



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115279801 B

(45) 授权公告日 2024.05.07

(21) 申请号 202180020605.5

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2021.07.13

C08F 8/28 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08F 8/12 (2006.01)

申请公布号 CN 115279801 A

C08F 16/38 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.11.01

C08F 218/08 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08L 29/14 (2006.01)

2020-120668 2020.07.14 JP

C09D 17/00 (2006.01)

2021-047650 2021.03.22 JP

H01M 4/139 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2022.09.09

JP 2002244242 A, 2002.08.30

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 2015141883 A, 2015.08.03

PCT/JP2021/026318 2021.07.13

JP 2016079345 A, 2016.05.16

(87) PCT国际申请的公布数据

JP H11116620 A, 1999.04.27

W02022/014596 JA 2022.01.20

JP S5811046 A, 1983.01.21

(73) 专利权人 积水化学工业株式会社

JP S58134087 A, 1983.08.10

地址 日本大阪府

US 5139995 A, 1992.08.18

(72) 发明人 竹中启祐 浅羽祐太郎 佐佐木润

US 5453342 A, 1995.09.26

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

审查员 寿建宏

公司 11021

权利要求书2页 说明书23页

专利代理人 王永红

(54) 发明名称

改性聚乙烯醇缩醛树脂、蓄电池电极用组合物、颜料组合物

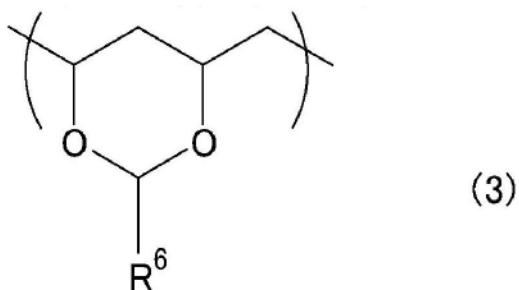
(57) 摘要

本发明的目的在于提供使用了改性聚乙烯醇缩醛树脂的蓄电池电极用组合物和颜料组合物，所述改性聚乙烯醇缩醛树脂的分散性、粘接性、经时稳定性优异，并且在用于蓄电池的电极时能够防止由电解液导致的劣化，能够制作高输出功率的蓄电池。本发明是包含具有氯原子的结构单元的改性聚乙烯醇缩醛树脂。

1. 一种改性聚乙烯醇缩醛树脂,其包含具有氯原子的结构单元,并且含有0.1摩尔%以上且32.8摩尔%以下的所述具有氯原子的结构单元,所述具有氯原子的结构单元为氯原子经由缩醛键而键合的结构、或者在侧链具有氯原子、或含氯原子的基团的结构。

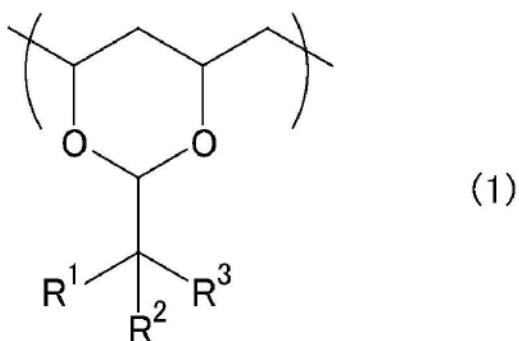
2.根据权利要求1所述的改性聚乙烯醇缩醛树脂,其中,具有氯原子的结构单元为氯原子经由缩醛键而键合的结构。

3. 根据权利要求1所述的改性聚乙烯醇缩醛树脂，其中，具有氯原子的结构单元具有下述式(3)所示的结构，



式(3)中, R^6 表示含氯原子的烃基。

4. 根据权利要求2或3所述的改性聚乙烯醇缩醛树脂，其中，具有氯原子的结构单元具有下述式(1)所示的结构，

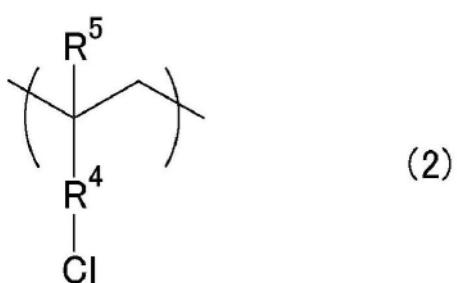


式(1)中, R^1 表示氯原子或氯烷基, R^2 、 R^3 各自独立地表示氢原子或氯原子。

5.根据权利要求4所述的改性聚乙烯醇缩醛树脂,其中,式(1)中,R¹为氯原子、-CH₂C1或-CH₂CH₂C1。

6. 根据权利要求3所述的改性聚乙烯醇缩醛树脂,其中,式(3)中,R⁶为氯苯基或氯烷基苯基。

7. 根据权利要求1所述的改性聚乙烯醇缩醛树脂,其中,具有氯原子的结构单元具有下述式(2)所示的结构:



式(2)中, R^4 表示单键或亚烷基, R^5 表示氢原子、氯原子或氯烷基。

8. 根据权利要求1或2所述的改性聚乙烯醇缩醛树脂,其聚合度为200~4000。
9. 根据权利要求1或2所述的改性聚乙烯醇缩醛树脂,其羟基量为20摩尔%~70摩尔%。
10. 根据权利要求1或2所述的改性聚乙烯醇缩醛树脂,其非氯化缩醛度为20摩尔%~75摩尔%。
11. 根据权利要求1或2所述的改性聚乙烯醇缩醛树脂,其通过燃烧离子色谱法测定的氯原子含量A为0.1重量%~15重量%。
12. 一种蓄电池电极用组合物,其含有权利要求1~11中任一项所述的改性聚乙烯醇缩醛树脂、有机溶剂和活性物质。
13. 一种颜料组合物,其含有权利要求1~11中任一项所述的改性聚乙烯醇缩醛树脂、有机溶剂和颜料。
14. 一种蓄电池电极用组合物,其含有权利要求1~11中任一项所述的改性聚乙烯醇缩醛树脂、聚偏氟乙烯树脂、有机溶剂和活性物质。

改性聚乙烯醇缩醛树脂、蓄电池电极用组合物、颜料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及分散性、粘接性、经时稳定性优异、并且在用于蓄电池的电极时能够防止由电解液导致的劣化、能够制作高输出功率的蓄电池的改性聚乙烯醇缩醛树脂、使用了该改性聚乙烯醇缩醛树脂的蓄电池电极用组合物和颜料组合物。

背景技术

[0002] 聚乙烯醇缩醛树脂是以聚乙烯醇为原料而合成的树脂，在侧链具有乙酰基、羟基和缩醛基。由此，能够表现出优异的强韧性、粘接性等。另外，通过改变侧链基的比率，能够改变树脂物性。利用这样的特性，在例如蓄电池的电极、颜料组合物、陶瓷生片等多种用途中使用聚乙烯醇缩醛树脂。

[0003] 另外，近年来，随着便携式摄像机、便携式个人计算机等便携式电子设备的普及，作为移动用电源的蓄电池(二次电池)的需求急剧增加。另外，对于这样的二次电池的小型化、轻量化、高能量密度化的要求非常高。

[0004] 因此，作为二次电池，将锂或锂合金用于负极电极的锂二次电池的研究开发盛行。该锂二次电池具有如下的优异的特征：具有高能量密度，自放电也少，重量轻。

[0005] 目前，特别是作为锂二次电池的电极用的粘结剂最广泛使用的是以聚偏氟乙烯(PVDF)为代表的氟系树脂。

[0006] 然而，在使用氟系树脂作为粘结剂的情况下，虽然能够制作具有挠性的薄膜，但集电体与活性物质的粘结性差，因此在电池制造工序时活性物质的一部分或全部有可能从集电体剥离、脱落。另外，在进行电池的充放电时，在活性物质内反复进行锂离子的嵌入、脱嵌，与此相伴，还存在有可能引起活性物质从集电体剥离、脱落的问题。

[0007] 为了解决上述问题，还尝试了使用PVDF以外的粘结剂，例如，在专利文献1中记载了一种包含含酸性官能团的单体和含酰胺基的单体的共聚物的非水二次电池用粘结剂。

[0008] 通过使用这样的粘结剂，从而电解液耐性优异，与电极的密合性良好，并且能够实现制造时的安全性。

[0009] 另一方面，在墨液、涂料中，使用在粘结剂树脂中配合颜料和其他添加剂并使它们分散于溶剂中而成的物质，作为粘结剂树脂，广泛使用聚乙烯醇缩丁醛树脂等聚乙烯醇缩醛树脂。

[0010] 在专利文献2中记载了在使用了相对于25℃下的乙醇的溶解度大于7重量%的树脂的油性圆珠笔用墨液中，使用聚乙烯醇缩醛树脂作为树脂。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1：日本专利第5708872号公报

[0014] 专利文献2：日本特开2001-172543号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 然而,在使用了专利文献1中记载的粘结剂的情况下,活性物质的分散性变低,在涂敷时产生涂敷不均,或者产生所得到的电池的容量不足。

