

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年12月15日(15.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/199653 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *C07F 9/09* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066295
- (22) 国際出願日: 2016年6月1日(01.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-119457 2015年6月12日(12.06.2015) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 内屋敷 純也(UCHIYASHIKI, Junya); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 花崎 充(HANASAKI, Mitsuru); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 倉田 智規(KURATA, Tomonori); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E S
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR BINDER FOR NON-AQUEOUS CELL ELECTRODE, BINDER FOR NON-AQUEOUS CELL ELECTRODE, COMPOSITION FOR NON-AQUEOUS CELL ELECTRODE, NON-AQUEOUS CELL ELECTRODE, AND NON-AQUEOUS CELL

(54) 発明の名称: 非水系電池電極用バインダー用組成物、非水系電池電極用バインダー、非水系電池電極用組成物、非水系電池電極、及び非水系電池

(57) Abstract: A composition for a binder for a non-aqueous cell electrode contains (A) an ethylenically unsaturated monomer and (B) a surfactant as essential components, and satisfies two or more conditions from among (I) to (III) below: (I) The (A) ethylenically unsaturated monomer includes (a) a phosphoric-acid-group-containing ethylenically unsaturated monomer. (II) The (B) surfactant includes (b) a phosphoric-acid-group-containing surfactant. (III) The composition for a binder for a non-aqueous cell electrode contains (C) a neutralizer comprising an alkali metal compound and/or an alkaline-earth metal compound.

(57) 要約: 非水系電池電極用バインダー用組成物は、(A) エチレン性不飽和単量体、(B) 界面活性剤を必須成分として含み、さらに下記 (I) ~ (III) のいずれか2つ以上の条件を満たす。(I) (A) エチレン性不飽和単量体が、(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体を含む (II) (B) 界面活性剤が、(b) リン酸基含有界面活性剤を含む (III) 前記非水系電池電極用バインダー用組成物が、(C) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物から成る中和剤を含む



WO 2016/199653 A1

明 細 書

発明の名称：

非水系電池電極用バインダー用組成物、非水系電池電極用バインダー、非水系電池電極用組成物、非水系電池電極、及び非水系電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系電池の電極を形成するために用いられる非水系電池電極用バインダー用組成物、該電極用バインダー用組成物を乳化重合してなる非水系電池電極用バインダー、非水系電池電極用バインダーもさらに電極活物質を含む非水系電池電極用組成物、該非水系電池電極用組成物を用いて形成された非水系電池電極、及び該非水系電池電極を用いて得られる非水系電池に関する。

背景技術

[0002] 非水系電池としてリチウムイオン二次電池が代表例として挙げられる。非水系電池が小型化、軽量化の面からノート型パソコン、携帯電話、電動工具、電子・通信機器の電源として使用されている。また、最近では環境車両適用の観点から電気自動車やハイブリッド自動車用にも使用されている。その中で、非水系電池の高出力化、高容量化、長寿命化等が強く求められてきている。

[0003] 非水系電池は、金属酸化物などを活物質とした正極と黒鉛等の炭素材料を活物質とした負極、及びカーボネート類、あるいは難燃性のイオン液体を中心した電解液溶剤から構成されており、イオンが正極と負極間を移動することにより電池の充放電が行われる二次電池である。詳細には、正極は、金属酸化物とバインダーから成るスラリーをアルミニウム箔などの正極集電体表面に塗布し、乾燥させた後に、適当な大きさに切断することにより得られる。負極は、炭素材料とバインダーから成るスラリーを銅箔などの負極集電体表面に塗布し、乾燥させた後に、適当な大きさに切断することにより得られる。従って、各バインダーは、活物質同士及び活物質と集電体を結着させ、

集電体からの活物質の剥離を防止させる役割がある。

[0004] 前記バインダーとして、有機溶剤系のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を溶剤としたポリフッ化ビニリデン（PVDF）系バインダーがよく知られている（特許文献1）。しかしながら、このバインダーは活物質同士及び活物質と集電体との結着性が低く、実際に使用するには多量のバインダーを必要とし、結果として非水系電池の容量が低下する欠点がある。またバインダーに高価な有機溶剤であるNMPを使用しているため、最終製品の価格、及びスラリーまたは集電体作成時の作業環境保全にも問題があった。

[0005] これらの問題を解決する方法として、従来から水分散系バインダーの開発が進められており、たとえば、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）を併用したスチレン-ブタジエンゴム（SBR）系の水分散体が知られている（特許文献2）。このSBR系分散体は、水分散体であるため安価であり、作業環境保全の観点から有利である。また、活物質同士及び活物質と集電体との結着性が比較的良好なことから、PVDF系バインダーよりも少ない使用量で電極の生産が可能であり、結果として非水系電池の高出力化、及び高容量化ができるという利点がある。これらのことから、SBR系分散体は、非水系電池電極用バインダーとして広く使用されている。

[0006] しかしながら、このバインダーにおいても活物質同士、及び活物質と集電体との結着性が必ずしも十分でなく、少量のバインダーで電極を生産した場合に、集電体を切断する工程で活物質の一部が剥離する問題があった。また、SBR系バインダーは電解液に用いられる非水溶媒に対する耐溶出性、耐膨潤性が低く、それを用いて得られる非水系電池は長寿命化できないという問題があった。

[0007] このような背景の下で、従来のSBRに代わる水分散系バインダーとして、スチレンとエチレン性不飽和カルボン酸エステルを主成分とする非ジエン系ポリマーを用いる方法が提案されている（特許文献3）。このバインダーを使用すると、活物質同士および活物質と集電体との結着性が良好で充放電サイクル特性が改良されると記載されているが、耐電解液性、並びに充放電

サイクル特性にはなお改善の余地があった。

[0008] また、酸性基含有エチレン性不飽和単量体を重合して、二次電池電極用のバインダーとして用いることが提案されている（特許文献4～6）。ここで、酸性基含有エチレン性不飽和単量体として、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体、スルホン酸含有エチレン性不飽和単量体、リン酸基含有エチレン性不飽和単量体が挙げられている。しかしながら、充放電サイクル特性にはなお改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平10-298386号公報
特許文献2：特開平8-250123号公報
特許文献3：特開2011-243464号公報
特許文献4：特開2013-168323号公報
特許文献5：特開2012-216518号公報
特許文献6：特開2013-012357号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、従来技術の上記のような問題点を解決し、水分散系で非水溶媒に対する耐溶出性、耐膨潤性に優れたことに基づく、電池の充放電サイクル特性に優れた非水系電池電極用バインダー用組成物を提供することを目的とする。併せて、該非水系電池電極用バインダー用組成物を用いて、非水系電池電極用バインダー、非水系電池電極、及び非水系電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011]〔1〕（A）エチレン性不飽和単量体、（B）界面活性剤を必須成分として含み、さらに下記（1）～（111）のいずれか2つ以上の条件を満たす、非水系電池電極用バインダー用組成物。

(1) (A) エチレン性不飽和単量体が、(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体を含む

(11) (B) 界面活性剤が、(b) リン酸基含有界面活性剤を含む

(111) 前記非水系電池電極用バインダー用組成物が、(C) アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物から選ばれる少なくとも一種の中和剤を含む

[2] (A) エチレン性不飽和単量体及び(B) 界面活性剤の総質量部を100質量部としたとき、組成物中に含まれる(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体および(b) リン酸基含有界面活性剤由来のリン原子の合計量が0.01~3.0質量部である、[1]に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

[3] 前記(1)及び(111)の条件を満たす、[1]又は[2]に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

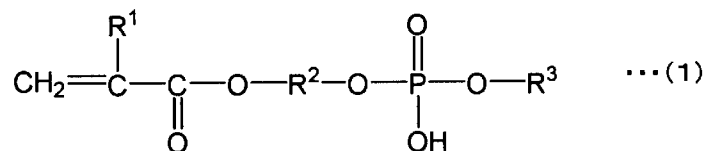
[4] 前記(11)及び(111)の条件を満たす、[1]又は[2]に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

[5] 前記(1)及び(11)の条件を満たす、[1]又は[2]に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

[6] 前記(1)、(11)及び(111)の全ての条件を満たす、[1]又は[2]に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

