

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/187366 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
C08K 5/3415 (2006.01) *H01M 4/24* (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01) *H01M 4/26* (2006.01)
H01G 11/38 (2013.01) *H01M 4/32* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(INUI, Yoshihisa); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津
2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama
(JP). 新居 真輔(NII, Shinsuke); 〒7138550 岡山
県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラ
レ内 Okayama (JP). 田岡 悠太(TAOKA, Yuta);
〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番
地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/010081

(22) 国際出願日: 2021年3月12日(12.03.2021)

(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 2020-044897 2020年3月16日(16.03.2020) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 立川 賢悟 (TACHIKAWA, Kengo);
〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の
1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 乾 能久

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAO, Norihito et
al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町
8 番 1 号 梅田阪急ビルオフィスタワー
青山特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: BINDER SUITABLE FOR ELECTRICITY STORAGE DEVICE ELECTRODES, BINDER SOLUTION,
ELECTRICITY STORAGE DEVICE ELECTRODE SLURRY, ELECTRICITY STORAGE DEVICE ELECTRODE,
AND ELECTRICITY STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス電極に適したバインダー、バインダー溶液、蓄電デバイス
電極スラリー、蓄電デバイス電極および蓄電デバイス

AA

円磨度 $P = (\sum_{i=1}^N r_i) / NR$

(1)

AA Roundness P

(57) Abstract: The present invention provides a binder for electricity storage device electrodes, said binder being not susceptible to the formation of gel-like lumps when dissolved, while enabling the formation of a suitably uniform electrode that has a low resistance and a high discharge capacity if used for an electricity storage device electrode. The present invention discloses a binder which contains a water-soluble resin powder that is composed of particles having an average particle diameter of from 100 to 2,000 μm . With respect to 50 particles randomly selected from the particles contained in the water-soluble resin powder and having a diameter of from 100 to 1,000 μm , the average value PA of the roundness P represented by formula (1) of each particle is from 0.1 to 0.8. (In formula (1), r_i represents the radius of curvature of each corner of each particle; R represents the radius of the maximum inscribed circle of each particle; and N represents the number of corners of each particle, provided that if the number of corners of a particle is 9 or more, the radii of curvature of 8 corners are selected in ascending order of the radii of curvature, and N is set to 8.)

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: バインダーの溶解時にゲル状のダマが生じにくく、蓄電デバイス電極に用いた場合に、好適に均一な電極を形成することができ、かかる電極が低い抵抗を有し、かつ高い放電容量を有する蓄電デバイス電極用バインダーを提供する。水溶性樹脂粉体を含むバインダーであって、該水溶性樹脂粉体は、平均粒子径が $100 \sim 2,000 \mu\text{m}$ の粒子から構成され、該水溶性樹脂粉体に含まれる粒子径 $100 \sim 1,000 \mu\text{m}$ の粒子から任意に抽出した50個の粒子に関して、各粒子の下記式(1) [式(1)中、 r_i は粒子の角毎の曲率半径であり、 R は粒子の最大内接円の半径であり、 N は粒子が有する角の数であり、但し、粒子の角の数が9以上である場合、曲率半径の小さい順に8個の角の曲率半径を採用し、 N は8とする] で表される円磨度 P の平均値 PA が $0.1 \sim 0.8$ である、バインダーを開示する。

明 細 書

発明の名称：

蓄電デバイス電極に適したバインダー、バインダー溶液、蓄電デバイス電極スラリー、蓄電デバイス電極および蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本特許出願は日本国特許出願第2020-044897号（出願日：2020年3月16日）についてパリ条約上の優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、その全体が本明細書中へ組み込まれるものとする。

本発明は、蓄電デバイス電極に適したバインダー、バインダー溶液、蓄電デバイス電極スラリー、蓄電デバイス電極および蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノート型パソコン、パッド型情報端末機器等の携帯端末の普及が著しい。携帯端末にはより快適な携帯性が求められ、小型化、薄型化、軽量化および高性能化が急速に進むに伴い、携帯端末に用いられる電池にも、小型化、薄型化、軽量化および高性能化が要求されている。このような携帯端末の電源に用いられる蓄電デバイスとして、リチウムイオン二次電池が多用されている。リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池は、セパレーターを介して正極と負極を設置し、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiTFSI （リチウム（ビストリフルオロメチルスルホニルイミド））、 LiFSI （リチウム（ビスフルオロスルホニルイミド））のようなリチウム塩をエチレンカーボネート等の有機液体に溶解させた電解液と共に、これらの電極を容器内に収納した構造を有する。

[0003] 蓄電デバイスを構成する負極および正極は、通常、バインダーおよび増粘剤を水または溶剤に溶解または分散させ、これに活物質や導電助剤（導電付与剤）等を混合して得られる電極用スラリーを集電体に塗布した後、水または溶剤を乾燥することにより混合層として結着させて形成される。

[0004] 環境への負荷低減や製造装置の簡便性の観点から、特に負極の製造において、電極スラリーに水媒体を用いる動きが急速に進んでいる。このような水媒体用電極スラリーに用いるバインダーとしては、ビニルアルコール系重合体（以下、「PVA」とも称する）、アクリル酸等のアクリル系重合体、アミド／イミド系の重合体のバインダー等が知られている（例えば、特許文献1および2）。

[0005] 一方、正極の製造においては、一般的に、溶剤を用いる電極スラリーが使用されている。かかる溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルメタンスルホンアミド、ヘキサメチルフォスフォリクトリアミド等の有機溶剤が挙げられる。このような有機溶剤用電極スラリーに用いるバインダーとしては、フッ化ビニリデン系重合体、テトラフルオロエチレン系重合体、フッ素ゴム等が知られている（例えば、特許文献3および4）

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平11-250915号公報

特許文献2：特開2017-59527号公報

特許文献3：特開2017-107827号公報

特許文献4：特開2013-37955号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1～4に記載の負極および正極のいずれの製造においても、バインダー、溶媒（水または溶剤）および活物質や導電助剤（導電付与剤）等を混合して得られるスラリー（電極スラリー）は、これを集電体に塗布して電極を形成する際に、スラリー中におけるバインダー等の材料の形態やスラリー調製における種々の条件が影響して、例えば以下に示すような多くの問題が生じていた。

[0008] バインダーとして樹脂粉体を使用する場合、事前に樹脂粉体を水または溶剤（N-メチル-2-ピロリドン（NMP）など）に溶解する必要があるが、水溶性樹脂の粉体においては、配管やサイロ内で粉体を構成する粒子が融着して凝集物が形成され、溶解時にゲル状のダマが生じることがあった。ゲル状のダマを多く含有するバインダー溶液を使用してスラリー調製を行うと、スラリー中の活物質等が分散し難くなる結果、電極を均一に形成することが困難となり、十分な性能、特に低い抵抗、高い放電容量を得ることができなかった。水溶性樹脂粉体が有する水溶性と吸湿性等の性質に起因して、特に湿度が高い環境下においてこのような凝集物の発生や溶解時のゲル状のダマが生じやすいという課題があった。

[0009] そこで、本発明は、水溶性樹脂粉体の溶解時にゲル状のダマが生じにくく、とりわけ蓄電デバイス電極に用いた場合に、好適には均一な電極（塗工電極の膜厚ばらつきが小さい電極）を形成することができ、しかも、低い抵抗を有し、かつ高い放電容量を有する蓄電デバイス電極を与えるバインダーを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的は、以下の好適な態様を包含する本発明により達成される。

[1] 水溶性樹脂粉体を含むバインダーであって、

該水溶性樹脂粉体は、平均粒子径が100～2,000 μ mの粒子から構成され、

該水溶性樹脂粉体に含まれる粒子径100～1,000 μ mの粒子から任意に抽出した50個の粒子に関して、各粒子の下記式（1）

[数1]

$$\text{円磨度}P = (\sum_{i=1}^N r_i) / NR \quad (1)$$

[式（1）中、

r_i は粒子の角毎の曲率半径であり、

Rは粒子の最大内接円の半径であり、

Nは粒子が有する角の数であり、

但し、粒子の角の数が9以上である場合、曲率半径の小さい順に8個の角の曲率半径を採用し、Nは8とする]

で表される円磨度Pの平均値PAが0.1～0.8である、バインダー。

[2] 前記水溶性樹脂はビニルアルコール系重合体である、[1]に記載のバインダー。

[3] 前記ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度は200～5,000であり、けん化度は35～99.99モル%である、[1]又は[2]に記載のバインダー。

[4] 下記式(2)

$$PA \times S \geq 18 \quad (2)$$

[式(2)中、PAは前記定義と同じであり、Sはビニルアルコール系重合体のけん化度(モル%)である]

を満たし、該水溶性樹脂粉体は平均粒子径が100～1,000 μ mである、請求項1～3のいずれかに記載のバインダー。

[5] 前記水溶性樹脂粉体において、粒子径100～1,000 μ mの粒子の含有率は50質量%以上である、[1]～[4]のいずれかに記載のバインダー。

[6] [1]～[5]のいずれかに記載のバインダーを含む蓄電デバイス電極。

[7] [1]～[5]のいずれかに記載のバインダーと水とを含む蓄電デバイス電極用バインダー溶液。

[8] N-メチルー2-ピロリドンを含む、[7]に記載の蓄電デバイス電極用バインダー溶液。

[9] [7]または[8]に記載の蓄電デバイス電極用バインダー溶液と活物質とを含む、蓄電デバイス電極スラリー。

[10] 前記バインダーの含有量は、前記活物質100質量部に対して0.1質量部以上20質量部以下である、[9]に記載の蓄電デバイス電極ス

ラリー。

[11] [9] または [10] に記載の蓄電デバイス電極スラリーの硬化体と集電体とを含む、蓄電デバイス電極。

[12] [11] に記載の蓄電デバイス電極を含む、蓄電デバイス。

[13] 水溶性樹脂を含む樹脂固形物を粉砕することにより、該水溶性樹脂の粗粉体を得る工程、及び

該粗粉体を構成する粒子の表面を加工する工程を含む、[1]～[5]のいずれかに記載のバインダーの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、水溶性樹脂粉体の溶解時にゲル状のダマが生じにくく、蓄電デバイス電極に用いた場合に、好適に均一な電極（塗工電極の膜厚ばらつきが小さい電極）を形成することができ、しかも、低い抵抗を有し、かつ高い放電容量を与える蓄電デバイス電極用のバインダーを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] <樹脂粉体>