[0017] 另外,在使用这样的树脂的情况下,电极的电阻高。

[0018] 此外,由于发生由电解液引起的溶解,所以存在导致电池耐久性降低的问题。

[0019] 此外,即使在使用专利文献2中记载的墨液的情况下,也存在颜料的分散性、经时的分散稳定性不充分的问题。

[0020] 本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂的分散性、粘接性和经时稳定性优异。另外,在用于蓄电池的电极时能够降低电极电阻,防止由电解液导致的劣化,能够制作高输出功率的蓄电池。

[0021] 即,本发明的目的在于提供上述特性优异的改性聚乙烯醇缩醛树脂、使用了该改性聚乙烯醇缩醛树脂的蓄电池电极用组合物、以及颜料组合物。

[0022] 用于解决课题的手段

[0023] 本发明为包含具有氯原子的结构单元的改性聚乙烯醇缩醛树脂。

[0024] 以下对本发明进行详述。需要说明的是,在本说明书中,将日本特愿2020-120668号和日本特愿2021-047650号中的“总缩醛基量”记载为“缩醛度”,将“缩醛度”记载为“非氯化缩醛度”。

[0025] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,包含具有氯原子的结构单元的改性聚乙烯醇缩醛树脂的分散性、粘接性、经时稳定性优异。并且发现,在用于蓄电池的电极时能够降低电极电阻,防止由电解液导致的劣化,能够制作高输出功率的蓄电池,从而完成了本发明。

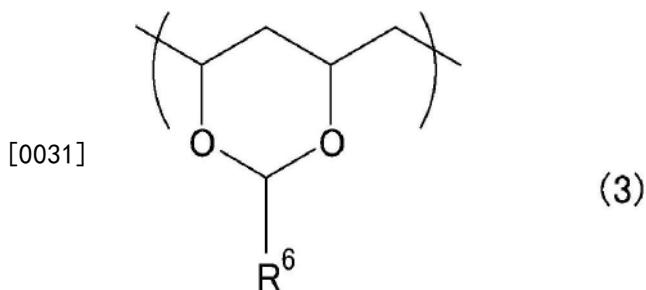
[0026] 本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂包含具有氯原子的结构单元。通过包含上述具有氯原子的结构单元,从而粘接性和分散性优异,所得到的组合物的经时稳定性优异。另外,在用于蓄电池的电极时能够降低电极电阻,防止由电解液导致的劣化,能够制作高输出功率的蓄电池。需要说明的是,经时稳定性是指在时间经过的情况下,粘度等物性的变化(特别是增稠(日文:增粘))少。

[0027] 需要说明的是,上述具有氯原子的结构单元优选具有1~3个氯原子。

[0028] 在本发明中,具有氯原子的结构单元只要是具有氯原子的结构就没有特别限定,优选为:经由缩醛键而键合了氯原子的结构;在侧链具有氯原子、含氯原子的基团的结构等。需要说明的是,经由缩醛键而键合了氯原子的结构还包括进一步经由缩醛键以外的连接基团而键合的情况。

[0029] 在上述具有氯原子的结构单元为氯原子经由缩醛键而键合的结构(以下,也将这样的结构单元称为氯化改性缩醛键单元)的情况下,优选为下述式(3)所示的结构单元。

[0030] [化学式1]



[0032] 式(3)中, R^6 表示含氯原子的烃基。

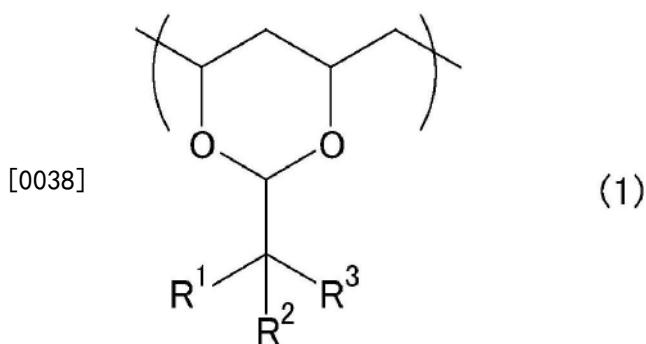
[0033] 上述 R^6 中的含氯原子的烃基可以为含氯原子的脂肪族基团, 也可以为含氯原子的芳香族基团, 优选为含氯原子的脂肪族基团。

[0034] 另外, 上述 R^6 中的碳原子数与氯原子数的比例[碳原子数/氯原子数]优选为0.1~5。

[0035] 另外, 上述氯化改性缩醛键单元优选为下述式(1)所示的结构单元。

[0036] 通过具有下述式(1)所示的结构单元, 从而改性聚乙烯醇缩醛树脂的主链与氯原子能够保持适度的距离。其结果是, 改性聚乙烯醇缩醛树脂的粘接性和分散性优异, 另外, 所得到的组合物的经时稳定性也更进一步优异。另外, 在用于蓄电池的电极时能够降低电极电阻。

[0037] [化学式2]



[0039] 式(1)中, R^1 表示氯原子或氯烷基, R^2 、 R^3 各自独立地表示氢原子或氯原子。

[0040] 需要说明的是, R^2 、 R^3 可以为氯烷基。

[0041] 作为上述氯烷基, 可举出氯甲基(-CH₂Cl)、氯乙基(-CH₂CH₂Cl)、二氯乙基、氯丙基、三氯甲基等。式(1)中, R^1 优选为氯原子、-CH₂Cl或-CH₂CH₂Cl。

[0042] 另外, 在本发明中, 优选以 R^1 为氯原子、 R^2 、 R^3 为氢原子的组合使用。

[0043] 另外, 上述 R^6 优选为含氯原子的芳香族基团。通过具有上述含氯原子的芳香族基团, 能够使对芳香族化合物、具有芳香族官能团的化合物的粘接性和分散性更优异。

[0044] 作为上述含氯原子的芳香族基团, 可举出氯苯基或氯烷基苯基等。作为上述氯苯基, 可举出2-氯苯基、3-氯苯基、4-氯苯基、2,4-二氯苯基、3,4-二氯苯基等。

[0045] 另外, 作为上述氯烷基苯基, 可举出2-氯甲基苯基、3-氯甲基苯基、4-氯甲基苯基等。

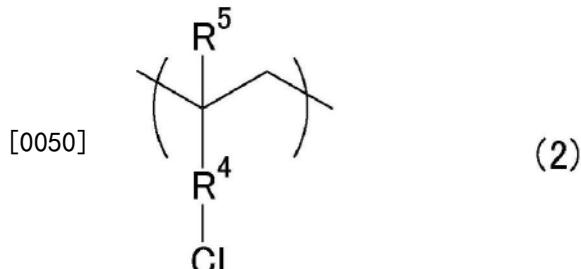
[0046] 上述氯苯基和氯烷基苯基除了氯基以外还可以具有其他的取代基。

[0047] 在上述具有氯原子的结构单元为在侧链具有氯原子、含氯原子的基团的结构(以下, 也将这样的结构单元称为氯化改性侧链结合单元)的情况下, 优选为下述式(2)所示的

结构(结构单元)。

[0048] 通过具有下述式(2)所示的结构单元,从而改性聚乙烯醇缩醛树脂的粘接性和分散性优异,另外,所得到的组合物的经时稳定性也更进一步优异。另外,在用于蓄电池的电极时能够降低电极电阻。

[0049] [化学式3]



[0051] 式(2)中, R^4 表示单键或亚烷基, R^5 表示氢原子、氯原子或氯烷基。

[0052] 需要说明的是, R^4 可以为氯亚烷基。

[0053] 作为上述 R^4 所示的亚烷基, 优选碳原子数为 1 ~ 20, 例如优选直链状亚烷基、支链状亚烷基、环状亚烷基。

[0054] 作为上述直链状亚烷基, 可举出亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基等。

[0055] 作为上述支链状亚烷基, 可举出甲基亚甲基、甲基亚乙基、1-甲基亚戊基、1,4-二甲基亚丁基等。

[0056] 作为上述环状亚烷基, 可举出亚环丙基、亚环丁基、亚环己基等。其中, 优选亚甲基、亚乙基、正亚丙基、正亚丁基等直链状烷基, 更优选亚甲基、亚乙基。

[0057] 作为上述 R^5 所示的氯烷基, 可以使用与 R^1 同样的氯烷基。

[0058] 另外, 在本发明中, 优选以 R^4 为单键、 R^5 为氢原子的组合来使用。

[0059] 本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂中的上述具有氯原子的结构单元的含量(氯化改性单元量)的优选的下限为 0.1 摩尔%。通过使上述氯化改性单元量为 0.1 摩尔% 以上, 能够提高粘接性、分散性、所得到的组合物的经时稳定性。上述氯化改性单元量的更优选的下限为 1.0 摩尔%, 进一步优选的下限为 4.0 摩尔%。虽没有特别限定, 但从制造上的处理性的观点出发, 上述氯化改性单元量的上限优选为 35 摩尔%, 更优选为 30 摩尔%。

