

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月9日 (09.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/025602 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 10/40* (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016469
- (22) 国際出願日: 2005年9月1日 (01.09.2005)
- (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2004-257146 2004年9月3日 (03.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): **アヴェスタ リミテッド パートナーシップ (AVESTOR LIMITED PARTNERSHIP)** [CA/CA]; J4B 7Z7 ケベック、ブシェヴィル、ルドゥクロン、1560 Quebec (CA).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): **ヴァリー アラン (VALLEE, Alan)** [CA/CA]; J4B 7Z7 ケベック、ブシェヴィル、ルドゥクロン、1560 アヴェスタ リミテッド パートナーシップ内 Quebec (CA). **ラヴォワ ポール- アンドレ (LAVOIE, Paul-Andre)** [CA/CA]; J4B 7Z7 ケベック、ブシェヴィル、ルドゥクロン、1560 アヴェスタ リミテッド パートナーシップ内 Quebec (CA). **田村 文秀 (TAMURA, Fumihide)** [JP/JP]; 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町 5番 8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). **岡田 出穂 (OKADA, Izuhō)** [JP/JP]; 〒2100862 神奈川県川崎市川崎区浮島町 10番 12号 株式会社日本触媒内 Kanagawa (JP). **竹井 一男 (TAKELI, Kazuo)** [JP/JP]; 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町 5番 8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). **佐々木 雅光 (SASAKI, Masamitsu)** [JP/JP]; 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). **鳥羽 健人 (TOBA, Taketo)** [JP/JP]; 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町 5番 8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: **松本 武彦 (MATSUMOTO, Takehiko)**; 〒5450021 大阪府大阪市阿倍野区阪南町 1丁目 2番 6号 松本特許事務所 Osaka (JP).
- (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書
 — 補正書・説明書

/ 続葉有 /

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE MATERIAL COMPOSITION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム 2 次電池用正極材料組成物の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a positive electrode material composition for lithium secondary battery, in which a positive electrode material composition containing a polymer, an electrode active material, a conduction aid and an electrolyte salt compound and being capable of easily forming a positive electrode portion of lithium secondary battery exhibiting excellent battery performance can be obtained securely at high productivity. There is provided a process for producing a positive electrode material composition for lithium secondary battery, the positive electrode material composition comprising a polymer, an electrolyte salt compound, an electrode active material and a conduction aid as essential components, characterized in that mixing of the electrolyte salt compound, electrode active material and conduction aid with the polymer is carried out in two separate steps consisting of the step (I) of first mixing only the electrolyte salt compound in dissolved form in the polymer and the step (II) of in the mixture resulting from the mixing of the electrolyte salt compound in the polymer, simultaneously or sequentially mixing the electrode active material and the conduction aid.

(57) 要約: ポリマー、電極活物質、導電助剤および電解質塩化合物を含み、優れた電池性能を発揮するリチウム 2 次電池の正極部分を容易に形成することができる正極材料組成物を、良好な生産性で確実に得ることができる、リチウム 2 次電池用正極材料組成物の製造方法を提供することを課題とし、かかる課題を解決する手段として、本発明にかかるリチウム 2 次電池用正極材料組成物の製造方法は、ポリマー、電解質塩化合物、電極活物質および導電助剤を必須成分とする正極材料組成物を得る方法において、前記ポリマーに対する前記電解質塩化合物、電極活物質および導電助剤の混合は、ポリマーにまず電解質塩化合物のみを溶解状に混合する工程 (I) と、ポリマーに電解質塩化合物を混合したのちの混合物に電極活物質および導電助剤を同時または前後して混合する工程 (I I) とに分けて行う、ことを特徴とする。

WO 2006/025602 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

リチウム 2 次電池用正極材料組成物の製造方法

技術分野

本発明は、リチウム 2 次電池の正極部分の作製に用いられる正極材料組成物の製造方法に関する。

背景技術

リチウム 2 次電池の正極部分は、マトリクス構造を構成するポリマー、 Li^+ を蓄えておくための電極活物質（金属酸化物）、電子の移動を手助けする導電助剤、および、電解質に解離させる Li^+ の供給源となるリチウム塩（電解質塩化合物）を必須構成成分とするものである。

一般に、リチウム 2 次電池の正極部分は、このような構成成分を含む材料組成物を調製する工程を経て得られており、具体的には、(i)これら構成成分を熔融混練し、所定の形状に押し出し成形する方法（例えば、特許文献 1 および 2 参照。）や、(ii)これら構成成分を溶媒存在下で混合して一旦スラリー状にし、所定の形状の型にキャストした後、溶媒を揮散させる方法（例えば、特許文献 3 および 4 参照。）を行うことにより得られている。

【特許文献 1】国際公開第 03/75375 号パンフレット

【特許文献 2】国際公開第 03/92017 号パンフレット

【特許文献 3】特表 2002-535235 号公報

【特許文献 4】米国特許第 5755985 号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

ところで、優れた電池性能を発揮させるためには前述した各構成成分どうしが十分均一に混合されることが重要となるが、一般に、電解質塩化合物となるリチウム塩は、これ以外の他の必須構成成分と均一混合することが困難であった。そのため、従来の方法においては、例えば、電解質塩化合物以外の前記必須構成成分をあらかじめ混合しておき、この混合物を押し出し成形する際に該混合物にリチウム塩を熔融混練するようにしていた。しかし、リチウム塩を均一に混合するには、熔融混練を高熱量もしくは高せん断力といった過酷な条件で行うことが必要となり、過剰なシェアを生じさせてしまうため、ポリマーの分解劣化（具体的には、重量平均分子量の低下）が顕著となり、結果として電池性能を低下させるという問題があった。また、従来の方法においては、比較的リチウム塩を溶解させやすい極性溶媒もしくは極性溶媒を多量に含む混合溶媒（具体的には、85重量%以上が極性溶媒である非極性溶媒との混合溶媒）にリチウム塩を溶解させた状態で他の必須構成成分と混合するようにして均一化を図る試みもなされているが、正極材料中に多量の極性溶媒が混在すると電池性能が著しく低下するという問題があり、この問題を回避するべく、混合したのちに極性溶媒の除去を厳密に行おうとすると、時間的・コスト的な面で大幅

に生産性を損なうこととなっていた。

そこで、本発明が解決しようとする課題は、ポリマー、電極活物質、導電助剤および電解質塩化合物を含み、優れた電池性能を発揮するリチウム2次電池の正極部分を容易に形成することができる正極材料組成物を、良好な生産性で確実に得ることができる、リチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明者は、上記課題を解決するべく鋭意検討を行った。その結果、ポリマー、電極活物質、導電助剤および電解質塩化合物を混合するにあたり、前記ポリマーに対する前記電解質塩化合物、電極活物質および導電助剤の混合を、ポリマーにまず電解質塩化合物のみを溶解状に混合する工程（I）と、ポリマーに電解質塩化合物を混合した混合物に電極活物質および導電助剤を混合する工程（II）とに分けて行うことにより、多量の極性溶媒を用いなくともリチウム塩を溶解させることができ、その後、比較的穏和な条件で他の必須構成成分との均一混合化を容易に図ることができることを見出した。そして、このような方法によれば、前記課題を一挙に解決できることを確認して、本発明を完成した。

すなわち、本発明にかかるリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法は、ポリマー、電解質塩化合物、電極活物質および導電助剤を必須成分とする正極材料組成物を得る方法において、前記ポリマーに対する前記電解質塩化合物、電極活物質および導電助剤の混合は、ポリマーにまず電解質塩化合物のみを溶解状に混合する工程（I）と、ポリマーに電解質塩化合物を混合したのちの混合物に電極活物質および導電助剤を同時または前後して混合する工程（II）とに分けて行う、ことを特徴とする。

発明の効果

本発明によれば、優れた電池性能を発揮するリチウム2次電池の正極部分を容易に作製することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明にかかるリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法（以下、「本発明の製造方法」と称することがある。）について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更実施し得る。

本発明の製造方法においては、前述したように、ポリマー、電解質塩化合物、電極活物質および導電助剤を必須成分とする正極材料組成物を得るにあたり、前記ポリマーに対する前記電解質塩化合物、電極活物質および導電助剤の混合を、ポリマーにまず電解質塩化合物のみを溶解状に混合する工程（I）と、ポリマーに電解質塩化合物を混合したのちの混合物に電極活物質および導電助剤を同時または前後して混合する工程（II）とに分けて行うことが重要である。

以下、まず、本発明の製造方法において必須の工程となる工程（I）と工程（II）について詳しく説明し、次いで、本発明の製造方法において採用することができる各種工程についても説明する。

〔工程（I）および工程（I I）〕

工程（I）においては、ポリマーにまず電解質塩化合物のみを溶解状に混合する。詳しくは、溶解状に混合するとは、電解質塩化合物がポリマー媒体中に溶解した状態とし、電解質塩化合物とポリマーとを均一な混合物にすることである。ここで、ポリマー媒体とは、具体的には、ポリマー溶液、もしくは加熱して熔融状態としたポリマー自体を意味するものであり、ポリマー溶液を媒体とする場合には工程（I）は溶媒存在下で行うことになり、熔融状態としたポリマー自体を媒体とする場合には工程（I）は溶媒非存在下で行うことになる。

上記ポリマー溶液とは、溶媒中にポリマーが溶解してなる溶液であり、ポリマー溶液としては、例えば、溶液重合法等によりポリマーを合成した際に得られる重合反応後の反応溶液、あるいは、沈殿重合等により合成したポリマーを単離し、それを溶解させ得る溶媒に溶解させてなる溶液、などが好ましく用いられる。なかでも、溶液重合法は、生産性に優れており反応熱を除熱しやすい等のため安全性にも優れるので、該方法により得られた反応溶液をポリマー溶液として用いることがより好ましい。

上記ポリマー溶液に用い得る溶媒（例えば、溶液重合法等により得られた反応溶液をポリマー溶液とする場合には、重合反応に用い得る溶媒）は、重合触媒と反応して副反応を起こしたり電池性能に悪影響を及ぼす恐れのある活性水素や、分極し陰性を帯び得る炭素原子を有する官能基等を有さない溶媒が好ましく、具体的には、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびエチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ヘプタン、オクタン、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン、2, 2, 4-トリメチルペンタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、メチルブチルエーテルなどのエーテル系溶媒；ジメトキシエタンなどのエチレングリコールジアルキルエーテル類の溶媒；THF（テトラヒドロフラン）、ジオキサンなどの環状エーテル系溶媒；などの水酸基等の活性水素を含まない有機溶媒が好ましく、なかでも、トルエンおよびキシレンがより好ましく、水を全く含まないものが特に好ましい。

上記ポリマー溶液中に占めるポリマーの含有割合は、限定はされないが、20重量%以上であることが好ましく、より好ましくは25重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上である。ポリマーの含有割合が20重量%未満であると、工程（I）におけるポリマー量が少なくなり、工程（I）で電解質塩化合物を十分に溶解状に混合するためにはその際の温度や時間の等条件を厳しくすることが必要になったり、条件を厳しくしても電解質塩化合物を溶解状にすることが困難になったりするおそれがある。さらに、例えば、溶液重合法等により得られた反応溶液をポリマー溶液とする場合には、ポリマーの生産性、ひいては目的とする正極材料組成物の生産性が極端に低下するおそれがある。

上記ポリマー溶液中に占める溶媒の含有割合は、限定はされないが、80重量%以下であることが好ましく、より好ましくは75重量%以下、さらに好ましくは70重量%以下である。溶媒の含有割合が80重量%を超えると、工程（I）で得られる混合物に含まれる溶媒の量が多くなり、工程（I）で電解質塩化合物を十分に溶解状に混合するためにはその際の温度や時間の等条件を厳しくすることが必要になったり、条件を厳しくしても電解質塩化合物を溶解状にすることが困難になったりするおそれがある。さらに、例えば、

溶液重合法等により得られた反応溶液をポリマー溶液とする場合には、ポリマーの生産性、ひいては目的とする正極材料組成物の生産性が極端に低下するおそれがある。

上記ポリマー溶液には、ポリマーや溶媒以外に、他の成分を含んでいてもよく、例えば、重合反応において一般的に用いられる反応開始剤、酸化防止剤および可溶化剤などが挙げられる。上記反応開始剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、カリウムアルコール、ナトリウムアルコール、炭酸カリウムおよび炭酸ナトリウムなどのアルカリ性触媒や、例えば、金属カリウムおよび金属ナトリウムなどの金属、例えば、水酸化アルミニウム・マグネシウム焼成物（特開平8-268919号公報等）、金属イオン添加酸化マグネシウム（特公平6-15038号公報、特開平7-227540号公報等）および焼成ハイドロタルサイト（特開平2-718441号公報等）等のAl-Mg系複合酸化物触媒あるいはそれらを表面改質した触媒（特開平6-334782号公報等）、バリウム酸化物、バリウム水酸化物（特開昭54-75187号公報等）、層状化合物（特表平6-505986号公報等）、ストロンチウム酸化物、ストロンチウム水酸化物（特公昭63-32055号公報等）、カルシウム化合物（特開平2-134336号公報等）、セシウム化合物（特開平7-70308号公報等）、複合金属シアン化錯体（特開平5-339361号公報等）、ルイス酸やフリーデルクラフツ触媒のような酸触媒等が好ましく挙げられる。これら反応開始剤やその他の成分は、ポリマー溶液に、1種のみ含まれていても2種以上含まれていてもよく、限定はされない。

上記ポリマー溶液の粘度は、限定はされないが、95℃で1,000~60,000センチポイズであることが好ましく、より好ましくは95℃で10,000~45,000センチポイズ、さらに好ましくは95℃で15,000~35,000センチポイズである。上記粘度が、95℃で1,000センチポイズ未満であると、例えば、溶液重合法等により得られた反応溶液をポリマー溶液とする場合に、ポリマーの生産性、ひいては目的とする正極材料組成物の生産性の極端な低下を招くおそれがあり、95℃で60,000センチポイズを超えると、例えば、溶液重合法等により得られた反応溶液をポリマー溶液とする場合に、重合反応中からも粘度が高くなり過ぎて攪拌等が困難となるおそれがある。

工程（I）において、ポリマー溶液または熔融状態としたポリマー自体に電解質塩化合物を混合する際には、混合や加熱等の手順は特に制限されるものではなく、例えば、ポリマー溶液を媒体とする場合には、ポリマーを溶媒に溶解させておき、その中に電解質塩化合物を加えて溶解させるようにしてもよいし、溶媒にあらかじめ電解質塩化合物を加えて溶解させておき、その中にポリマーを加えて溶解させるようにしてもよい。また、加熱して熔融状態としたポリマー自体を媒体とする場合には、ポリマーを加熱して熔融状態としておき、その中に電解質塩化合物を加えて溶解させるようにしてもよいし、あらかじめ固体のポリマーに電解質塩化合物を混合しておいた後に、これを加熱してポリマーの熔融と電解質塩化合物の溶解とを同時に行うようにしてもよい。

工程（I）において、ポリマー溶液または熔融状態としたポリマー自体に電解質塩化合物を混合する際には、ポリマー溶液を媒体とする場合にはより均一に溶解混合するために、加熱して熔融状態としたポリマー自体を媒体とする場合には熔融状態を維持し、かつ均一に溶解混合するために、適宜加熱して混合することが好ましい。加熱の際の温度は、ポ

リマー溶液を媒体とする場合には溶媒の沸点等を考慮して、熔融状態としたポリマー自体を媒体とする場合にはポリマーの熔融温度等を考慮して、適宜設定すればよいのであるが、例えば、30～110℃とするのがよい。