本発明のバインダーは、水溶性樹脂粉体を含む。この粉体は、平均粒子径が $100 \sim 2,000 \mu\text{m}$ の粒子から構成され、該水溶性樹脂粉体に含まれる粒子径 $100 \sim 1,000 \mu\text{m}$ の粒子から任意に抽出した50個の粒子に関して、各粒子の式(1)

[数2]

$$\text{円磨度 } P = (\sum_{i=1}^N r_i) / NR \quad (1)$$

[式(1)中、

r_i は粒子の角毎の曲率半径であり、

Rは粒子の最大内接円の半径であり、

Nは粒子が有する角の数であり、

但し、粒子の角の数が9以上である場合、曲率半径の小さい順に8個の角

の曲率半径を採用し、Nは8とする]

で表される円磨度Pの平均値PA（以下、「平均円磨度」とも称する）が0.1～0.8である。

[0013] 本発明のバインダーに含まれる水溶性樹脂粉体は、上記のとおり平均円磨度PAは0.1～0.8であるが、好ましくは0.12～0.7であり、より好ましくは0.14～0.65であり、さらに好ましくは0.16～0.6である。

[0014] 平均円磨度が上記特定の範囲にあると、従来の水溶性樹脂粉体からなるバインダーと比較して、配管やサイロ内で樹脂粉体の融着に起因する凝集物の発生が生じ難い。この理由は必ずしも明らかでないが、各粒子の角が丸みを帯びているため、粒子同士の接触面積が小さく、その結果として粒子の融着が生じにくいためと推測される。

[0015] 水溶性樹脂は、水100gに対してかかる樹脂1g以上の溶解性を有する樹脂であれば特に限定されない。例えば、このような水溶性樹脂としては、ビニルアルコール系重合体とその誘導体、（メタ）アクリル酸等のアクリル系重合体とその誘導体、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、アルギン酸とその中和物、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

[0016] これらのうち、ビニルアルコール系重合体とその誘導体は、炭素材、金属、金属酸化物等の蓄電デバイスに用いられる活物質に対して良好な親和性を有するため、水溶性樹脂として好適に用いられる。

[0017] 水溶性樹脂としてPVAを用いる場合、通常、これは水溶性樹脂粉体の主成分とされる。なお、主成分とは、質量基準で最も含有量の多い成分をいう。水溶性樹脂粉体の不揮発分に占めるPVAの含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、99質量%以上がよりさらに好ましい場合もある。水溶性樹脂粉体の不揮発分に占めるPVAの含有量の上限は100質量%であってよい。水溶性樹脂粉体に含まれていてよいPVA以外の不揮発分としては、PVA以外の樹脂、界面活性剤、可塑剤、消泡剤、粘度調整剤等の添加剤、製造時に用い

られた各化合物等が挙げられる。また、水溶性樹脂粉体における揮発分の含有量は、通常20質量%以下であり、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。水溶性樹脂粉体に含まれ得る揮発分としては、アルコール、水等が挙げられる。

[0018] ビニルアルコール系重合体（「ポリビニルアルコール」または単に「PVA」ともいう）は、ビニルアルコール単位を単量体単位（すなわち構成単位）として有する重合体である。PVAは、通常、ポリビニルエステルをけん化することで得られる。PVAにおける全単量体単位に占めるビニルアルコール単位の割合は、35モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、70モル%以上がさらに好ましく、80モル%以上又は90モル%以上がよりさらに好ましい場合もある。ビニルアルコール単位の割合を上記下限値以上とすることで、特に湿度が高い環境下での通過性が高まり、また破碎及び表面加工を経る製造方法によって本発明における水溶性樹脂粉体を効率的に製造しやすくなる。一方、上記ビニルアルコール単位の割合は、100モル%であってよいが、99.99モル%以下が好ましく、99モル%以下がより好ましい。

[0019] PVAのけん化度は、35モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、70モル%以上がさらに好ましく、80モル%以上又は90モル%以上がよりさらに好ましい場合もある。けん化度を上記下限値以上とすることで、各種部材に対する接着性が上がり、放電容量などの電池性能が向上しやすくなり、また破碎及び表面加工を経る製造方法によって本発明における水溶性樹脂粉体を効率的に製造しやすくなる。一方、上記けん化度は、100モル%以下であってよいが、99.99モル%以下が好ましく、99モル%以下がより好ましい。けん化度は、JIS K6726：1994に記載の方法により測定することができる。

[0020] PVAは、ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位以外の他の単量体単位（構成単位）を有していてもよい。上記他の単量体単位を与える単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセ

ン等の α -オレフィン；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル；N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体；N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；エチレングリコールビニルエーテル、1, 3-プロパンジオールビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシ基含有ビニルエーテル；アリルアセテート；プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル；オキシアルキレン基を有する単量体；酢酸イソプロペニル；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリエトキシシラン等のシリル基を有する単量体等が挙げられる。これらの中でも、 α -オレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルが好ましい。

[0021] PVAにおける全単量体単位に占める上記他の単量体単位の割合は、20モル%以下が好ましいことがあり、10モル%以下がより好ましいことがある。一方、上記他の単量体単位の割合は、例えば0.1モル%以上であってよく、1モル%以上であってもよい。

[0022] PVAの粘度平均重合度は特に制限されないが、200以上が好ましく、250以上がより好ましく、400以上がさらに好ましく、600以上が特に好ましい。上記粘度平均重合度は、5,000以下が好ましく、4,500

0以下がより好ましく、3,500以下がさらに好ましい。粘度平均重合度を上記範囲にすることにより、上記平均円磨度を有する樹脂粒子の工業的な製造が容易となる。なお、粘度平均重合度はJIS K6726:1994に準じて測定することができる。すなわち、PVAをけん化度99.5モル％以上に再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ （単位：リットル／g）から、次式により求めることができる。

$$\text{粘度平均重合度} = ([\eta] \times 1,0000 / 8.29) (1 / 0.62)$$

[0023] 本発明における水溶性樹脂粉体（すなわち、水溶性樹脂粉体を構成する粒子）の平均粒子径は100 μm 以上であり、150 μm 以上が好ましく、300 μm 以上がより好ましい。平均粒子径が100 μm 以上であることで、粉塵爆発が生じ難くなり、安全性を高めることができる。上記平均粒子径は2,000 μm 以下であり、1,500 μm 以下が好ましく、1,000 μm 以下がより好ましく、850 μm 以下がさらに好ましい。平均粒子径が2000 μm 以下であることで、溶媒への溶解がしやすくなり、ゲル状のダマの発生を抑え、均一な電極を作製することができる。

[0024] 水溶性樹脂粉体（すなわち、水溶性樹脂粉体を構成する粒子）の平均粒子径は、JIS K7369:2009に記載の方法に準拠して測定することができる。

[0025] 本発明における水溶性樹脂粉体（すなわち、水溶性樹脂粉体を構成する粒子）の平均円磨度（粒子径100～1,000 μm の粒子から任意に抽出した50個の粒子の円磨度Pの平均値PA）は0.1以上であることが重要であり、0.2以上が好ましく、0.25以上がより好ましく、0.3以上がさらに好ましく、0.33以上が特に好ましく、0.35以上が極めて好ましいこともある。平均円磨度を0.1以上とすることで、溶媒への溶解がしやすくなり、ゲル状のダマの発生を抑え、均一な電極を作製することができる。一方、上記平均円磨度は0.8以下であることが重要であり、0.7以下が好ましい。平均円磨度を0.8以下とすることで、本発明における水溶性樹脂粉体の生産性を高めることができる。また、平均円磨度が上記上限以

下の水溶性樹脂粉体は、破碎及び表面加工を行う製造方法によって、効果的に製造することができる。

[0026] 水溶性樹脂粉体（すなわち、水溶性樹脂粉体を構成する粒子）の平均円磨度は、下記の方法により求めることができる。水溶性樹脂粉体中の粒子径 $100 \sim 1,000 \mu\text{m}$ （又は、ふるい網に基づく粒子径 $106 \sim 1,000 \mu\text{m}$ ）の粒子から任意に50個の粒子を抽出する。粒子径 $100 \sim 1,000 \mu\text{m}$ の粒子は、ふるい分けにおいて、公称目開き $1,000 \mu\text{m}$ （16メッシュ）のふるい網を通過し、公称目開き $106 \mu\text{m}$ （150メッシュ）のふるい網を通過しなかった粒子として選別することができる。上記機械ふるい分けは、例えば JIS K 7369 : 2009 に記載の方法により行うことができる。抽出した1つの粒子について、見かけの面積が最大になる投影図に対して、曲率半径 r_i の小さい順に8個の角（角が8個未満、すなわち7個以下の場合には、その全ての角）を抽出し、その角毎の曲率半径 r_i を測定する。また、上記見かけの面積が最大になる投影図に基づき、粒子の最大内接円の半径 R を測定する。粒子が有する角の数を N （粒子が有する角の数が9以上の場合、 N は8とする）とし、測定した r_i 及び R に基づき、下記式（1）により1つの粒子の円磨度 P が求められる。円磨度 P が低い場合、粒子に角張った角が多いことを示し、円磨度が高い場合は粒子が丸みを帯びていることを示す。

[0027] [数3]

$$\text{円磨度 } P = (\sum_{i=1}^N r_i) / NR \quad (1)$$

[式（1）中、

r_i は粒子の角毎の曲率半径であり、

R は粒子の最大内接円の半径であり、

N は粒子が有する角の数であり、

但し、粒子の角の数が9以上である場合、曲率半径の小さい順に8個の角の曲率半径を採用し、 N は8とする]