[7] 前記(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体が、下記一般式(1)または下記一般式(2)で示される化合物を少なくとも含有する、[1]~[3]、[5]、[6]のいずれかに記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

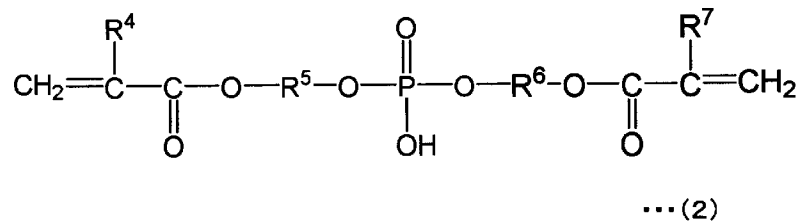
[化1]



(式中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R²は1~30個の炭素原子

を有する2価の脂肪族炭化水素基であり、当該炭化水素基は、ハロゲン基またはエーテル基を有していてもよい。R³は水素原子または1～10個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、またはR³はアンモニウム、ナトリウム、リチウム、カリウム、アルコールアミノハーフ塩から選択されるカチオンである。)

[化2]

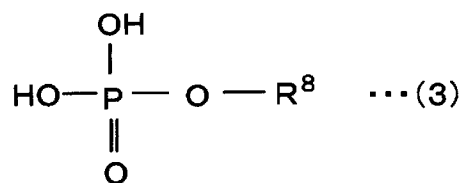


(式中、R⁴およびR⁷はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基であり、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立して、炭素数1～30の2価の脂肪族炭化水素基である。)

[8] 前記(a)リン酸基含有エチレン性不飽和単量体が、前記非水系電池電極用バインダー用組成物中における全ての(A)エチレン性不飽和単量体に対して0.03～15モル%である、[1]～[3]、[5]～[7]のいずれかに記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

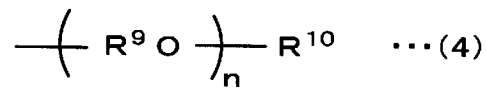
[9] 前記(b)リン酸基含有界面活性剤が、下記一般式(3)で示される化合物を少なくとも含有する、[1]～[2]、[4]～[8]のいずれかに記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

[化3]



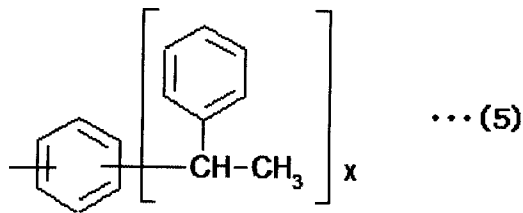
(式中、R⁸は炭素数6～18の脂肪族炭化水素基、または、下記式(4)で表される基である)

[化4]



(式中、 R^9 は炭素数2または3の2価の脂肪族炭化水素基であり、 R^{10} は炭素数6～18の脂肪族炭化水素基または、下記式(5)で表される基であり、 n は1～10の整数である。)

[化5]



(x は1～5の整数である)

[10] 前記(b)リン酸基含有界面活性剤が、前記非水系電池電極用バインダー用組成物中における(B)界面活性剤中に1.0～60質量%である、[1]～[3]、[5]～[9]のいずれかに記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

[11] 前記(C)アルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩が、前記非水系電池電極用バインダー用組成物中における全てのエチレン性不飽和単量体100質量部に対して0.1～5質量部である、[1]～[4]、[6]～[10]のいずれかに記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

[12] [1]～[11]に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物を乳化重合してなる非水系電池電極用バインダー。

[13] [12]に記載の非水系電池電極用バインダーに、さらに電極活物質を含む、非水系電池電極用組成物。

[14] [13]に記載の非水系電池電極用組成物を用いて形成された非水系電池電極。

〔15〕 〔14〕に記載の非水系電池電極を備える非水系電池。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、水分散系で非水溶媒に対する耐溶出性、耐膨潤性に優れたことに基づき、電池の充放電サイクル特性に優れた非水系電池電極用バインダー用組成物を提供することができる。併せて、該非水系電池電極用バインダー用組成物を用いたスラリーを用いた非水系電池電極を提供することを目的とすることができる。

発明を実施するための形態

[0013] 下記のような非水系電池電極用バインダー用組成物を用いたならば、良好なサイクル特性を有する電極を得ることができる。

〈非水系電池電極用バインダー用組成物〉

非水系電池電極用バインダー用組成物は、(A) エチレン性不飽和単量体、(B) 界面活性剤を必須成分として含み、さらに下記(1)～(111)のいずれか2つ以上の条件を満たす。

(1) (A) エチレン性不飽和単量体が、(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体を含む

(11) (B) 界面活性剤が、(b) リン酸基含有界面活性剤を含む

(111) 前記非水系電池電極用バインダー用組成物が、(C) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物から成る中和剤を含む

[0014] また、非水系電池電極用バインダー用組成物（以下「バインダー用組成物」ともいう）は、(A) エチレン性不飽和単量体及び(B) 界面活性剤の総質量部を100質量部としたとき、組成物中に含まれる(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体および(b) リン酸基含有界面活性剤由来のリン原子の合計量が0.01～3.0質量部である。リン原子の量は、好ましくは0.02～0.8質量部、さらに好ましくは0.40～0.75質量部である。

一方、(111)の条件を満たし、かつ、(1)又は(11)のいずれかの条件を満たす場合、(A) エチレン性不飽和単量体及び(B) 界面活性剤

の総質量部を100質量部としたとき、組成物中に含まれる(a)リン酸基含有エチレン性不飽和単量体および(b)リン酸基含有界面活性剤のいずれか一方に由来するリン原子が0.01~3.0質量部である。リン原子の量は、好ましくは0.02~0.8質量部、さらに好ましくは0.40~0.75質量部である。

[0015] また、非水系電池電極用バインダー用組成物は、二次電池の充放電のサイクル特性の観点から、前記(1)及び(111)の条件を満たすことが好ましい。

また、非水系電池電極用バインダー用組成物は、二次電池の充放電のサイクル特性の観点から、前記(11)及び(111)の条件を満たすことが好ましい。

また、非水系電池電極用バインダー用組成物は、二次電池の充放電のサイクル特性の観点から、前記(1)及び(11)の条件を満たすことが好ましい。

さらに、非水系電池電極用バインダー用組成物は、前記(1)、(11)及び(111)の全ての条件を満たすことが好ましい。

[0016] <(A)エチレン性不飽和単量体>

前記(A)エチレン性不飽和単量体は、(a)リン酸基含有エチレン性不飽和単量体、及び、前記(a)リン酸基含有エチレン性不飽和単量体に該当しないエチレン性不飽和単量体の少なくとも1種を含む。

但し、前記(11)の条件を満たさない場合、(A)エチレン性不飽和単量体は、(a)リン酸基含有エチレン性不飽和単量体を含むことが必須条件である。

また、前記(1)及び(111)の条件を満たす場合も、(A)エチレン性不飽和単量体は、(a)リン酸基含有エチレン性不飽和単量体を含むことが必須条件である。

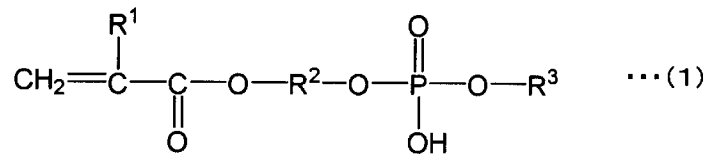
非水系電池電極用バインダー用組成物に、リン原子が含まれることにより、電池にしたときにサイクル特性が向上し、電池の充放電サイクル時の寿命

特性が向上する。

[0017] ((a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体)

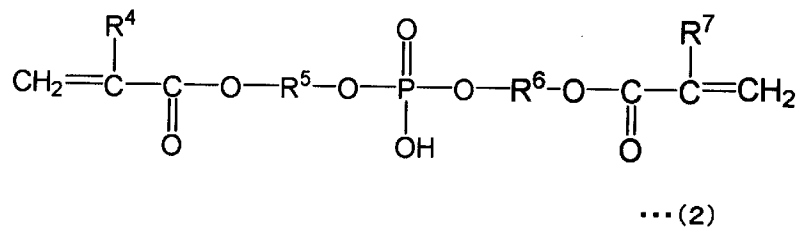
前記 (A) エチレン性不飽和単量体は、(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体を含むことが好ましい。(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体は、分子内にエチレン性不飽和基と、リン酸基を含有する単量体であり、好ましくは下記一般式 (1) もしくは (2) に表される化合物であることが好ましい。