前記工程（I）における混合方法としては、限定はされず、従来公知の混合装置や混合可能な機器を用いる混合方法が好ましい。用い得る混合装置等としては、容器内に仕込んだ内容物を混合攪拌できる装置であればよく、攪拌翼を搭載し内容物を任意に所望の条件で混合攪拌できる装置が好ましい。例えば、アンカー翼を搭載した攪拌装置、ヘリカルリボン翼を搭載した攪拌装置、ダブルヘリカルリボン翼を搭載した攪拌装置、ドラフトチューブ付きヘリカルスクリーウ翼を搭載した攪拌装置、スーパーブレンド翼（内翼：マックスブレンド翼、外翼：螺旋状変形バツフル）を搭載した堅型同心二軸攪拌装置（例えば、製品名：スーパーブレンド、住友重機械工業（株）製）、マックスブレンド翼（住友重機械工業（株）製）を搭載した攪拌装置、フルゾーン翼（神鋼パンテック社製）を搭載した攪拌装置、スーパーミックス翼（佐竹化学機械社製）を搭載した攪拌装置、Hi-Fミキサー（綜研化学社製）を搭載した攪拌装置、サンメーラ翼（三菱重工社製）を搭載した攪拌装置、ログボーン（神鋼パンテック社製）を搭載した攪拌装置、VCR（三菱重工社製）を搭載した攪拌装置、ねじり格子翼（日立製作所社製）、タービン翼、パドル翼、ファウドラ翼、ブルマージン翼およびプロペラ翼などを搭載した攪拌装置などが好ましく挙げられ、なかでも、スーパーブレンド翼を搭載した堅型同心二軸攪拌装置、ヘリカルリボン翼を搭載した攪拌装置、ダブルヘリカルリボン翼を搭載した攪拌装置およびマックスブレンド翼を搭載した攪拌装置およびログボーンを搭載した攪拌装置がより好ましい。また、これら堅型の攪拌装置に限らず、混練用のスクリーパターンを搭載した横型の攪拌混合装置、例えば、KRCニーダー（栗本鐵工所（株）製）、二軸型押出機（例えば、製品名：SUPERTEX α II、日本製鋼所（株）製；製品名：BT-30-S2、プラスチック工学研究所製）なども好ましく挙げられる。特に、工程（I）を溶媒の非存在下（媒体として熔融状態としたポリマー自体を用いる場合）で混合を行う際には、押出機を用いることが好ましい。

工程（II）においては、ポリマーに電解質塩化合物を混合したのちの混合物に電極活物質および導電助剤を混合する。この工程（II）は、前記工程（I）ののちに行うのであればよく、前記工程（I）に引き続き行ってもよいし、前記工程（I）に引き続き後述する工程（III）やその他の工程（例えば、後述する冷却固化工程、粒状化工程、乾燥および／または調湿工程など）を行い、その後に行ってもよい。言い換えれば、前述のポリマーに電解質塩化合物を混合したのちの混合物は、液状であってもよいし、固化した形態であってもよく、液状である場合には溶媒を含有するものであってもよいし含有しないものであってもよいのである。ただし、前記混合物が固化した形態である場合には、電極活物質および導電助剤を均一に混合するために、工程（II）においては、前記混合物中のポリマーの熔融状態を維持しうよう加温して行うか、後述するように溶媒を用いることが好ましい。

前記工程（II）において、ポリマーに電解質塩化合物を混合したのちの混合物に電極活物質および導電助剤を混合する際には、電極活物質および導電助剤は同時または前後して混合することができ、その混合手順は特に制限されるものでない。例えば、前記混合

物に電極活物質および導電助剤を同時に添加して混合するようによいし、前記混合物に電極活物質および導電助剤を別々に添加して混合するようによいし、あらかじめ電極活物質および導電助剤を混合しておき、これを前記混合物に添加し混合するようによい。

工程（I I）において、電極活物質および導電助剤を混合する際には、溶媒を用いることができる。工程（I I）の混合で用い得る溶媒としては、限定はされないが、例えば、ポリマー溶液に用い得る溶媒として前述したもの等が挙げられる。工程（I I）の混合で溶媒を用いる場合には、例えば、電極活物質と導電助剤の両方もしくは一方に溶媒を添加しておくか、電極活物質および導電助剤とは別個に溶媒を添加するようによい。

工程（I I）において、溶媒を用いる場合、その使用量は限定されないが、工程（I I）で得られる混合物に含まれる溶媒量（ここで言う溶媒量は、例えば、工程（I）でポリマー溶液を媒体として用いた場合には、該ポリマー溶液中の溶媒をも含めた合計量である）が30～80重量%となるようにすることが好ましく、より好ましくは35～75重量%、さらに好ましくは40～70重量%である。工程（I I）で得られる混合物に含まれる溶媒量が30重量%未満であると、粘度が高くなり混合・攪拌が困難となるほか、混合装置への送液・移送等自体も困難となるおそれがあり、また、混合時に過剰なシエアが生じ、ポリマーの劣化や分子量低下を促進させるおそれがある。一方、80重量%を超えると、工程（I I）後に得られる混合物中に含まれる溶媒の量が多くなり、工程（I I）で各成分を充分均一に混合することができたとしても、後述する工程（I I I）などその後の工程等において溶媒を除こうとする際に脱揮に長時間を要するなど、生産性を損なうおそれがある。

本発明の製造方法においては、必須成分である、ポリマー、電解質塩化合物、電極活物質および導電助剤を、均一に分散混合させることが、優れた電池性能（例えば、サイクル特性（充放電特性）等）を発揮させる正極材料組成物を得ることができる点で望ましい。また、ポリマー、電解質塩化合物、電極活物質および導電助剤が均一に分散混合されていない場合、得られた正極材料組成物をフィルム化する際に押し機で詰まりが生じたりするという問題を招くことにもなる。前述した工程（I）の混合は、ポリマーに対して電解質塩化合物を溶解状に混合するものであり、工程（I）の混合で得られる混合物は均一になっているが、工程（I I）の混合で得られる混合物は通常、スラリー状となる。したがって、本発明の製造方法においては、工程（I I）で電極活物質と導電助剤を混合する際に、均一な分散状態のスラリー状とすること、言い換えれば、電極活物質および導電助剤の凝集物を極力含まないスラリー状とすること、が好ましいのである。具体的には、工程（I I）で得られた混合物中の凝集物が5重量%以下とすることが好ましく、より好ましくは3重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下とするのがよい。本発明においては、均一な分散状態であるか否かの評価方法・基準や、凝集物の含有量の測定方法については、後述する実施例において説明するようにする。

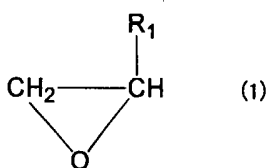
工程（I I）において、均一な分散状態のスラリー状とするには、例えば、混合に用いる混合装置等の使用条件（例えば、攪拌翼の種類や回転速度など）等を適宜設定することなどによっても達成することができるが、特に、工程（I I）において、電極活物質および導電助剤をあらかじめ溶媒中に添加して均一に分散した（言い換えれば、凝集物を極力含

まない) スラリー状としておき、これを工程 (I) で得られた混合物と混合することによって容易に達成することができる。ここで、重要となるのは、電極活物質および導電助剤をあらかじめ溶媒中に添加してなるスラリー状の予備混合物を、均一な分散状態 (言い換えれば、凝集物を極力含まない状態) にしておくことであり、そのためには、(i) 前記予備混合物中の電極活物質および導電助剤の濃度を調整すること、(ii) 工程 (I) においてポリマー溶液を媒体とし、該ポリマー溶液もしくは工程 (I) で得られた混合物の一部をあらかじめ電極活物質および導電助剤と混合することにより、電極活物質および導電助剤と溶媒との相溶性を向上させておくこと、または (i) と (ii) を併用することが有効である。(i) においては、前記予備混合物中の電極活物質および導電助剤の濃度は、25~55重量%とするのが好ましく、より好ましくは30~50重量%、さらに好ましくは35~45重量%とするのがよい。(ii) においては、あらかじめ電極活物質および導電助剤と混合するポリマー溶液もしくは工程 (I) で得られた混合物の量は、そのポリマー溶液もしくは工程 (I) で得られた混合物中のポリマー固形分量が、前記予備混合物に対して0.1~10重量%、より好ましくは0.5~7重量%、さらに好ましくは2~7重量%となるようにするのがよい。

前記工程 (II) における混合方法としては、限定はされず、従来公知の混合装置や混合可能な機器を用いる混合方法が好ましい。用い得る混合装置等としては、容器内に仕込んだ内容物を混合攪拌できる装置であればよく、攪拌翼を搭載し内容物を任意に所望の条件で混合攪拌できる装置が好ましい。例えば、アンカー翼を搭載した攪拌装置、ヘリカルリボン翼を搭載した攪拌装置、ダブルヘリカルリボン翼を搭載した攪拌装置、ドラフトチューブ付きヘリカルスクリーウ翼を搭載した攪拌装置、スーパーブレード翼 (内翼: マックスブレード翼、外翼: 螺旋状変形パッフル) を搭載した縦型同心二軸攪拌装置 (例えば、製品名: スーパーブレード、住友重機械工業 (株) 製)、マックスブレード翼 (住友重機械工業 (株) 製) を搭載した攪拌装置、フルゾーン翼 (神鋼パンテック社製) を搭載した攪拌装置、スーパーミックス翼 (佐竹化学機械社製) を搭載した攪拌装置、Hi-Fミキサー (綜研化学社製) を搭載した攪拌装置、サンメーラ翼 (三菱重工社製) を搭載した攪拌装置、ログボーン (神鋼パンテック社製) を搭載した攪拌装置、VCR (三菱重工社製) を搭載した攪拌装置、ねじり格子翼 (日立製作所社製)、タービン翼、パドル翼、ファウドラ翼、ブルマージン翼およびプロペラ翼などを搭載した攪拌装置などが好ましく挙げられ、なかでも、スーパーブレード翼を搭載した縦型同心二軸攪拌装置、ヘリカルリボン翼を搭載した攪拌装置、ダブルヘリカルリボン翼を搭載した攪拌装置およびマックスブレード翼を搭載した攪拌装置およびログボーンを搭載した攪拌装置がより好ましい。また、これら縦型の攪拌装置に限らず、混練用のスクリーパターンを搭載した横型の攪拌混合装置、例えば、KRCニーダー (栗本鐵工所 (株) 製)、二軸型押出機 (例えば、製品名: SUPERTEX α II、日本製鋼所 (株) 製; 製品名: BT-30-S2、プラスチック工学研究所製) なども好ましく挙げられる。特に、工程 (II) を溶媒の非存在下 (工程 (I) で熔融状態としたポリマー自体を媒体として用い、該工程 (I) に引き続き工程 (II) を行う場合や、工程 (I) でポリマー溶液を媒体として用い、該工程 (I) に引き続き後述する工程 (III) を行ったのちに溶媒を用いずに工程 (II) を行う場合など) で混合を行う際には押出機を用いることが好ましい。

本発明において必須成分として用いるポリマーは、特に制限されないが、イオン導電性のポリエーテル重合体であることが好ましい。イオン導電性のポリエーテル重合体としては、例えば、エチレンオキシド系共重合体（ノニオン性アルキレンオキシド系水溶性共重合体）などが挙げられる。前記ポリマーは、1種のみ用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

エチレンオキシド系共重合体は、その分子構造中にエチレンオキシドモノマー由来の構成成分を主として含んでなり、主鎖にエーテル結合を有するポリマーであれば、限定されるわけではないが、例えば、原料モノマーとして、エチレンオキシドと、下記構造式（1）：



（ただし、 R_1 は、 R_a （ R_a は、炭素数1～16の、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、（メタ）アクリロイル基およびアルケニル基の中のいずれかの基である）または $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Re}-\text{R}_a$ 基（ Re は、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_p-$ の構造を有する（ p は0から10までの整数））

で示される置換オキシラン化合物とを含むモノマーを重合してなるポリマーが好ましい。この重合は、各原料モノマーのオキシラン基の開環重合であることが好ましい。

上記構造式（1）における R_1 基は、上記置換オキシラン化合物における置換基である。

上記構造式（1）で示される置換オキシラン化合物としては、例えば、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシオクタン、シクロヘキセンオキシドおよびスチレンオキシド、または、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテルおよびエチレングリコールメチルグリシジルエーテルなどを挙げることができ、さらに、置換基 R_1 が架橋性の置換基である場合、つまり、置換基 R_1 がアリール基、アルケニル基、アクリロイル基およびメタクリロイル基などを有する場合として、エポキシブテン、3, 4-エポキシ-1-ペンテン、1, 2-エポキシ-5, 9-シクロドデカジエン、3, 4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1, 2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジルおよびグリシジル-4-ヘキサノエート、または、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、 α -テルペニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、4-ビニルベンジルグリシジルエーテルおよび4-アリルベンジルグリシジルエーテルなども挙げることができる。原料モノマーとして用いる置換オキシラン化合物は、1種のみ用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

上記置換オキシラン化合物としては、上記架橋性の置換基を有する（置換基 R_1 が架橋性置換基である）置換オキシラン化合物を必須に用いることが、エチレンオキシド系共重合体を架橋体にして用いるためには好ましい。

エチレンオキシド系共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、限定はされないが、20,000~500,000であることが好ましく、より好ましくは30,000~300,000、さらに好ましくは40,000~200,000である。上記重量平均分子量が20,000未満の場合は、成形後の正極材料にタックが生じるおそれがあり、500,000を超える場合は、正極材料の成形が困難となり、加工性およびハンドリング性が低下するおそれがある。

エチレンオキシド系共重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、限定はされないが、3以下であることが好ましく、より好ましくは2以下である。上記分子量分布が3を超える場合は、成形後の正極材料にタックが生じ、ハンドリングが悪くなるうえ、低分子量物の含有量が増えることで電池性能が低下するおそれがある。

ポリマーの使用割合は、限定はされないが、例えば、仕込み全量 (混合工程 (I) で用いる全原料の合計量) に対して、15~60重量%であることが好ましく、より好ましくは20~55重量%、さらに好ましくは25~50重量%である。ポリマーが少なすぎると、正極材料組成物の生産性が極端に低下したり、工程 (I) で電解質塩化合物を十分に溶解状に混合するためにはその際の温度や時間の等条件を厳しくすることが必要になったり、条件を厳しくしても電解質塩化合物を溶解状にすることが困難になったりするおそれがあり、一方、ポリマーが多すぎると、電解活物質や電解質塩化合物の均一分散性が低下するおそれや、粘度が高くなり混合・攪拌が困難となるおそれがある。

本発明において必須成分として用いる電解質塩化合物としては、リチウム2次電池の正極に通常用いられているリチウム塩であればよく、限定はされないが、例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸イオン、ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドイオン、ビス (ヘプタフルオロプロピルスルホニル) イミドイオン、トリフルオロスルホンイミドイオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオンおよび7,7,8,8-テトラシアノー-p-キノジメタンイオンからなる群より選ばれる少なくとも1種の陰イオンと、陽イオンとしてのリチウムイオン (Li^+) とからなる塩等が好ましく挙げられ、なかでも、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ および $LiN(C_2F_6SO_2)_2$ がより好ましい。電解質塩化合物は、1種のみ用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

電解質塩化合物の使用割合は、限定はされないが、例えば、前記ポリマー中の酸素原子 (例えばポリエーテル骨格中の酸素原子) と、電解質塩化合物 (リチウム塩) 中のリチウム原子とのモル比 (O/Li) が、1~36となるようにすることが好ましく、より好ましくは3~33、さらに好ましくは6~30である。電解質塩化合物が少なすぎると、イオン伝導性の低下を招くおそれがあり、一方、電解質塩化合物が多すぎると、それ以上添加してもイオン伝導性を高める効果が認められず、経済性に劣ることとなるおそれがある。

本発明において必須成分として用いる電極活物質とは、一般的には、リチウムイオンの挿入や脱離を行うため、リチウムイオンをゲストとして受け入れる活性を有するホスト化

化合物のことを言い、リチウム2次電池において必要とされる起電力・反応量（エネルギー密度）・可逆性・イオン伝導度を得させるために必須の成分である。リチウムイオンをゲストとして受け入れる化合物としては、硫化チタン（ TiS_3 、 TiS_2 ）、酸化バナジウム（ V_2O_5 ）、酸化マンガン（ MnO_2 ）、セレン化ニオブ（ $NbSe_3$ ）、金属元素としてリチウムを含む各種複合酸化物（ $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFeO_2$ 等）等が挙げられる。本発明における混合工程に用い得る電極活物質としては、リチウム2次電池の正極に通常用いられているものであればよく、限定はされないが、例えば、リチウムバナジウム複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、酸化バナジウム等が挙げられるが、なかでも、リチウムバナジウム複合酸化物、すなわち、 $Li_xV_yO_z$ （ただし、 x 、 y および z は、それぞれ互いに独立、かつ、 $0 < x \leq 2$ 、 $y = (mx + 2z) / n$ および $z = (mx + ny) / 2$ （ただし、 m は Li の価数であり、 n は V の価数で4以上の実数である。））を満足する実数である。）が、リチウムイオンの導入・脱離をより効率的に行い、大容量（高エネルギー密度）である点で特に好ましい。電極活物質は、1種のみ用いてもよいし2種以上を併用してもよい。用いる電極活物質は、一般的には、固体粉末状であり、工程（I I）後に得られる混合物中に分散した状態となる。