[0028] 抽出した50個の粒子に対して上記円磨度Pの測定を行い、これら50個の粒子の円磨度Pの平均値PAを求める。この平均値PAが平均円磨度である。

[0029] 本発明における水溶性樹脂粉体において、粒子径100～1,000 μ m（又は、ふるい網に基づく粒子径106～1,000 μ m）の粒子の含有率は特に制限されないが、50質量%以上であることが好ましく、55質量%以上がより好ましく、60質量%以上がさらに好ましい。一方、粒子径100～1,000 μ mの粒子の含有率の上限は、100質量%であってよい。粒子径100～1,000 μ mの粒子の含有率が上記範囲内であることにより、配管やサイロ内にて粒子同士の融着が生じにくくなり、樹脂粉体の溶解時にゲル状のダマが生じにくくなる。それに伴い、バインダー溶液として電極作製に使用した場合、電極の均一性（均質性）が高まる。樹脂粉体における粒子径100～1,000 μ mの粒子の含有率は、公称目開き1,000 μ m（16メッシュ）のふるい網及び公称目開き106 μ m（150メッシュ）のふるい網を使用し、JIS K7369：2009に記載の方法に沿って求めることができる。

[0030] 本発明における水溶性樹脂粉体（すなわち、水溶性樹脂粉体を構成する粒子）は、下記式（2）を満たすことが好ましく、下記式（2）を満たし、かつ平均粒子径が100～1,000 μ mであることがより好ましい。このような場合、特に高湿度下における粒子の融着、凝集物の発生を抑えることができる。本発明者の検討によれば、平均円磨度が高いほど、粒子の融着が起きにくい傾向にある。一方、特に高湿度下においては、けん化度の低いPVAを含む水溶性樹脂粉体は、その吸湿性等が影響するため、粒子が融着しやすい。そこで、円磨度Pの平均値PA（平均円磨度）とPVAのけん化度Sとの積（PA×S）を所定値以上とすることで、高湿度下においても粒子の融着を抑えることができる。

$$PA \times S \geq 18 \quad (2)$$

式（2）中、PAは円磨度Pの平均値である。SはPVAのけん化度（モ

ル%)である。

[0031] 円磨度 P の平均値 PA (平均円磨度) と PVA のけん化度 S との積 ($PA \times S$) は、19以上がより好ましく、20以上がさらに好ましい。一方、この積 ($PA \times S$) の上限は、特に限定されるものではないが、例えば80以下であってよく、60以下であってもよい。

[0032] 本発明における水溶性樹脂粉体を20℃湿度30%の雰囲気下で1週間調湿した後に測定した安息角は、38°未満が好ましく、35°未満がより好ましい。また、本発明における水溶性樹脂粉体を20℃湿度65%の雰囲気下で1週間調湿した後に測定した安息角は、40°未満が好ましく、38°未満がより好ましい。水溶性樹脂粉体の安息角がこのように低い場合、高湿環境下においても、粒子の融着を抑えることができる。なお、これらの安息角の下限は、特に限定されるものではないが、例えば25°以上であってよく、30°以上であってもよい。水溶性樹脂粉体の安息角は、平均円磨度および平均粒子径を制御することによって前記の範囲に制御することができる。また、水溶性樹脂粉体の安息角は、JIS 9301-2-2:1999に記載の方法に沿って測定することができる。

[0033] <水溶性樹脂粉体の製造方法>

本発明における水溶性樹脂粉体の製造方法は特に制限されないが、例えば以下の方法が好ましく用いられる。すなわち、本発明の一実施形態において、水溶性樹脂粉体の製造方法は、

水溶性樹脂を含む樹脂固形物を粉砕することにより、該水溶性樹脂の粗粉体を得る工程(工程B)、及び

該粗粉体に含まれる粒子の表面を加工する工程(工程C)を含む。

[0034] 本発明における水溶性樹脂粉体において水溶性樹脂としてPVAを使用する場合は、PVAを合成し、PVAを含む樹脂固形物を得る工程(工程A)をさらに含んでよい。

[0035] (工程A)

工程 A は、例えば、重合工程、けん化工程等を含むことができる。

[0036] 重合工程では、ビニルエステル単量体を重合させてビニルエステル重合体を得る。ビニルエステル単量体を重合する方法としては、例えば塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法が挙げられる。これらの方法のうち、無溶媒で行う塊状重合法及びアルコール等の溶媒を用いて行う溶液重合法が好ましく、低級アルコールの存在下で重合する溶液重合法がより好ましい。上記低級アルコールとしては、炭素数 3 以下のアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール及びイソプロパノールがより好ましく、メタノールがさらに好ましい。塊状重合法や溶液重合法で重合反応を行うにあたって、反応の方式は回分式及び連続式のいずれの方式も採用できる。

[0037] 上記ビニルエステル単量体としては、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等が挙げられる。中でも、酢酸ビニルが好ましい。

[0038] 重合反応に使用される開始剤としては、例えば 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤；過酸化ベンゾイル、*n*-プロピルパーオキシカーボネート等の有機過氧化物系開始剤等の公知の開始剤が挙げられる。重合反応を行う際の重合温度については特に制限はないが、5℃以上 200℃以下の範囲が適当である。

[0039] ビニルエステル単量体を重合させる際には、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、さらに共重合可能な単量体を共重合させることができる。ビニルエステル単量体の重合に際して、得られる PVA の重合度を調節すること等を目的として、連鎖移動剤を共存させてもよい。連鎖移動剤としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド；アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノン、シクロヘキ

サノン等のケトン；2-ヒドロキシエタンチオール等のメルカプタン；チオ酢酸等のチオカルボン酸；トリクロロエチレン、パークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられ、中でもアルデヒド及びケトンが好適に用いられる。連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数及び目的とするPVAの重合度に応じて決定されるが、一般に、使用されるビニルエステルに対して0.1～10質量%が好ましい。

[0040] けん化工程では、ビニルエステル重合体をアルコール溶液中でアルカリ触媒又は酸触媒を用いてけん化し、PVAを得る。ビニルエステル重合体のけん化反応には、従来公知の水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基性触媒、又はp-トルエンスルホン酸等の酸性触媒を用いた、加アルコール分解又は加水分解反応が適用できる。けん化反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これら中でも、メタノール又はメタノールと酢酸メチルとの混合溶液を溶媒として用い、塩基性触媒である水酸化ナトリウムの存在下にけん化反応を行うことが簡便であり好ましい。

[0041] けん化工程は、ベルト型反応器、ニーダー型反応器、塔型反応器等により行うことができる。けん化工程を経ることで、PVAを含む樹脂固形物が得られる。樹脂固形物中の不揮発分に占めるPVAの含有割合は、例えば50質量%以上であり、70質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、99質量%以上がさらに好ましい場合もある。この樹脂固形物中の不揮発分は実質的にPVAを主成分とするものであってよいが、酢酸ナトリウム等の不純物、副生成物等が含まれてよい。

[0042] (工程B)

工程Bでは、PVA等の水溶性樹脂を含む樹脂固形物を粉砕する。これにより水溶性樹脂を含む粗粉体を得られる。上記粉砕は、公知の粉砕機により

行うことができる。粉碎機としては、得られる粗粉体、ひいては最終的に得られる樹脂粉体を構成する粒子の平均粒子径等を調整するために、粉碎強度等の粉碎の程度を制御可能な装置が好ましい。粉碎強度の調整以外に、処理時間等によっても得られる粗粉体を構成する粒子の平均粒子径等を制御することができる。粗粉体を構成する粒子の平均粒子径は限定されるものではないが、後述する工程Cでの表面加工を行う場合は、該工程による粒度低下を考慮に入れて最終的に得られる樹脂粉体の平均粒子径以上に設定することが好ましい。例えば、粗粉体を構成する粒子の平均粒子径を100～3000 μm に設定することで所望の平均粒子径を有する樹脂粉体が最終的に得られる。なお、得られた粗粉体に対して、再度けん化処理を行ってもよい。また、得られた粗粉体に対して、酢酸ナトリウム等の不純物、副生成物等を低減するための洗浄処理、及び揮発分を低減するための乾燥処理等を行ってもよい。粉碎前の樹脂固形物に対して、洗浄処理や乾燥処理を行ってもよい。

[0043] (工程C)

工程Cでは、粗粉体を構成する粒子の表面を加工する。PVA等の水溶性樹脂を含む樹脂固形物を破碎した場合、通常、得られる粗粉体は非常に角が尖った形状となる。そこで、工程Cにより、角を丸め、平均円磨度が所定範囲の水溶性粉体を効率的に得ることができる。

[0044] 工程Cで用いられる装置としては、粗粉体の表面を研磨することができる限り特に制限はないが、例えば、粉体の充填容器が回転し、粉体同士が接触することにより表面研磨が進むロータリーキルン、容器内で自公転するスクリー翼によって内容物に三次元運動を与えることが可能な遊星運動型混合機、容器内のパドルやスクリーが回転し、その回転により内部粉体が研磨されるようなミキサー等が挙げられる。ミキサーとしては、ハイスピードミキサー、ヘンシェルミキサー、タービュライザー、レーディゲミキサー等が挙げられる。これら中でも、加工効率の観点から、ミキサーが好ましく、タービュライザー及びレーディゲミキサーがより好ましい。また、工程Cにおいては、加熱しながら粗粉体の表面加工を行ってもよい。

[0045] 本発明における水溶性樹脂粉体の製造方法は、その他、平均粒子径を調整するためのふるい分け工程等を備えていてもよい。また、工程Cの後に、洗浄処理や乾燥処理を行ってもよい。