[0060] 需要说明的是, 在本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂包含氯化改性缩醛键单元和氯化改性侧链结合单元这两者的情况下, 上述氯化改性单元量是指两者的合计。

[0061] 在本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂包含氯原子经由缩醛键而键合的结构(氯化改性缩醛键单元)的情况下, 上述氯化改性缩醛键单元的含量的更优选的下限为 0.1 摩尔%。通过使上述氯化改性缩醛键单元的含量为 0.1 摩尔% 以上, 能够提高粘接性、分散性、所得到的组合物的经时稳定性。上述氯化改性缩醛键单元的含量的更优选的下限为 1.0 摩尔%, 进一步优选的下限为 4.0 摩尔%。虽没有特别限定, 但从制造上的处理性的观点出发, 上述氯化改性缩醛键单元的含量的上限可以为 30 摩尔%。

[0062] 在本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂包含在侧链具有氯原子、含氯原子的基团的结构(氯化改性侧链结合单元)的情况下, 上述氯化改性侧链结合单元的含量的更优选的下限为 0.1 摩尔%, 更优选的上限为 15 摩尔%。另外, 进一步优选的下限为 0.5 摩尔%, 进一步优

选的上限为10摩尔%。通过设为上述范围内,能够提高粘接性、分散性、所得到的组合物的经时稳定性。

[0063] 在本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂包含氯化改性缩醛键单元和氯化改性侧链结合单元这两者的情况下,两者的比率(氯化改性缩醛键单元/氯化改性侧链结合单元)优选为0.5以上且3以下,更优选为1以上且2以下。

[0064] 本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂具有:具有羟基的结构单元、具有乙酰基的结构单元、具有缩醛基的结构单元。

[0065] 本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂具有上述具有羟基的结构单元。

[0066] 本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂中的上述具有羟基的结构单元的含量(羟基量)的优选的下限为20摩尔%,优选的上限为70摩尔%。通过将上述羟基量设为20摩尔%以上,从而在有机溶剂中的溶解性提高,可以适合用作组合物,通过设为70摩尔%以下,能够维持树脂的柔软性。

[0067] 上述羟基量的更优选的下限为25摩尔%,更优选的上限为65摩尔%。

[0068] 本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂具有上述具有乙酰基的结构单元。

[0069] 本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂中的上述具有乙酰基的结构单元的含量(乙酰基量)的优选的下限为0.1摩尔%,优选的上限为20摩尔%。通过将上述乙酰基量设为0.1摩尔%以上,能够维持树脂的柔软性,通过将上述乙酰基量设为20摩尔%以下,从而在用于蓄电池的电极时对电解液的耐性提高,能够防止树脂向电解液溶出而导致电池劣化的情形。上述乙酰基量的更优选的下限为0.3摩尔%,更优选的上限为10摩尔%。

[0070] 上述聚乙烯醇缩醛树脂具有上述具有缩醛基的结构单元。

[0071] 另外,上述聚乙烯醇缩醛树脂优选含有具有非氯化缩醛基的结构单元和具有氯化缩醛基的结构单元这两者作为上述具有缩醛基的结构单元。

[0072] 上述聚乙烯醇缩醛树脂中的上述具有非氯化缩醛基的结构单元的含量(非氯化缩醛度)优选为20摩尔%以上且75摩尔%以下。通过使上述非氯化缩醛度为20摩尔%以上,从而在有机溶剂中的溶解性提高,能够适合用作组合物。通过将上述非氯化缩醛度设为75摩尔%以下,能够维持粘接性、分散性。更优选为25摩尔%以上且70摩尔%以下。

[0073] 需要说明的是,在本说明书中,非氯化缩醛度是指:聚乙烯醇的羟基数中,被除醛基以外的部分不含氯原子的醛(丁醛、乙醛等)缩醛化的羟基数的比例。因此,上述的“氯原子经由缩醛键而键合的结构”的含量不包括在非氯化缩醛度中。

[0074] 另外,作为非氯化缩醛度的计算方法,由于聚乙烯醇缩醛树脂的缩醛基是由2个羟基进行缩醛化而形成的,所以采用对被缩醛化的2个羟基进行计数的方法来算出缩醛度的摩尔%。

[0075] 上述非氯化缩醛基优选为被乙醛缩醛化的缩乙醛基(日文:アセトアセタール基)、被丁醛缩醛化的丁缩醛基(日文:ブチルアセタール基)。

[0076] 本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂中的被乙醛缩醛化的缩乙醛基的含量(缩乙醛基量)优选为10摩尔%以上且50摩尔%以下。

[0077] 另外,本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂中的被丁醛缩醛化的丁缩醛基的含量(缩丁醛基量)优选为3摩尔%以上且75摩尔%以下。通过设为上述范围内,能够维持耐水性、得到优异的粘度特性。

[0078] 在本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂包含具有非氯化缩醛基的结构单元和氯化改性缩醛键单元这两者的情况下,上述非氯化缩醛度和上述氯化改性缩醛键单元量的合计量即缩醛度[非氯化缩醛度+氯化改性缩醛键单元量]优选为25摩尔%以上。另外,上述合计量优选为80摩尔%以下。通过设为上述范围内,从而能够维持在有机溶剂中的溶解性,并且粘接性、分散性优异,所得到的组合物能够实现高的经时稳定性。上述缩醛度更优选为30摩尔%以上且75摩尔%以下。

[0079] 另外,上述具有非氯化缩醛基的结构单元相对于上述氯化改性缩醛键单元的含量的比例[非氯化缩醛度/氯化改性缩醛键单元量]优选为15以下。另外,上述比例更优选为10以下。需要说明的是,对于下限没有特别限定,优选为1以上。

[0080] 此外,非氯化缩醛度相对于缩醛度的比例[非氯化缩醛度/缩醛度]优选为0.4以上且0.95以下。通过设为上述范围内,从而能够维持在有机溶剂中的溶解性,并且粘接性、分散性优异,所得到的组合物能够实现高的经时稳定性。

[0081] 此外,氯化改性缩醛键单元量相对于缩醛度[氯化改性缩醛键单元量/缩醛度]的比例优选为0.05以上且0.6以下。通过设为上述范围内,从而能够维持在有机溶剂中的溶解性,并且粘接性、分散性优异,所得到的组合物能够实现高的经时稳定性。

[0082] 此外,非氯化缩醛度相对于羟基量的比例[非氯化缩醛度/羟基量]优选为0.3以上且3.5以下,更优选为0.5以上且3.0以下。通过设为上述范围内,从而能够维持在有机溶剂中的溶解性,并且粘接性、分散性优异,所得到的组合物能够实现高的经时稳定性。

[0083] 本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂中的上述非氯化缩醛度与上述氯化改性单元量的合计量[非氯化缩醛度+氯化改性单元量]优选为25摩尔%以上且80摩尔%以下。通过在上述范围内,从而粘接性、分散性和所得到的组合物的经时稳定性提高。上述非氯化缩醛度+氯化改性单元量更优选为30摩尔%以上且75摩尔%以下。

[0084] 本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂中,上述非氯化缩醛度相对于上述氯化改性单元量的比例[非氯化缩醛度/氯化改性单元量]优选为1以上且50以下,更优选为1.5以上且40以下,进一步优选为2以上且35以下,更进一步优选为5以上且30以下。通过在上述范围内,从而粘接性、分散性和所得到的组合物的经时稳定性提高。

[0085] 上述非氯化缩醛度/氯化改性单元量特别优选为8以上且20以下。

[0086] 本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂的聚合度的优选的下限为200,优选的上限为4000。通过使上述聚合度为200以上,从而工业上生产变得容易。通过使上述聚合度为4000以下,从而溶液粘度变得适度,能够在工业上制造。上述聚合度的更优选的下限为500,更优选的上限为2500。

[0087] 本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂的利用燃烧离子色谱测定的氯原子含量A优选为0.1重量%以上、15重量%以下,更优选为10重量%以下。通过设为这样的范围,能够适宜地得到本发明的效果。上述氯原子含量A的更优选的下限为0.5重量%,进一步优选的上限为9重量%。需要说明的是,上述氯原子含量A可以基于JIS K0127(2013),通过燃烧离子色谱进行测定。在该测定法中,跟树脂与氯原子的键的有无无关,作为测定结果而得到聚乙烯醇缩醛树脂粉末的氯原子含量。因此,氯原子含量A是表示键合于树脂的氯原子含量和未键合于树脂的氯原子含量的合计的值。

[0088] 本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂的利用NMR测定的氯原子含量B优选为0.1重量%

以上且10重量%以下。

[0089] 上述氯原子含量B是指:由使用NMR而得到的氯化改性单元量算出的氯原子含量。

[0090] 因此,氯原子含量B是表示键合于树脂的氯原子含量的值。

[0091] 另外,由上述氯原子含量A和氯原子含量B通过下述式(4)而得到的值(氯原子含量差C)优选为0.5重量%以下。

[0092] 氯原子含量差C=氯原子含量A-氯原子含量B(4)