電極活物質の使用割合は、限定はされないが、例えば、前記ポリマーに対して、重量基準で0.1～50倍であることが好ましく、より好ましくは0.3～20倍、さらに好ましくは0.5～10倍であるのがよい。電極活物質が少なすぎると、正極としての機能が十分に発揮されないおそれがあり、一方、電極活物質が多すぎると、正極材料の成形が困難となるおそれがある。

本発明において必須成分として用いる導電助剤としては、リチウム2次電池の正極に通常用いられているものであればよく、限定はされないが、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト等が挙げられる。導電助剤は、1種のみ用いてもよいし2種以上を併用してもよい。用いる導電助剤は、一般的には、固体粉末状であり、工程（I I）後に得られる混合物中に分散した状態となる。

導電助剤の使用割合は、限定はされないが、例えば、前記電極活物質100重量部に対して、0.1～20重量部であることが好ましく、より好ましくは1～15重量部であるのがよい。導電助剤が少なすぎると、正極の導電性が不十分となるおそれがあり、一方、導電助剤が多すぎると、正極材料の成形が困難となるおそれがある。

本発明の製造方法においては、前記工程（I）および前記工程（I I）の両方または一方を溶媒存在下で行うことが好ましい。これにより、容易に均一な混合を行うことができる。詳しくは、工程（I）を溶媒存在下で行う場合としては、例えば、ポリマー溶液を媒体として用いる場合が挙げられる。工程（I I）を溶媒存在下で行う場合としては、例えば、（i）前述したように工程（I I）において溶媒を用いる場合、（i i）工程（I）においてポリマー溶液を媒体として用い、かつ該工程（I）に引き続き工程（I I）を行う（言い換えれば、工程（I I）の前に後述する工程（I I I）を行わない）場合、（i i i）工程（I）においてポリマー溶液を媒体として用い、かつ工程（I I）を行う前に後述する工程（I I I）を行うが、該工程（I I I）において溶媒を完全に揮発させないようにしておく場合が挙げられる。

前記工程（I）および前記工程（II）の両方または一方を溶媒存在下で行う場合、溶媒存在下で行う工程ののちに、得られた混合物が流動性を失わない程度で該混合物中の溶媒を揮発させる工程（III）（該工程（III）を「脱揮工程」と称すこともある。）をも備えることが好ましい。以下、脱揮工程について詳しく説明する。

〔工程（III）〕

工程（III）においては、溶媒存在下で行う工程で得られた溶媒を含む混合物から、例えば加温下等の条件下で脱揮を行うことで、溶媒を揮発させ、流動性を有する状態を保っている時点で脱揮を止めるようにすればよい。脱揮後に得られる混合物は、一般には、溶媒を全く含まないものであっても、所望の溶媒濃度に調整されたものであってもよく、限定はされないが、後者が好ましい。

脱揮の方法、脱揮する際に用いる装置および各種条件としては、通常、脱揮の際に採り得る方法、使用可能な装置および設定される条件等を採用すればよく、特に限定はないが、例えば、以下に説明する通りである。

脱揮の方法としては、通常、プレ脱揮と本脱揮との二段階があり、脱揮の手順としては、プレ脱揮の後に本脱揮を行うことが好ましいが、限定されるわけではなく、プレ脱揮と本脱揮を区別せずに一段階の工程として行ってもよい。二段階に分けて行うことが好ましいのは、脱揮の効率アップ（コストダウン、処理時間の短縮、重合体の品質など）が可能となるからであり、具体的には、(a)脱揮前の混合物に多く含まれる溶媒を効率良く脱揮処理が行える程度の溶媒量にまで急速に減らしておいた後にゆっくりと脱揮処理を行うことができる、(b)前段を常圧脱揮とし後段を真空（減圧）脱揮とすることによって一段で処理する場合より機器サイズを小さくすることができる、(c)脱揮時にはある濃度域で急激に粘度上昇することがあり一段で処理する場合より駆動系を小さくできる、などの理由により理論的にも好適であるが、脱揮処理に供する混合物の種類（特に、ポリマーの種類）等によっては、上記した一段階の処理であっても二段階の処理と同様に行うことができ、同様の効果を得ることができる場合があるので、処理対象に応じ、適宜選択すればよい。

脱揮する際に用いる装置（脱揮装置）としては、限定されるわけではないが、攪拌槽蒸発器、下流液柱蒸発器、薄膜蒸発器、表面更新型重合器、ニーダー、ロールミキサー、インテンシブミキサー（いわゆるバンパリーミキサー）、押出機などが好ましく挙げられ、これら装置のうち少なくとも1つの装置を用いて行うことが好ましい。また、用いる装置によって適宜使用条件を設定することができる。

攪拌槽蒸発器は、広範囲な粘度、広範囲な残留溶媒濃度に対応できる点で優れており、例えば、ヘリカルリボン翼を搭載した攪拌槽、ダブルヘリカルリボン翼を搭載した攪拌槽、スーパーブレンド翼（内翼：マックスブレンド翼、外翼：螺旋状変形バッフル）を搭載した堅型同心二軸攪拌槽（例えば、製品名：スーパーブレンド、住友重機械工業（株）製）、VCR逆円錐リボン翼式リアクター（三菱重工（株）製）などが好ましく挙げられる。これらは、バッチ式での処理および連続式での処理の両方に用いることができるが、バッチ式での処理に用いることがより好ましい。また、装置の特性上、処理後の排出の際に多くの時間を必要とするので、大量の重合体等を処理するというプロセスよりも、少量を正確に処理するプロセスに好ましく対応している。また、これらを用いた場合、蒸発プロ

セスは伝熱面更新により行われる。

上記各種攪拌槽蒸発器のなかでも、特に、堅型同心二軸攪拌槽については、以下(i)～(vi)のような優れた特徴を挙げることができる。(i)処理粘度領域が広範囲であり、1～10,000ポイズの粘度領域で優れた混合性能を発揮することができる、(ii)槽内の急激な粘度変化に追従して、内・外翼の混合機能が自然に変化・対応するため、良好な流動状態を保持することができる、(iii)槽内壁面および槽内中心部での液流速を均一にすることができるため、高い温度均一性を保つことができ、ポリマーの品質劣化を低減できる、(iv)高粘度流体上での低粘度液の滑りおよび滞留が解消し、リフラックス還流液および重合後の各種添加剤等の分散性を向上させることができる、(v)高濃度スラリー処理時の槽壁およびパツフル部への付着・堆積を解消することができ、良好なスラリー分散性を示す、(vi)外翼が槽壁面に近接して回転することによる安定した壁面流速により、内壁部の付着および槽内洗浄時間・回数を低減することができる。

下流液柱蒸発器としては、多管式熱交換器型（例えば、製品名：スルザーミキサー、住友重機械工業（株）製；製品名：スタテックミキサー、ノリタケ社製）、プレート熱交換器型（例えば、製品名：Hiviscous Evaporator、三井造船（株）製）などが好ましく挙げられる。これらは、バッチ式での処理および連続式での処理の両方に用いることができ、どちらの処理も良好に行うことができる。また、装置の特性上、これらによる脱揮は、加熱を顕熱で行い、その後減圧下で顕熱を潜熱に転換して蒸発させるため、脱揮できる量は顕熱加熱量（潜熱として伝達し得る熱量）に依存することとなる。よって、顕熱加熱量に対応した処理量とするプロセスが好ましいが、多管式熱交換器型では、スティックミキサーによって伝熱を促進させることができるため、広範囲な処理量のプロセスにも対応できる。また、多管式熱交換器型の場合は、蒸発プロセスは界面積拡大により行われ、対応最大処理粘度は50,000ポイズであることが好ましく、プレート熱交換器型の場合は、蒸発プロセスは伝熱面積拡大により行われ、対応最大処理粘度は10,000ポイズであることが好ましい。

薄膜蒸発器は、ブレードにより遠心力が働き、均一な液膜が形成できる点で優れており、例えば、横型薄膜蒸発器（例えば、製品名：エバリアクター、関西化学機械製作（株）製）、固定ブレード式の堅型薄膜蒸発器（例えば、製品名：EXEVA、神鋼パンテック（株）製）、可動ブレード式の堅型薄膜蒸発器（例えば、製品名：ワイブレン、神鋼パンテック（株）製）、槽型（鏡型）薄膜蒸発器（例えば、製品名：リカバリー、関西化学機械製作（株）製）などが好ましく挙げられる。これらについて、バッチ式での処理に関しては、横型および槽型のものは一般的ではないが可能であり、堅型のものは固定ブレード式、可動ブレード式に関わらず不可能である。また、連続式での処理に関してはすべて可能である。装置の特性上、これらはすべて、脱揮は、加熱を顕熱で行い、その後減圧下で顕熱を潜熱に転換して蒸発させるため、脱揮できる量は顕熱加熱量（潜熱として伝達し得る熱量）に依存することとなる。よって、顕熱加熱量に対応した処理量とするプロセスが好ましい。また、これらはすべて、蒸発プロセスは伝熱面更新により行われる。

横型薄膜蒸発器は、堅型に比べ排出面で高粘度への対応が困難であるため、排出効果に優れたブレードを使用し、高粘度にも対応できるようになっており、対応最大処理粘度は500ポイズであることが好ましい。堅型薄膜蒸発器は、自重で下降するため低粘度液よ

りも高粘度液のほうが適しているといえ、可動ブレード式の対応最大処理粘度は1,000ポイズであることが好ましい。また、固定ブレード式では固定翼に掻き下げ効果を持たせることで高粘度に対応させており、対応最大処理粘度は10,000ポイズであることが好ましい。槽型薄膜蒸発器は、鏡を利用することにより低粘度液のショートパスを抑えることができ、対応最大処理粘度は1,000ポイズであることが好ましい。

表面更新型重合器（横型薄膜重合器）は、気液表面の更新によって高い脱揮性能を示す点で優れており、例えば、単軸型表面更新型重合器、二軸型表面更新型重合器（例えば、製品名：パイボラック、住友重機械工業（株）製；製品名：日立メガネ翼重合機、（株）日立製作所製；製品名：日立格子翼重合機、（株）日立製作所製；製品名：SCプロセッサ、栗本鐵工所（株）製）などが好ましく挙げられる。これらは、バッチ式での処理に関しては不可能であり、連続式での処理に関してはすべて可能である。装置の特性上、これらはすべて、脱揮の処理量は装置内の物質の移動速度に依存しており、蒸発プロセスは気液面更新により行われる。

ニーダー（例えば、製品名：KRCニーダー、栗本鐵工所（株）製）、ロールミキサー、インテンシブミキサー（いわゆるバンバリーミキサー）は、押出機と同様、高粘度融体などの混合に適し、付加機能として脱揮能力を備えるものである。これらは、バッチ式での処理も連続式での処理もすべて可能である。これらについては、その対応最大処理粘度は10,000ポイズであることが好ましい。

単軸型のは、効率的な表面積の確保が可能のため高い脱揮性能を示し、その対応最大処理粘度は10,000ポイズであることが好ましい。また、二軸型のは、容器内のデッドスペースの無さや高いピストンフロー性によりセルフクリーニング性および液の滞留抑制に優れており、その対応最大処理粘度は10,000ポイズであることが好ましい。

押出機は、高粘度融体などの混合に適し、付加機能として加熱、熔融、混練とともに脱揮能力を備えるものであり、例えば、単軸型押出機、二軸型押出機（例えば、製品名：SUPERTEX α II、日本製鋼所（株）製；製品名：BT-30-S2、プラスチック工学研究所製）、SCRセルフクリーニング式リアクター（三菱重工（株）製）などが好ましく挙げられる。これらは、バッチ式での処理は不可能であり、連続式での処理はすべて可能である。装置の特性上、これらは、上述のように、非常に粘度の高いものを対象に脱揮処理するプロセスに好適であり、蒸発プロセスは混練および蒸発等により行われる。押出機においては、単軸型のもの、二軸型のもの共に、その対応最大処理粘度は100,000ポイズであることが好ましい。

前述したように、好ましい脱揮方法として、プレ脱揮の後に本脱揮する方法を挙げることができるが、上記各種脱揮装置のうち、プレ脱揮に好ましく用いることのできるものは、限定はされないが、ヘリカルリボン翼を搭載した攪拌槽、ダブルヘリカルリボン翼を搭載した攪拌槽、スーパーブレード翼を搭載した堅型同心二軸攪拌槽、マックスブレード翼を搭載した攪拌槽、ログボーン翼を搭載した攪拌槽、プレート熱交換器型の下流液柱蒸発器および固定ブレード式の堅型薄膜蒸発器などが挙げられる。また、本脱揮に好ましく用いることのできるものは、限定はされないが、二軸型表面更新型重合器、ニーダー、二軸型押出機などが挙げられる。

工程（I I I）で脱揮を行う場合は、該工程（I I I）の直前に行った工程で用いたい
わゆる前段装置に上記列挙した各種脱揮装置を直結させて脱揮を行ってもよいし、該工程
（I I I）の直前に行った工程で用いた前段装置から送液や移送を介した上で各種脱揮装
置により脱揮を行ってもよい。前者については、例えば、前段装置と脱揮装置とを各種送
液ポンプ（ギアポンプ（例えば、商品名：ギアポンプ、（株）島津製作所製）、モノポ
ンプ（例えば、製品名：モノポンプ、兵神装備（株）製））を介して直結させる形態等
が挙げられる。後者については、例えば、前段装置から脱揮装置までの間が送液ラインで
連結されているような形態や、前段装置から脱揮装置までの間にジャケットや攪拌機を備
えた中間槽タンク（クッションタンク）を設けた形態等が挙げられる。

工程（I I I）においては、脱揮後の混合物における残存溶媒濃度が0.01～30重量
%となるようにすることが好ましく、より好ましくは0.05～20重量%、さらに好ま
しくは0.1～10重量%である。上記残存溶媒濃度が0.01重量%未満である場合は
、脱揮条件を厳しくする必要があるのであるため、脱揮後に得られる混合物（特にポリマー）の熱
劣化につながり、ひいては目的とする正極材料組成物により作製された電池の電池性能が
低下するおそれがあり、30重量%を超える場合は、目的とする正極材料組成物にタック
が生じ、ブロッキングなどが生じるおそれや、電池性能を低下させるおそれがある。

工程（I I I）においては、脱揮後の混合物の含有水分量を、溶媒を揮発させると同時に
調整することが好ましい。水分は、例えば、重合反応時に用いたモノマーや溶媒などに含
まれる。具体的には、上記含有水分量を5,000ppm以下に調整することが好ましく
、より好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは200ppm以下である。上記含
有水分量が上記範囲を超えると、リチウム2次電池に用いた場合に、リチウム塩が含有水
分と反応してしまい、イオン伝導性を十分に発揮できないおそれがある。

上記含有水分量を調整する手段としては、限定はされないが、例えば、脱揮温度を高く
すること、および／または、脱揮処理時の減圧度を大きくすることが好ましい（なお、減
圧度を大きくすることは圧力を低くすることを意味し、減圧度を小さくすることは圧力を
高くすることを意味する。）。脱揮温度を高くして含有水分量の調整をする場合、その温
度は、限定はされないが、低すぎると、減圧度を過剰に大きくしなければならないため効
率的ではなく、高すぎると、脱揮後に得られる混合物（特にポリマー）の熱劣化が生じ
ることとなるおそれがあるため、これらを考慮し適宜設定するようにする。また、脱揮の減
圧度を大きくして含有水分量の調整をする場合、その減圧度は、限定はされないが、大き
すぎると、脱揮装置の密閉性を考慮すると困難であると考えられ、小さすぎると、脱揮温
度をかなり上昇させないと含有水分量を200ppm以下にコントロールできないおそれ
があるため、これらを考慮し適宜設定するようにする。