[化6]



(式中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R²は1～30個の炭素原子を有する2価の脂肪族炭化水素基であり、炭化水素基は、ハロゲン基またはエーテル基を有していてもよい。R³は水素原子または1～10個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、またはR³はアンモニウム、ナトリウム、リチウム、カリウム、アルコールアミノハーフ塩から選択されるカチオンである。)

[化7]



(式中、R⁴およびR⁷はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基であり、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立して、炭素数1～30の2価の脂肪族炭化水素基である。)

前記 (a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体が、前記非水系電池電極用バインダー用組成物中における全ての (A) エチレン性不飽和単量体に対

して0.03~15.0モル%であることが好ましく、0.3~8.0モル%であることがより好ましく、0.5~4.0モル%であることがさらに好ましい。その使用量が0.03モル%以上であるとサイクル特性が向上し、15.0モル%以下であると活物質の密着力がよく電池にしたときに充放電サイクル時の寿命特性がよい。

[0018] リン酸基含有エチレン性不飽和単量体 (a) の具体例としては、2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート、ビス(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)ホスフェート、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシプロピレングリコールモノメタクリレート、3-クロロ2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、メタクロイルオキシエチルアシッドホスフェイトモノエタノールアミンハーフ塩などが挙げられる。特に好ましくは2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート、ビス(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)ホスフェート、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレートである。

[0019] ((a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体に該当しないエチレン性不飽和単量体)

バインダー用組成物は、(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体を含むと同時に、(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体に該当しない(A) エチレン性不飽和単量体も有することが好ましい。(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体に該当しないエチレン性不飽和単量体の具体例としては、たとえば、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸2-エチルヘキシル(2-EHA)、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル(2-HEMA)、(メタ)アクリル酸ターシャルブチル(TBMA)などを含む(メタ)アクリル酸アルキルエステル、パラトルエンスルホン酸ソーダ、ビニルピロリドン、ビニルアセトアミド、N-アルキル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、アルキル基の炭素数が1~3であるN-ヒドロキシ

アルキル（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、及びジメチルアミノ基を除く部分のアルキル基の炭素数が1～5であるジメチルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などを挙げられる。中でも入手容易性の点から、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸2-エチルヘキシル（2-EHA）、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル（2-HEMA）などの（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましい。（a）リン酸基含有エチレン性不飽和単量体に該当しないエチレン性不飽和単量体は、合成樹脂エマルジョン固形分に対して、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは10質量%以下であり、（A）成分中においては好ましくは85～100モル%、より好ましくは92.0～99.7モル%、さらに好ましくは85～99.07モル%、96.0～99.5%が特に好ましい。

[0020] なお、バインダー用組成物がブタジエンやイソプレンなどの共役ジエンを重合性単量体として含む場合、バインダーの使用量を少なくしたとき十分なサイクル特性が得られない。よって、バインダー用組成物は、共役ジエンの重合性単量体を含む量が1%以下であると好ましい。

[0021] また、乳化重合に供される（A）エチレン性不飽和単量体は、ポリマーの分子量を調整するために、メルカプタン、チオグリコール酸及びそのエステル、 β -メルカプトプロピオン酸及びそのエステルなどの分子量調整剤を含有するものであってもよい。

合成樹脂エマルジョン固形分100質量部に対して、（A）エチレン性不飽和単量体が、好ましくは95.0質量部以上、99.5質量部以下、より好ましくは95.5質量部以上、99.0質量部以下、96.0質量部以上、98.5質量部以下がさらに好ましい。

ここで、「合成樹脂エマルジョン固形分」は、上述したように、非水系電池電極用バインダー用組成物が、（A）エチレン性不飽和単量体、（B）界面活性剤を必須成分として含み、さらに上記（I）～（III）のいずれか

2つ以上の条件を満たすことから、条件に応じて、「(A) エチレン性不飽和単量体、及び(B) 界面活性剤の固形分」、又は「(A) エチレン性不飽和単量体、(B) 界面活性剤、及び(C) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物から成る中和剤の固形分」のいずれかを意味する。

[0022] 本発明のバインダー用組成物を樹脂とする際は、水性媒質中で乳化重合することが好ましい。乳化重合は、水性媒質中において、ラジカル重合開始剤を用いて行うとよい。乳化重合法としては、例えば、乳化重合に使用する成分を全て一括して仕込んで乳化重合する方法や、乳化重合に使用する各成分を連続供給しながら乳化重合する方法等が適用される。この中でも、粒子径が均一で微小なバインダー粒子が得られ、また反応中の除熱を効率的に行えるため、乳化重合に使用する各成分を連続供給しながら乳化重合する方法で重合することが好ましい。乳化重合は、通常30～90℃の温度で攪拌しながら行う。

[0023] <(B) 界面活性剤>

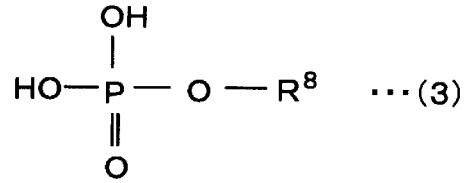
本願のバインダー用組成物に用いられる(B) 界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が挙げられるが、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好ましい。アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸塩等が挙げられる。ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン多環フィニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。

[0024] (B) 界面活性剤は、(b) リン酸基含有界面活性剤を含むことが好ましい。

前記(b) 前記リン酸基含有界面活性剤は、下記一般式(3)で示される

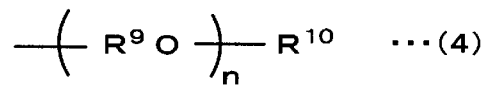
化合物を少なくとも含有することが好ましい。

[化8]



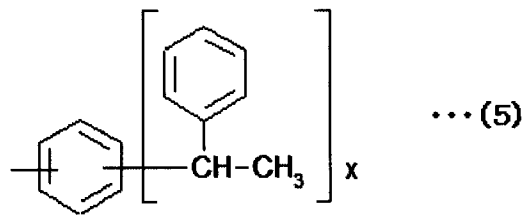
(式中、 R^8 は炭素数6～18の脂肪族炭化水素基、または、下記式(4)で表される基である)

[化9]



(式中、 R^9 は炭素数2または3の、2価の脂肪族炭化水素基であり、 R^{10} は炭素数6～18の脂肪族炭化水素基または下記式(5)で表される基であり、 n は1～10の整数である。)

[化10]

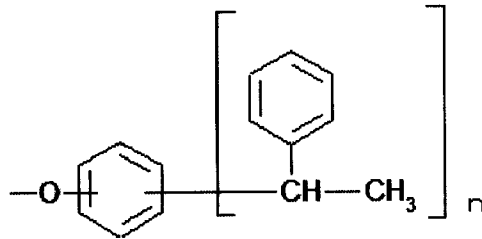


(x は1～5の整数である)

[0025] さらに、(b)リン酸基含有界面活性剤と、(b)リン酸基含有界面活性剤に該当しない(B)界面活性剤の、2種以上の界面活性剤を併用することがより好ましい。(b)リン酸基含有界面活性剤は、界面活性剤のうち、分子内にリン酸基を含有する界面活性剤であり、ラウリルリン酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステル、(C12～15)パレスー6リン酸(ジエステルもしくはハーフエステル、あるいはそれらの混合物)、ポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレン

オクチルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルリン酸エステル、ポリオキシプロピレンアリルエーテルリン酸エステルなどが挙げられる。中でも、ラウリルリン酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルリン酸エステルが好ましい。なお、スチレン化フェニルとは、下記のようにスチレンが1つ以上付加したフェニル基のことを指し、ここから酸素原子を除いた部分の構造が、上記化学式(5)のR¹⁰の部分に相当する。

[化11]



(式中、nは1～5の整数である)