[0046] <蓄電デバイス電極用バインダー溶液>

本発明のバインダーは、バインダーの溶液状態における粘度を調整する材料をさらに含有してよい。粘度を調整する材料としては、例えば、クエン酸、酒石酸、アスパラギン酸等の多価塩基酸およびその塩、その縮合物、フュームドシリカ、アルミナ等の無機物が挙げられる。これらの添加量は、特に限定されないが、通常、PVA100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上10質量部以下、より好ましくは、0.02質量部以上8質量部以下、さらに好ましくは、0.05質量部以上5質量部以下である。かかる粘度を調整する材料は、より多く含有させる程、本発明のバインダーの溶液状態における粘度を増加させることができる。無機物は、より粒径が小さいものを含有させるほど、バインダーの溶液状態における粘度を増加させ易い。

[0047] 本発明のバインダーまたは後述する本発明の蓄電デバイス電極用バインダー溶液は、本発明の効果を損なわない範囲で、配合剤をさらに含有することができる。配合剤としては、例えば、光安定化剤、紫外線吸収剤、凍結安定化剤、増粘剤、レベリング剤、レオロジー安定化剤、チクソ化剤、消泡剤、可塑剤、潤滑剤、防腐剤、防錆剤、静電防止剤、帯電防止剤、黄変防止剤、pH調整剤、成膜助剤、硬化触媒、架橋反応触媒、架橋剤（グリオキザール、尿素樹脂、メラミン樹脂、多価金属塩、多価イソシアネート、ポリアミドエピクロロヒドリン等）、分散剤等が挙げられる。それぞれの目的に応じて選択したり、組み合わせたりして配合することができる。配合剤の含有量は、バインダーまたは蓄電デバイス電極用バインダー溶液の総量に基づいて、例えば10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下である。

[0048] 本発明のバインダーは、水溶性樹脂、特にPVAと、必要に応じて含まれ

る水溶性樹脂以外の成分とを、溶媒（例えば水またはNMP）に溶解させ溶液とし、溶媒を除去することにより得てもよい。また、該溶液をそのまま後述する本発明の蓄電デバイス電極用バインダー溶液として続くスラリーの調製に用いてもよい。その場合、該バインダー溶液中の溶媒以外の成分の組成物が、本発明のバインダーである。本発明のバインダーは、本発明のスラリー組成物の硬化体中においては、活物質等の成分と混合された状態で含まれている。

[0049] 本発明の一実施形態としてのバインダー溶液は、本発明のバインダーと、少なくとも1種の溶媒とを含む。溶媒は、水またはNMPが好ましい。溶媒が水である場合は、環境負荷低減や設備の簡便性の観点から好適である。一方、溶媒がNMPである場合は、特に正極用スラリーとして適用される場合に、スラリー中の活物質を劣化させることがないため好適である。

[0050] バインダー溶液は、前述の本発明のバインダーの他に、本発明の効果を損なわない範囲で、溶媒に溶解することが可能な添加剤（添加剤Aとする）を含有することができる。添加剤Aとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンイミン等が挙げられる。添加剤Aの含有量は、バインダー溶液の総量に基づいて、例えば10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下である。特に、添加剤Aを含まないことが好ましい。

[0051] バインダー溶液は、PVA等の水溶性樹脂と、溶媒（例えば水またはNMP）と、必要に応じて含まれる前述したような水溶液樹脂以外の成分とを、公知の方法、例えば攪拌等の方法で混合して得られる。混合温度や混合時間は、溶媒の種類に応じて適宜調整し得る。なお、バインダー溶液は、前述した水溶性樹脂が溶媒に溶解された状態の溶液を示す。溶解された状態とは、溶媒に完全に溶解した水溶性樹脂、特にPVAの質量が、バインダー溶液を作製する際に使用された水溶性樹脂の総質量（100質量%）に対して、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましく

は95質量%以上、よりさらに好ましくは99質量%以上、またさらに好ましくは100質量%である状態を意味する。

[0052] 本発明のバインダー溶液における水溶性樹脂、特にPVAの含有量は、バインダー溶液の総量に基づいて、好ましくは1質量%以上30質量%以下、より好ましくは3質量%以上20質量%以下、特に好ましくは5質量%以上15質量%以下である。該水溶性樹脂の含有量が1質量%以上であると、電極を形成する際の集電体への活物質の接着性を向上しやすい。該水溶性樹脂の含有量が30質量%以下であると、電極を形成する際の活物質が急激に凝集することを抑制することができる。

[0053] <蓄電デバイス電極スラリー>

本発明の一実施形態としての蓄電デバイス電極スラリーは、前述のバインダー溶液と活物質とを含む。

[0054] スラリーは、正極および負極のうちのいずれの電極に使用してもよい。また、正極および負極の両方に使用してもよい。活物質は、正極活物質および負極活物質のいずれであってよい。また、溶媒の種類は特に限定されないが、好ましくは、水またはNMP溶媒が使用でき、単独または二種以上を組み合わせ使用できる。

[0055] 負極活物質としては、例えば、従来から蓄電デバイスの負極活物質として用いられている材料を使用することができる。その例として、アモルファスカーボン、人工グラファイト、天然グラファイト（黒鉛）、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、ピッチ系炭素繊維、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、ハードカーボン、ソフトカーボン、メソポーラスカーボンおよびポリアセン等の導電性高分子等の炭素質材料、 Si 、 SiO_x 等のシリコン系化合物、 SnO_x および LiTiO_x で表される複合金属酸化物やその他の金属酸化物やリチウム金属、リチウム合金等のリチウム系金属、 TiS_2 および LiTiS_2 等の金属化合物、ならびに、金属酸化物と炭素質材料との複合材料、水素吸蔵合金等が挙げられる。これらの負極活物質は、単独または二種以上組み合わせて使用できる。

- [0056] 正極活物質としては、例えば、従来から蓄電デバイスの正極活物質として用いられている材料を使用することができる。その例として、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 、 $Cu_2V_2O_3$ 、非晶質 $V_2O-P_2O_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 および V_6O_{13} 等の遷移金属酸化物、ならびに $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等のリチウム含有複合金属酸化物、二酸化マンガン、水酸化ニッケル、オキシ水酸化ニッケル等が挙げられる。これらの正極活物質は、単独または二種以上組み合わせて使用できる。
- [0057] スラリーは、導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤は、蓄電デバイスを高出力化するために用いられるものであり、正極または負極に使用する場合に応じて適宜選択できる。その例としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維等が挙げられる。得られる蓄電デバイスが高出力化しやすい観点から、これらの中でも、好ましくはアセチレンブラックである。
- [0058] スラリーが導電助剤を含有する場合、導電助剤の含有量は、活物質100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上15質量部以下、より好ましくは1質量部以上10質量部以下、さらに好ましくは3質量部以上10質量部以下である。導電助剤の含有量が該範囲であると、スラリーが適用される電池容量を低下させることなく、十分な導電補助効果を得ることができる。
- [0059] 好ましくは、スラリーにおけるバインダーの含有量は、活物質100質量部に対して、0.1質量部以上20質量部以下である。該含有量が0.1質量部以上であると、集電体への活物質の接着性が向上され、適用される電池の耐久性維持の観点から有利である。さらに、該含有量が20質量部以下であると、放電容量が向上されやすい。該含有量の範囲は、より好ましくは0.2質量部以上18質量部以下、さらに好ましくは0.5質量部以上16質量部以下、よりさらに好ましくは1質量部以上12質量部以下である。
- [0060] スラリーは、バインダー、活物質、導電助剤および溶媒以外にも、必要に応じて、難燃助剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤等の添加剤を含むことができる。これらの添加剤を含む場合、添加剤の含有量は、ス

ラリーの総量に基づいて、好ましくは0.1質量%以上10質量%以下程度である。

[0061] スラリーは、バインダー、活物質、および必要に応じて、導電助剤、溶媒ならびに添加剤を、慣用の方法により、例えばボールミル、ブレンダーミル、3本ロール等の混合機を用いて混合することにより、得ることができる。

[0062] <蓄電デバイス電極>

本発明の一実施形態としての蓄電デバイス電極は、前述のスラリーの硬化体と集電体とを含む。スラリーの硬化体は、スラリー中の溶媒を乾燥等により除去して得られる硬化物である。

[0063] 電極は、本発明のスラリーを集電体に塗布し、溶媒を乾燥等により除去して得ることができる。また、乾燥後に電極を圧延処理してもよい。

[0064] 集電体は、導電性材料からなるものであれば、特に限定されない。例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金等の金属材料等が挙げられる。これらの集電体は、単独または二種以上組み合わせて使用できる。集電体の中でも、活物質の接着性および放電容量の観点から、負極集電体としては銅が好ましく、正極集電体としてはアルミニウムが好ましい。

[0065] スラリーを集電体に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、押出しコーター、リバースローラー、ドクターブレード、アプリケーションター等が挙げられる。スラリーの塗布量は、スラリー組成物由来の硬化体の所望とする厚みに応じて、適宜選択される。

[0066] 電極の圧延方法としては、金型プレスやロールプレス等の方法が挙げられる。プレス圧としては、電池容量を高めやすい観点から、1 MPa以上40 MPa以下が好ましい。

[0067] 本発明の電極において、集電体の厚みは、好ましくは1 μm 以上200 μm 以下、より好ましくは2 μm 以上150 μm 以下である。硬化体の厚みは、好ましくは10 μm 以上800 μm 、より好ましくは20 μm 以上600 μm 以下である。電極の厚みは、好ましくは20 μm 以上300 μm 以下で

ある。

[0068] <蓄電デバイス>

本発明の一実施形態としての蓄電デバイスは、前述の蓄電デバイス電極を負極および／または正極として含む。

[0069] 蓄電デバイスとしては、例えば、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン電池、リチウム硫黄電池、全固体電池、リチウムイオンキャパシタ、リチウム電池、ニッケル水素電池、アルカリ乾電池等が挙げられる。

[0070] 本発明の蓄電デバイスは、電極の均一性に優れ、低い電気抵抗、高い放電容量を有している。

[0071] なお、蓄電デバイスの放電容量は、例えば、後述する実施例に示すように、市販の充放電試験機を用いて充放電試験を実施する方法を用いて算出することができる。