[0093] 根据由上述式(4)得到的氯原子含量差C推断未键合于树脂的氯原子含量,由此能够推断例如NaCl等氯化物离子量,通过为上述上限以下,例如在用于蓄电池的电极时能够提高电池的耐久性。由上述式(4)得到的值(氯原子含量差C)更优选为0.1重量%以下。另外,优选的下限没有特别限定,可以为0.001重量%以上。

[0094] 作为制造本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂的方法,可举出:准备包含具有氯原子的结构单元的聚乙烯醇,然后进行缩醛化的方法;将不包含具有氯原子的结构单元的聚乙烯醇进行缩醛化后,加成氯原子的方法;等。另外,可举出:准备包含具有氯原子的结构单元的聚乙烯醇、不包含具有氯原子的结构单元的聚乙烯醇,然后通过缩醛化导入具有氯原子的结构单元的方法等。

[0095] 更具体而言,可举出:准备事先具有上述式(2)所示的结构单元的聚乙烯醇,然后进行缩醛化的方法;将不具有上述式(2)所示的结构单元的聚乙烯醇进行缩醛化后,加成与上述式(2)所示的结构单元的R⁴、R⁵相当的部分的方法;等。另外,可举出:准备事先具有上述式(2)所示的结构单元的聚乙烯醇、不具有上述式(2)所示的结构单元的聚乙烯醇,然后通过缩醛化导入上述式(1)所示的结构单元的方法等。

[0096] 作为制作包含上述具有氯原子的结构单元的聚乙烯醇的方法,例如可举出:将氯乙烯与乙酸乙烯酯共聚后,在所得到的共聚物的醇溶液中添加酸或碱进行皂化的方法等。另外,也可以通过加成氯原子的方法来制作包含上述具有氯原子的结构单元的聚乙烯醇。

[0097] 另外,作为加成上述氯原子的方法,例如可举出使聚乙烯醇与氯气反应的方法等。

[0098] 不包含上述具有氯原子的结构单元的聚乙烯醇(以下,也简称为聚乙烯醇)例如可以通过将乙烯基酯与乙烯的共聚物皂化而得到。作为上述乙烯基酯,例如可举出甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯等。其中,从经济性的观点出发,优选乙酸乙烯酯。

[0099] 作为通过上述缩醛化导入具有氯原子的结构单元的方法,可以使用:使聚乙烯醇与具有氯原子的醛或醛等效物(日文:等価体)反应的方法。需要说明的是,氯乙醛等具有氯原子的醛的反应性高,难以与聚乙烯醇均匀地反应,存在危险性也高的趋势。因此,在实际的制造工序中,更优选使用醛等效物。

[0100] 作为上述具有氯原子的醛,例如可举出氯乙醛、二氯乙醛、三氯乙醛、3-氯丙醛、4-氯丁醛等。

[0101] 上述醛等效物是指在醛上带有保护基的化合物、或者能够通过通常使用的方法转化为醛的化合物,例如可举出缩醛、半缩醛、醛水合物等。其中,优选具有氯原子的醛等效物。

[0102] 作为上述具有氯原子的醛等效物,可举出氯乙醛二甲基缩醛、氯乙醛二乙基缩醛、2-氯甲基-1,3-二氧戊环、二氯乙醛二甲基缩醛、二氯乙醛二乙基缩醛、2,2-二氯甲基-1,3-

二氧戊环、三氯乙醛二甲基缩醛、三氯乙醛二乙基缩醛、三氯乙醛甲基半缩醛、三氯乙醛乙基半缩醛、水合氯醛、2,2,2-三氯甲基-1,3-二氧戊环、3-氯丙醛二甲基缩醛、3-氯丙醛二乙基缩醛、2-(2-氯乙基)-1,3-二氧戊环、4-氯丁醛二甲基缩醛、4-氯丁醛二乙基缩醛、2-(3-氯丙基)-1,3-二氧戊环等。

[0103] 在不损害本发明效果的范围内,本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂可以是将烯键式不饱和单体共聚而成的树脂。作为上述烯键式不饱和单体,没有特别限定,例如可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、邻苯二甲酸(酐)、马来酸(酐)、衣康酸(酐)等。另外,可举出丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、三甲基-(3-丙烯酰胺-3-二甲基丙基)-氯化铵、丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸及其钠盐等。此外,可举出乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、N-乙烯基吡咯烷酮、氯乙烯、溴乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯、偏氟乙烯、四氟乙烯、乙烯基磺酸钠、烯丙基磺酸钠等。另外,也可以使用:通过在硫代乙酸、巯基丙酸等硫醇化合物的存在下,将乙酸乙烯酯等乙烯基酯系单体与乙烯共聚,并将其皂化而得到的末端改性聚乙烯醇。

[0104] 作为本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂的用途,例如可举出蓄电池电极、颜料等的粘结剂和分散剂、以环氧树脂、酚醛树脂等为基础的粘接剂的改性剂、陶瓷生片、导电糊剂等。

[0105] 另外,也可以用于凝胶墨液等墨液制品的粘结剂、3D打印机用树脂、致动器、气体分离膜、粘接剂、涂料、膜等的原料。

[0106] 特别是在将本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂作为蓄电池电极中使用的粘结剂来使用的情况下,能够降低电极电阻,防止由电解液导致的劣化,能够制作高输出功率的蓄电池。

[0107] 另外,在将本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂作为颜料的分散剂使用的情况下,例如可以制成在卤化铜酞菁绿(颜料绿7、颜料绿36等)之类的经卤素取代的颜料中的分散性、以及分散后的经时稳定性优异的物质。

[0108] 含有本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂、有机溶剂和活性物质的蓄电池电极用组合物也是本发明之一。

[0109] 就这样的蓄电池电极用组合物而言,活性物质的分散性、粘接性优异,并且能够降低电阻,还能够防止由电解液导致的劣化,能够制作高输出功率的蓄电池。

[0110] 含有本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂、聚偏氟乙烯树脂、有机溶剂和活性物质的蓄电池电极用组合物也是本发明之一。

[0111] 就这样的蓄电池电极用组合物而言,通过含有本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂和聚偏氟乙烯树脂这两者,从而与单独使用本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂、或者单独使用聚偏氟乙烯树脂的情况相比,有时粘接性进一步优异,能够降低电阻。

[0112] 在本发明的蓄电池电极用组合物中,从相容性的观点出发,本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂的具有氯原子的结构单元的含量优选为0.5摩尔%以上,更优选为1摩尔%以上。

[0113] 上述聚偏氟乙烯树脂的重均分子量优选为400000以上且1200000以下,更优选为600000以上且1000000以下。需要说明的是,上述重均分子量可以使用凝胶渗透色谱(GPC),通过绝对分子量测定法进行测定。

[0114] 另外,本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂与聚偏氟乙烯树脂的重量比优选为0.5:

9.5~8:2,更优选为1:9~7:3。通过设为上述范围内,从而粘接性提高,能够进一步降低电阻。另外,本发明的蓄电池电极用组合物中的树脂量(本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂与聚偏氟乙烯树脂的重量的合计量)优选为0.5~4重量份,更优选为0.6~3重量份,进一步优选为0.7~2重量份。通过将上述树脂量设为0.5重量份以上,能够表现出高粘接性,通过设为4重量份以下,能够制作电阻低的电极。

[0115] 含有本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂、有机溶剂和颜料的颜料组合物也是本发明之一。

[0116] 就这样的颜料组合物而言,颜料的分散性优异,并且能够实现高的经时稳定性。

[0117] 作为上述活性物质,可举出正极活性物质、负极活性物质。

[0118] 作为上述正极活性物质,例如可举出锂镍氧化物、锂钴氧化物、锂锰氧化物等含锂的复合金属氧化物。具体而言,例如可举出LiNiO₂、LiCoO₂、LiMn₂O₄等。

[0119] 另外,作为上述负极活性物质,例如可以使用以往作为蓄电池的负极活性物质使用的材料,例如可举出:球状天然石墨、天然石墨、人造石墨、无定形碳、炭黑、或在这些成分中添加了异种元素的材料等。

[0120] 需要说明的是,这些可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0121] 本发明的蓄电池电极用组合物优选还包含导电助剂(导电赋予剂)。通过包含导电助剂,能够进一步降低所得到的蓄电池电极用组合物的电阻。作为上述导电助剂,例如可举出石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、气相生长碳纤维等碳材料。

[0122] 作为上述颜料,例如可举出:酞菁系、异吲哚啉酮系、喹酞酮系、异吲哚啉系、蒽醌系、二酮吡咯并吡咯系、茈系、紫环酮系、喹吖啶酮系、二噁嗪系等颜料。

[0123] 作为上述酞菁系颜料,可举出金属酞菁系颜料、无金属酞菁系颜料。作为上述金属酞菁系颜料,可举出卤化铜酞菁颜料、卤化锌酞菁颜料、铝酞菁颜料等。作为上述卤化铜酞菁颜料,优选颜料绿7、36。