(式中、nは1～5の整数である)

[0026] 前記(b)リン酸基含有界面活性剤は、前記非水系電池電極用バインダー用組成物中における(B)界面活性剤中に1.0～60.0質量%であることが好ましく、5.0～55.0質量%であることがより好ましく、10～50.0質量%であることがさらに好ましい。界面活性剤の使用量を1.0質量%以上とすると、電池のサイクル特性が向上する。界面活性剤の使用量を60.0質量%以下とすると、乳化重合安定性と機械的安定性が向上する。なお、界面活性剤としてエチレン性不飽和結合を有するものであっても、本発明では、エチレン性不飽和単量体には含めないこととする。

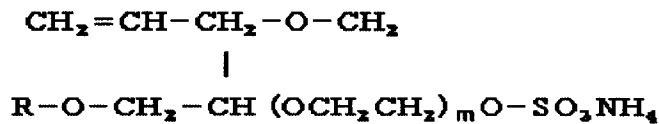
[0027] 前記(b)リン酸基含有界面活性剤は、好ましくは(A)エチレン性不飽和単量体に対して0.1～2質量部が好ましい。界面活性剤の使用量を0.1質量部以上とすると、電池のサイクル特性が向上する。界面活性剤の使用量を2質量部以下とすると、乳化重合安定性と機械的安定性が向上する。なお、ここでも、界面活性剤としてエチレン性不飽和結合を有するものであつ

ても、本発明のエチレン性不飽和単量体には含めない。

[0028] 界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。リン酸基を有さない界面活性剤（B）としては、特に制限されるものではないが、以下の一般式（6）～（9）で表わされる界面活性剤を用いると、粒子の安定性が向上する。

[0029] 一般式（6）

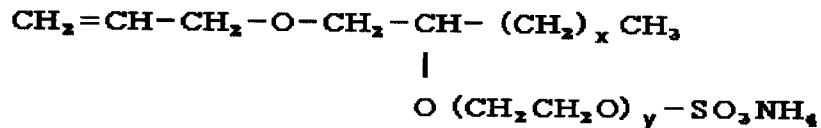
[化12]



一般式（6）中、Rはアルキル基、mは10～40の整数である。

[0030] 一般式（7）

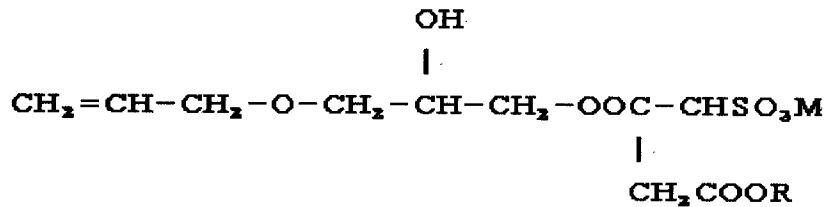
[化13]



式（7）中、xは10～12の整数、yは10～40の整数である。

[0031] 一般式（8）

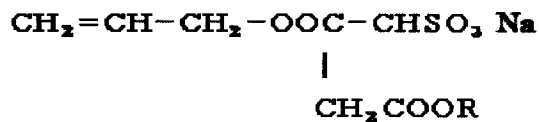
[化14]



式（8）中、Rはアルキル基、MはNH₄またはNaである。

[0032] 一般式（9）

[化15]



式（9）中、Rはアルキル基である。

[0033] （B）界面活性剤の合計使用量は、好ましくは（A）エチレン性不飽和単量体合計量100質量部に対して0.1～3質量部が好ましい。界面活性剤の使用量を0.1質量部以上とすると、乳化重合が容易で、得られるバインダーの機械的安定性が高くなる。また、界面活性剤の使用量を0.1質量部以上とすると、乳化重合によって得られたバインダーである水分散エマルジョン中に含まれる粒子径が小さく、粒子の沈降が発生しにくいいため好ましい。界面活性剤の使用量を3質量部以下とすると、活物質と集電体との密着力が向上する傾向にある。なお、界面活性剤として上記式（6）～（9）（5）～（8）で表されるような、エチレン性不飽和結合を有するものであっても、本発明の（A）エチレン性不飽和単量体には含めない。

[0034] <（C）アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物の少なくとも一種から成る中和剤>

（C）アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物の少なくとも一種から成る中和剤（以下「（C）中和剤」ともいう）としては水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムが挙げられ、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが好ましく、水酸化ナトリウムがより好ましい。

[0035] （C）中和剤の使用量は、その合計量が（A）エチレン性不飽和単量体全量を100質量部に対して0.1～5質量部であるとよく、好ましくは、0.3～4質量部、より好ましくは0.5～3質量%である。（C）中和剤の使用量を0.5質量部以上とすることにより、乳化重合安定性および機械的安定性が向上するとともに、活物質同士及び活物質と集電体との結着性が向上する。また、（C）中和剤の使用量を3質量部以下とすることにより、活

物質同士および活物質と集電体との結着性が向上する。

[0036] <重合開始剤>

乳化重合の際に用いられるラジカル重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、公知のものを用いることができる。ラジカル重合開始剤として、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロパーオキシド等が挙げられる。また、必要に応じて、乳化重合の際にラジカル重合開始剤と、重亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、アスコルビン酸等の還元剤とを併用して、レドックス重合してもよい。

[0037] 本発明においては、通常、水性媒質として水を用いるが、得られるバインダーの重合安定性を損なわない限り、水性媒質として、水に親水性の溶媒を添加したものをを用いてもよい。水に添加する親水性の溶媒としては、メタノール、エタノール及びN-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0038] <非水系電池電極バインダー>

非水系電池電極用バインダー用組成物を重合し非水系電池電極用バインダー（以下「バインダー」ともいう）を調製する際には、水性媒質中で乳化重合することが好ましい。その場合、バインダーは水性媒質中にポリマーが分散したバインダー分散液として得られる。バインダー分散液の不揮発分は、好ましくは20～60質量%、より好ましくは30～50質量%である。バインダー分散液のpHは、1.5～10であることが好ましく、4～9であることがより好ましく、6～9であることがさらに好ましい。バインダー分散液の粘度は、1～5000 mPa・sであることが好ましい。本発明におけるバインダー分散液の不揮発分は、皿またはプレートなど平板状の容器に、樹脂を約1g秤量し、105℃で1時間乾燥させた後の残分として算出する。また、本発明におけるバインダー分散液の粘度は、その粘度が500 mPa・s以上、又は、500 mPa・s未満のいずれになるかに応じて、測定方法を変えて測定する。まず、500 mPa・s以上の測定方法を行い、測定結果が500 mPa・s未満であった場合は、再度、以下に示す条件に変更して測定を行う。バインダー分散液の粘度が500 mPa・s以上にな

る場合は、ブルックフィールド型回転粘度計を用いて、液温 23℃、回転数 10 rpm、No. 2 または No. 3 ローターにて測定した。一方、バインダー分散液の粘度が 500 mPa・s 未満になる場合は、ブルックフィールド型回転粘度計を用いて、液温 23℃、回転数 60 rpm、No. 2 ローターにて測定した（例えば、後述する比較例 4 及び実施例 2 の場合）。

[0039] 本発明の非水系電池電極用バインダーの好ましいガラス転移温度（ T_g ）は、 $-55 \sim 30^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $-25 \sim 25^\circ\text{C}$ 、とくに好ましくは $-20 \sim 10^\circ\text{C}$ である。バインダーの T_g が上記範囲内にあると、バインダーの活物質同士及び活物質と集電体との結着性を発現させるとともに、バインダーと活物質とを含むスラリーを用いて得られた電極の割れを防止しやすくなる。バインダーの T_g が -55°C 未満であると、活物質同士および活物質と集電体との結着性が低下する傾向がある。また、バインダーの T_g が 30°C を超えると、バインダーと活物質とを含むスラリーを塗布して得られた電極に、割れが発生し易くなる。バインダーの T_g は、エチレン性不飽和単量体に含まれるスチレンの含有量や、エチレン性不飽和単量体の種類あるいは量を変化させることにより調整できる。