脱揮工程を、加温下の条件下で行う場合、その温度は40～200℃であることが好ま
しく、より好ましくは55～175℃、さらに好ましくは70～150℃である。この温
度範囲で脱揮を行うことによって、脱揮後に、上述した所望の残存溶媒濃度および含有水
分量の混合物とすることができる。上記温度が40℃未満の場合は、残存する溶媒が多
くなるおそれがあり、200℃を超える場合は、脱揮後に得られる混合物（特にポリマー）
が熱劣化・熱分解するおそれがある。ここで、上記温度とは、攪拌槽蒸発器を用いた場合
は混合物の温度であり、その他の脱揮装置（例えば、表面更新型重合器、ニーダーおよび

押出機等)を用いた場合は脱揮装置のジャケットやヒーター部分の温度であるとする。

脱揮は、1,000~100,000Paの圧力下で行うことが好ましく、より好ましくは2,500~70,000Pa、さらに好ましくは5,000~40,000Paである。この圧力範囲で脱揮を行うことによって、脱揮後に、上述した所望の残存溶媒濃度および含有水分量の混合物とすることができる。上記圧力が1,000Pa未満の場合は、溶媒がフラッシュしてしまいフォーミングが起こるおそれがあり、100,000Paを超える場合は、脱揮後に得られる混合物(特にポリマー)が分解するぐらいまで温度を上げなければならない場合が生じる。ここで、上記圧力とは、脱揮装置の槽内圧力である。

工程(III)においては、脱揮後に得られる混合物の粘度が、100℃で1,000~5,000,000ポイズとなるようにすることが好ましく、より好ましくは100℃で5,000~4,000,000ポイズ、さらに好ましくは100℃で10,000~3,000,000ポイズである。上記粘度について、100℃で1,000ポイズ未満の場合は、残存する溶媒が多くなり、目的とする正極材料組成物を成形したときに発泡およびタックが生じるおそれがあり、100℃で5,000,000ポイズを超える場合は、脱揮装置での脱揮が困難になるおそれがある。

本発明の製造方法においては、さらに、正極材料組成物となる混合物を冷却し固化させる工程(該工程を「冷却固化工程」と称す。)、混合物を粒状化する工程(該工程を「粒状化工程」と称す。)、および、混合物を乾燥および/または調湿する工程(該工程を「乾燥/調湿工程」と称す。)のうちの少なくとも1つをも備えることが好ましい。具体的には、前記工程(I)および前記工程(II)の両方または一方を溶媒存在下で行う場合には、これら冷却固化工程、粒状化工程、乾燥/調湿工程の少なくとも1つは、どの時点で行ってもよいのであるが、好ましくは工程(III)を終えたのちに行うのがよい。他方、前記工程(I)および前記工程(II)の両方を溶媒非存在下で行う場合には、これら冷却固化工程、粒状化工程、乾燥/調湿工程の少なくとも1つは、前記工程(I)および工程(II)ののちに行う。なお、冷却固化工程、粒状化工程、乾燥/調湿工程は、どのような順序で行ってもよいが、記載の順序に従い行うのが好ましい。以下、冷却固化工程、粒状化工程、乾燥/調湿工程、これら工程に付随する工程について詳しく説明する。

〔冷却固化工程〕

冷却固化工程は、正極材料組成物となる混合物を、冷却し固化(硬化)させるものである。冷却固化工程に供される混合物は、例えば、工程(III)後に得られる混合物であれば脱揮が一般に加温下で行われるため、溶媒非存在下で行った工程(I)および工程(II)後に得られる混合物であればポリマーの熔融状態を維持しうるように加温されているため、温かい状態であって形状保持能の低い状態であり、例えば、混合物中のポリマーが熔融している状態や、このような混合物を賦形しただけの状態(形状は付与したが(成形はしたが)固化させてはいない状態)などであることが考えられる。冷却固化工程に供される混合物としては、具体的には、その温度が40~200℃の状態のものが好ましく、より好ましくは55~175℃の状態のもの、さらに好ましくは70~150℃の状態のものである。

冷却固化工程における冷却固化の方法としては、限定はされないが、例えば、混合物を

金属板に接触させることにより冷却し固化させる方法や、混合物に直接冷風を当てることにより冷却固化させる方法、もしくはこれらを併用する方法等が好ましい。

冷却固化工程を金属板に接触させることにより行う場合、用い得る金属板としては、限定はされないが、例えば、ドラムクーラー（例えば、ツバコー・ケー・アイ社製、製品名：COMPACT CONTI COOLER；三菱化学エンジニアリング社製、製品名：ドラムクーラーDC；モダンマシナリー（株）製、製品名：ラミネーター）、シングルベルトクーラー（例えば、サンドビック社製、製品名：スチールベルトクーラー；日本スチールコンベア（株）製、製品名：スチールベルトシングルクーラー）、ダブルスチールベルトクーラー（例えば、サンドビック社製、製品名：ダブルスチールベルトクーラー）、圧延二本ロール（例えば、関西ロール（株）製、製品名：8×20BOX型ロール機）等の冷却装置における、混合物と接触させ得る金属板・金属面が好ましい。この金属板・金属面は、所望の温度に冷却しておくことが好ましく、例えば、金属板・金属面の裏側から冷媒を吹き付けることにより冷却しておくことができる。

上記金属板の冷却温度は、限定はされず、冷却固化しようとする混合物中のポリマーを、結晶化温度および／または融点以下の温度にすることができる温度であることが好ましく、例えば、 $-25\sim 40^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $-20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-15\sim 25^{\circ}\text{C}$ である。なお、冷却温度はより低いほど好ましい。さらに、冷却固化しようとする混合物そのものの温度を、冷却固化させる前に、好ましくは 50°C 以下、より好ましくは 45°C 以下、さらに好ましくは 40°C 以下にしておく（冷風を吹き付けること等により積極的に冷却してもよいし、放置により冷却してもよく、冷却手段は限定されない。）ことにより、例えば、冷却固化後に金属板から上記混合物を容易に剥がし取ることができ、安定した収率で冷却固化物を得ることができる。

冷却固化工程を直接冷風を当てることにより行う場合、該冷風の温度や風速は、限定はされず、冷却固化しようとする混合物中のポリマーを、結晶化温度および／または融点以下の温度にすることができる温度や風速であることが好ましい。例えば、シート（板）状の混合物（例えば、 $2\text{mm}\times 250\text{mm}\times 25\text{mm}$ のような形状）であれば、 9°C 程度とした冷風を風速 $1\text{m}/\text{秒}$ 程度で当てればよく、ブロック（塊、円柱）状の混合物（例えば、直径 $25\text{mm}\times 100\text{mm}$ のような形状）であれば、 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 程度とした冷風を風速 $1\sim 1.5\text{m}/\text{秒}$ 程度で当てればよい。

冷却固化工程に供される混合物は、金属板・金属面などの上に吐出された後、搬送されつつ冷却固化されることになる。上記冷却装置のなかでも、ダブルスチールベルトクーラー、シングルベルトクーラー、ドラムクーラーおよび圧延二本ロール（例えば、関西ロール（株）製、製品名：8×20BOX型ロール機）を用いた場合、冷却ベルト、冷媒の温度、冷媒の種類を選択、および、Tダイスの幅やダブルスチールの幅などの選択により、任意の生産量の条件を容易に得ることができる。

本発明の製造方法においては、冷却固化工程を行うにあたり、冷却固化する前に予め、冷却固化に供する混合物を成形しておくか、または、冷却固化すると同時に成形する工程（成形工程）を備えていてもよい。

上記成形工程の具体例としては、例えば、(i) 混合物を、押出機等で、予め、シート状、ひも状（ストランド状）、板状、粒状、棒状および塊状（ブロック状）等に成形してお

き、冷風等で冷却する工程や、(ii) 混合物を、予め、成形用の型となる容器等に流し込んで成形しておく工程や、(iii) 混合物をそのまま冷却固化用の金属板に接触させ、接触させると同時に所望の形状（例えば、粒状やシート状等）に成形する工程、などが挙げられる。上記(iii)の工程の一例としては、混合物を、側面に複数の孔（所望の孔径）の開いた円筒ドラムに仕込み、このドラムを中心軸（円軸）を水平にして回転させ、その孔から冷却固化用の金属板上に滴下することで、冷却固化しながら粒状に成形する工程、が挙げられる。

上記成形工程の具体例のなかでも、生産性よく混合物の成形体を得るためには、上記(i)の工程において、押出機等自身の排出力で直接円筒状の型を通して棒状として取り出した後、比較的温度の高いうちに切断して塊状（ブロック状）にすることや、比較的温度の高い状態で圧延二本ロール（例えば、関西ロール（株）製、製品名：8×20BOX型ロール機）に投入しシート状や板状にすることが好ましい。

また、上記成形工程の具体例のなかでも、十分に冷却するためには、上記(i)の工程によりシート状、板状、棒状および塊状（ブロック状）等に押出して成形しておくことが好ましい。押出す方法としては、例えば、脱揮装置の出口や排出口にエクストルーダー、ポリマーポンプ、ギアポンプなどを取り付け、さらに押出機を連結しておくことで、混合物を脱揮装置から抜き取りつつ、押出機で所望の形状に押出す方法等を採用してもよい。

押出機としては、限定はされず、例えば、単軸型押出機、二軸型押出機（例えば、製品名：SUPERTEX α II、日本製鋼所（株）製；製品名：BT-30-S2、プラスチック工学研究所製）、SCRセルフクリーニング式リアクター（三菱重工（株）製）、KRCニーダー（栗本鐵工所（株）製）などが好ましく挙げられる。一定の厚さのシート状または板状に押出すためには、押出機にTダイを設置して押出す方法や、押出機自身の排出力で直接円筒状の型を通して棒状として取り出した後、比較的温度の高い状態で圧延二本ロール（例えば、関西ロール（株）製、製品名：8×20BOX型ロール機）に投入する方法等を行うことが好ましい。また、粒状に押出すためには、押出機にドロップフォーマー（製品名：ロートフォーム、サンドビック社製）を設置して押出す方法等を行うことが好ましく、塊状（ブロック状）に押出すためには、押出機自身の排出力で直接円筒状の型を通して棒状として取り出した後、比較的温度の高いうちに切断する方法等を行うことが好ましい。

一定の厚みで押出す場合、その厚みは、一般的には、引き続き行う冷却固化工程での冷却効率と、最終的に粒状化して得る場合のサイズ等も考慮して、0.5～4mmであることが好ましく、より好ましくは1～3mm、さらに好ましくは1.5～2.5mmである。

押出しして成形した混合物を、成形した形状を崩さないように冷却するには、冷風等を用いて冷却することが好ましい。

本発明の製造方法においては、上記冷却固化工程を行うまでに（予め上記成形工程を行う場合はそれまでに）、混合物に各種安定剤などを添加し混練しておく工程（混練工程）を含んでいてもよい。

上記安定剤としては、限定はされず、例えば、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤（酸化防止剤）、防腐剤、耐光性向上剤、可塑剤（ジオクチルフタレート、低分子

量ポリエーテル化合物等)、フィラー(カーボン等)、界面活性剤(エチレンオキッド系非イオン性活性剤等)、滑剤(ステアリン酸カルシウム等)などを挙げることができるが、一般には、(i)本発明の製造方法において必要であるとして前記脱揮工程以前から添加していた安定剤であって脱揮するとともに減少・除去されてしまったものや、(ii)本発明の製造方法において必要であるとして前記脱揮工程の後で添加を予定していた安定剤、が好ましい。

混練工程においては、上記安定剤以外にも、必要に応じて各種添加物を添加・混練してもよく、例えば、有機質または無機質の微粒子や、低分子化合物(沸点が300℃以下の低分子量化合物(溶媒))が好ましい。なかでも、有機質または無機質の微粒子は、正極材料組成物の使用目的や使用形態に応じて、ブロッキング防止等の機能を発揮し得る。有機質の微粒子としては、例えば、ポリスチレン、ポリエチレンおよびポリプロピレン等の微粒子が好ましく、無機質の微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナおよびジルコニアまたはこれらの複合酸化物等の微粒子が好ましい。

混練工程で用い得る混練装置としては、限定はされないが、例えば、前記混合のための工程(I)および工程(II)で用い得る混合装置として例示したものが好ましい。脱揮工程後に混練工程を行う場合には、混練装置は、脱揮装置からポリマーポンプやギアポンプ等を介して連結しておくことが好ましい。

混練工程後に上記成形工程を行う場合は、混練装置の出口や排出口にポリマーポンプやギアポンプ等を取り付け、さらに押出機等に連結しておけばよい。

[粒状化工程]

粒状化工程は、混合物(好ましくは、前記冷却固化工程後に得られた混合物)を粒状化(例えばペレット化)するものである。

粒状化工程において用い得る装置としては、限定はされないが、例えば、シートペレタイザー(例えば、ホーライ社製、製品名:シートペレタイザSG(E)-220)、クラッシャー(例えば、ホーライ社製、製品名:U-480型)、ストランドカッター(いすゞ化工機械社製、製品名:SFC-100)等が挙げられる。なかでも、得られる粒状体の粒度が揃いやすいという点で、シートペレタイザーが好ましい。シートペレタイザーとしては、限定はされないが、例えば、流動点の低いものを切断する場合や付着性を有するものを切断する場合、カッター部分、特にスリッターロール部分を冷媒で冷却したり、それら部分において樹脂を冷風で冷却したりすることができる機能を有するものが好ましい。この冷却の温度は、限定されるわけではなく、粒状化する混合物(特にポリマー成分)結晶化温度および/または融点以下の温度にすることができる温度であることが好ましく、例えば、-25~40℃であることが好ましく、より好ましくは-20~30℃、さらに好ましくは-15~25℃である。

本発明の製造方法においては、粒状化工程後や、粒状化工程前(すなわち、前記冷却固化工程と粒状化工程との間や、前記冷却固化工程前)に、混合物に安定剤等の各種添加剤を添加する(例えば、まぶす等)工程を含んでもよい。上記添加剤としては、限定はされず、例えば、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、耐光性向上剤、可塑剤、各種フィラー、界面活性剤、滑剤、固結防止剤、流動性改善剤等が挙げられるが、なかでも特に、固結防止剤や、流動性改善剤(例えば、日本アエロジル社製、製品

名：アエロジルR 9 7 2，アエロジルR 9 7 4）が好ましい。各種添加剤を添加する方法としては、テーブルフィーダー等を用い、振動機上の混合物の粒状成形体に供給してまぶしたり、粒状化工程前の混合物に供給してまぶしたりする方法が挙げられる。

本発明の製造方法においては、粒状化後の混合物に対して、所望の粒子径のものを選別したり、前記粒状化工程や前記乾燥工程で発生する大きな粒状物を取り除いたりする工程（選別工程）を備えていてもよい。この選別工程では、通常公知のふるいを用いた分級処理を行えばよいが、生産性を考慮すれば、例えば、振動を与えながら凹凸を有する金属製の傾斜面のふるいの上で粒子を流動させて選別を行うことや、穴の空いた金属板を水平方向に振動させて選別を行うことや、ふるいそのものがラッパ状かつ横型で、ふるいの傾斜面を粒子が回転するようにして選別を行うこと等が好ましい。選別工程で使用できる機器としては、例えば、振動篩い機（株）セイシン企業製、製品名：ローテックス1302 PSSSS L型）等の、粒子の選別が可能とされる公知の各種機器が挙げられる。粒子の選別は、上述したようなふるいに直接誘導して行うことが好ましい。この選別工程の前後に、例えば、混合物に添加した各種添加剤のうち該組成物に十分に付着せずにある余分なものを、振動（水平方向や垂直方向）を与えたり、スクレーパーおよび刷毛等を接触させて剥がし取ったり、風力で飛ばしたりする等の、外的な力により除く工程を備えていてもよい。なお、選別工程は、後述する乾燥工程の後に行ってもよい。

〔乾燥工程／調湿工程〕

乾燥工程は、混合物（好ましくは、粒状化工程後に得られた混合物）を乾燥するものである。なお、乾燥工程は、混合物中の含有水分量を積極的に減少させる工程であり、この点で、後述する吸湿防止処理とは異なる。また、この乾燥工程は、本発明の製造工程中（特に上記冷却固化工程中）で、直接、水（金属板冷却用の水）を用いた雰囲気下が存在した場合等に、特に有効な工程である。そのような水を用いた雰囲気下で混合物を扱った場合は、通常よりも顕著に含有水分量が増加するからである。