[0124] 作为上述有机溶剂,例如可举出醇类、多元醇类、二醇醚类、酯类、酰胺系溶剂、胺系溶剂等。

[0125] 作为上述醇类,可举出乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、正庚醇、2-庚醇、辛醇、2-乙基己醇、3,5,5-三甲基己醇、壬醇、癸醇、环己醇等其他高级醇类、苯醇、松油醇、二氢松油醇等。

[0126] 作为上述多元醇类,可举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、乙二醇苯醚(日文:フェニルグリコール)等。

[0127] 作为上述二醇醚类,可举出丙二醇单甲醚、丙二醇单丁醚、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、丁基卡必醇、三乙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚等。

[0128] 作为上述酯类,可举出丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、戊酸甲酯、戊酸乙酯、戊酸丁酯、己酸甲酯、己酸乙酯、己酸丁酯、乙酸2-乙基己酯、丁酸2-乙基己酯等。

[0129] 另外,也可以使用丁基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、松油醇乙酸酯、二氢松油醇乙酸酯等。

[0130] 作为上述酰胺系溶剂,可举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙酰苯胺等。

[0131] 作为上述胺系溶剂,可举出氨、三甲胺、三乙胺、正丁胺、二正丁胺、三正丁胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶等。

[0132] 另外,也可以将2种以上的上述有机溶剂混合使用。

[0133] 本发明的蓄电池电极用组合物、颜料组合物中,除了上述物质以外,还可以根据需要添加阻燃助剂、增稠剂、消泡剂、流平剂、密合性赋予剂之类的添加剂。

[0134] 作为另一方式,可以使用包含具有氯原子的结构单元的改性聚乙烯醇树脂。

[0135] 上述具有氯原子的结构单元与本发明的改性聚乙烯醇缩醛树脂相同,优选为在侧链具有氯原子、含氯原子的基团的结构,优选为上述式(2)所示的结构单元。

[0136] 关于作为另一方式的改性聚乙烯醇树脂,优选羟基量与具有氯原子的结构单元的含量之比(羟基量:具有氯原子的结构单元的含量)为70:35~99.9:0.1。

[0137] 需要说明的是,在另一方式中,羟基量优选为70摩尔%以上且99.9摩尔%以下,具有氯原子的结构单元的含量优选为0.1摩尔%以上且35摩尔%以下,更优选为30摩尔%以下。

[0138] **发明效果**

[0139] 根据本发明,能够提供一种改性聚乙烯醇缩醛树脂,其分散性、粘接性和所得到的组合物的经时稳定性优异,并且在用于蓄电池的电极时能够降低电极电阻,此外能够防止由电解液导致的劣化,能够制作高输出功率的蓄电池。另外,能够提供使用了该改性聚乙烯醇缩醛树脂的蓄电池电极用组合物和颜料组合物。

具体实施方式

[0140] 以下列举实施例来更详细地说明本发明,但本发明并不仅限于这些实施例。

[0141] (制造例1)

[0142] (氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂的制作)

[0143] 将皂化度98.6摩尔%、聚合度300的聚乙烯醇(a)120g加入到纯水1400g中,在90℃的温度下搅拌约2小时使其溶解。将该溶液冷却至40℃,向其中添加浓度35重量%的盐酸100g、正丁醛50g和氯乙醛二甲基缩醛28g后,将液温保持在50℃而进行缩醛化反应,使反应产物析出。然后,将液温在50℃的状态下保持6小时,使反应结束,通过常规方法经过中和、水洗和干燥,得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂的粉末。将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0144] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元(R¹=Cl, R²=H, R³=H)。

[0145] (制造例2)

[0146] 除了添加正丁醛45g和氯乙醛二甲基缩醛57g来代替正丁醛50g和氯乙醛二甲基缩醛28g以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0147] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0148] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=C1, R^2=H, R^3=H$)。

[0149] (制造例3)

[0150] 除了添加正丁醛55g和水合氯醛30g来代替正丁醛50g和氯乙醛二甲基缩醛28g以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0151] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0152] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=C1, R^2=C1, R^3=C1$)。

[0153] (制造例4)

[0154] 除了添加正丁醛57g和3-氯丙醛二甲基缩醛15g来代替正丁醛50g和氯乙醛二甲基缩醛28g以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0155] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0156] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=CH_2C1, R^2=H, R^3=H$)。

[0157] (制造例5)

[0158] 除了添加正丁醛58g和4-氯丁醛二甲基缩醛12g来代替正丁醛50g和氯乙醛二甲基缩醛28g以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0159] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0160] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=CH_2CH_2C1, R^2=H, R^3=H$)。

[0161] (制造例6)

[0162] 使用皂化度98.6摩尔%、聚合度为800的聚乙烯醇(b)来代替聚乙烯醇(a)。此外,添加正丁醛51g和氯乙醛二甲基缩醛33g来代替正丁醛50g和氯乙醛二甲基缩醛28g,除此以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0163] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0164] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=C1, R^2=H, R^3=H$)。

[0165] (制造例7)

[0166] 使用皂化度88.8摩尔%、聚合度为800的聚乙烯醇(c)来代替聚乙烯醇(a)。此外,添加正丁醛35g和氯乙醛二甲基缩醛25g来代替正丁醛50g和氯乙醛二甲基缩醛28g,除此以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0167] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0168] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=Cl, R^2=H, R^3=H$)。

[0169] (制造例8)

[0170] 除了添加正丁醛44g、乙醛12g和氯乙醛二甲基缩醛27g来代替正丁醛51g和氯乙醛二甲基缩醛33g以外,利用与制造例6同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0171] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量、缩乙醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0172] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=Cl, R^2=H, R^3=H$)。

[0173] (制造例9)

[0174] (改性聚乙烯醇(d)的合成)

[0175] 在带有搅拌机、温度计、滴液漏斗和回流冷凝器的烧瓶中添加乙酸乙烯酯1000重量份、氯乙烯90重量份和甲醇300重量份,进行体系内的氮置换后,将温度升温至60℃。向该体系中添加2,2-偶氮二异丁腈1.1重量份,引发聚合。自聚合开始起5小时停止聚合。聚合停止时的体系内的固体成分浓度为53重量%,相对于全部单体的聚合收率为65重量%。在减压下除去未反应的单体后,得到共聚物的45重量%甲醇溶液。通过未反应的单体的定量确认到:所得到的共聚物含有乙酸乙烯酯单元92.4摩尔%、氯乙烯单元7.6摩尔%。

[0176] 一边将该共聚物的甲醇溶液100重量份在40℃下搅拌,一边添加3%的NaOH甲醇溶液25重量份,充分混合后放置。30分钟后,将固化的聚合物用粉碎机粉碎,用甲醇清洗后,干燥,得到聚合物粉末(以下,将其称为改性聚乙烯醇(d))。

[0177] 改性聚乙烯醇(d)的皂化度为98.5摩尔%,氯化改性侧链结合单元量为7.6摩尔%,聚合度为800。

[0178] 使用改性聚乙烯醇(d)来代替聚乙烯醇(a),添加正丁醛53g,除此以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0179] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0180] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(2)所示的结构单元($R^4=单键, R^5=H$)。

[0181] (制造例10)

[0182] 使用皂化度98.5摩尔%、氯化改性侧链结合单元量3.9摩尔%、聚合度为800的包含具有氯原子的结构单元的改性聚乙烯醇(e)来代替聚乙烯醇(a)。此外,添加正丁醛64g,除此以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶液(树脂含量:5重量%)。

[0183] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0184] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(2)所示的结构单元($R^4=CH_2, R^5=H$)。

[0185] (制造例11)

[0186] 除了添加正丁醛5g、乙醛18g和氯乙醛二甲基缩醛52g来代替正丁醛51g和氯乙醛二甲基缩醛33g以外,利用与制造例6同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0187] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量、缩乙醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0188] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=Cl, R^2=H, R^3=H$)。

[0189] (制造例12)

[0190] 使用皂化度98.6摩尔%、聚合度为1800的聚乙烯醇(f)来代替聚乙烯醇(a)。此外,添加正丁醛48g和氯乙醛二甲基缩醛26g来代替正丁醛50g和氯乙醛二甲基缩醛28g,除此以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0191] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0192] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=Cl, R^2=H, R^3=H$)。

[0193] (制造例13)

[0194] 使用皂化度99.5摩尔%、聚合度为1800的聚乙烯醇(g)来代替聚乙烯醇(a)。此外,添加正丁醛24g和氯乙醛二甲基缩醛20g来代替正丁醛50g和氯乙醛二甲基缩醛28g,除此以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0195] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0196] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=Cl, R^2=H, R^3=H$)。

[0197] (制造例14)

[0198] 使用皂化度98.6摩尔%、氯化改性侧链结合单元量5.4摩尔%、聚合度为1800的包含具有氯原子的结构单元的改性聚乙烯醇(h)来代替聚乙烯醇(a)。此外,添加正丁醛45g和氯乙醛二甲基缩醛14g来代替正丁醛50g和氯乙醛二甲基缩醛28g,除此以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0199] 将所得到的聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜),使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0200] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=C1, R^2=H, R^3=H$)和上述式(2)所示的结构单元($R^4=单键, R^5=H$)。