[0040] 本発明の非水系電池電極用バインダーのガラス転移温度は、バインダー用ポリマーの乳化重合に使用される（A）エチレン性不飽和単量体 M_i （ $i = 1, 2, \dots, i$ ）の各ホモポリマーのガラス転移温度 T_{g_i} （ $i = 1, 2, \dots, i$ ）と、（A）エチレン性不飽和単量体 M_i の各質量分率 X_i （ $i = 1, 2, \dots, i$ ）とから、下記式（1）による良好な近似で算出される理論値である。

$$1/T_g = \sum (X_i / T_{g_i}) \quad \dots (1)$$

[0041] <非水系電池電極用組成物>

次に、非水系電池電極用組成物について詳述する。本明細書においては、非水系電池電極用組成物を「スラリー」または「スラリー組成物」と表記している場合があるが、いずれも同一のものを意味している。本発明のスラリーは、上記の非水系電池電極用バインダーと活物質と水性媒質と、必要に応

じて配合される増粘剤とを含むものであり、バインダー分散液と活物質と任意成分である増粘剤を、水性媒質に分散または溶解させたものである。

[0042] スラリーに含まれるバインダーの含有量は、電極活物質100質量部に対してバインダー分散液の不揮発分として0.1~1.8質量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.3~1.6質量部、もっとも好ましくは0.5~1.5質量部である。バインダー分散液の不揮発分の使用量が0.1質量部未満の場合には、活物質と集電体との結着性に劣り、充放電サイクル特性が低下する傾向があり、1.8質量部を超えると電池の内部抵抗が高くなり、初期容量が低くなり充放電サイクル特性が低下する傾向がある。

[0043] 電極活物質としては、リチウム等をドーブ/脱ドーブ可能な材料であればよく、非水系電池電極用スラリーが負極形成用のものである場合、例えば、ポリアセチレン、ポリピロール等の導電性ポリマー、あるいはコークス、石油コークス、ピッチコークス、石炭コークス等のコークス類、ポリマー炭、カーボンファイバー、アセチレンブラック等のカーボンブラック、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛類、チタン酸リチウム、シリコン等が挙げられる。これら活物質の中でも、体積当たりのエネルギー密度が大きい点から、カーボンブラック、グラファイト、天然黒鉛、チタン酸リチウム、シリコン等を用いることが好ましい。中でも、炭素材料、すなわち、コークス、石油コークス、ピッチコークス、石炭コークス等のコークス類、ポリマー炭、カーボンファイバー、アセチレンブラック等のカーボンブラック、および人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛類であると、本発明のバインダーによる結着性を向上させる効果が顕著である。

[0044] 非水系電池電極用組成物が正極形成用のものである場合、正極活物質としては、非水系電池に用いることができる正極活物質であれば特に限定されるものではなく、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、Ni-Co-Mn系のリチウム複合酸化物、Ni-Mn-Al系のリチウム複合酸化物、Ni-Co-Al系のリチウム複合酸化物などのニッケルを含むリチウム複合酸化物や、スピネル型マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、オリビン型磷酸鉄リ

チウム、 TiS_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 、などのカルコゲン化合物のうちの1種、あるいは複数種が組み合わせて用いられる。また、その他のアルカリ金属を使用した金属酸化物も使用することが出来る。

[0045] 非水系電池電極用組成物の不揮発分濃度は、好ましくは30～70質量%、より好ましくは40～60質量%である。また非水系電池電極用組成物（スラリー）の粘度は、好ましくは500～20,000 mPa・sであり、より好ましくは5,000～20,000 mPa・sである。スラリーの不揮発分や粘度がこの範囲に入っていると、集電板への塗布性が良好で、電極の生産性に優れる。スラリーの不揮発分は、水性媒質（分散媒）の量により調整する。またスラリーの粘度は、分散媒の量や増粘剤により調整する。通常、分散媒としては、バインダー分散液由来のものに加え、水または親水性の溶媒をさらに添加する。親水性の溶媒としては、メタノール、エタノール及びN-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0046] 増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース類、または、これらのアンモニウムおよびアルカリ金属塩、ポリ（メタ）アクリル酸、または、これらのアンモニウム塩およびアルカリ金属塩、ポリビニルアセトアミド（PNVA）、または、NVA-アクリル酸ソーダ共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、等が挙げられる。これらの増粘剤の中でも、活物質が分散したスラリーを容易に作製出来るため、カルボキシメチルセルロース、及びポリ（メタ）アクリル酸、または、これらのアンモニウム塩およびアルカリ金属塩、及びポリビニルアセトアミド（PNVA）、または、NVA-アクリル酸ソーダ共重合体を用いることが好ましい。

[0047] スラリーに含まれる増粘剤の添加量は、活物質100質量部に対して0.5～1.5質量部であることが好ましい。スラリーが前記の添加量で増粘剤を含有する場合、スラリーの塗工性が良好なものとなるとともに、スラリーを塗布して乾燥してなる活物質層における活物質同士及び活物質と集電体との結着性がより一層優れたものとなる。

[0048] スラリーを調製する方法としては、公知の方法を用いることができ特に限定されないが、例えば、バインダー分散液と、活物質と、必要に応じて含有される増粘剤と、水性媒質（分散媒）とを、攪拌式、回転式、または振とう式などの混合装置を使用して混合する方法が挙げられる。電池の耐久性などの観点から、スラリーのpHは、2～10であることが好ましく、4～9であることがより好ましく、6～9であることがさらに好ましい。

[0049] <非水電池用電極>

本発明の電極（非水系電池用電極）は、上記のスラリーを用いて形成されたものであることがよい。例えば、電極は、スラリーを集電体上に塗布し、乾燥させて活物質層を形成した後、適当な大きさに切断することにより製造できる。

[0050] 電極に用いられる集電体としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属性のものが挙げられ、特に限定されない。また、集電体の形状についても特に限定されないが、通常、厚さ0.001～0.5mmのシート状のものが用いられる。

[0051] スラリーを集電体上に塗布する方法としては、一般的な塗布方法を用いることができ、特に限定されない。例えば、リバーロール法、ダイレクトロール法、ドクターブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法およびスクイーズ法などを挙げることができる。これらの中でも、非水系電池の電極に用いられるスラリーの粘性等の諸物性及び乾燥性に対して好適であり、良好な表面状態の塗布膜を得ることが可能である点で、ドクターブレード法、ナイフ法、又はエクストルージョン法を用いることが好ましい。

[0052] スラリーは、集電体の片面にのみ塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。スラリーを集電体の両面に塗布する場合は、片面ずつ逐次塗布してもよいし、両面同時に塗布してもよい。また、スラリーは、集電体の表面に連続して塗布してもよいし、間欠で塗布してもよい。スラリーを塗布してなる塗布膜の厚さ、長さや幅は、電池の大きさなどに応じて、適宜、決定できる。

- [0053] スラリーを塗布してなる塗布膜を乾燥して活物質層を形成する方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、乾燥方法として、熱風、真空、（遠）赤外線、電子線および低温風を単独あるいは組み合わせて用いることができる。塗布膜を乾燥させる温度は、通常40～180℃の範囲であり、乾燥時間は、通常1～30分である。
- [0054] 活物質層が形成された集電体は、電極として適当な大きさや形状にするために切断される。活物質層の形成された集電体の切断方法は特に限定されないが、例えば、スリット、レーザー、ワイヤーカット、カッター、トムソン等を用いることができる。
- [0055] 活物質層が形成された集電体を切断する前または後に、必要に応じてそれをプレスしてもよく、それによって活物質の滑落を低減し、更に電極を薄くすることによる非水系電池のコンパクト化が可能になる。プレスの方法としては、一般的な方法を用いることができ、特に金型プレス法やロールプレス法を用いることが好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、プレスによる活物質へのリチウムイオン等のドーピング/脱ドーピングに影響を及ぼさない範囲である0.5～5 t/cm²とすることが好ましい。
- [0056] 電解液としては、高いイオン伝導性を有する非水系の溶液を使用することが出来る。溶液としては、電解質を溶解した有機溶媒や、イオン液体、アセトニトリルなどが例として挙げられる。
- [0057] <非水系電池>
- 本発明の電池（非水系電池）は、上記の電極を含むものである。電池は、正極と、負極と、電解液と、必要に応じて設置されるセパレータ等の部品が外装体に収容されたものであり、正極と負極のうち的一方または両方に本発明の電極を用いることができる。電極の形状としては、積層体や捲回体が挙げられ、特に限定されない。
- [0058] 電解質としては、公知のアルカリ金属塩を用いることができ、活物質の種類等に応じ適宜選択できる。電解質としては、例えば、LiClO₄、LiBF₆、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiS

bF₆、LiB₁₀Cl₁₀、LiAlCl₄、LiCl、LiBr、LiB(C₂H₅)₄、CF₃SO₃Li、CH₃SO₃Li、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N、脂肪族カルボン酸リチウム、等が挙げられる。またその他のアルカリ金属を用いた塩を用いることもできる。