[0072] 蓄電デバイスに含まれる電解液は、電解質を溶媒に溶解させる溶液である。該電解質は、通常の電池に用いられるものであれば、液状でもゲル状でもよく、負極活物質および正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを適宜選択すればよい。具体的な電解質としては、例えば、非水電解質電池においては公知のリチウム塩を好適に使用でき、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム等が挙げられる。水系電解質を用いる電池においては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムを溶質として含むアルカリ水溶液などが挙げられる。

[0073] 電解液に含まれる溶媒は、特に限定されない。その具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびビニレンカーボネート等のカーボネート類、 γ -ブチラクトン等のラク

トン類、トリメトキシメタン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフランおよび2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、1, 3-ジオキサランおよび4-メチル-1, 3-ジオキサラン等のオキサラン類、アセトニトリルやニトロメタン等の含窒素化合物類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチルおよびプロピオン酸エチル等の有機酸エステル類、リン酸トリエチル、炭酸ジメチルおよび炭酸ジエチル等の無機酸エステル類、ジグリム類、トリグリム類、スルホラン類、3-メチル-2-オキサゾリジノン等のオキサゾリジノン類、1, 3-プロパンスルトン、ならびに1, 4-ブタンスルトンおよびナフタスルトン等のスルトン類、水等が挙げられる。これらは、単独または二種以上組み合わせて使用することができる。ゲル状の電解液を用いるときは、ゲル化剤としてニトリル系重合体、アクリル系重合体、フッ素系重合体、アルキレンオキサイド系重合体等を加えることができる。

[0074] 本発明の電極を正極または負極のいずれか一方に使用する場合、本発明の電極を使用しない方の電極には、慣用の電極を用いることができる。

[0075] 好ましい実施態様の1つにおいて、本発明の蓄電デバイスは、本発明の電極を負極として含み、慣用の電極を正極として含む。正極は、蓄電デバイスに通常使用される正極であれば特に限定されない。

[0076] あるいは、好ましい別の実施態様の1つにおいて、本発明の蓄電デバイスは、本発明の電極を正極として含み、慣用の電極を負極として含む。負極は、蓄電デバイスに通常使用される負極であれば特に限定されない。

[0077] また、正極および負極が、いずれも本発明のバインダーを含む電極であってもよい。

[0078] 本発明の蓄電デバイスを製造する方法としては、特に限定はないが、例えば、次のように製造することができる。すなわち、負極と正極とを、ポリプロピレン多孔膜等のセパレーターを介して重ね合わせ、電池形状に応じて巻く、および／または折る等して、電池容器に入れ、電解液を注入して封口す

る。電池の形状は、公知のコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角型、扁平型等のいずれであってもよい。

[0079] 本発明の蓄電デバイスは、様々な用途に有用である。例えば、小型化、薄型化、軽量化、高性能化の要求される携帯端末に使用される電池としても非常に有用である。また、柔軟性が求められる機器の電池、例えば巻回型乾電池、ラミネート型電池にも好適に用いることができる。

実施例

[0080] 本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。後述する各実施例および比較例において使用した各PVAの物性値、該各PVAを含むバインダー水溶液およびNMP溶液の評価、電極適用における評価、および電池適用における評価について、以下の方法に従って測定した。

[0081] [PVAの粘度平均重合度]

PVAの粘度平均重合度はJIS K 6726 : 1994に準じて測定した。具体的には、PVAのけん化度が99.5モル%未満の場合には、けん化度99.5モル%以上になるまでけん化し、得られたPVAについて、水中、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ (リットル/g)を用いて下記式により粘度平均重合度を求めた。

$$\text{粘度平均重合度} = ([\eta] \times 1,0000 / 8.29) (1 / 0.62)$$

[0082] [PVAのけん化度]

PVA (変性PVAを含む) のけん化度は、JIS K 6726 : 1994に記載の方法により求めた。

[0083] [(水溶性) 樹脂粉体を構成する粒子の平均粒子径、及び、粒子径100～1,000 μm の粒子の含有率]

JIS標準ふるいを使用して、JIS K 7369 : 2009に記載の方法により樹脂粉体の平均粒子径、及び、粒子径100～1,000 μm (又は、ふるい網に基づく粒子径106～1,000 μm) の粒子の含有率を求

めた。

[0084] [(水溶性)樹脂粉体の平均円磨度]

上記したふるい分けによって粒子径 $100 \sim 1,000 \mu\text{m}$ (又は、ふるい網に基づく粒子径 $106 \sim 1,000 \mu\text{m}$)の粒子を選別し、これらの粒子の中から任意の50個を抽出した。これらの粒子に対して、株式会社キーエンス製デジタルマイクロスコープVHX-900を用いた拡大率100倍の画像に基づき、曲率半径 r_i 及び最大内接円の半径 R を求め、各粒子の円磨度 P を求めた。50個の粒子の円磨度 P の平均値 PA を求め、平均円磨度とした。

[0085] [(水溶性)樹脂粉体の安息角]

樹脂粉体を 20°C 湿度30%又は 20°C 湿度65%の雰囲気下で1週間調湿した。その後、株式会社セイシン企業製マルチテスターMT-1001を用いて、樹脂粉体の安息角を測定した。安息角は、JIS 9301-2-2:1999に記載の方法に沿って測定した。なお、安息角が小さい樹脂粉体ほど、配管やサイロ内で粒子が融着し、凝集物が生じにくいことを発明者らは確認している。

[0086] [(水溶性)樹脂粉体の溶解性の評価]

樹脂粉体の溶媒(水またはNMP)への溶解性を確認するため、PVA5質量部に水またはNMP95質量部を加えて攪拌しながら 95°C に昇温し、4時間加熱攪拌を行い、PVAの溶解の様子を目視で観察した。冷却後に目開き3mmの金網に通し、以下の基準に従って、溶解性の評価を行った。評価がAのものに関しては、バインダーとして使用した場合、電極の均一性を高めることができる。

A: 金網上に残留物が確認されない。

B: 金網上に透明なゲル状のダマが確認される。

C: 金網上に不透明なゲル状のダマが確認される。

[0087] [負極および正極適用における電極の均一性(均質性)の評価]

後述する各実施例および比較例で作製した負極および正極の均一性(均質

性)を評価するため、電池用塗工電極の膜厚ばらつきを指標とし、電極4枚、各3点ずつ測定を行った。以下の基準に従って、◎、○、△、×の判定をした。評価が◎、○のものは放電容量、直流抵抗が優れ、評価が◎のものが特に優れる。

◎：平均膜厚に対してばらつきが $1\mu\text{m}$ 以下

○：平均膜厚に対してばらつきが $1\mu\text{m}$ より大きく、 $2\mu\text{m}$ 以下

△：平均膜厚に対してばらつきが $2\mu\text{m}$ より大きく、 $3\mu\text{m}$ 以下

×：平均膜厚に対してばらつきが $3\mu\text{m}$ より大きい

[0088] [負極適用におけるリチウムイオン二次電池の放電容量、直流抵抗]

後述する各実施例および比較例で作製したコイン電池について、市販の充放電試験機(TOSCAT3100、東洋システム製)を用いて試験を実施した。初期充電後に 0.1mA の電流を3秒流したときの抵抗値を直流抵抗とした。充電では、リチウム電位に対して 0.01V まで 0.2C (約 $1\text{mA}/\text{cm}^2$)の定電流充電を行い、さらにリチウム電位に対して 0.01V の定電圧充電を 0.02mA の電流となるまで行った。放電では、リチウム電位に対して 1.5V まで 0.2C (約 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$)の定電流放電を行った。コイン電池を 25°C の恒温槽に置き、上述の条件で、初期充放電を実施し、放電容量、直流抵抗を測定した。

[0089] [正極適用におけるリチウムイオン二次電池の放電容量、直流抵抗]

後述する各実施例および比較例で作製したコイン電池について、市販の充放電試験機(TOSCAT3100、東洋システム製)を用いて試験を実施した。初期充電後に 0.1mA の電流を3秒流したときの抵抗値を直流抵抗とした。充電では、リチウム電位に対して 4.2V まで 0.2C (約 $1\text{mA}/\text{cm}^2$)の定電流充電を行った。放電では、リチウム電位に対して 0.2C (約 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$)の定電流放電を 3V まで行った。コイン電池を 25°C の恒温槽に置き、上述の条件で、初期充放電を実施し、放電容量、直流抵抗を測定した。

[0090] [正極適用における二酸化マンガシリチウム電池の放電容量、直流抵抗]

後述する各実施例および比較例で作製したコイン電池について、市販の充放電試験機（T O S C A T 3 1 0 0、東洋システム製）を用いて試験を実施した。放電前に0.1 mAの電流を3秒流したときの抵抗値を直流抵抗値とした。電池電圧が3.2 Vとなるように予備放電させ、その後に定抵抗放電（15 k Ω ）を行い、2.0 Vまでの放電容量を測定した。

[0091] [正極および負極適用におけるニッケル水素電池の放電容量、直流抵抗]

後述する各実施例および比較例で作製したコイン電池について、市販の充放電試験機（T O S C A T 3 1 0 0、東洋システム製）を用いて試験を実施した。コイン電池を25℃の恒温槽に置き、0.2 Cで充電を行った後、0.4 Cで電池の電圧が1.0 Vになるまで放電させる充放電作業を5回繰り返し、初期活性化を行った。初期活性化後に0.1 mAの電流を3秒流したときの抵抗値を直流抵抗値とした。初期活性化後のコイン電池を0.1 Cで充電し、0.2 Cで電池の電圧が1.0 Vになるまで放電したときの容量を測定し、放電容量とした。

[0092] ・リチウムイオン二次電池負極用スラリーの調製

前述の固形分濃度5質量%のバインダー水溶液、負極活物質としての人造黒鉛（F S N - 1、中国杉杉製）、および導電助剤（導電付与剤）としてのS u p e r - P（ティムカル社製）を専用容器に投入し、遊星攪拌器（A R E - 2 5 0、シンキー株式会社製）を用いて混練し、負極用スラリーを調製した。投入の際、バインダー水溶液中の固形分が3質量部、人造黒鉛の固形分が96質量部、S u p e r - Pの固形分が1質量部となるようにした。すなわち、負極用スラリー中の活物質と導電助剤とバインダーとの組成比は、固形分として、黒鉛粉末：導電助剤：バインダー＝96：1：3（質量比）である。