乾燥工程における乾燥方法としては、限定はされないが、例えば、(i) 混合物を、サイロに投入後、圧縮空気を上下から吹きかけ、循環させて乾燥させる方法や、(ii) 混合物を、コニカルドライヤーに投入後、圧縮空気を通気させて乾燥させる方法や、(iii) 混合物を、通気回転乾燥機（例えばロータリーキルン等）に投入後、圧縮空気を通気させて乾燥させる方法などが好ましく、これら乾燥方法は1種のみ行ってもよいし2種以上を併せて行ってもよい。

乾燥工程においては、上述した各種乾燥方法や、乾燥温度、乾燥時間などを適宜選択・設定することにより、混合物の含有水分量を所望の範囲まで減らすことができ、詳しくは、後述する所望の範囲（具体的には300 ppm以下）まで減らすことが好ましい。混合物の含有水分量が後述する所望の範囲（具体的には300 ppm以下）を既に満たしている状態であっても、そうでなくても、乾燥処理を施すことができる。乾燥工程において減らす水分量は、限定はされないが、乾燥処理にかかるコストや生産性を考慮して、あまり多くなり過ぎないようにするのがよい。具体的には、乾燥処理による含有水分量の減少幅が、27,000 ppm以下であることが好ましく、より好ましくは7,000 ppm以下、さらに好ましくは4,700 ppm以下である。この減少幅を超える乾燥処理であると、経済性や生産性に劣るほか、混合物中のポリマーが劣化するなどして、最終的に電池

性能等に悪影響を及ぼすおそれがある。

本発明の製造方法においては、上記乾燥工程は、粒状化工程後の混合物に対して行うことに限定はされず、例えば、冷却固化工程後のそれに対して行うなど、本発明の製造方法における各種工程間または各種工程中に行うことができ、製造過程全体において1回行っても複数回行ってもよい。

本発明の製造方法により得られる正極材料組成物は、その含有水分量が300ppm以下であることが好ましく、より好ましくは250ppm以下、さらに好ましくは200ppm以下である。ここでいう含有水分量は、最終的に得られる正極材料組成物に関して達成されていればよく、本発明の製造方法における製造途中の一部分または全てにおける混合物において達成されていることが必要というわけではない。上記含有水分量が300ppmを超えると、含有水分とリチウム塩が反応しリチウムイオンが水酸化物となって消費されるため、イオン伝導度が低下するなど、リチウム2次電池の電池性能が低下するおそれがある。

ただし、本発明の製造方法により得られる正極材料組成物が、後述するように、押出機等に投入し熔融させて押し出し、フィルム状の正極材料として使用される場合には、押し出し機に供する正極材料組成物の含有水分量がある程度高い方が、水分の可塑効果により安定的にフィルムを押し出すことができ、好ましい。このような場合、粒状化工程以後に調湿工程を設けて、正極材料組成物を調湿しておき、その後、例えば、押し出し機等の先端に減圧で引けるベントを設け、押し出し機等の出口直前で水分を除去するなどして、押し出し機等でフィルム化する直前に水分を除去して、前記範囲の含有水分量(300ppm以下)にすればよい。なお、調湿工程において調湿する場合であっても、フィルム化する直前に除去し得る水分量を考慮すると、調湿後の正極材料組成物の含有水分量が3,000ppm以下とすることが好ましい。

調湿工程において調湿する方法としては、限定されないが、例えば、正極材料組成物に所定量の水(好ましくはイオン交換水)を霧吹きやスプレーノズル等を通して噴霧したのち、例えば乾燥工程で例示した装置等を用いて攪拌や回転を行うことにより、正極材料組成物と噴霧した水とを馴染ませるようにすればよい。

本発明の製造方法においては、混合物の吸湿を防止する工程(吸湿防止工程)を備えていてもよい。この工程では、混合物が、その製造雰囲気中から取り込む水分量を低減させ得る処理を施すようにするが、処理を施した過程において含有水分量の増加を完全に抑えることは必ずしも必要とされず、このような処理を施さなかった場合に比べて含有水分量の増加を抑えていればよいものとする。以下、吸湿防止工程について詳しく説明する。

[吸湿防止工程]

吸湿防止工程は、混合物の含有水分量を制御・管理するという点では、前記乾燥工程と同様の効果を得ることができるので、乾燥工程の代わりに行うようにしてもよいし、乾燥工程と併せて行うようにしてもよい。また吸湿防止工程は、本発明の製造方法における各種工程間または各種工程中に行うことができ、製造過程全体において1回行っても複数回行ってもよく、限定はされない。

吸湿防止工程における処理としては、例えば、いわゆる膜式の除湿処理、冷凍式の除湿処理、吸着剤式の除湿処理などが挙げられる。

膜式の除湿処理とは、具体的には、本発明の製造方法で用いる各種装置・機器および混合物の移動経路などを含む領域中の所望の領域を、気密性の高い材料で覆い、その中に中空糸膜に圧縮空気（飽和相対湿度100%の飽和空気）中の水分を吸収させて得た乾燥空気をコンプレッサーで送り込んで、乾燥雰囲気を作り出す処理である。この処理は、例えば、中空糸膜分離方式圧縮空気用ドライヤー（東芝プラント建設（株）製、製品名：MACDASS）を用いて行うことができる。また、上記圧縮空気は、露点 -10°C 以下であることが好ましく、より好ましくは露点 -20°C 以下、さらに好ましくは露点 -30°C 以下である。上記圧縮空気が、露点 -10°C を超える場合は、混合物の含有水分量が多くなり電池性能等の低下を引き起こすおそれがある。また、上述の乾燥空気以外に、窒素等の不活性ガスをを用いることもできる。

冷凍式の除湿処理とは、具体的には、冷凍機で圧縮空気を冷却し、圧縮空気中の水分を凝縮排水して乾燥空気を得、乾燥雰囲気を作り出す処理である。

吸着剤式の除湿処理とは、具体的には、活性アルミナ等の吸着剤に水分を吸着させて乾燥空気を得、乾燥雰囲気を作り出す処理である。

吸湿防止工程においては、吸湿防止処理を施した間の、混合物の含有水分の増加幅が、 250 ppm 以下であることが好ましく、より好ましくは 200 ppm 以下、さらに好ましくは 150 ppm 以下である。上記増加幅が 250 ppm を超える場合は、混合物の含有水分量が多くなり電池性能等の低下を引き起こすおそれがある。また、吸湿防止処理を行う時点で、混合物の含有水分量が後述する所望の範囲内となっている場合、処理後もその範囲を維持させることが好ましい。

本発明の製造方法により得られる正極材料組成物（すなわち、最終的に得られた混合物）は、押出機等に投入し熔融させて押し出し、フィルム状の正極材料として使用される場合がある。その際、押出機への投入は、正極材料組成物の形状に応じて押出機への供給機器を適宜選択し採用すればよい。例えば、該組成物の形状が粒子状の場合は、ベルト型フィーダーから押出機のモーター側の第一供給口へ定量的に供給することができ、特にペレット状である場合は、一軸または二軸タイプのスクルー型フィーダーから定量的に供給することができる。また、該組成物の形状が塊状（ブロック状）の場合は、一軸または二軸あるいは両方のシステムを併用したホッパーディスチャージャータイプのフィーダーやニーダールーダー等のメルター（（株）モリヤマ製、製品名：2TR-50や2TR-75）で熔融させて、押出機のモーター側の第一供給口へ定量的に供給することができる。また、正極材料組成物を、工程（II）ののちに得られた混合物（この場合、工程（I）では熔融状態としたポリマー自体を媒体とする）もしくは工程（III）後に得られた溶媒を全くもしくはほとんど含まない混合物のように、熔融状態で形状のない状態のまま、押し出し機の第一供給口に定量的に供給することも可能である。

本発明の製造方法においては、前述した各種製造工程のうちの少なくとも一つの工程を不活性ガス雰囲気下で行うようにすることが好ましい。不活性ガス雰囲気下で行うことにより、混合物中のポリマーの分解を抑制し得るほか、吸湿を抑制する効果が得られる。なお、上記不活性ガス雰囲気としては、不活性ガスを99容量%以上含むガスの雰囲気であることが好ましい。上記不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴンおよびヘリウムなどが挙げられる。上記不活性ガスを含むガスは、正極材料組成物の含有水分量を低いレベ

ル（例えば300ppm以下、好ましくは250ppm以下、より好ましくは200ppm以下）に保つように、低含有水分量のガスとすることが好ましい。

所望の工程を不活性ガス雰囲気下で行う方法としては、限定はされないが、例えば、前述した吸湿防止工程での膜式の除湿処理において、乾燥空気の代わりに上記不活性ガスを含むガスを用いる方法が好ましく適用できる。

本発明の製造方法は、前記工程（I）に用いるポリマー（ここでは混合前のポリマーを言う。）の重量平均分子量を Mw_0 とし、最終工程後の混合物中のポリマーの重量平均分子量を Mw としたときに、下記式（1）により求められる重量平均分子量減少率（ D_{Mw} ）が10%以下であることが好ましい。前述したような本発明の製造方法によれば、容易にポリマーの重量平均分子量の減少率を上記範囲に納めることができる。

$$D_{Mw} (\%) = [(Mw_0 - Mw) / Mw_0] \times 100 \quad (1)$$

上記 D_{Mw} は、より好ましくは7%以下、さらに好ましくは5%以下である。上記 D_{Mw} が10%を超えると、電池性能を低下させるおそれがあるほか、安定した電池性能を発揮させ得る正極材料組成物とならないおそれがある。なお、上記最終工程とは、混合のための工程（I）および工程（II）後に行った全ての工程のうちの最終の工程を意味するものである。

本発明の製造方法により得られる正極材料組成物は、前述したように、リチウム2次電池の正極部分に用い得る材料組成物として好適である。

実施例

以下に、実施例および比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下では、便宜上、「重量部」を単に「部」と、「リットル」を単に「L」と記すことがある。また、「重量%」を「wt%」と記すことがある。

実施例および比較例における、測定方法および評価方法について以下に説明する。

<重量平均分子量（ Mw ）、多分散度（分子量分布）（ Mw/Mn ）の測定>

ポリエチレンオキシドの標準分子量サンプルを用いて検量線を作成したGPC装置（東ソー社製、製品名：IILC-8120GPC）により測定した。

ポリマー溶液中のポリマーについては、ポリマー溶液に、該ポリマー溶液中のポリマー濃度が1wt%となるようにアセトニトリルを加えて溶解させたのち、2000ppmで3分間遠心分離を施し、得られた上澄み液に所定の溶媒（溶離液（アセトニトリル/水/無水酢酸ナトリウム））を加えて希釈した後、測定した。

正極材料組成物（または混合物）中のポリマーについては、該組成物（または混合物）に、アセトニトリルを加えて、該組成物（または混合物）の1wt%溶液となるようにし、該溶液をタッチミキサーおよびシェーカーで十分に攪拌して電極活物質を分散させ、ポリマーを溶解させる。その後、フィルター（非水系、目開き：45 μ m）でろ過して不溶物を除き、ろ液に前記溶離液を加えて希釈した後、測定した。

<含有水分量の測定>

正極材料組成物（または混合物）に、脱水アセトニトリル（モレキュラーシーブ（ユニオン昭和社製、製品名：タイプ4A, 1, 6）を10wt%添加し、含有水分量が25ppm以下となるように脱水処理したもの）を加えて、該組成物（または混合物）の5～3

0 w t % 溶液となるようにし、該溶液を強力なスターラーで攪拌して十分に電極活物質を分散させ、ポリマーを溶解させる。その後、遠心分離処理して主な不溶分を沈降させ、上澄み液をシリンジで約 2 ~ 3 m L サンプリングし、カールフィッシャー水分測定器（電量滴定法、平沼産業社製、製品名：A Q - 7）を用いて、前記溶液中の含有水分量（p p m）を測定（測定 A）した。別途、溶媒として用いた脱水アセトニトリルについても、その含有水分量（p p m）について、同様の測定器を用いて測定（測定 B）した。測定 A による含有水分量から、測定 B による含有水分量を差し引いて、前記組成物（または混合物）中の含有水分量（p p m）を求めた。

< 固形分の測定 >

ポリマー溶液、または、正極材料組成物（または混合物）についてはアセトニトリルを加えて溶解させた組成物（または混合物）溶液を、所定量秤量し、乾燥機内に入れ、1 1 0 ° C、0. 0 9 ~ 0. 1 0 M P a で 2 0 分間減圧加温した。減圧加温後の重量を秤量し、これを不揮発分重量として、ポリマー溶液または前記組成物（または混合物）溶液の固形分（w t %）を求めた。

< 電解質塩化合物の含有割合の測定 >

正極材料組成物（または混合物）に、アセトニトリルを加えて、該組成物（または混合物）の 1 0 w t % 溶液となるようにした。この溶液をメンブランフィルターで減圧ろ過し、その後さらに、ろ物を洗浄するため該フィルター上にアセトニトリルを注いで減圧ろ過した（この際、ろ液中におけるポリマーと電解質塩化合物との合計濃度が約 1 w t % となる量のアセトニトリルを使用して洗浄する。）。得られたろ液をサンプルとして、I C P - A E S（誘導結合プラズマ発光分光分析装置、セイコー電子工業社製、製品名：S P S 4 0 0 0）により測定される L i の強度から、前記組成物（または混合物）溶液中の電解質塩化合物の濃度を算出し、さらに該溶液中の前記組成物（または混合物）の濃度を考慮して、前記組成物（または混合物）中の電解質塩化合物の含有割合（w t %）を求めた。

< 導電助剤を含む電極活物質の含有割合の測定 >

次の（A）または（B）のいずれかの方法で測定した。

（A）正極材料組成物（または混合物）に、アセトニトリルを加えて、該組成物（または混合物）の 7 ~ 1 0 w t % 溶液となるようにし、該溶液をスターラーで攪拌した後、遠心分離処理して不溶分を沈降させ、上澄みのみをメンブランフィルターで減圧ろ過する。別途、沈降した不溶分については、再度アセトニトリルを加えて、スターラーで攪拌した後、同様にメンブランフィルターで減圧ろ過する。

上記 2 回の減圧ろ過で得られた残渣（フィルター上に残った残留物）を、1 1 0 ° C、0. 0 9 ~ 0. 1 0 M P a の減圧加熱下で 1 時間乾燥し、乾燥後の合計重量を測定して、導電助剤を含む電極活物質の重量とした。該重量と、測定に用いた正極材料組成物（または混合物）の重量とから、該組成物（または混合物）中の、導電助剤を含む電極活物質の含有割合（w t %）を求めた。

上記 2 回の減圧ろ過で得られたろ液については、前述した固形分の測定方法を適用することにより、固形分として、測定に用いた正極材料組成物中のポリマーと電解質塩化合物との合計含有割合（w t %）を求め、合計含有割合から、前述した方法により求められる電解質塩化合物の含有割合（w t %）を差し引くことにより、ポリマーのみの含有割合

合 (w t %) を求めた。

(B) 正極材料組成物 (または混合物) を厚み 2 mm のシート状にし、該シートから切り出した直径 3 cm の円形試料を、蛍光 X 線分析装置 (フィリップス社製、PW-2404 型) にかけて、電極活物質中のバナジウムの強度を測定する。そして、あらかじめ、電極活物質の含有量が既知のサンプルで作製した検量線から、電極活物質の含有割合 (w t %) を算出する。

<混合後の分散状態の評価>

混合工程後の攪拌装置内のスラリー状の混合物をサンプリングし、該サンプル中に目視により粒状物がどの程度確認できるかについて、混合後の分散状態の評価の一要素として、以下の表 1 に示す基準により評価した。

別途、攪拌装置内のスラリー状の混合物から、数ヶ所 (攪拌装置内のジャケット側や中心部 (攪拌棒付近) 等から 2~3ヶ所) サンプリングし、前述した方法により、各サンプルについて電解質塩化合物の含有割合、および、導電助剤を含む電極活物質の含有割合を測定した。各サンプル間での各測定値の振れについて、各サンプル間での各測定値の最大差に着目して、混合後の分散状態の評価の一要素として、以下の表 1 に示す基準により評価した。