[0201] (制造例15)

[0202] 除了添加正丁醛80g和氯乙醛二甲基缩醛5g来代替正丁醛48g和氯乙醛二甲基缩醛26g以外,利用与制造例12同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0203] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0204] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=C1, R^2=H, R^3=H$)。

[0205] (制造例16)

[0206] 使用皂化度98.2摩尔%、聚合度为2700的聚乙烯醇(i)来代替聚乙烯醇(a)。此外,添加正丁醛47g和氯乙醛二甲基缩醛1g来代替正丁醛50g和氯乙醛二甲基缩醛28g,除此以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0207] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0208] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=C1, R^2=H, R^3=H$)。

[0209] (制造例17)

[0210] 使用皂化度98.3摩尔%、氯化改性侧链结合单元量0.8摩尔%、聚合度为2700的包含具有氯原子的结构单元的改性聚乙烯醇(j)来代替聚乙烯醇(a)。此外,添加正丁醛62g,除此以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0211] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0212] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(2)所示的结构单元($R^4=单键, R^5=H$)。

[0213] (制造例18)

[0214] 使用皂化度98.7摩尔%、聚合度为4000的聚乙烯醇(k)来代替聚乙烯醇(a)。此外,添加正丁醛60g和氯乙醛二甲基缩醛6g来代替正丁醛50g和氯乙醛二甲基缩醛28g,除此以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0215] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0216] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=C1, R^2=H, R^3=H$)。

[0217] (制造例19)

[0218] 除了添加正丁醛61g和氯乙醛二甲基缩醛0.1g来代替正丁醛51g和氯乙醛二甲基缩醛33g以外,利用与制造例6同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0219] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0220] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=C1, R^2=H, R^3=H$)。

[0221] (制造例20)

[0222] 除了添加正丁醛31g和氯乙醛二甲基缩醛60g来代替正丁醛51g和氯乙醛二甲基缩醛33g以外,利用与制造例6同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0223] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0224] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=C1, R^2=H, R^3=H$)。

[0225] (制造例21)

[0226] 使用皂化度98.5摩尔%、氯化改性侧链结合单元量0.06摩尔%、聚合度为800的包含具有氯原子的结构单元的改性聚乙烯醇(1)来代替聚乙烯醇(a)。此外,添加正丁醛63g,除此以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0227] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0228] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(2)所示的结构单元($R^4=单键, R^5=H$)。

[0229] (制造例22)

[0230] 除了添加正丁醛53g和4-氯苯甲醛15g来代替正丁醛51g和氯乙醛二甲基缩醛33g

以外,利用与制造例6同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0231] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0232] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(3)所示的结构单元($R^6=4$ -氯苯基)。

[0233] (制造例23)

[0234] 除了添加正丁醛53g和3-氯苯甲醛10g来代替正丁醛51g和氯乙醛二甲基缩醛33g以外,利用与制造例6同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0235] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0236] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(3)所示的结构单元($R^6=3$ -氯苯基)。

[0237] (制造例24)

[0238] 除了添加正丁醛30g和氯乙醛二甲基缩醛90g来代替正丁醛50g和氯乙醛二甲基缩醛28g以外,利用与制造例1同样的方法得到包含具有氯原子的结构单元的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0239] 将所得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜)中,使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量和氯化改性缩醛键单元量。将结果示于表1。

[0240] 需要说明的是,具有氯原子的结构单元为上述式(1)所示的结构单元($R^1=Cl, R^2=H, R^3=H$)。

[0241] (制造例25)

[0242] 除了添加正丁醛66g来代替正丁醛51g和氯乙醛二甲基缩醛33g以外,利用与制造例6同样的方法得到聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0243] 将所得到的聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜),使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量。将结果示于表1。

[0244] (制造例26)

[0245] 除了添加正丁醛66g来代替正丁醛48g和氯乙醛二甲基缩醛26g以外,利用与制造例12同样的方法得到聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0246] 将所得到的聚乙烯醇缩醛树脂溶解于DMSO-d₆(二甲基亚砜),使用¹H-NMR(核磁共振光谱)测定了羟基量、乙酰基量、缩丁醛基量。将结果示于表1。

[0247] (制造例27)

[0248] 在市售的聚乙烯醇缩醛树脂(羟基量:32.9摩尔%、乙酰基量:1.8摩尔%、缩丁醛基量:65.3摩尔%)中,以成为5重量%的方式添加NaCl,得到聚乙烯醇缩醛树脂粉末。

[0249] (实施例1)

[0250] (蓄电池电极用组合物的制作)

[0251] 在制造例1的含有氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂的树脂溶液20重量份(聚乙烯醇缩醛树脂:3重量份)中加入作为活性物质的钴酸锂(日本化学工业公司制,CELLSEED C-5H)55重量份、作为导电赋予剂的乙炔黑(电化学工业公司制,DENKA BLACK)5重量份、N-甲基吡咯烷酮25重量份。然后,利用THINKY公司制的泡取练太郎进行混合,得到蓄电池电极用组合物。

[0252] (实施例2~24、比较例1~3)

[0253] (蓄电池电极用组合物的制作)

[0254] 使用表2所示的种类、添加量的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂,除此以外,与实施例1同样地操作,得到蓄电池电极用组合物。

[0255] (实施例25)

[0256] (蓄电池电极用组合物的制作)

[0257] 将制造例2中得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂15g溶解于N-甲基吡咯烷酮85g,得到聚乙烯醇缩醛树脂溶液。

[0258] 另外,将聚偏氟乙烯树脂(重均分子量600000)5g溶解于N-甲基吡咯烷酮95g,得到聚偏氟乙烯树脂溶液。

[0259] 向所得到的聚乙烯醇缩醛树脂溶液10重量份(聚乙烯醇缩醛树脂:1.5重量份)中加入聚偏氟乙烯树脂溶液30重量份(聚偏氟乙烯树脂:1.5重量份)。此外,加入作为活性物质的钴酸锂(日本化学工业公司制,CELLSEED C-5H)55重量份、作为导电赋予剂的乙炔黑(电化学工业公司制,DENKA BLACK)5重量份、N-甲基吡咯烷酮5重量份。然后,利用THINKY公司制的泡取练太郎进行混合,得到蓄电池电极用组合物。

[0260] (实施例26)

[0261] 使用制造例13中得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂来代替制造例2中得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂,除此以外,与实施例25同样地操作,制备聚乙烯醇缩醛树脂溶液和聚偏氟乙烯树脂溶液,得到蓄电池电极用组合物。

[0262] (实施例27)

[0263] 使用制造例18中得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂来代替制造例2中得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛树脂,除此以外,与实施例25同样地操作,制备聚乙烯醇缩醛树脂溶液和聚偏氟乙烯树脂溶液,得到蓄电池电极用组合物。

[0264] (实施例28)

[0265] 除了使用聚偏氟乙烯树脂(重均分子量1000000)来代替聚偏氟乙烯树脂(重均分子量600000)以外,与实施例26同样地操作,制备聚乙烯醇缩醛树脂溶液和聚偏氟乙烯树脂溶液,得到蓄电池电极用组合物。

[0266] (实施例29)

[0267] 在使用制造例12中得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛制作蓄电池电极用组合物时,添加聚乙烯醇缩醛树脂溶液13.3重量份(聚乙烯醇缩醛树脂:2重量份)来代替聚乙烯醇缩醛树脂溶液20重量份(聚乙烯醇缩醛树脂:3重量份),除此以外,与实施例1同样地操作,得到蓄电池电极用组合物。

[0268] (实施例30)

[0269] 在使用制造例12中得到的氯化改性聚乙烯醇缩醛制作蓄电池电极用组合物时,添加聚乙烯醇缩醛树脂溶液26.7重量份(聚乙烯醇缩醛树脂:4重量份)来代替聚乙烯醇缩醛树脂溶液20重量份(聚乙烯醇缩醛树脂:3重量份)。此外,添加N-甲基吡咯烷酮10重量份来代替N-甲基吡咯烷酮25重量份,除此以外,与实施例1同样地操作,得到蓄电池电极用组合物。

[0270] (比较例4)

[0271] 将聚偏氟乙烯树脂(重均分子量600000)10g溶解于N-甲基吡咯烷酮90g,得到聚偏氟乙烯树脂溶液。

[0272] 相对于所得到的聚偏氟乙烯树脂溶液30重量份(聚偏氟乙烯树脂:3重量份),加入作为活性物质的钴酸锂(日本化学工业公司制,CELLSEED C-5H)55重量份、作为导电赋予剂的乙炔黑(电化学工业公司制,DENKA BLACK)5重量份、N-甲基吡咯烷酮5重量份。然后,利用THINKY公司制的泡取练太郎进行混合,得到蓄电池电极用组合物。

[0273] (实施例31~46、比较例5~7)

[0274] (颜料组合物的制备)