[0093] ・リチウムイオン二次電池用負極の作製

前述したように得られた負極用スラリーを、バーコーター（T 1 0 1、松尾産業株式会社製）を用いて銅箔（C S T 8 G、福田金属箔粉工業株式会社製）の集電体上に塗工した。80℃で30分間にわたり、熱風乾燥機で一次

乾燥後、ロールプレス（宝泉株式会社製）を用いて圧延処理を行なった。その後、電池用電極（ $\phi 14\text{ mm}$ ）として打ち抜いた後、 140°C で3時間にわたり、減圧条件の二次乾燥によってコイン電池用負極を作製した。作製したコイン電池用負極について、前述した方法で電極の均一性の評価を行った。結果は、後の表3にまとめて示す。

[0094] ・リチウムイオン二次電池の作製

前述したように得られた電池用負極を、アルゴンガス雰囲気下のグローブボックス（美和製作所株式会社製）に移送した。正極には金属リチウム箔（厚さ 0.2 mm 、 $\phi 16\text{ mm}$ ）を用い、セパレーターにはポリプロピレン系（セルガード#2400、ポリポア製）を用い、電解液には六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）についてエチレンカーボネート（EC）およびエチルメチルカーボネート（EMC）にビニレンカーボネート（VC）を添加した混合溶媒系（ 1 M-LiPF_6 、 $\text{EC/EMC}=3/7\text{ vol}\%$ 、 VC_2 質量%）を用いて注入した。かかる構成にて、コイン電池（2032タイプ）を作製した。作製したコイン電池について、前述した方法で放電容量および直流抵抗値の測定を行った。結果は、後の表3にまとめて示す。

[0095] ・リチウムイオン二次電池正極用スラリーの調製

さらに、前述の固形分濃度約5質量%のバインダーNMP溶液、正極活物質としてのNCM（日本化学工業社製、「セルシードC-5H」）、および導電助剤（導電付与剤）としてのSuper-P（ティムカル社製）を専用容器に投入し、遊星攪拌器（ARE-250、シンキー株式会社製）を用いて混練し、正極用スラリーを調製した。投入の際、バインダーNMP溶液中の固形分が3質量部、NCMが95質量部、Super-Pの固形分が2質量部となるようにした。すなわち、正極用スラリー中の活物質と導電助剤とバインダーとの組成比は、固形分として、NCM粉末：導電助剤：バインダー＝95：2：3（質量比）である。

[0096] ・リチウムイオン二次電池用正極の作製

前述したように得られた正極用スラリーを、バーコーター（T101、松

尾産業株式会社製)を用いてアルミニウム箔(CST8G、福田金属箔粉工業株式会社製)の集電体上に塗工した。80℃で30分間にわたり、熱風乾燥機で一次乾燥後、ロールプレス(宝泉株式会社製)を用いて圧延処理を行った。その後、電池用電極(φ14mm)として打ち抜いた後、140℃で3時間にわたり、減圧条件の二次乾燥によってコイン電池用正極を作製した。作製したコイン電池用正極について、前述した方法で電極の均一性の評価を行った。結果は、後の表3にまとめて示す。

[0097] ・リチウムイオン二次電池の作製

前述したように得られた電池用正極を、アルゴンガス雰囲気下のグローブボックス(美和製作所株式会社製)に移送した。負極には金属リチウム箔(厚さ0.2mm、φ16mm)を用い、セパレーターにはポリプロピレン系(セルガード#2400、ポリポア製)を用い、電解液には六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)についてエチレンカーボネート(EC)およびエチルメチルカーボネート(EMC)にビニレンカーボネート(VC)を添加した混合溶媒系(1M-LiPF₆、EC/EMC=3/7vol%、VC₂質量%)を用いて注入した。かかる構成にて、コイン電池(2032タイプ)を作製した。作製したコイン電池について、前述した方法で放電容量および直流抵抗値の測定を行った。結果は、後の表3にまとめて示す。

[0098] ・二酸化マンガシリチウム電池正極用スラリーの調製

前述の固形分濃度5質量%のバインダー水溶液、正極活物質としての二酸化マンガ、および導電助剤(導電付与剤)としてのSuper-P(ティムカル社製)を専用容器に投入し、遊星攪拌器(ARE-250、シンキー株式会社製)を用いて混練し、正極用スラリーを調製した。投入の際、バインダー水溶液中の固形分が3質量部、二酸化マンガの固形分が95質量部、Super-Pの固形分が2質量部となるようにした。すなわち、正極用スラリー中の活物質と導電助剤とバインダーとの組成比は、固形分として、二酸化マンガ粉末：導電助剤：バインダー=95：2：3(質量比)である。なお、得られたスラリーは二酸化マンガシリチウム電池に限らず、アル

カリ乾電池などにも使用可能である。

[0099] ・二酸化マンガリチウム電池用正極の作製

前述したように得られた正極用スラリーを、バーコーター（T101、松尾産業株式会社製）を用いてアルミニウム箔（CST8G、福田金属箔粉工業株式会社製）の集電体上に塗工した。80℃で30分間にわたり、熱風乾燥機で一次乾燥後、ロールプレス（宝泉株式会社製）を用いて圧延処理を行った。その後、電池用電極（φ14mm）として打ち抜いた後、140℃で3時間にわたり、減圧条件の二次乾燥によってコイン電池用正極を作製した。作製したコイン電池用正極について、前述した方法で電極の均一性の評価を行った。結果は、後の表3にまとめて示す。なお、得られた電極は二酸化マンガリチウム電池に限らず、アルカリ乾電池などにも使用可能である。

[0100] ・二酸化マンガリチウム電池の作製

前述したように得られた電池用正極を、アルゴンガス雰囲気下のグローブボックス（美和製作所株式会社製）に移送した。負極には金属リチウム箔（厚さ0.2mm、φ16mm）を用い、セパレーターにはポリプロピレン系（セルガード#2400、ポリポア製）を用い、電解液には六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）についてエチレンカーボネート（EC）およびエチルメチルカーボネート（EMC）にビニレンカーボネート（VC）を添加した混合溶媒系（1M-LiPF₆、EC/EMC=3/7vol%、VC₂質量%）を用いて注入した。かかる構成にて、コイン電池（2032タイプ）を作製した。作製したコイン電池について、前述した方法で放電容量および直流抵抗値の測定を行った。結果は、後の表3にまとめて示す。

[0101] ・ニッケル水素電池負極用スラリーの調製

前述の固形分濃度5質量%のバインダー水溶液、負極活物質としての水素吸蔵合金、および導電助剤（導電付与剤）としてのSuper-P（ティムカル社製）を専用容器に投入し、遊星攪拌器（ARE-250、シンキー株式会社製）を用いて混練し、負極用スラリーを調製した。投入の際、バイン

ダー水溶液中の固形分が3質量部、水素吸蔵合金の固形分が95質量部、Super-Pの固形分が2質量部となるようにした。すなわち、負極用スラリー中の活物質と導電助剤とバインダーとの組成比は、固形分として、水素吸蔵合金：導電助剤：バインダー＝95：2：3（質量比）である。

[0102] ・ニッケル水素電池用負極の作製

前述したように得られた負極用スラリーを、バーコーター（T101、松尾産業株式会社製）を用いて表面にニッケルメッキを施した鉄製パンチングメタル（厚み60 μ m、孔径1.2mm、開孔率40%）の集電体上に塗工した。80℃で30分間にわたり、熱風乾燥機で一次乾燥後、ロールプレス（宝泉株式会社製）を用いて圧延処理を行なった。その後、電池用電極（ ϕ 14mm）として打ち抜いた後、140℃で3時間にわたり、減圧条件の二次乾燥によってコイン電池用負極を作製した。作製したコイン電池用負極について、前述した方法で電極の均一性の評価を行った。結果は、後の表3にまとめて示す。

[0103] ・ニッケル水素電池正極用スラリーの調製

前述の固形分濃度5質量%のバインダー水溶液、正極活物質としての水酸化ニッケル、および導電助剤（導電付与剤）としてのSuper-P（ティムカル社製）を専用容器に投入し、遊星攪拌器（ARE-250、シンキー株式会社製）を用いて混練し、正極用スラリーを調製した。投入の際、バインダー水溶液中の固形分が3質量部、水酸化ニッケルの固形分が95質量部、Super-Pの固形分が2質量部となるようにした。すなわち、正極用スラリー中の活物質と導電助剤とバインダーとの組成比は、固形分として、水酸化ニッケル：導電助剤：バインダー＝95：2：3（質量比）である。

[0104] ・ニッケル水素電池用正極の作製

前述したように得られた正極用スラリーを、バーコーター（T101、松尾産業株式会社製）を用いてニッケル発泡体（面密度（目付）約300g/m²、厚み約1.0mm）の集電体上に塗工した。80℃で30分間にわたり、熱風乾燥機で一次乾燥後、ロールプレス（宝泉株式会社製）を用いて圧延処

理を行なった。その後、電池用電極（ $\phi 14\text{ mm}$ ）として打ち抜いた後、 140°C で3時間にわたり、減圧条件の二次乾燥によってコイン電池用正極を作製した。作製したコイン電池用正極について、前述した方法で電極の均一性の評価を行った。結果は、後の表3にまとめて示す。

[0105] ・ニッケル水素電池の作製

前述したように得られたニッケル水素電池用負極と正極を使用し、コイン電池を作製した。セパレーターにはポリプロピレン系（セルガード#2400、ポリポア製）を用い、電解液として NaOH を含むアルカリ電解液を注入した。アルカリ電解液としては、 NaOH を 7.5 mol/L で含む水溶液を使用した。かかる構成にて、コイン電池（2032タイプ）を作製した。作製したコイン電池について、前述した方法で放電容量および直流抵抗値の測定を行った。結果は、後の表3にまとめて示す。