【表 1】

混合後の分散状態	粒状物の確認	電解質塩化合物の含有割合	電極活物質の含有割合
◎	全く確認されなかった	1 wt%未満	2 wt%未満
○	全く確認されなかった	1 wt%以上、2 wt%未満	2 wt%以上、4 wt%未満
△	少し確認された	2 wt%以上、	4 wt%以上、
×	多量に確認された	—	—

<混合後の凝集物の含有率>

ガラス容器にあらかじめクロロホルム 50 部を仕込み、その中にスラリー状の混合物を固形分で 3~4 部に相当する量だけ精秤して投入し (この重量を x (g) とし、該 x (g) のスラリー状混合物中に含まれる固形分量を X (g) とする)、その後、クロロホルム 80 部をさらに投入した。その後、ガラス容器に冷却管を取り付け、55℃で 2 時間加熱してスラリー状の混合物を溶解させたのち、冷却し、ガラス容器の内容物を金属製メッシュ (SUS 316 製、線径 0.06、150 m/s、オープニング 0.109 mm) 上に流し込み、少量のクロロホルムでガラス容器の洗浄と金属製メッシュ上の残渣の洗浄を行った。金属製メッシュ上の残渣を室温下で一昼夜減圧乾燥して揮発成分を除去したのち、得られた残渣の重量を精秤した (この重量を y (g) とする)。そして、 $(y/X) \times 100$ で求められる値を、凝集物含有率 (%) とした。

【実施例 1】

《ポリマー溶液の調製》

マックスブレンド翼 (住友重機械工業 (株) 製) および添加口を備えた 1 L の反応器に

、溶媒（トルエン）1710部を投入し70℃で3時間攪拌して、該反応器内を洗浄した後、該溶媒を抜き取って加熱乾燥し、その後、反応器内を窒素により3回置換操作（0.5MPa）を行い、窒素置換した。この反応器に、モレキュラーシーブにより脱水処理を施したトルエン（含有水分量：20ppm以下）941部と、反応開始剤としてのt-ブトキシカリウム（20wt%テトラヒドロフラン溶液）1.79部とを順次投入した。投入後、マックスブレンド翼を90rpmで回転させて攪拌しながら、反応器内の窒素置換を行い、反応器内の圧力が0.3MPaになるまで窒素で加圧し、ジャケットに温水を流し昇温した。

反応器の内温が90℃になったことを確認した後、エチレンオキシドの供給を220.2部/hの供給速度で開始し、40分間定量的に供給した。エチレンオキシドの供給開始から20分後、モレキュラーシーブにより脱水処理を施したブチレンオキシド（含有水分量：400ppm以下）の供給を48.9部/hの供給速度で開始し、20分間定量的に供給した。エチレンオキシドの供給開始から40分後、エチレンオキシドについては146.4部/h、ブチレンオキシドについては32.6部/hの供給速度で、それぞれ更に1時間定量的に供給した。エチレンオキシドの供給開始から1時間40分後、エチレンオキシドについては109.8部/h、ブチレンオキシドについては24.48部/hの供給速度で、それぞれ更に1時間20分定量的に供給した。エチレンオキシドの供給開始から3時間後、エチレンオキシドについて73.2部/hの供給速度で、更に2時間定量的に供給した。エチレンオキシドの供給開始から5時間後、エチレンオキシドについて58.8部/hの供給速度で、更に2.5時間定量的に供給した（エチレンオキシドの供給量：計733部、ブチレンオキシドの供給量：計81.4部）。供給中、重合熱による内温上昇および内圧上昇を監視・制御しながら、100℃±5℃で反応を行った。

供給終了後、さらに100℃±5℃で2時間保持して熟成させた。

以上の操作により、ポリマーの重量平均分子量Mwが124,000であり、固形分が45.8wt%である、ポリマー溶液（10）を得た。

《混合工程》

（ポリマー溶液とLi塩との混合）

マックスブレンド翼を搭載した堅型同心攪拌装置（製品名：マックスブレンド翼、住友重機械工業（株）製）を、予め、150℃での加温下、窒素流通下で装置内の水分を除き、窒素置換（1.5kg/cm²までの加圧と0.5kg/cm²までの解圧）を4回行い、ジャケット温度を70℃に昇温した。

予め約80℃に加温保温しておいたポリマー溶液（10）33.30部を、窒素加圧（0.5kg/cm²）により、攪拌装置へ投入した。

さらに、予め窒素置換しておいたLi塩3.28部を、ホッパーから、ベントを開いて、攪拌装置へ投入した。その後、トルエン6.00部で該ホッパー等を洗浄し、洗浄後、攪拌機を稼動（マックスブレンド翼：90rpm）させ、内温を70.2℃（ジャケット温度：71℃）にして、2時間攪拌混合した。

（導電助剤を含む電極活物質と混合）

スーパーブレンド翼（内翼：マックスブレンド翼、外翼：螺旋状変形バッフル）を搭載した堅型同心二軸攪拌装置（製品名：スーパーブレンド、住友重機械工業（株）製）に、

窒素を少量流しながら、酸化防止剤（株）エーピーアイコーポレーション製、製品名：ヨシノックスBB）0.076部をのぞき窓から投入後、トルエン30部を仕込み、さらに、導電助剤としてのカーボンブラックを1～8wt%含む電極活物質（US AVES TOR LLC社製、製品名：リチオ化酸化バナジウム／カーボンブレンド）31.68部を、ホッパーから投入した。その後、トルエン10.0部で該ホッパー等を洗浄し、投入口を閉じた。該洗浄後、攪拌装置を稼動（内翼：75rpm、外翼：29rpm）させ、30分間攪拌混合し、スラリーを得た。攪拌終了後、窒素により攪拌装置内を1.6kg/cm²まで加圧し100mmHgまで減圧する脱揮操作を数回繰り返し、系内の余分な水分および溶存酸素を除いた。

前述の、ポリマー溶液とLi塩との混合物42.58部を、前記マックスブレンド翼を搭載した縦型同心攪拌装置から、前記スーパーブレンド翼を搭載した縦型同心二軸攪拌装置へ、両攪拌装置に接続させた配管から、窒素圧1.0kg/cm²、配管温度約100℃で投入した。その後、攪拌装置を稼動（内翼：75rpm、外翼：29rpm）させ、常圧下、内温を50.5℃（ジャケット温度：50.8℃）にし、2時間攪拌混合し、スラリーを得た。

このようにしてスラリー状の混合物（11）を得た。

混合物（11）は、固形分が42.8wt%であり、ポリマーの重量平均分子量Mwが123,000であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が64.6wt%であり、混合後の分散状態の評価は「◎」であった。

〈脱揮工程〉

（プレ脱揮）

混合物（11）が入った上記攪拌装置（スーパーブレンド翼を搭載した縦型同心二軸攪拌装置）に、酸化防止剤（株）エーピーアイコーポレーション製、製品名：ヨシノックスBB）0.057部をのぞき窓から投入後、該のぞき窓を閉め、真空ポンプを備えた減圧ラインに接続しコンデンサに10℃の冷水を流した。その後、攪拌装置を稼動（内翼：75rpm、外翼：29rpm）させながら、真空ポンプも稼動させ攪拌装置内を徐々に70Torrに減圧し、内温を一旦50℃（ジャケット温度：約81℃）にした後、内温が47～50℃（ジャケット温度：79～81℃）、減圧度が62～70Torrの範囲に納まるように制御し、ホルダータンク内に留出したトルエンの容量または重量を確認しながら（目標固形分：70wt%）運転した。該運転後、攪拌装置内を窒素により解圧し、1.0kg/cm²の微加圧状態とした。このようにして混合物（12）を得た。

混合物（12）は、固形分が71.0wt%であり、ポリマーの重量平均分子量Mwが122,000であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が66.6wt%であった。

（本脱揮）

KRCニーダー（栗本鐵工所（株）製）の本体、供給ラインおよび出口ラインを窒素置換し、ジャケットの熱媒を循環させながら加温し70℃にし、KRCニーダーの出口配管のスチームトレースに蒸気を流し加温した後、KRCニーダーのスクリュウを38rpmで稼動させた。その後、混合物（12）が入った上記攪拌装置を稼動（内翼：停止、外翼：10rpm）させ、該攪拌装置の底に接続しているフラッシュ弁を開き、キアポンプを

稼働させ、混合物(12)をKRCニーダーへ供給し、KRCニーダーの出口から混合物(12)が出てくることを確認した後、真空ポンプを稼働させてKRCニーダー内の減圧を開始して250 Torrまで減圧し、トルエンの留出が十分に安定したことを確認後、さらに減圧度を上げ、減圧度が120 Torr、内温が68.9℃(ジャケット温度:70.0℃)で、KRCニーダーの出口の単管(直径:48mm)から、窒素気流下、棒状体(円柱状、直径:48mm、長さ:300mm)の混合物(13)を得た。

混合物(13)は、固形分が95.6wt%であり、ポリマーの重量平均分子量Mwが126,000であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が65.6wt%であった。

《冷却固化工程》

本脱揮後に得られた混合物(13)を、アルミラミネート袋に入れ十分に窒素置換した後、ヒートシールで密封し、-10~-5℃の冷凍庫内に入れ一昼夜冷却した。

《粒状化工程》

冷却後の混合物(13)を、スポットクーラーで15℃以下に冷却しながら、粉砕機(ホーライ社製、製品名:U-480型)に供給速度0.55kg/minで供給し、粉砕した。

得られた混合物(13)の粉砕品は、目開き1.00~3.34mmのメッシュを通過するものが個数基準で全体の80%以上を占め、含有水分量が2,065ppmで、固形分が96.0wt%、ポリマーの重量平均分子量Mwが126,000であった。

《乾燥工程》

予め、乾燥機として用いるコニカルドライヤー(日空工業(株)製、製品名:バキュームタンブルドライヤー)の内部を、窒素または圧縮空気(ドライエアー)により十分に置換しておき、さらにジャケットの熱媒を20℃に加温して上記乾燥機内部を19℃に昇温しておいた。

この乾燥機に、混合物(13)の粉砕品38.0kgを、乾燥機の投入口から入れ、ボルトで十分に締め密閉した。

次いで、バルブの開閉確認をして、真空ポンプにて乾燥機内を減圧した。減圧度が6 Torr(798Pa)以下で安定し、漏れがないことを確認した後、乾燥機内部に窒素を5L/minで流通させた。この状態(すなわち内部温度20℃、窒素の流通5L/minおよび減圧度6 Torr(798Pa)以下の状態)で、12時間以上保持し、上記粉砕品を乾燥させた。

このように乾燥処理を施して得られた混合物(13)の粉砕品(本発明の正極材料組成物)は、含有水分量が170ppmであり、固形分が100wt%であり、ポリマーの重量平均分子量Mwが126,000であり、ポリマーの分子量分布(Mw/Mn)が1.40であり、Li塩の含有割合は6.8wt%であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が65.6wt%であった。

[実施例2]

《ポリマー溶液の調製》

実施例1と同様にして、ポリマーの重量平均分子量Mwが124,000であり、固形分が45.8wt%である、ポリマー溶液(10)を得た。

《混合工程》

(ポリマー溶液とLi塩との混合)

マックスブレンド翼を搭載した堅型同心攪拌装置(製品名:マックスブレンド翼、住友重機械工業(株)製)を、予め、150℃での加温下、窒素流通下で装置内の水分を除き、窒素置換(1.5kg/cm²までの加圧と0.5kg/cm²までの解圧)を4回行い、ジャケット温度を70℃に昇温した。

予め約80℃に加温保温しておいたポリマー溶液(10)33.30部を、窒素加圧(0.5kg/cm²)により、攪拌装置へ投入した。

さらに、予め窒素置換しておいたLi塩3.28部を、ホッパーから、ベントを開いて、攪拌装置へ投入した。その後、トルエン6.00部で該ホッパー等を洗浄し、洗浄後、攪拌機を稼動(マックスブレンド翼:90rpm)させ、内温を70.2℃(ジャケット温度:71℃)にして、2時間攪拌混合した。

(導電助剤を含む電極活物質と混合)

スーパーブレンド翼(内翼:マックスブレンド翼、外翼:螺旋状変形バッフル)を搭載した堅型同心二軸攪拌装置(製品名:スーパーブレンド、住友重機械工業(株)製)に、窒素を少量流しながら、酸化防止剤((株)エーピーアイコーポレーション製、製品名:ヨシノックスBB)0.076部をのぞき窓から投入後、トルエン30部を仕込み、さらに、導電助剤としてのカーボンブラックを1~8wt%含む電極活物質(US AVES TOR LLC社製、製品名:リチオ化酸化バナジウム/カーボンブレンド)31.68部を、ホッパーから投入した。その後、トルエン10.0部で該ホッパー等を洗浄し、投入口を閉じた。該洗浄後、攪拌装置を稼動(内翼:75rpm、外翼:29rpm)させ、30分間攪拌混合し、スラリーを得た。攪拌終了後、窒素により攪拌装置内を1.6kg/cm²まで加圧し100mmHgまで減圧する脱揮操作を数回繰り返し、系内の余分な水分および溶存酸素を除いた。

前述の、ポリマー溶液とLi塩との混合物42.58部を、前記マックスブレンド翼を搭載した堅型同心攪拌装置から、前記スーパーブレンド翼を搭載した堅型同心二軸攪拌装置へ、両攪拌装置に接続させた配管から、窒素圧1.0kg/cm²、配管温度約100℃で投入した。その後、攪拌装置を稼動(内翼:75rpm、外翼:29rpm)させ、常圧下、内温を50.5℃(ジャケット温度:50.8℃)にし、2時間攪拌混合し、スラリーを得た。

このようにしてスラリー状の混合物(21)を得た。

混合物(21)は、固形分が52.1wt%であり、ポリマーの重量平均分子量Mwが123,000であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が64.6%であり、混合後の分散状態の評価は「◎」であり、混合後の凝集物含有率は、12.9%であった。

《脱揮工程》

30mmφ二軸押出機(プラスチック工学研究所製、製品名:BT-30-S2)のヒーターをONにし、第1ベント、第2ベントおよび第3ベントでは100℃に、第4ベント、第5ベント、ヘッドおよびダイを90℃に加熱する。

上記混合工程におけるスラリー状の混合物(21)の入った攪拌装置内を、窒素で0.05MPaに加圧し、該攪拌装置と二軸押出機の第1ベントとの間に設置したギアポンプ

により、第1ベントの直前まで混合物(21)を満たすようにした後、二軸を低速で回転させ、混合物(21)の供給を開始し、二軸の回転数を100rpmまで上げ、二軸のダイから混合物(21)が出てくることを確認した。その後、真空ポンプを起動させ、第2ベントを349 Torrまで、第3ベントを69 Torrまで減圧して、二軸のダイから吐出量6kg/hで棒状体(円柱状、直径:25mm)の混合物(23)を得た。

混合物(23)は、固形分が98.6wt%であり、ポリマーの重量平均分子量Mwが121,000であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が64.6wt%であった。

《冷却固化工程》

本脱揮後に得られた混合物(23)を、約90℃のまま、圧延二本ロール(関西ロール(株)製、製品名:8×20BOX型ロール機、前ロールの温度:11.3℃、後ロールの温度:11.4℃、ガイド幅:55mm、回転数:0.5rpm)により、厚み2.0mm、幅76.5mm、長さ約10mのシート状にした。

シート状にした混合物(23)を、アルミラミネート袋に入れ十分に窒素置換した後、ヒートシールで密封し、一昼夜以上、室温下で放置して冷却した。

《粒状化工程》

得られたシートをスポットクーラーで15℃以下に冷却しながら、9℃の温度下で、シートカッター((株)ホーライ製、製品名:SGE-220型)に供給速度0.7kg/minで投入し、縦刃回転数59.2Hz、横刃回転数100.0Hzで切断して、角ペレット状の混合物を得た。

得られた角ペレット状の混合物は、厚み1.8mm、幅4.0mmであり、長さは個数基準で全体の70%以上が3.7±0.5mmの範囲を満たすものであり、1粒の平均重量が41.0mgであり、含有水分量が2050ppmで、固形分が99.0wt%で、ポリマーの重量平均分子量Mwが121,000であった。

《乾燥工程》

予め、乾燥機として用いるコニカルドライヤー(日空工業(株)製、製品名:バキュームタンブルドライヤー)の内部を、窒素または圧縮空気(ドライエアー)により十分に置換しておき、さらにジャケットの熱媒を20℃に加温して上記乾燥機内部を19℃に昇温しておいた。