[0059] 電解質を溶解する有機溶媒またはイオン液体としては、公知のものを用いることができ、特に限定されるものではなく、例えば、有機溶媒としてエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジメチルカーボネート（DMC）等、またイオン液体としては、その構成イオンとして、アニオンはN，N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、フルオロスルホニルイミドなど、カチオンは1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、N,N-ジメチル-N-エチル-N-メトキシエチルアンモニウム等を用いることができる。これらの電解液は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0060] 外装体としては、金属外装体やアルミラミネート外装体などを適宜使用できる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角型、扁平型等、いずれの形状であってもよい。本実施形態の電池は、公知の製造方法を用いて製造できる。

実施例

[0061] 以下に実施例および比較例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の「部」および「%」は、特に断りのない場合はそれぞれ「質量部」「質量%」を示す。

[0062] 以下の実施例および比較例において、一般式（1）で表される（a）リン酸基含有エチレン性不飽和単量体としてライトエステルP-1M（商品名、共栄社化学株式会社）、ホスマーPE、ホスマーPP、ホスマーCL、ホスマーMH（商品名、ユニケミカル株式会社）を、一般式（2）で表される（a）リン酸基含有エチレン性不飽和単量体としてライトエステルP-2Mを

使用した。

[0063] 実施例中のバインダーの理論 T_g の算出法およびバインダー分散液の不揮発分の測定方法については、上述の通りであるが、以下にも記載する。その他、実施例及び比較例で使用したバインダー、これらバインダーを用いて得た電池の物性および性能評価試験は、以下の方法により行った。

(不揮発分)

直径5 cmのアルミ皿に樹脂を約1 g秤量し、105℃で1時間乾燥させ、残分を秤量することで算出した。

(粘度)

上述したように、バインダー分散液の粘度は、その粘度が500 mPa·s以上、又は、500 mPa·s未満のいずれになるかに応じて、測定方法を変えて測定する。まず、500 mPa·s以上の測定方法を行い、測定結果が500 mPa·s未満であった場合は、再度、以下に示す条件に変更して測定を行う。バインダー分散液の粘度が500 mPa·s以上になる場合は、ブルックフィールド型回転粘度計を用いて、液温23℃、回転数10 rpm、No. 2またはNo. 3ローターにて測定した。一方、バインダー分散液の粘度が500 mPa·s未満になる場合は、ブルックフィールド型回転粘度計を用いて、液温23℃、回転数60 rpm、No. 2ローターにて測定した(例えば、後述する比較例4及び実施例2の場合)。

(ガラス転移温度(T_g))

上述した理論 T_g の算出方法により求めた。

[0064] <比較例1>

(非水系電池電極バインダーAの調製)

冷却管、温度計、攪拌機、滴下ロートを有するセパラブルフラスコに、水175.0質量部、及びアニオン性界面活性剤として40%品の「エレミノールJS-20」(三洋化成工業株式会社製;アニオン性界面活性剤、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム;前記一般式(8)の構造式からなる化合物であって、MがNaである)2.5質量部を仕込み、75℃に昇温し

た。その後、攪拌しながら、予め用意した界面活性剤、単量体混合物、及び水からなる乳化物と、重合開始剤とを80℃で3時間かけてセパラブルフラスコに滴下し、乳化重合した。セパラブルフラスコに滴下した界面活性剤としては、40%品の「エレミノール」S-20（三洋化成工業株式会社製；アニオン性界面活性剤、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム）を10.0質量部と「ハイテノール08E」（第一工業製薬株式会社製；ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩）2.0質量部とからなるものを用いた。単量体混合物としては、スチレン（SM）250.5質量部とアクリル酸2-エチルヘキシル（2-EHA）224.4質量部とメタクリル酸ターシャルブチル（TBMA）を5.0質量部とパラスチレンスルホン酸ナトリウム（NASS）2.0質量部とアクリル酸（Aa）12.0質量部とイタコン酸（IA）10質量部とメタクリル酸2-ヒドロキシエチル（2-HEMA）10.0質量部とからなる単量体混合物と、水250.0質量部を混合して乳化したものを用いた。なお、上述の重合開始剤は、過硫酸カリウム（KPS）2.0質量部を水50.0質量部に溶解したものを用いた。また、乳化重合は、全組成物を滴下後、攪拌しながら80℃で2時間熟成してから、冷却し、セパラブルフラスコに10%アンモニア水（NH₃）37.5質量部と希釈水265.0質量部を添加することによって、ポリマーaを含む非水系電池電極バインダーAを得た。得られたポリマーaのT_gは-2℃であり、非水系電池電極バインダーAの不揮発分は40.0%、粘度は1500 mPa·s、pHは7.3であった。各成分の添加量を表4に示し、評価結果を表6に示す。なお、表4では、すべて正味量（net）の質量部で表記した。

[0065] <実施例1～15、比較例2～11>

成分を表4又は表5のとおりに変更した以外は、非水系電池電極バインダーAと同様にして、バインダー用組成物B～Zを調整した。各成分の添加量を表4又は5に示し、評価結果を表6に示す。

[0066] 非水系電池電極バインダー中の各成分について、以下に示す。

(C) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物から成る中和剤として、下記のものを用いた。

NaOH : 10%水酸化ナトリウム水溶液

(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体および (b) リン酸基含有界面活性剤としては、下記のものを用いた。

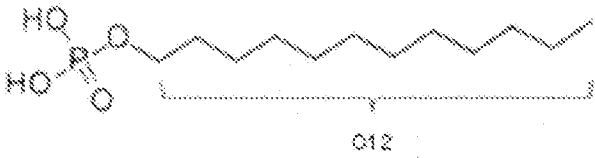
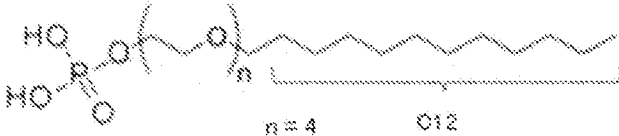
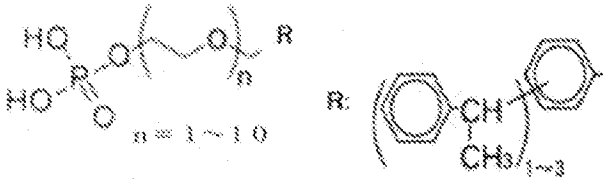
[0067] (a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体

[表1]

<p>ライトエステル P-1M</p>	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{OH})_2$ <p>メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート 秀栄社化学株式会社製</p>
<p>ライトエステル P-2M</p>	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{OH})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{CH}_2$ <p>(主成分) ビス(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)ホスフェート 秀栄社化学株式会社製</p>
<p>ホスマーPE</p>	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_n-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{OH})_2$ <p>n=4~5 アシッドホスホキシプロピルメタクリレート DAP株式会社製</p>
<p>ホスマーPF</p>	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}\right)_n-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{OH})_2$ <p>n=5-6 アシッドホスホキシプロピルメタクリレート DAP株式会社製</p>
<p>ホスマーCL</p>	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{OH})_2$ <p>3-クロロ2-アシッドホスホキシプロピルメタクリレート DAP株式会社製</p>
<p>ホスマーMH</p>	$\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{OH})-\text{O}\right)_n + \text{NH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ <p>メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート モノエタノールアミン誘導体 DAP株式会社製</p>