[0106] [実施例1] PVA1の樹脂粉体1の製造

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、及び開始剤の添加口を備えた 250 L の反応器に、酢酸ビニル 112.5 kg 及びメタノール 37.5 kg （酢酸ビニル75質量%：メタノール25質量%）を仕込み、窒素バブリングをしながら30分間系内を窒素置換した。反応器の昇温を開始し、内温が 60°C となったところで、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN） 35 g を添加し重合を開始し、重合率が50%となったところで冷却し、重合を停止した。重合停止時の固形分濃度は37.0%であった。続いて 30°C 、減圧下でメタノールを時々添加しながら未反応の酢酸ビニルモノマーの除去を行い、ポリ酢酸ビニル（PVAc）のメタノール溶液（濃度35%）を得た。さらに、これにメタノールを加えて調製したPVAcのメタノール溶液 54.05 kg （溶液中のPVAc 20 kg ）に、 1.86 kg のアルカリ溶液（水酸化ナトリウムの10%メタノール溶液）を添加してけん化を行った（けん化溶液のPVAc濃度30%、PVAc中の酢酸ビニルユニットに対する水酸化ナトリウムのモル比0.02モル%）。アルカリ溶液を添加後約1分でゲル状物（樹脂固形物）が生成したので、これを粉碎機（ミキサー

）にて5分間粉碎した。粉碎物を40℃で1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル50kgを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和が終了したことを確認した後、濾別して白色固体を得、これにメタノール200kgを加えて室温で3時間放置洗浄した。上記の洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱液して得られた白色固体を乾燥機中65℃で2日間放置してPVA1の粗粉体を得た。PVA1の重合度は1,700、けん化度は98.5モル%であった。

次にPVA1の粗粉体を中央機工株式会社製ベッカー型ショベルを搭載したレーディゲミキサー「FKM130D」に充填した。窒素雰囲気下の室温下、回転速度160rpmで3時間の表面加工処理を行った。これにより、平均粒子径650μm、平均円磨度0.25の樹脂粉体1が得られた。

[0107] [実施例2～10、15～16]

表1に記載の条件としたこと以外は実施例1と同様にして、PVA2の樹脂粉体2等を得た。

[0108] [実施例11]

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、コモノマー滴下口及び開始剤の添加口を備えた250Lの反応器に、酢酸ビニル120.0kg及びメタノール30.0kg（酢酸ビニル80質量%：メタノール20質量%）を仕込み、窒素バブリングをしながら30分間系内を窒素置換した。反応器の昇温を開始し、内温が60℃となったところで、アセトアルデヒド2.5kg及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）35gを添加し重合を開始し、重合率が50%となったところで冷却し、重合を停止した。重合停止時の固形分濃度は39.3%であった。以下、表1に記載の条件としたこと以外は実施例1と同様にして、PVA11の樹脂粉体11を得た。

[0109] [実施例12]

特開2019-011282号公報に記載の実施例2と同様の方法で重合及びけん化を行い、重合度1850、けん化度98.5モル%、エチレン単位含有量6モル%のエチレン変性PVA（PVA12）の粗粉体を得た。以

下、表 1 に記載の条件としたこと以外は実施例 1 と同様にして、PVA 12 の樹脂粉体 12 を得た。

[0110] [実施例 13]

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、モノマー滴下口及び開始剤の添加口を備えた 250 L の反応器に、酢酸ビニル 112.5 kg、メタノール 37.5 g (酢酸ビニル 75 質量% : メタノール 25 質量%)、及び 24 質量% でメタクリル酸メチルを溶解したメタノール溶液 220 ml を仕込み、窒素バブリングをしながら 30 分間系内を窒素置換した。反応器の昇温を開始し、内温が 60℃ となったところで、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 25 g を添加し重合を開始し、上記メタクリル酸メチルのメタノール溶液 11 L を逐次投入しながら、重合率が 40% となったところで冷却し、重合を停止した。重合停止時の固形分濃度は 28.0% であった。以下、表 1 に記載の条件としたこと以外は実施例 1 と同様にして、PVA 13 の樹脂粉体 13 を得た。

[0111] [実施例 14]

粉砕機による粉砕時間を 2 分間と短くし、実施例 1 よりも粗く行ったこと以外は実施例 2 と同様にして、PVA 14 の樹脂粉体 14 を得た。

[0112] [実施例 17~19]

レーディゲミキサーに代えて、表 1 に記載の装置で表面加工処理を行ったこと以外は実施例 2 と同様にして、PVA 17 の樹脂粉体 17 等を得た。

[0113] [実施例 20]

粉砕機による粉砕時間を 10 分間と長くし、実施例 1 よりも細かく行い、レーディゲミキサーによる表面加工処理を行わなかったこと以外は実施例 2 と同様にして、PVA 20 の樹脂粉体 20 等を得た。

[0114] [比較例 1]

粉砕機による粉砕時間を 1 分間と短くし、実施例 14 よりもさらに粗く行ったこと以外は実施例 2 と同様にして、PVA 1' の樹脂粉体 1' を得た。

[0115] [比較例 2]

レーディゲミキサーによる表面加工処理を行わなかったこと以外は実施例 2 と同様に、PVA 2' の樹脂粉体 2' を得た。

[0116] 実施例 1 ～ 20 及び比較例 1 ～ 2 で得られた各 PVA の重合度及びけん化度、各樹脂粉体の平均円磨度、平均粒子径、及び粒子径 100 ～ 1,000 μm の粒子の含有率、並びに平均円磨度とけん化度との積を表 2 に示す。

[0117] [評価]

実施例 1 ～ 20 及び比較例 1 ～ 2 で得られた各樹脂粉体について、上記方法にて、20℃湿度 30% 及び 20℃湿度 65% の雰囲気下で調湿後の安息角を測定した。測定結果を表 2 に示す。

[0118] 実施例 1 ～ 20 及び比較例 1 ～ 2 で得られた各樹脂粉体の水・NMP への溶解性、及び各蓄電デバイスの電極用バインダーとして用いたときの電極均一性（電極均質性）、並びに蓄電デバイス特性を表 3 に示す。

[0119]

[表1]

	重合条件				けん化条件		表面加工処理		製造物	
	酢酸ビニル 質量%	マナール 質量%	コモノマー 種類	重合率 %	PVAc 濃度 質量%	NaOH モル比 モル%	装置	加工時間 時間	PVA	樹脂粉体
実施例1	75	25	-	50	30	0.02	レーディゲミキサー	3	PVA1	樹脂粉体1
実施例2	75	25	-	50	30	0.008	レーディゲミキサー	3	PVA2	樹脂粉体2
実施例3	75	25	-	50	30	0.005	レーディゲミキサー	3	PVA3	樹脂粉体3
実施例4	75	25	-	50	30	0.003	レーディゲミキサー	3	PVA4	樹脂粉体4
実施例5	75	25	-	50	30	0.001	レーディゲミキサー	3	PVA5	樹脂粉体5
実施例6	75	25	-	50	30	0.001	レーディゲミキサー	8	PVA6	樹脂粉体6
実施例7	85	15	-	40	30	0.02	レーディゲミキサー	3	PVA7	樹脂粉体7
実施例8	90	10	-	25	30	0.02	レーディゲミキサー	3	PVA8	樹脂粉体8
実施例9	100	0	-	25	30	0.02	レーディゲミキサー	3	PVA9	樹脂粉体9
実施例10	100	0	-	5	30	0.02	レーディゲミキサー	3	PVA10	樹脂粉体10
実施例11(※1)	80	20	-	50	30	0.005	レーディゲミキサー	4	PVA11	樹脂粉体11
実施例12	88	12	エチレン	20	25	0.08	レーディゲミキサー	3	PVA12	樹脂粉体12
実施例13	75	25	メタクリル酸メチル	40	30	0.10	レーディゲミキサー	3	PVA13	樹脂粉体13
実施例14(※2)	75	25	-	50	30	0.008	レーディゲミキサー	3	PVA14	樹脂粉体14
実施例15	75	25	-	50	30	0.008	レーディゲミキサー	5	PVA15	樹脂粉体15
実施例16	75	25	-	50	30	0.008	レーディゲミキサー	1	PVA16	樹脂粉体16
実施例17	75	25	-	50	30	0.008	パムアックスミキサー	3	PVA17	樹脂粉体17
実施例18	75	25	-	50	30	0.008	ハンジェルミキサー	5	PVA18	樹脂粉体18
実施例19	75	25	-	50	30	0.008	リボンスミキサー	5	PVA19	樹脂粉体19
実施例20(※4)	75	25	-	50	30	0.008	レーディゲミキサー	0	PVA20	樹脂粉体20
比較例1(※3)	75	25	-	50	30	0.008	レーディゲミキサー	3	PVA1'	樹脂粉体1'
比較例2	75	25	-	50	30	0.008	レーディゲミキサー	0	PVA2'	樹脂粉体2'

※1:連鎖移動剤としてアセトアルデヒドを用いた。

※2:実施例2よりも粉砕を粗く行なった。

※3:実施例14よりもさらに粉砕を粗く行なった。

※4:実施例2よりも粉砕を細かく行なった。

[表2]