この乾燥機に、角ペレット状の混合物38.0kgを、乾燥機の投入口から入れ、ボルトで十分に締め密閉した。

次いで、バルブの開閉確認をして、真空ポンプにて乾燥機内を減圧した。減圧度が6 Torr(798Pa)以下で安定し、漏れがないことを確認した後、乾燥機内部に窒素を5L/minで流通させた。この状態(すなわち内部温度20℃、窒素の流通5L/minおよび減圧度6 Torr(798Pa)以下の状態)で、12時間以上保持し、上記角ペレット状の混合物を乾燥させた。

このように乾燥処理を施して得られた角ペレット状の混合物(本発明の正極材料組成物)は、含有水分量が150ppmであり、固形分が100wt%であり、ポリマーの重量平均分子量Mwが120,000であり、ポリマーの分子量分布(Mw/Mn)が1.45であり、Li塩の含有割合は6.8wt%であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割

合が65.6wt%であった。

〔実施例3〕

《ポリマー溶液の調製》

実施例1と同様にして、ポリマーの重量平均分子量Mwが124,000であり、固形分が45.8wt%である、ポリマー溶液(10)を得た。

《混合工程》

(ポリマー溶液とLi塩との混合)

実施例1と同様にして、ポリマー溶液とLi塩との混合、さらに、導電助剤を含む電極活物質と混合を行い、固形分が42.8wt%であり、ポリマーの重量平均分子量Mwが123,000であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が64.6%であるこのようにしてスラリー状の混合物(31)を得た。

《脱揮工程》

(プレ脱揮)

混合物(31)が入った上記攪拌装置(スーパーブレンダー翼を搭載した堅型同心二軸攪拌装置)に、酸化防止剤(株)エーピーアイコーポレーション製、製品名:ヨシノックスBB)0.057部をのぞき窓から投入後、該のぞき窓を閉め、真空ポンプを備えた減圧ラインに接続しコンデンサに10℃の冷水を流した。その後、攪拌装置を稼動(内翼:75rpm、外翼:29rpm)させながら、真空ポンプも稼動させ攪拌装置内を徐々に70Torrに減圧し、内温を一旦50℃(ジャケット温度:約81℃)にした後、内温が47~50℃(ジャケット温度:79~81℃)、減圧度が62~70Torrの範囲に納まるように制御し、ホルダータンク内に留出したトルエンの容量または重量を確認しながら(目標固形分:70wt%)運転した。該運転後、攪拌装置内を窒素により解圧し、1.0kg/cm²の微加圧状態とした。このようにして混合物(32)を得た。

混合物(32)は、固形分が71.0wt%であり、ポリマーの重量平均分子量Mwが122,000であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が66.6wt%であった。

(本脱揮)

KRCニーダー(栗本鐵工所(株)製)の本体、供給ラインおよび出口ラインを窒素置換し、ジャケットの熱媒を循環させながら加温し70℃にし、KRCニーダーの出口配管のスチームトレースに蒸気を流し加温した後、KRCニーダーのスクリューを38rpmで稼動させた。その後、混合物(32)が入った上記攪拌装置を稼動(内翼:停止、外翼:10rpm)させ、該攪拌装置の底に接続しているフラッシュ弁を開き、キアポンプを稼動させ、混合物(32)をKRCニーダーへ供給し、KRCニーダーの出口から混合物(32)が出てくることを確認した後、真空ポンプを稼動させてKRCニーダー内の減圧を開始して250Torrまで減圧し、トルエンの留出が十分に安定したことを確認後、さらに減圧度を上げ、減圧度が120Torr、内温が68.9℃(ジャケット温度:70.0℃)で、KRCニーダーの出口の単管(直径:50mm)から、窒素気流下、棒状体(円柱状、直径:48mm、長さ:300mm)の混合物(33)を得た。

混合物(33)は、固形分が95.6wt%であり、ポリマー成分の重量平均分子量Mwが126,000であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が65.6wt%であ

った。

《粒状化工程》

KRCニーダーの出口の単管に沿わせてSUS製ワイヤーを直接当て、該単管から吐出させた80～90℃の棒状体の混合物(33)を、長さ2～30cmずつに切断し、ブロック状(塊状)の混合物を得た。

得られたブロック状の混合物は、含有水分量が2070ppmで、固形分が96.0wt%で、ポリマー成分の重量平均分子量Mwが126,000であった。

《乾燥工程》

予め、乾燥機として用いるコニカルドライヤー(日空工業(株)製、製品名:バキュームタンブルドライヤー)の内部を、窒素または圧縮空気(ドライエアー)により十分に置換しておき、さらにジャケットの熱媒を20℃に加温して上記乾燥機内部を19℃に昇温しておいた。

この乾燥機に、得られたブロック状の混合物38.0kgを、乾燥機の投入口から入れ、ボルトで十分に締め密閉した。

次いで、バルブの開閉確認をして、真空ポンプにて乾燥機内を減圧した。減圧度が6 Torr (798 Pa)以下で安定し、漏れがないことを確認した後、乾燥機内部に窒素を5L/minで流通させた。この状態(すなわち内部温度20℃、窒素の流通5L/minおよび減圧度6 Torr (798 Pa)以下の状態)で、12時間以上保持し、上記ブロック状の混合物を乾燥させた。

このように乾燥処理を施して得られたブロック状の混合物(本発明の正極材料組成物)は、含有水分量が170ppmであり、固形分が100wt%であり、ポリマーの重量平均分子量Mwが126,000であり、ポリマーの分子量分布(Mw/Mn)が1.40であり、Li塩の含有割合は6.9wt%であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が64.6wt%であった。

[実施例4]

《ポリマー溶液の調製》

実施例1と同様にして、ポリマーの重量平均分子量Mwが124,000であり、固形分が45.8wt%である、ポリマー溶液(10)を得た。

《混合工程》

(ポリマー溶液とLi塩との混合)

マックスブレンド翼を搭載した0.07Lの堅型同心攪拌装置(製品名:マックスブレンド翼、住友重機械工業(株)製)を、予め、150℃での加温下、窒素流通下で装置内の水分を除き、窒素置換(1.5kg/cm²までの加圧と0.5kg/cm²までの解圧)を4回行い、ジャケット温度を70℃に昇温した。

予め約80℃に加温保温しておいたポリマー溶液(10)25.41部を、窒素加圧(0.5kg/cm²)により、攪拌装置へ投入した。

さらに、予め窒素置換しておいたLi塩2.48部を、ホッパーから、ベントを開いて、攪拌装置へ投入した。その後、攪拌機を稼動(マックスブレンド翼:20rpm)させ、内温を71℃(ジャケット温度:72℃)にして、5時間攪拌混合した。

(導電助剤を含む電極活物質と混合)

マックスブレンド翼を搭載した0.07Lの堅型同心攪拌装置（製品名：マックスブレンド翼、住友重機械工業（株）製）に、窒素を少量流しながら、トルエン32.84部および前述の（ポリマー溶液とLi塩との混合）で得られた溶液（ポリマー溶液とLi塩との混合物）2.40部を仕込み、攪拌装置を稼動（125rpm）させた。次いで、導電助剤としてのカーボンブラックを1~8wt%含む電極活物質（US AVESTOR LLC社製、製品名：リチオ化酸化バナジウム/カーボンブレンド）20.53部を5回に分けて7分間かけてホッパーから投入した。その後、内温を35℃（ジャケット温度：36℃）にして、2時間攪拌混合し、スラリーを得た。攪拌終了後、窒素により攪拌装置内を1.6kg/cm²まで加圧し100mmHgまで減圧する脱揮操作を数回繰り返して、系内の余分な水分および溶存酸素を除いた。

前述の、ポリマー溶液とLi塩との混合物21.68部を、ポリマー溶液とLi塩との混合に用いた堅型同心攪拌装置から、前記マックスブレンド翼を搭載した0.07Lの堅型同心攪拌装置へ、両攪拌装置に接続させた配管から、窒素圧1.0kg/cm²、配管温度約100℃で投入した。その後、攪拌装置を稼動（125rpm）させ、常圧下、内温を50℃（ジャケット温度：52℃）にし、5時間攪拌混合し、スラリーを得た。

このようにしてスラリー状の混合物（41）を得た。

混合物（41）は、固形分が44.6wt%であり、ポリマーの重量平均分子量Mwが120,000であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が63.5wt%であり、Li塩の含有割合が6.7wt%であり、混合後の分散状態の評価は「◎」であり、混合後の凝集物含有率は、1.0%であった。

《脱揮工程》

44mmφ二軸押出機（日本製鋼所製、製品名：TEX44）のジャケット熱媒を循環させヒーターをONにし、リアベント、第1ベントから第4ベント、バレル、ヘッドおよびダイまでを110℃に加熱する。

上記混合工程におけるスラリー状の混合物（41）の入った攪拌装置内を、窒素で0.05MPaに加圧し、該攪拌装置と二軸押出機のリアベントとの間に設置したギアポンプにより、リアベントの直前まで混合物（41）を満たすようにした後、二軸を低速で回転させ、混合物（41）の供給を開始し、二軸の回転数を80rpmまで上げ、二軸のダイから混合物（41）が出てくることを確認した。その後、真空ポンプを起動させ、リアベントを420Torrまで、第1ベントを120Torrまで、第2ベントから第4ベントを200Torrまで減圧して、二軸のダイから吐出量15.3kg/hで棒状体（円柱状、直径：2.8mm）の混合物（43）を得た。

混合物（43）は、固形分が98.8wt%であり、ポリマーの重量平均分子量Mwが122,000であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が63.5wt%であり、Li塩の含有割合が6.7wt%であった。

《冷却固化工程》

脱揮後に得られた円柱状の混合物（43）は、二軸のダイから押出された直後、二軸の回転で生じるせん断熱により約160℃となっているが、同温度のまま、圧延二本ロール（関西ロール（株）製、製品名：8×20BOX型ロール機、前ロールの温度：10℃、後ロールの温度：10℃、ガイド幅：55mm、回転数：1.0rpm）により、厚み2

0 mm、幅100 mmのシート状にした。

シート状にした混合物(43)を、長さ2 mのダクトに0.25 m/分で送り、温度9 °Cの冷風を風速1 m/秒で当て、シートの温度が30 °C以下になるまで冷却した。

《粒状化工程》

得られたシートをスポットクーラーで15 °C以下に冷却しながら、9 °Cの温度下で、シートカッター(株)ホーライ製、製品名:SGE-220型)に供給速度0.7 kg/minで投入し、縦刃回転数59.2 Hz、横刃回転数100.0 Hzで切断して、角ペレット状の混合物を得た。

得られた角ペレット状の混合物を、振動篩い機(株)セイシン企画製、製品名:ローテックス1302)にかけて、紐状物のような切断不十分の大きな異物を除きながら、シングルスクリータイプ振動フィルターから疎水性シリカ微粒子(日本アエロジル製、アエロジルR972)を供給し、振動させながら角ペレット状の混合物に約0.1 wt%まぶした。

得られた角ペレット状の混合物は、厚み1.8 mm、幅4.0 mmであり、長さは個数基準で全体の70%以上が3.7 ± 0.5 mmの範囲を満たすものであり、1粒の平均重量が41.0 mgであり、含有水分量が2050 ppmで、固形分が99.0 wt%で、ポリマーの重量平均分子量Mwが121,000であった。

《乾燥・調湿工程》

予め、調湿機として用いるナウターミキサー(神鋼環境ソリューション製、製品名:SVミキサー)の内部を、窒素または圧縮空気(ドライエア)により十分に置換しておき、さらにジャケットの熱媒を24 °Cに加温して上記調湿機内部を25 °Cに昇温しておいた。

この調湿機に、角ペレット状の混合物50 kgを、調湿機の投入口から入れ、ボルトで十分に締め密閉した。

次いで、ナウターミキサーを攪拌しながらスプレーノズルから水分1500 ppm相当の水(約75 g)を噴霧し、噴霧後、約10分間攪拌混合した。その後、4時間静置して水分量が平衡に達するようにし、上記角ペレット状の混合物を乾燥・調湿させた。

このように乾燥・調湿処理を施して得られた角ペレット状の混合物(本発明の正極材料組成物)は、含有水分量が1880 ppmであり、固形分が100 wt%であり、ポリマーの重量平均分子量Mwが120,000であり、ポリマーの分子量分布(Mw/Mn)が1.38であり、Li塩の含有割合は6.8 wt%であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が64.6 wt%であった。

〔実施例5〕

《ポリマー溶液の調製》

実施例1と同様にして、ポリマーの重量平均分子量Mwが124,000であり、固形分が45.8 wt%である、ポリマー溶液(10)を得た。

《混合工程》

(ポリマー溶液とLi塩との混合)

マックスブレンド翼を搭載した0.07 Lの堅型同心攪拌装置(製品名:マックスブレンド翼、住友重機械工業(株)製)を、予め、150 °Cでの加温下、窒素流通下で装置内

の水分を除き、窒素置換（ 1.5 kg/cm^2 までの加圧と 0.5 kg/cm^2 までの解圧）を4回行い、ジャケット温度を 70°C に昇温した。

予め約 80°C に加温保温しておいたポリマー溶液（10）25.41部を、窒素加圧（ 0.5 kg/cm^2 ）により、攪拌装置へ投入した。

さらに、予め窒素置換しておいたLi塩2.48部を、ホッパーから、ベントを開いて、攪拌装置へ投入した。その後、攪拌機を稼動（マックスブレンド翼： 20 rpm ）させ、内温を 71°C （ジャケット温度： 72°C ）にして、5時間攪拌混合した。

（導電助剤を含む電極活物質と混合）

ログボーン翼（神鋼環境ソリューション社製、製品名：ログボーン）を搭載した0.07Lの堅型同心攪拌装置に、窒素を少量流しながら、トルエン24.02部およびポリマー溶液（10）1.07部を仕込み、攪拌装置を稼動（ 52 rpm ）させた。次いで、導電助剤としてのカーボンブラックを1~8wt%含む電極活物質（US AVESTOR LLC社製、製品名：リチオ化酸化バナジウム/カーボンブレンド）27.49部を5回に分けて10分間かけてホッパーから投入した。その後、内温を 25°C （ジャケット温度： 24°C ）にして、2時間攪拌混合し、スラリーを得た。攪拌終了後、窒素により攪拌装置内を 1.6 kg/cm^2 まで加圧し 100 mmHg まで減圧する脱揮操作を数回繰り返し、系内の余分な水分および溶存酸素を除いた。

前述の、ポリマー溶液とLi塩との混合物31.17部を、ポリマー溶液とLi塩との混合に用いた堅型同心攪拌装置から、前記ログボーン翼を搭載した0.07Lの堅型同心攪拌装置へ、両攪拌装置に接続させた配管から、窒素圧 1.0 kg/cm^2 、配管温度約 100°C で投入した。その後、攪拌装置を稼動（ 30 rpm ）させ、常圧下、内温を 50°C （ジャケット温度： 52°C ）にし、3時間攪拌混合し、スラリーを得た。

このようにしてスラリー状の混合物（51）を得た。

混合物（51）は、固形分が53.1wt%であり、ポリマーの重量平均分子量 M_w が120,000であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が64.3wt%であり、Li塩の含有割合が6.2wt%であり、混合後の分散状態の評価は「◎」であり、混合後の凝集物含有率は、1.2%であった。

《脱揮工程》

30 mm φ二軸押出機（プラスチック工学研究所製、製品名：BT-30-S2）のヒーターをONにし、第1ベント、第2ベントおよび第3ベントでは 100°C に、第4ベント、第5ベント、ヘッドおよびダイを 90°C に加熱する。

上記混合工程におけるスラリー状の混合物（51）の入った攪拌装置内を、窒素で 0.05 MPa に加圧し、該攪拌装置と二軸押出機の第1ベントとの間に設置したギアポンプにより、第1ベントの直前まで混合物（51）を満たすようにした後、二軸を低速で回転させ、混合物（51）の供給を開始し、二軸の回転数を 100 rpm まで上げ、二軸のダイから混合物（51）が出てくることを確認した。その後、真空ポンプを起動させ、第2ベントを 349 Torr まで、第3ベントを 69 Torr まで減圧して、二軸のダイから吐出量 6 kg/h で棒状体（円柱状、直径： 25 mm ）の混合物（53）を得た。