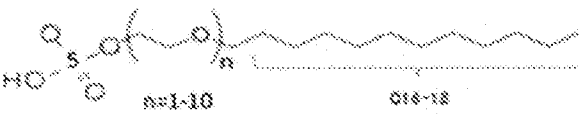
[0068] (b) リン酸基含有界面活性剤

[表2]

フォス フェノール ML-200	テトラリン酸	
フォス フェノール RD-S10Y	フリス-4リン酸 or ポリオキシエチレン ポリエーテルリン酸 エステル	
フライサー AL	ポリオキシエチレン チン化フェニル エーテルリン酸エス テル	

[0069] なお、上記ハイテノール08Eは、下記の構造を有する。

[表3]

ハイテノール 08E	ポリオキシエチレン ポリエーテルリン酸 エステル	
---------------	--------------------------------	--

[0070] <比較例12>

活物質として黒鉛（昭和電工社製、SCMG-BR）を100質量部、導電補助剤としてアセチレンブラックを2質量部、および増粘剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（日本製紙ケミカル（株）製商品名サンローズMAC500LC）を1質量部計りとり、少量の水を加えて、攪拌式混合装置（プラネタリミキサー）を用いて60回転/分で20分間固練りを行った。次に、上記の非水系電池電極バインダーAをその不揮発分が1.5部となるように加え、黒鉛、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩およびバインダー分散液の合計105.0質量部に対し、先に加えた水との合

計で104.5質量部となるように追加の水を添加して、さらに60回転／分で20分間混ぜ、負極用スラリーを作製した。

[0071] 得られた負極用スラリーを、集電体となる厚さ18 μm の銅箔の片面に乾燥後の塗布量が7 mg/cm^2 となるようにドクターブレードを用いて塗布し、60 $^{\circ}\text{C}$ で10分加熱乾燥後、さらに120 $^{\circ}\text{C}$ で10分乾燥して活物質層を形成した。その後、金型プレスを用いてプレス圧4 t/cm^2 でのプレス工程を経て負極を得た。

[0072] (リチウムイオン二次電池の製造)

次いで、上記の負極を用いて以下のようにしてリチウムイオン二次電池を製造した。負極と組み合わせる正極としては、以下の手順で作製したものをを用いた。LiCoO₂を90質量%、導電助剤としてアセチレンブラックを5質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン5質量%とを混合したものに、N-メチルピロリドン100質量%添加して、さらに混合して正極用スラリーを作製した。得られた正極用スラリーを、ドクターブレード法により集電体である厚さ20 μm のアルミニウム箔上にロールプレス処理後の厚さが100 μm になるように塗布し、120 $^{\circ}\text{C}$ で5分乾燥した。その後、プレス工程を経て正極を得た。

[0073] また、リチウムイオン二次電池に用いる電解液を、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(EMC)とを体積比40:60で混合した混合溶媒に、LiPF₆を1.0 mol/L の濃度になるように溶解して調整した。

得られた正極および負極に導電タブをつけ、正極と負極との間にポリオレフィン系の多孔性フィルムからなるセパレータを介在させて、正極と負極との活物質が互いに対向するようにアルミラミネート外装体(電池パック)の中に収納した。この外装体中に電解液を注入し、真空ヒートシーラーでパッキングし、ラミネート型電池を得た。このようにして得られた電池について、充放電サイクル特性を測定した。上記の負極およびリチウムイオン二次電池に関する評価結果を表7に示す。

[0074] <実施例 16～30 及び比較例 13～22>

非水系電池電極バインダー A を非水系電池電極バインダー B～Z に変更すること以外は、比較例 12 と同様にして、負極およびリチウムイオン二次電池を製作し、その性能を評価した。結果を表 7 に示す。

[0075]

[0076] [表5]

表5

実施例	成分	構成成分														(C)中和剤		希釈水					
		リン酸基を有しないエチレン性不飽和単量体							(A)エチレン性不飽和単量体							(B)界面活性剤			(C)中和剤				
		リン酸基を有しないエチレン性不飽和単量体							(a)リン酸基含有不飽和単量体							リン酸基を有しない界面活性剤				(b)リン酸基含有界面活性剤			
SM	2-EHA	TBMA	NASS	Aa	IA	2-HEMA	P-1M	P-2M	PE	PP	CL	MH	(a)/(A) mol%	JS-20	08E	ML-200	RD-510Y	AL	(b)/(B) 質量%		NH ₃	NaOH	
1	L	242.8	213.2	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0	25.0				3.0	5.0	2.0							7.94	223.1
2	M	242.8	213.2	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0	25.0				2.1	5.0	2.0							7.94	223.1
3	N	242.8	213.2	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0		25.0			1.9	5.0	2.0							7.94	223.1
4	O	242.8	213.2	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0			25.0		1.4	5.0	2.0							7.94	223.1
5	P	242.8	213.2	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0				25.0	2.4	5.0	2.0							7.94	223.1
6	Q	242.8	213.2	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0					2.3	5.0	2.0							7.94	223.1
7	R	250.5	224.4	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0						5.0	5.0	2.0	2.0					7.94	223.1
8	S	250.5	224.4	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0						5.0	5.0			2.0				7.94	223.1
9	T	250.5	224.4	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0	25.0				3.0	5.0	5.0							7.94	223.1
10	U	242.8	213.2	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0					2.1	5.0	5.0							3.75	265.0
11	V	242.8	213.2	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0	25.0				1.9	5.0	5.0							3.75	265.0
12	W	242.8	213.2	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0		25.0			3.0	5.0	5.0							7.94	223.1
13	X	242.8	224.4	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0	25.0				2.1	5.0	5.0							7.94	223.1
14	Y	242.8	224.4	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0		25.0			1.9	5.0	5.0							7.94	223.1
15	Z	242.8	224.4	5.0	2.0	12.0	10.0	10.0			25.0			5.0	5.0							7.94	223.1

[0077]

[表6]

比較例 ハイダー	構成成分比及び得られるポリマーの性状							評価		
	(a)及び(b)由来 のリン原子 (質量%)	ハイダー中 の ポリマーの Tg(°C)	(A)成分中の リン酸基を有しない エチレン性不飽和単量体 (モル%)	(b)/(A) (質量%)	(B)/(A) (質量%)	(C)/(A) (質量%)	ハイダーの性状			
							不揮発分 (%)	粘度 (mPa·s)	pH	
比較例1	0.00	-2	100.0	0	1.4	0.7	40.0	1500	7.3	
比較例2	0.00	-2	100.0	0	1.4	1.5	40.0	1200	7.0	
比較例3	0.70	-2	97.0	0	1.4	0.7	40.1	2200	6.6	
比較例4	0.46	-2	97.9	0	1.4	0.7	39.9	400	7.2	
比較例5	0.41	-2	98.1	0	1.4	0.7	40.0	4000	6.5	
比較例6	0.32	-2	98.6	0	1.4	0.7	40.0	600	7.3	
比較例7	0.57	-2	97.6	0	1.4	0.7	40.2	2400	6.4	
比較例8	0.54	-2	97.7	0	1.4	0.7	40.0	3000	6.7	
比較例9	0.04	-2	100.0	0.4	1.4	0.7	40.0	1400	7.1	
比較例10	0.03	-2	100.0	0.4	1.4	0.7	40.3	1300	7.2	
比較例11	0.02	-2	100.0	0.4	1.4	0.7	40.0	1500	7.1	
実施例1	0.70	-2	97.0	0	1.4	1.5	40.2	800	6.4	
実施例2	0.46	-2	97.9	0	1.4	1.5	39.8	300	7.0	
実施例3	0.41	-2	98.1	0	1.4	1.5	40.0	3400	7.2	
実施例4	0.32	-2	98.6	0	1.4	1.5	40.0	500	6.2	
実施例5	0.57	-2	97.6	0	1.4	1.5	40.1	2200	6.4	
実施例6	0.54	-2	97.7	0	1.4	1.5	40.1	2000	6.6	
実施例7	0.04	-2	100.0	0.4	1.4	1.5	39.8	1100	6.9	
実施例8	0.03	-2	100.0	0.4	1.4	1.5	39.9	1100	6.9	
実施例9	0.02	-2	100.0	0.4	1.4	1.5	39.9	1300	7.0	
実施例10	0.72	-2	97.0	0.4	1.4	0.7	40.0	1400	6.6	
実施例11	0.48	-2	97.9	0.4	1.4	0.7	40.2	700	7.1	
実施例12	0.43	-2	98.1	0.4	1.4	0.7	40.3	4500	6.6	
実施例13	0.71	-2	97.0	0.4	1.3	1.5	39.8	1300	6.4	
実施例14	0.47	-2	97.9	0.4	1.3	1.5	40.0	600	6.8	
実施例15	0.42	-2	98.1	0.4	1.3	1.5	40.0	3900	6.5	