[0275] 将表3所示的制造例1~11、19~23、25~27中得到的(改性)聚乙烯醇缩醛树脂2.25g、颜料22.5g和有机溶剂147.75g混合,用搅拌机搅拌1小时,制作颜料分散体。

[0276] 需要说明的是,使用颜料绿7(Resino Color工业公司制,酞菁绿,平均粒径80μm)作为颜料,使用苯醇作为有机溶剂。

[0277] <评价>

[0278] 对于制造例中得到的(改性)聚乙烯醇缩醛树脂、实施例、比较例中得到的蓄电池电极用组合物、颜料组合物,进行以下的评价。将结果示于表2~3。

[0279] (1)树脂的氯原子含量测定(氯原子含量A、B)

[0280] 对于所得到的聚乙烯醇缩醛树脂,基于JIS K 0127(2013),通过燃烧离子色谱测定氯原子含量A。作为试样燃烧装置,使用AQF-100(Mitsubishi Chemical Analytech公司制),作为离子色谱仪,使用ICS-1500(Dionex公司制),离子交换柱使用Dionex IonPac AS12A(Thermo Fisher Scientific公司制)。

[0281] 另外,由使用¹H-NMR得到的氯化改性单元量算出氯原子含量,作为氯原子含量B。

[0282] 此外,由氯原子含量A和氯原子含量B,使用下述式(4)算出氯原子含量差C。

[0283] 氯原子含量差C=氯原子含量A-氯原子含量B(4)

[0284] (2)蓄电池电极用组合物的评价

[0285] (2-1)粘接性(剥离力)

[0286] 对于所得到的蓄电池电极用组合物,评价针对铝箔的粘接性。

[0287] 在铝箔(厚度20μm)上,以干燥后的膜厚成为20μm的方式涂敷电极用组合物并干燥,得到在铝箔上以片状形成有电极的试验片。

[0288] 将该样品切出纵1cm、横2cm,使用AUTOGRAPH(岛津制作所公司制,“AGS-J”),一边固定试验片一边提起电极片,测量直至电极片完全从铝箔剥离为止所需的剥离力(N)后,按照以下的基准进行判定。

[0289] ○:剥离力为8.0N以上

[0290] △:剥离力小于8.0N且超过6.0N

- [0291] \times :剥离力为6.0N以下
- [0292] (2-2) 分散性(表面粗糙度)
- [0293] 对于上述“(2-1)粘接性”中得到的试验片,基于JIS B 0601(1994)测定表面粗糙度Ra,按照以下的基准评价电极的表面粗糙度。需要说明的是,一般而言,活性物质的分散性越高,表面粗糙度越小。
- [0294] ○:Ra小于3.0 μm
- [0295] \triangle :Ra为3.0 μm 以上且小于4.0 μm
- [0296] \times :Ra为4.0 μm 以上
- [0297] (2-3) 电解液耐性(溶剂溶解性)
- [0298] (电极片的制作)
- [0299] 在经脱模处理的聚对苯二甲酸亚烷基酯(PET)膜上,以干燥后的膜厚成为20 μm 的方式涂敷实施例和比较例中得到的蓄电池电极用组合物,进行干燥,制作电极片。
- [0300] 将该电极片切成2cm见方,制作电极片试验片。
- [0301] (溶出评价)
- [0302] 准确地计量所得到的试验片的重量,由片材中所含的成分重量比算出试验片中所含的树脂的重量。然后,将试验片放入袋状的网中,准确地测量网袋与试验片的合计重量。
- [0303] 接下来,将装有试验片的网袋浸渍于作为电解液溶剂的碳酸二乙酯:碳酸亚烷基酯=1:1混合溶剂中,在60℃下放置5小时。放置后取出网袋,在150℃、8小时的条件下使其干燥,使溶剂完全干燥。
- [0304] 从干燥机取出后,在室温下放置1小时,测量重量。由试验前后的重量变化算出树脂的溶出量,由该溶出量与预先算出的树脂的重量之比算出树脂的溶出率,按照以下的基准进行评价。
- [0305] ○:溶出率小于1.0%
- [0306] \triangle :溶出率为1.0%以上且小于2.0%
- [0307] \times :溶出率为2.0%以上
- [0308] (2-4) 电极电阻值测定
- [0309] 对于上述“(2-1)粘接性”中得到的试验片,使用电极电阻测定器(日置电机株式会社制)测定电极电阻值,按照以下的基准进行评价。
- [0310] ○:电极电阻值小于400 Ω/sq
- [0311] \triangle :电极电阻值为400 Ω/sq 以上且小于700 Ω/sq
- [0312] \times :电极电阻值为700 Ω/sq 以上且小于1000 Ω/sq
- [0313] \times :电极电阻值为1000 Ω/sq 以上
- [0314] (3) 电池性能评价
- [0315] (硬币型电池的制作)
- [0316] 将实施例2、3、9、11~13、16、18、22、25~30、比较例1~4中得到的蓄电池电极用组合物涂敷在铝箔(厚度20 μm)上并干燥,得到干燥后的厚度为80 μm 的正极片后,将其冲裁成 $\varphi 11\text{mm}$ 而得到正极层。另外,通过将厚度100 μm 的金属锂箔冲裁成 $\varphi 11\text{mm}$ 而得到负极层。使用含有1摩尔/L的LiPF₆的EC:DEC:EMC=3:4:3的混合溶剂作为电解液,按照正极集电体、正极层、多孔质PP膜隔膜(厚度25 μm)、负极层、负极集电体的顺序重叠后,利用压接机(日文:

かしめ機)施加压力,由此得到密闭型的硬币型电池。

[0317] (充放电循环评价)

[0318] 对于所得到的硬币电池,使用充放电试验装置(北斗电工公司制),在电压范围3.0~4.2V、温度25℃下进行充放电循环评价。算出相对于初次的放电容量的第300次循环的容量作为容量维持率(%)。

[0319] 需要说明的是,比较例3大量包含对电池性能造成不良影响的Na离子和Cl离子,在评价开始后小于10个循环时容量大幅降低,因此为无法测定。

[0320] (4) 颜料组合物的评价

[0321] (4-1) 分散性

[0322] 将所得到的颜料组合物稀释至100倍,使用粒径分布测定装置(岛津制作所制, SALD-7100)测定平均粒径(D50),按照以下的基准进行评价。

[0323] ◎: 平均粒径小于300μm

[0324] ○: 平均粒径为300μm以上且小于350μm

[0325] △: 平均粒径为350μm以上且小于400μm

[0326] ×: 平均粒径为400μm以上或凝聚

[0327] (4-2) 经时稳定性(经时增稠性)

[0328] 对于所得到的颜料组合物,使用锥板型粘度计Gemini(Bohlin Instruments制),测定25℃、剪切速度20s⁻¹下的初始粘度(Pa·s)。

[0329] 对于所得到的颜料组合物,同样地测定从初始粘度测定起30天后的粘度(Pa·s),确认粘度的变化率(%),按照以下的基准进行评价。

[0330] ○: 粘度变化率小于10%

[0331] △: 粘度变化率为10%以上且小于15%

[0332] ×: 粘度变化率为15%以上

[表1]

[表2]

[0333]