混合物（53）は、固形分が98.5wt%であり、ポリマーの重量平均分子量 M_w が121,000であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が63.6wt%であり、

Li 塩の含有割合が 6.6 wt%であった。

《粒状化工程》

二軸押し出し機の出口の単管の先端部分に、ピアノ線（線径 0.3 mm、長さ 5 m）を約 1.7 mm/秒で回転させることができるホットカッターを設置し、該単管から吐出させた 90~120℃の棒状体（直径 25 mm）の混合物（53）を、長さ約 25 cm ずつに切断し、ブロック状（塊状）の混合物を得た。

得られたブロック状の混合物は、含有水分量が 250 ppm で、固形分が 98.6 wt% で、ポリマーの重量平均分子量 M_w が 121,000 であった。

《冷却固化工程》

得られたブロック状の混合物（53）を、金網状のベルトの上に落とし、振動させながら、0.25 m/分で送り、温度 5~10℃の冷風を風速 1~1.5 m/秒で当て、ブロックの温度が 30℃以下になるまで冷却した。

《乾燥・調湿工程》

予め、調湿に用いる金属製のホッパーの内部を露点 -5~0℃の圧縮空気（ドライエア）により十分に置換しておき、ブロック状の混合物 50 kg を投入口から入れ、ボルトで十分に締め密閉した。次いで、ホッパーの下部から、露点 -5~0℃の圧縮空気（ドライエア）を 4 時間流し、水分量が平衡に達するようにし、上記ブロック状の混合物を乾燥・調湿させた。

このように乾燥・調湿処理を施して得られた角ペレット状の混合物（本発明の正極材料組成物）は、含有水分量が 1620 ppm であり、固形分が 100 wt% であり、ポリマーの重量平均分子量 M_w が 120,000 であり、ポリマーの分子量分布 (M_w/M_n) が 1.38 であり、Li 塩の含有割合は 6.8 wt% であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が 64.4 wt% であった。

〔実施例 6〕

《ポリマー溶液の調製》

実施例 1 と同様にして、ポリマーの重量平均分子量 M_w が 124,000 であり、固形分が 45.8 wt% である、ポリマー溶液（10）を得た。

《混合工程》

（ポリマー溶液と Li 塩との混合）

マックスブレンド翼を搭載した 0.07 L の堅型同心攪拌装置（製品名：マックスブレンド翼、住友重機械工業（株）製）を、予め、150℃での加温下、窒素流通下で装置内の水分を除き、窒素置換（1.5 kg/cm²までの加圧と 0.5 kg/cm²までの解圧）を 4 回行い、ジャケット温度を 70℃に昇温した。

予め約 80℃に加温保温しておいたポリマー溶液（10）27.76 部を、窒素加圧（0.5 kg/cm²）により、攪拌装置へ投入した。

さらに、予め窒素置換しておいた Li 塩 3.33 部を、ホッパーから、ベントを開いて、攪拌装置へ投入した。その後、攪拌機を稼動（マックスブレンド翼：20 rpm）させ、内温を 70℃（ジャケット温度：71℃）にして、6 時間攪拌混合した。

（導電助剤を含む電極活物質と混合）

マックスブレンド翼を搭載した 0.07 L の堅型同心攪拌装置（製品名：マックスブレン

ンド翼、住友重機械工業（株）製）に、窒素を少量流しながら、トルエン 32.80部およびポリマー溶液（10）4.38部を仕込み、攪拌装置を稼動（125rpm）させ、内温を35℃（ジャケット温度：36℃）にして、1時間攪拌混合した。次いで、導電助剤としてのカーボンブラックを1～8wt%含む電極活物質（US AVESTOR LLC社製、製品名：リチオ化酸化バナジウム／カーボンブレンド）20.53部を5回に分けて11分間かけてホッパーから投入した。その後、内温を35℃（ジャケット温度：36℃）で、2時間攪拌混合し、スラリーを得た。その後、窒素により攪拌装置内を1.6kg/cm²まで加圧し100mmHgまで減圧する脱揮操作を数回繰り返し、系内の余分な水分および溶存酸素を除いた。

前述の、ポリマー溶液とLi塩との混合物19.74部を、ポリマー溶液とLi塩との混合に用いた堅型同心攪拌装置から、前記マックスブレンド翼を搭載した0.07Lの堅型同心攪拌装置へ、両攪拌装置に接続させた配管から、窒素圧1.0kg/cm²、配管温度約100℃で投入した。その後、攪拌装置を稼動（125rpm）させ、常圧下、内温を49℃（ジャケット温度：50℃）にし、5時間攪拌混合して、スラリー状の混合物（61）を得た。

このようにして得られたスラリー状の混合物（61）（本発明の正極材料組成物）は、固形分が44.6wt%であり、ポリマーの重量平均分子量Mwが120,000であり、導電助剤を含む電極活物質の含有割合が63.5wt%であり、Li塩の含有割合が6.7wt%であり、混合後の分散状態の評価は「◎」であり、混合後の凝集物含有率は、0.2%であった。

以上の各実施例で得られた正極材料組成物を用いて、リチウム2次電池の正極を作製し、その電池性能を評価したところ、いずれの実施例で得られた正極材料組成物に基づくりチウム電池も、良好な性能を発揮するものであった。

産業上の利用可能性

本発明の製造方法は、リチウム2次電池の正極に用い得る材料用組成物を調製する方法として好適である。

請 求 の 範 囲

1. ポリマー、電解質塩化合物、電極活物質および導電助剤を必須成分とする正極材料組成物を得る方法において、前記ポリマーに対する前記電解質塩化合物、電極活物質および導電助剤の混合は、ポリマーにまず電解質塩化合物のみを溶解状に混合する工程（I）と、ポリマーに電解質塩化合物を混合したのちの混合物に電極活物質および導電助剤を同時または前後して混合する工程（II）とに分けて行う、ことを特徴とするリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

2. 前記工程（I）と前記工程（II）の両方または一方を溶媒存在下で行う、請求項1に記載のリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

3. 溶媒存在下で行う工程ののちに、得られた混合物が流動性を失わない程度で該混合物中の溶媒を揮発させる工程（III）をも備える、請求項2に記載のリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

4. 正極材料組成物となる混合物を冷却し固化させる工程、混合物を粒状化する工程、および、混合物を乾燥および/または調湿する工程のうちの少なくとも1つをも備える、請求項2または3に記載のリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

5. 前記工程（I）と前記工程（II）の両方を溶媒の非存在下で行い、前記工程（I）および工程（II）ののち、正極材料組成物となる混合物を冷却し固化させる工程、混合物を粒状化する工程、および、混合物を乾燥および/または調湿する工程のうちの少なくとも1つをも備える、請求項1に記載のリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

6. 少なくとも一つの工程を不活性ガス雰囲気下で行う、請求項1から5までのいずれかに記載のリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

7. 前記ポリマーの重量平均分子量を Mw_0 とし、最終工程後の混合物中のポリマーの重量平均分子量を Mw としたときに、下記式（1）により求められる重量平均分子量減少率（ D_{Mw} ）が10%以下である、請求項1から6までのいずれかに記載のリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

$$D_{Mw} (\%) = [(Mw_0 - Mw) / Mw_0] \times 100 \quad (1)$$

8. 前記電極活物質が、 $Li_xV_yO_z$ （ただし、 x 、 y および z は、それぞれ互いに独立、かつ、 $0 < x \leq 2$ 、 $y = (mx + 2z) / n$ および $z = (mx + ny) / 2$ （ただし、 m は Li の価数であり、 n は V の価数で4以上の実数である。）を満足する実数である。）である、請求項1から7までのいずれかに記載のリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

9. 前記ポリマーがイオン導電性のポリエーテル重合体である、請求項1から8までのいずれかに記載のリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

補正書の請求の範囲

JP 2005/016469

補正書の請求の範囲 [2006年2月6日(06.02.06)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲1は補正された;出願当初の請求の範囲9は取り下げられた;他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. (補正後) ポリマー、電解質塩化合物、電極活物質および導電助剤を必須成分とする正極材料組成物を得るに当たって、前記ポリマーに対する前記電解質塩化合物、電極活物質および導電助剤の混合は、ポリマーにまず電解質塩化合物のみを溶解状に混合する工程(I)と、ポリマーに電解質塩化合物を混合したのちの混合物に電極活物質および導電助剤を同時または前後して混合する工程(II)とに分けて行う、正極材料組成物の製造方法において、前記ポリマーがエチレンオキシド系共重合体であることを特徴とするリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

2. 前記工程(I)と前記工程(II)の両方または一方を溶媒存在下で行う、請求項1に記載のリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

3. 溶媒存在下で行う工程ののちに、得られた混合物が流動性を失わない程度で該混合物中の溶媒を揮発させる工程(III)をも備える、請求項2に記載のリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

4. 正極材料組成物となる混合物を冷却し固化させる工程、混合物を粒状化する工程、および、混合物を乾燥および/または調湿する工程のうちの少なくとも1つをも備える、請求項2または3に記載のリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

5. 前記工程(I)と前記工程(II)の両方を溶媒の非存在下で行い、前記工程(I)および工程(II)ののち、正極材料組成物となる混合物を冷却し固化させる工程、混合物を粒状化する工程、および、混合物を乾燥および/または調湿する工程のうちの少なくとも1つをも備える、請求項1に記載のリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

6. 少なくとも一つの工程を不活性ガス雰囲気下で行う、請求項1から5までのいずれかに記載のリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

7. 前記ポリマーの重量平均分子量を Mw_0 とし、最終工程後の混合物中のポリマーの重量平均分子量を Mw としたときに、下記式(1)により求められる重量平均分子量減少率(D_{Mw})が10%以下である、請求項1から6までのいずれかに記載のリチウム2次電池用正極材料組成物の製造方法。

$$D_{Mw} (\%) = [(Mw_0 - Mw) / Mw_0] \times 100 \quad (1)$$

8. 前記電極活物質が、 $Li_xV_yO_z$ (ただし、 x 、 y および z は、それぞれ互いに独立、かつ、 $0 < x \leq 2$ 、 $y = (mx + 2z) / n$ および $z = (mx + ny) / 2$ (ただし、 m は Li の価数であり、 n は V の価数で4以上の実数である。)を満足する実数である。)である、請求項1から7までのいずれかに記載のリチウム2次電池用正極材料組成物

の製造方法。

9. (削除)

条約19条に基づく説明書

国際調査機関の見解書で引用されている文献5は請求項1の発明を開示している。しかし、国際調査機関の見解書が引用文献1も請求項1の発明を開示していると認定しているのは誤りである。請求項1の発明では、ポリマーにまず電解質塩化合物のみを溶解状に混合した（工程（I））後、得られた混合物に電極活物質および導電助剤を同時または前後して混合する（工程（II））ことにより、正極材料組成物を得るのに対し、引用文献1に記載されている発明では、エチレンオキシド等の架橋樹脂前駆体（これはポリマーではなくモノマー）を溶媒に溶解して得られた溶液に、リチウム含有複合酸化物等の正極活物質（これは電解質塩化合物ではない）の粉体を分散（これは溶解ではない）して加熱することにより、前記架橋樹脂前駆体を架橋させて前記正極活物質表面に保護膜として形成し、その保護膜が形成された前記正極活物質とバインダー樹脂と導電材料とをバインダー樹脂溶解用溶媒中で混合して正極合剤スラリーを調製する。したがって、両発明は、正極材料組成物の構成成分の混合の手法が完全に異なるからである。

引用文献5の開示により請求項1の発明には新規性がないので、請求項1に対し、ポリマーを、請求項9で限定しているイオン導電性のポリエーテル重合体をさらに限定したエチレンオキシド系共重合体（明細書第8頁第1行～第9頁第10行）に限定するとともに、この限定が特徴であることを明記する補正を行った。そして、この請求項1の補正に伴い、請求項9を削除した。

上記補正後の請求項1の発明は、ポリマーがエチレンオキシド系共重合体であることを特徴としている。このエチレンオキシド系共重合体は、どの引用文献にも開示されていない。なお、国際調査機関の見解書が認定しているように引用文献5にポリエチレンオキシドが開示されているが、このポリエチレンオキシドは、エチレンオキシドの単独重合体であって、上記エチレンオキシド系共重合体のような共重合体ではない。したがって、補正後の請求項1の発明は新規性および進歩性を有する。

請求項2～8は上記新規性・進歩性を有する補正請求項1に従属するものである。したがって、請求項2～8の発明は新規性・進歩性を有している。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/04 (2006.01), *H01M4/02* (2006.01), *H01M4/58* (20063.01),
H01M4/62 (2006.01), *H01M10/40* (2006.01)

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)

H01M4/04 (2006.01), *H01M4/02* (2006.01), *H01M4/58* (20063.01),
H01M4/62 (2006.01), *H01M10/40* (2006.01)

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 1996-2005
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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.
P, X	JP 2004-259635 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 September, 2004 (16.09.04), Par. Nos. [0017], [0021], [0025], [0035], [0046] to [0049] (Family: none)	1-9
X Y	JP 2002-352799 A (Hitachi, Ltd., Hitachi Maxell, Ltd.), 06 December, 2002 (06.12.02), Claim 2; Par. Nos. [0017], [0029], [0041], [0051] (Family: none)	1-4, 6, 7, 9 8

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 December, 2005 (06.12.05)

Date of mailing of the international search report
10 January, 2005 (10.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016469

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-500883 A (Dowty Electronic Components Ltd.), 13 February, 1992 (13.02.92), Claims 1 to 19; full description & WO 91/1572 A1 & EP 435991 A1	8
Y	JP 63-307663 A (Bridgestone Corp.), 15 December, 1988 (15.12.88), Claims 1 to 3; full description & US 4803137 A & DE 3816778 A1	8
Y	JP 2002-319434 A (Sharp Corp.), 31 October, 2002 (31.10.02), Par. No. [0021] & WO 2002/87004 A1 & US 2005/74675 A1	8
X	WO 2003/094262 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.), 13 November, 2003 (13.11.03), Page 5, lines 17 to 24; page 7, lines 13 to 19; page 8, line 27 to page 9, line 20; page 11, lines 9 to 22; page 12, line 20 to page 14, line 13; Fig. 1 & JP 2005-524936 A	1-9
A	JP 7-29605 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 January, 1995 (31.01.95), Full text (Family: none)	1-4,6-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **H01M4/04** (2006.01), **H01M4/02** (2006.01), **H01M4/58** (2006.01), **H01M4/62** (2006.01), **H01M10/40** (2006.01)

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. **H01M4/04** (2006.01), **H01M4/02** (2006.01), **H01M4/58** (2006.01), **H01M4/62** (2006.01), **H01M10/40** (2006.01)

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
P, X	JP 2004-259635 A (日本ゼオン株式会社) 2004.09.16, 段落【0017】、【0021】、【0025】、【0035】、【0046】 - 【0049】 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 2002-352799 A (株式会社日立製作所、日立マクセル株式会社) 2002.12.06, 請求項2、段落【0017】、【0029】、【0041】、【0051】 (ファミリーなし)	1-4, 6, 7, 9
Y		8
Y	JP 4-500883 A (ドウテイー エレクトロニツク コンポー	8

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 06.12.2005	国際調査報告の発送日 10.01.2006
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 原 賢一 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 請求の範囲の番号
	ネンツ リミテッド) 1992.02.13, 請求項1-19、明細書全体 & WO 91/1572 A1 & EP 435991 A1	
Y	JP 63-307663 A (株式会社ブリヂストン) 1988.12.15, 請求項1-3、明細書全体 & US 4803137 A & DE 3816778 A1	8
Y	JP 2002-319434 A (シャープ株式会社) 2002.10.31, 段落【0021】 & WO 2002/87004 A1 & US 2005/74675 A1	8
X	WO 2003/094262 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2003.11.13, 第5頁第17行-第24行、第7頁第13行-第19行、第8頁第27行-第9頁第20行、第11頁第9行-第22行、第12頁第20行-第14頁第13行、第1図 & JP 2005-524936 A	1-9
A	JP 7-29605 A (富士写真フイルム株式会社) 1995.01.31, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 6-9