表6

[表7]

		評価
		電池
	バインダー	充放電 サイクル特性 (%)
比較例12	A	78.9
比較例13	B	80.4
比較例14	C	82.9
比較例15	D	79.5
比較例16	E	82.3
比較例17	F	81.5
比較例18	G	82.1
比較例19	H	82.2
比較例20	I	79.5
比較例21	J	80.5
比較例22	K	80.8
実施例16	L	86.0
実施例17	M	85.8
実施例18	N	85.0
実施例19	O	83.0
実施例20	P	83.7
実施例21	Q	84.9
実施例22	R	83.0
実施例23	S	83.0
実施例24	T	83.2
実施例25	U	83.5
実施例26	V	83.3
実施例27	W	83.7
実施例28	X	87.1
実施例29	Y	86.0
実施例30	Z	87.0

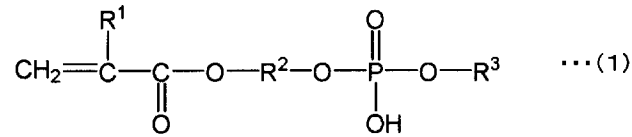
産業上の利用可能性

[0079] 本発明の非水系電池電極用バインダー組成物は、100サイクルでの充放電サイクル試験において優れたサイクル特性を示すので、ノート型パソコン、携帯電話、電動工具、電子・通信機器の電源の他、電気自動車、ハイブリッド自動車用などの電源として好適なものである。

請求の範囲

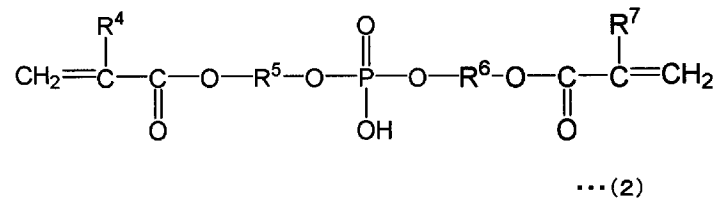
- [請求項1] (A) エチレン性不飽和単量体、(B) 界面活性剤を必須成分として含み、さらに下記(1)～(111)のいずれか2つ以上の条件を満たす、非水系電池電極用バインダー用組成物。
- (1) (A) エチレン性不飽和単量体が、(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体を含む
- (11) (B) 界面活性剤が、(b) リン酸基含有界面活性剤を含む
- (111) 前記非水系電池電極用バインダー用組成物が、(C) アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物から選ばれる少なくとも一種の中和剤を含む
- [請求項2] (A) エチレン性不飽和単量体及び(B) 界面活性剤の総質量部を100質量部としたとき、組成物中に含まれる(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体および(b) リン酸基含有界面活性剤由来のリン原子の合計量が0.01～3.0質量部である、請求項1に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。
- [請求項3] 前記(1)及び(111)の条件を満たす、請求項1又は2に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。
- [請求項4] 前記(11)及び(111)の条件を満たす、請求項1又は2に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。
- [請求項5] 前記(1)及び(11)の条件を満たす、請求項1又は2に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。
- [請求項6] 前記(1)、(11)及び(111)の全ての条件を満たす、請求項1又は2に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。
- [請求項7] 前記(a) リン酸基含有エチレン性不飽和単量体が、下記一般式(1)または下記一般式(2)で示される化合物を少なくとも含有する、請求項1～3、5、6のいずれか1項に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

[化1]



(式中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R²は1～30個の炭素原子を有する2価の脂肪族炭化水素基であり、当該炭化水素基は、ハロゲン基またはエーテル基を有していてもよい。R³は水素原子または1～10個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、またはR³はアンモニウム、ナトリウム、リチウム、カリウム、アルコールアミノハーフ塩から選択されるカチオンである。)

[化2]

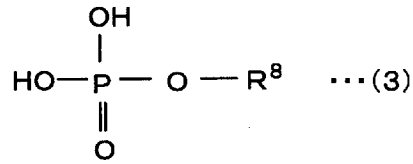


(式中、R⁴およびR⁷はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基であり、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立して、炭素数1～30の2価の脂肪族炭化水素基である。)

[請求項8] 前記(a)リン酸基含有エチレン性不飽和単量体が、前記非水系電池電極用バインダー用組成物中における全ての(A)エチレン性不飽和単量体に対して0.03～15モル%である、請求項1～3、5～7のいずれか1項に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

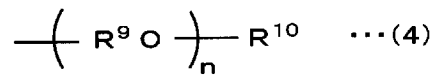
[請求項9] 前記(b)リン酸基含有界面活性剤が、下記一般式(3)で示される化合物を少なくとも含有する、請求項1～2、4～8のいずれか1項に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

[化3]



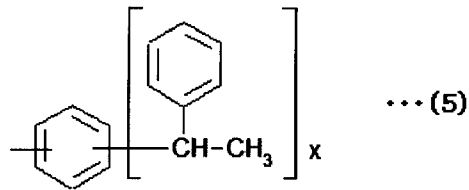
(式中、 R^8 は炭素数6～18の脂肪族炭化水素基、または、下記式(4)で表される基である)

[化4]



(式中、 R^9 は炭素数2または3の2価の脂肪族炭化水素基であり、 R^{10} は炭素数6～18の脂肪族炭化水素基または下記式(5)で表される基であり、 n は1～10の整数である。)

[化5]



(x は1～5の整数である)

[請求項10] 前記(b)リン酸基含有界面活性剤が、前記非水系電池電極用バインダー用組成物中における(B)界面活性剤中に1.0～60質量%である、請求項1～3、5～9のいずれか1項に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

[請求項11] 前記(C)アルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩が、前記非水系電池電極用バインダー用組成物中における全てのエチレン性不飽和単量体100質量部に対して0.1～5質量部である、請求項1～4、6～10のいずれか1項に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物。

- [請求項12] 請求項1～11に記載の非水系電池電極用バインダー用組成物を乳化重合してなる非水系電池電極用バインダー。
- [請求項13] 請求項12に記載の非水系電池電極用バインダーに、さらに電極活物質を含む、非水系電池電極用組成物。
- [請求項14] 請求項13に記載の非水系電池電極用組成物を用いて形成された非水系電池電極。
- [請求項15] 請求項14に記載の非水系電池電極を備える非水系電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/066295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/62(2006.01)i, C07F9/09(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/62, C07F9/09

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-168323 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), (Family: none)	1-15
A	JP 2013-33657 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 14 February 2013 (14.02.2013), & KR 10-2013-0019339 A	1-15
A	JP 2012-216518 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 08 November 2012 (08.11.2012), (Family: none)	1-15
P,A	WO 2015/133492 A1 (Daiso Co., Ltd.), 11 September 2015 (11.09.2015), (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 27 July 2016 (27.07.16)	Date of mailing of the international search report 09 August 2016 (09.08.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066295

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2016-31837 A (Osaka Soda Co., Ltd.), 07 March 2016 (07.03.2016), (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C07F9/09(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/62, C07F9/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-168323 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 2013.08.29, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2013-33657 A (日産自動車株式会社) 2013.02.14, & KR 10-2013-0019339 A	1-15
A	JP 2012-216518 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 2012.11.08, (ファミリーなし)	1-15

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.07.2016

国際調査報告の発送日

09.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植前 充司

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

9445

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	WO 2015/133492 A1 (ダイソー株式会社) 2015. 09. 11, (ファミリーなし)	1 - 15
P, A	JP 2016-31837 A (株式会社大阪ソーダ) 2016. 03. 07, (ファミリーなし)	1 - 15