使用 PVA种类	聚合度	氯化改性侧链结合单元										氯化改性侧链结合单元 单元量 (摩尔%)	氯化改性侧链结合单元 单元量 (摩尔%)	缩丁酮 基量 (摩尔%)	非氯化缩 醛度 (摩尔%)	乙酰 基量 (摩尔%)	羟基量 (摩尔%)	氯原子 含量A (重量%)	氯原子 含量B (重量%)	氯原子 含量C (重量%)	
		R ¹ 结构	R ² 结构	R ³ 结构	R ⁴ 结构	R ⁵ 结构	含量 (摩尔%)	R ¹ 结构	R ² 结构	R ³ 结构	R ⁴ 结构										
制造例1 (a)	300	Cl	H	H	—	12.4	—	0	12.4	—	—	49.8	0	49.8	62.2	1.4	36.4	3.6	3.6	0.0	
制造例2 (a)	300	Cl	H	H	—	26.2	—	0	26.2	—	—	43.4	0	43.4	69.6	1.2	29.2	7.4	7.3	0.1	
制造例3 (a)	300	Cl	Cl	Cl	—	4.1	—	0	4.1	—	—	54.3	0	54.3	59.4	1.2	40.4	3.5	3.5	0.0	
制造例4 (a)	300	CH ₂ Cl	H	H	—	6.3	—	0	6.3	—	—	56.6	0	56.6	62.9	1.5	35.6	1.9	1.8	0.1	
制造例5 (a)	300	CH ₂ CH ₂ Cl	H	H	—	4.5	—	0	4.5	—	—	57.1	0	57.1	61.6	1.6	36.8	1.3	1.3	0.0	
制造例6 (b)	800	Cl	H	H	—	17.8	—	0	17.8	—	—	50.3	0	50.3	68.1	1.3	30.6	5.1	5.0	0.1	
制造例7 (c)	800	Cl	H	H	—	14.1	—	0	14.1	—	—	35.9	0	35.9	50.0	1.2	38.8	4.2	4.0	0.2	
制造例8 (b)	800	Cl	H	H	—	14.7	—	0	14.7	—	—	43.1	16.6	59.7	74.4	1.7	23.9	4.2	4.1	0.1	
制造例9 (d)	800	—	—	—	0	单键	H	7.6	7.6	51.3	0	51.3	51.3	51.3	1.5	39.6	4.5	4.5	0.0		
制造例10 (e)	600	—	—	—	0	CH ₂	H	3.9	3.9	62.4	0	62.4	62.4	62.4	1.6	32.1	2.2	2.2	0.0		
制造例11 (b)	800	Cl	H	H	—	27.3	—	0	27.3	—	—	4.2	26.5	30.7	58.0	1.2	40.8	8.6	8.5	0.1	
制造例12 (f)	1800	Cl	H	H	—	14.7	—	0	14.7	—	—	47.3	0	47.3	62.0	1.4	36.6	4.3	4.2	0.1	
制造例13 (g)	1800	Cl	H	H	—	10.4	—	0	10.4	—	—	23.4	0	23.4	33.8	0.5	65.7	3.6	3.5	0.1	
制造例14 (h)	1800	Cl	H	H	—	7.2	单键	H	5.4	12.6	43.8	0	43.8	51.0	1.4	42.2	5.6	5.4	0.2		
制造例15 (f)	1800	Cl	H	H	—	2.4	—	0	2.4	—	—	72.5	0	72.5	74.9	1.3	23.8	0.7	0.7	0.0	
制造例16 (i)	2700	Cl	H	H	—	0.3	—	0	0.3	—	—	46.9	0	46.9	47.2	1.8	51.0	0.1	0.1	0.0	
制造例17 (j)	2700	—	—	—	0	单键	H	0.8	0.8	61.3	0	61.3	61.3	61.3	1.7	36.2	0.5	0.5	0.0		
制造例18 (k)	4000	Cl	H	H	—	5.2	—	0	5.2	—	—	59.4	0	59.4	64.6	1.3	34.1	1.6	1.5	0.1	
制造例19 (b)	800	Cl	H	H	—	0.05	—	0	0.05	—	—	60.2	0	60.2	60.3	1.4	38.4	0.01	0.01	0.0	
制造例20 (b)	800	Cl	H	H	—	32.8	—	—	32.8	—	—	30.1	0	30.1	62.9	1.4	35.7	9.6	9.3	0.3	
制造例21 (l)	800	—	—	—	0	单键	H	0.06	0.06	62.2	0	62.2	62.2	62.2	1.5	36.2	0.03	0.03	0.0		
制造例22 (b)	800	—	—	4-氯苯基	5.8	—	—	0	5.8	51.2	0	51.2	51.2	51.2	1.3	41.7	1.6	1.6	0.0		
制造例23 (b)	800	—	—	3-氯苯基	3.5	—	—	0	3.5	51.9	0	51.9	51.9	51.9	1.4	43.2	1.0	1.0	0.0		
制造例24 (a)	300	Cl	H	H	—	49.3	—	—	0	49.3	—	—	28.9	0	28.9	78.2	1.2	20.6	13.1	13.0	0.1
制造例25 (b)	600	—	—	—	0	—	—	0	0	—	—	64.7	0	64.7	64.7	1.6	33.7	0	0	0.0	
制造例26 (f)	1800	—	—	—	0	—	—	0	0	—	—	64.3	0	64.3	64.3	1.6	34.1	0	0	0.0	
制造例27 —	800	—	—	—	0	—	—	0	0	—	—	65.3	0	65.3	65.3	1.8	32.9	5.0	5.0	0.0	

	蓄电池电极用组合物				蓄电池电极用组合物的评价						电池性能评价 充放电循环		
	聚乙烯醇缩醛		PVDF		粘接性		分散性		电解液耐性		电极电阻		
	种类	添加量 (重量份)	重均 分子量	添加量 (重量份)	剥离力 (N)	判定	表面粗糙 度Ra (μ m)	判定	溶出率 (%)	判定	电阻率 (Ω /sq)	判定	
实施例1	制造例1	3	—	—	7.3	△	1.6	○	0.8	○	392	◎	—
实施例2	制造例2	3	—	—	8.0	○	1.3	○	0.7	○	288	◎	92
实施例3	制造例3	3	—	—	7.4	△	1.9	○	0.7	○	454	○	90
实施例4	制造例4	3	—	—	6.9	△	1.7	○	0.8	○	573	○	—
实施例5	制造例5	3	—	—	6.8	△	1.6	○	0.9	○	801	○	—
实施例6	制造例6	3	—	—	8.9	○	1.7	○	0.8	○	349	◎	—
实施例7	制造例7	3	—	—	9.1	○	1.9	○	1.3	△	458	○	—
实施例8	制造例8	3	—	—	8.8	○	1.7	○	1.6	△	397	◎	—
实施例9	制造例9	3	—	—	8.6	○	2.0	○	0.7	○	544	○	91
实施例10	制造例10	3	—	—	8.5	○	2.1	○	1.1	△	867	○	—
实施例11	制造例11	3	—	—	9.0	○	1.5	○	0.7	○	248	◎	94
实施例12	制造例12	3	—	—	10.1	○	2.2	○	0.8	○	353	◎	93
实施例13	制造例13	3	—	—	11.3	○	2.3	○	0.5	○	409	○	96
实施例14	制造例14	3	—	—	10.8	○	2.2	○	0.9	○	346	◎	—
实施例15	制造例15	3	—	—	10.5	○	2.5	○	1.9	△	590	○	—
实施例16	制造例16	3	—	—	11.9	○	2.8	○	0.9	○	872	○	91
实施例17	制造例17	3	—	—	11.7	○	2.9	○	1.2	△	893	○	—
实施例18	制造例18	3	—	—	13.1	○	3.9	△	0.9	○	518	○	87
实施例19	制造例19	3	—	—	8.2	○	2.0	○	1.4	△	829	△	—
实施例20	制造例20	3	—	—	8.8	○	1.8	○	0.7	○	310	◎	—
实施例21	制造例21	3	—	—	8.1	○	2.2	○	1.4	△	857	△	—
实施例22	制造例22	3	—	—	9.2	○	1.6	○	0.9	○	483	○	94
实施例23	制造例23	3	—	—	9.5	○	1.5	○	0.7	○	549	○	—
实施例24	制造例24	3	—	—	8.1	△	1.7	○	0.6	○	455	◎	—
实施例25	制造例2	1.5	600000	1.5	11.4	○	1.4	○	0.5	○	277	◎	94
实施例26	制造例13	1.5	600000	1.5	14.8	○	2.5	○	0.4	○	281	◎	97
实施例27	制造例18	1.5	600000	1.5	15.3	○	3.9	△	0.6	○	483	○	90
实施例28	制造例2	1.5	1000000	1.5	16.6	○	2.7	○	0.3	○	240	◎	97
实施例29	制造例12	2	—	—	8.3	○	2.5	○	0.8	○	276	◎	93
实施例30	制造例12	4	—	—	14.5	○	2.0	○	0.9	○	491	○	94
比较例1	制造例25	3	—	—	7.8	△	2.5	○	2.3	×	1107	×	87
比较例2	制造例26	3	—	—	9.0	○	3.1	△	2.0	×	1035	×	71
比较例3	制造例27	3	—	—	5.5	×	3.2	△	2.2	×	1324	×	无法测定
比较例4	—	—	600000	3	5.7	×	4.8	×	0.2	○	451	○	94

[0335]

[表3]

树脂种类	组成	颜料组合物的评价			
		分散性		经时增稠性	
		平均粒径 (μm)	判定	粘度变化率 (%)	判定
实施例31	制造例1	259	◎	6.2	○
实施例32	制造例2	235	◎	5.1	○
实施例33	制造例3	312	○	8.8	○
实施例34	制造例4	288	◎	7.5	○
实施例35	制造例5	274	◎	9.5	○
实施例36	制造例6	332	○	6.4	○
实施例37	制造例7	339	○	8	○
实施例38	制造例8	335	○	7	○
实施例39	制造例9	346	○	9.3	○
实施例40	制造例10	366	△	10.3	△
实施例41	制造例11	331	○	5.9	○
实施例42	制造例19	390	△	13.7	△
实施例43	制造例20	320	○	5.7	○
实施例44	制造例21	394	△	14.1	△
实施例45	制造例22	260	◎	6.1	○
实施例46	制造例23	281	◎	6.9	○
比较例5	制造例25	420	×	16.2	×
比较例6	制造例26	632	×	14.1	△
比较例7	制造例27	464	×	19.3	×

[0337]

[0338] 产业上的可利用性

[0339] 根据本发明,能够提供分散性、粘接性、经时稳定性优异、并且在用于蓄电池的电极时能够防止由电解液导致的劣化、能够制作高输出功率的蓄电池的改性聚乙烯醇缩醛树脂、使用了该改性聚乙烯醇缩醛树脂的蓄电池电极用组合物和颜料组合物。