備彼之方法；以及，經由使用這種組成物作為電池所用電極的黏合劑，得到在電極活性材料與電流集極之間具有增強的黏著性之電池所用電極。該聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物包括偏二氟乙烯同元聚合物與偏二氟乙烯共聚物，這些聚合物中的一者或兩者具有顯示出金屬黏著性之官能基，且其中偏二氟乙烯共聚物含量為總量的 0.5 至 50 重量%。該用於電池的電極中，係在電流集極的表面上形成至少包括電極活性材料與黏合劑之電極

英文發明摘要(發明之名稱： A polyvinylidene fluoride metal-adhesive composition and an electrode for a battery)

The present invention has the objective of offering a metal-adhesive polyvinylidene fluoride composition provided with the solvent resistance and the mechanical/thermal properties inherently possessed by polyvinylidene fluoride resin; and a method for the production thereof; and also, by employing this composition as an electrode binding agent for batteries, obtaining battery electrodes of enhanced adhesion between the electrode active material and the current collector.

A polyvinylidene fluoride metal-adhesive composition where, in a composition composed of vinylidene fluoride homopolymer and vinylidene fluoride

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

組成材料層，其中係用前述聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物作為黏合劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱:)

copolymer, one or both of these polymers has/have functional groups which show metal-adhesion, and the vinylidene fluoride copolymer content is from 0.5 to 50 wt% of the total; and an electrode where, in an electrode for a battery in which an electrode compositional material layer comprising at least electrode active material and binding agent is formed on the surface of a current collector, there is employed as the binding agent the aforesaid polyvinylidene fluoride metal-adhesive composition.

六、申請專利範圍

1. 一種聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物，其中，在偏二氟乙烯同元聚合物與偏二氟乙烯共聚物所構成的組合物中，這些聚合物中的一者或兩者具有顯示出金屬黏著性之官能基，且該偏二氟乙烯共聚物含量為總量的 0.5 至 50 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物，其中該偏二氟乙烯共聚物為偏二氟乙烯單體與至少一種選自四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯或三氟一氯乙烯之中的單體之共聚物，且該共聚物中的偏二氟乙烯成分的比例為 50 至 95 重量%。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物，其中係經由任一下述方法在偏二氟乙烯同元聚合物和偏二氟乙烯共聚物兩者，或其中一者或另一者之中導入顯示出金屬黏著性質的官能基：(a) 在加熱下用有顯示金屬黏著作用的官能基之有機過氧化物處理{聚合物}之方法，或(b)在過氧化物與具有顯示出金屬黏著性的官能基之不飽和有機化合物的存在中進行加熱處理之方法。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物，其中該顯示出金屬黏著性質的官能基為至少一種選自羧酸基，羧酸酐基和羧酸酯基之中的官能基。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物，其中該至少一種選自羧酸基，羧酸酐基和羧酸酯基之中，經由對聚偏二氟乙烯樹脂的化學鍵結所固定之官能基的量為 0.002 至 2 毫當量每克該組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

6. 一種製備聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物之方法，其包括使用有至少一種選自羧酸基，羧酸酐基和羧酸酯基之中的官能基之有機過氧化物化合物，在溶液內或在熔融狀態中於加熱之下作用偏二氟乙烯同元聚合物與偏二氟乙烯共聚物所構成的混合物，其中該偏二氟乙烯共聚物含量為總量的 0.5 至 50 重量%。

7. 一種製備聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物之方法，其包括將 0.5 至 100 重量份數的偏二氟乙烯共聚物與 100 重量份數，經有至少一種選自羧酸基，羧酸酐基和羧酸酯基之中的官能基之有機過氧化物作用所改質過的偏二氟乙烯同元聚合物，在溶液內或在熔融狀態中於加熱之下混合。

8. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之製備聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物之方法，其中該偏二氟乙烯共聚物為偏二氟乙烯單體與至少一種選自四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯或三氟一氯乙烯之中的單體之共聚物，且該共聚物中的偏二氟乙烯成分的比例為 50 至 95 重量%。

9. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之製備聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物之方法，其中該 100 重量份數的聚偏二氟乙烯樹脂係經使用 0.5 至 100 重量份數具有至少一種選自羧酸基，羧酸酐基和羧酸酯基之中的官能基之有機過氧化物予以作用。

10. 一種電極，其係用於電池之中者且其特徵在於係在其電流集極的表面上形成至少包括電極活性材料與黏合劑之電極組成材料層，其中該黏合劑係如申請專利範圍

六、申請專利範圍

第 1 項所述之聚偏二氟乙烯金屬黏著組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線