		PVA				樹脂粉体			安息角	
		種類	重合度	けん化度	コエ/マー含有量	平均円磨度	平均粒子径	含有率(※1)	平均円磨度 Xけん化度	湿度30% 湿度65%
		-	-	モル%	-	-	μm	質量%	モル%	°
実施例1	樹脂粉体1	PVA1	1700	98.5	-	0.25	650	90	24.6	34
実施例2	樹脂粉体2	PVA2	1700	88.0	-	0.26	580	98	22.9	34
実施例3	樹脂粉体3	PVA3	1700	80.0	-	0.27	700	96	21.6	33
実施例4	樹脂粉体4	PVA4	1700	65.0	-	0.25	400	85	16.3	34
実施例5	樹脂粉体5	PVA5	1700	40.0	-	0.18	900	75	7.2	35
実施例6	樹脂粉体6	PVA6	1700	40.0	-	0.55	450	80	22.0	33
実施例7	樹脂粉体7	PVA7	2400	98.5	-	0.24	620	92	23.6	32
実施例8	樹脂粉体8	PVA8	3200	98.5	-	0.22	700	88	21.7	34
実施例9	樹脂粉体9	PVA9	4500	98.5	-	0.21	830	93	20.7	33
実施例10	樹脂粉体10	PVA10	5200	98.5	-	0.15	900	91	14.8	36
実施例11	樹脂粉体11	PVA11	800	72.0	-	0.41	650	92	29.5	33
実施例12	樹脂粉体12	PVA12	1850	98.5	エチレン 6モル%	0.23	600	85	22.7	33
実施例13	樹脂粉体13	PVA13	1700	99.0	メタクリル酸メチル 5モル%	0.25	590	87	24.8	34
実施例14	樹脂粉体14	PVA14	1700	88.0	-	0.32	1300	55	28.2	36
実施例15	樹脂粉体15	PVA15	1700	88.0	-	0.53	350	94	46.6	30
実施例16	樹脂粉体16	PVA16	1700	88.0	-	0.15	800	70	13.2	36
実施例17	樹脂粉体17	PVA17	1700	88.0	-	0.28	660	88	24.6	34
実施例18	樹脂粉体18	PVA18	1700	88.0	-	0.18	250	56	15.8	37
実施例19	樹脂粉体19	PVA19	1700	88.0	-	0.17	450	65	15.0	37
実施例20	樹脂粉体20	PVA20	1700	88.0	-	0.21	350	75	18.5	36
比較例1	樹脂粉体1'	PVA1'	1700	88.0	-	0.21	2300	35	18.5	38
比較例2	樹脂粉体2'	PVA2'	1700	88.0	-	0.05	600	80	4.4	41

※1: 粒子径100~1000 μmの粒子の含有率

[表3]

	水溶解時のダマ	NMP溶解時のダマ	LIB負極			LIB正極			二酸化マンガニリチウム電池			ニッケル水素負極			ニッケル水素正極		
			電極の均一性	放電容量 mAh/g	直流抵抗 Ω	電極の均一性	放電容量 mAh/g	直流抵抗 Ω	電極の均一性	放電容量 mAh/g	直流抵抗 Ω	電極の均一性	放電容量 mAh/g	直流抵抗 Ω	電極の均一性	放電容量 mAh/g	直流抵抗 Ω
実施例1	A	A	◎	329	356	◎	145	110	◎	240	203	◎	332	203	◎	238	281
実施例2	A	A	◎	333	364	◎	144	123	◎	238	211	◎	328	219	◎	236	283
実施例3	A	A	◎	328	346	◎	142	131	◎	243	215	◎	330	209	◎	238	290
実施例4	B	B	○	324	378	○	137	153	○	230	237	○	322	232	○	224	316
実施例5	B	B	○	325	380	○	139	155	○	232	234	○	321	231	○	222	318
実施例6	A	A	◎	334	366	◎	141	127	◎	237	207	◎	334	228	◎	233	288
実施例7	A	A	◎	331	343	◎	140	115	◎	241	208	◎	329	224	◎	230	293
実施例8	A	A	◎	334	339	◎	143	121	◎	242	213	◎	328	225	◎	234	288
実施例9	A	A	◎	332	345	◎	143	119	◎	239	210	◎	330	219	◎	228	281
実施例10	B	B	○	321	386	○	138	163	○	231	238	○	324	241	○	219	305
実施例11	A	A	◎	328	362	◎	140	143	◎	242	219	◎	334	218	◎	225	296
実施例12	A	A	◎	326	340	◎	141	122	◎	238	217	◎	327	214	◎	229	285
実施例13	A	A	◎	327	339	◎	143	129	◎	238	213	◎	330	210	◎	230	291
実施例14	A	A	◎	329	352	◎	144	136	◎	240	203	◎	330	213	◎	230	288
実施例15	A	A	◎	331	354	◎	142	130	◎	241	209	◎	333	220	◎	229	283
実施例16	B	B	○	322	373	○	138	165	○	232	235	○	323	248	○	220	312
実施例17	A	A	◎	332	359	◎	140	128	◎	240	206	◎	335	220	◎	237	281
実施例18	B	B	○	321	377	○	139	167	○	235	237	○	325	245	○	219	317
実施例19	B	B	○	320	374	○	137	172	○	230	231	○	321	249	○	217	310
実施例20	A	A	◎	328	358	◎	140	132	◎	237	211	◎	329	219	◎	236	285
比較例1	B	C	△	312	412	×	134	223	×	227	252	△	315	267	△	210	334
比較例2	C	C	×	314	431	×	133	247	×	225	257	×	312	273	×	203	356

[0122] 表3に示されるように、実施例1～20の樹脂粉体をバインダーとして用

いた場合には、水やNMPに溶解した際にゲル状のダマが生じにくいため均一な電極が得られ、その結果、高い放電容量と低い直流抵抗とを有する電池が得られた。一方、平均粒子径が大きい比較例1の樹脂粉体及び平均円磨度が小さい比較例2の樹脂粉体をバインダーとして用いた場合には、水やNMPに溶解した際、ゲル状のダマが生じやすく、それに伴い、電極の均一性が損なわれ、放電容量の低下や直流抵抗の増大が起きる結果となった。

請求の範囲

[請求項1]

水溶性樹脂粉体を含むバインダーであって、

該水溶性樹脂粉体は、平均粒子径が100～2,000 μ mの粒子から構成され、

該水溶性樹脂粉体に含まれる粒子径100～1,000 μ mの粒子から任意に抽出した50個の粒子に関して、各粒子の下記式(1)

[数1]

$$\text{円磨度}P = (\sum_{i=1}^N r_i) / NR \quad (1)$$

[式(1)中、

r_i は粒子の角毎の曲率半径であり、

Rは粒子の最大内接円の半径であり、

Nは粒子が有する角の数であり、

但し、粒子の角の数が9以上である場合、曲率半径の小さい順に8個の角の曲率半径を採用し、Nは8とする]

で表される円磨度Pの平均値PAが0.1～0.8である、バインダー。

[請求項2]

前記水溶性樹脂はビニルアルコール系重合体である、請求項1に記載のバインダー。

[請求項3]

前記ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度は200～5,000であり、けん化度は35～99.99モル%である、請求項1又は2に記載のバインダー。

[請求項4]

下記式(2)

$$PA \times S \geq 18 \quad (2)$$

[式(2)中、PAは前記定義と同じであり、Sはビニルアルコール系重合体のけん化度(モル%)である]

を満たし、該水溶性樹脂粉体は平均粒子径が100～1,000 μ mである、請求項1～3のいずれかに記載のバインダー。

- [請求項5] 前記水溶性樹脂粉体において、粒子径100～1,000 μ mの粒子の含有率は50質量%以上である、請求項1～4のいずれかに記載のバインダー。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載のバインダーを含む蓄電デバイス電極。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれかに記載のバインダーと水とを含む蓄電デバイス電極用バインダー溶液。
- [請求項8] N-メチル-2-ピロリドンを含む、請求項7に記載の蓄電デバイス電極用バインダー溶液。
- [請求項9] 請求項7または8に記載の蓄電デバイス電極用バインダー溶液と活物質とを含む、蓄電デバイス電極スラリー。
- [請求項10] 前記バインダーの含有量は、前記活物質100質量部に対して0.1質量部以上20質量部以下である、請求項9に記載の蓄電デバイス電極スラリー。
- [請求項11] 請求項9または10に記載の蓄電デバイス電極スラリーの硬化体と集電体とを含む、蓄電デバイス電極。
- [請求項12] 請求項11に記載の蓄電デバイス電極を含む、蓄電デバイス。
- [請求項13] 水溶性樹脂を含む樹脂固形物を粉砕することにより、該水溶性樹脂の粗粉体を得る工程、及び
該粗粉体を構成する粒子の表面を加工する工程
を含む、請求項1～5のいずれかに記載のバインダーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/010081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C08K5/3415(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i, H01G11/38(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/1391(2010.01)i, H01M4/24(2006.01)i, H01M4/26(2006.01)i, H01M4/32(2006.01)i

FI: H01M4/62Z, H01M4/1391, H01M4/13, H01M4/62C, H01M4/26J, H01M4/24J, H01M4/32, H01M4/26E, H01G11/38, C08L29/04Z, C08K5/3415

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)

Int.Cl. H01M4/62, C08K5/3415, C08L29/04, H01G11/38, H01M4/13, H01M4/1391, H01M4/24, H01M4/26, H01M4/32

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/029902 A1 (ASAHI KASEI CORPORATION) 23 February 2017 (2017-02-23)	1-13
A	JP 2016-209836 A (KURARAY CO., LTD.) 15 December 2016 (2016-12-15)	1-13

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
21 April 2021

Date of mailing of the international search report
11 May 2021

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/010081

WO 2017/029902 A1 23 February 2017 KR 10-2018-0019199 A
CN 107925086 A

JP 2016-209836 A 15 December 2016 (Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/62(2006.01)i; C08K 5/3415(2006.01)i; C08L 29/04(2006.01)i; H01G 11/38(2013.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/24(2006.01)i; H01M 4/26(2006.01)i; H01M 4/32(2006.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/1391; H01M4/13; H01M4/62 C; H01M4/26 J; H01M4/24 J; H01M4/32; H01M4/26 E; H01G11/38; C08L29/04 Z; C08K5/3415											
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）） H01M4/62; C08K5/3415; C08L29/04; H01G11/38; H01M4/13; H01M4/1391; H01M4/24; H01M4/26; H01M4/32 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2021年										
日本国実用新案登録公報	1996-2021年										
日本国登録実用新案公報	1994-2021年										
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/029902 A1（旭化成株式会社）23.02.2017（2017-02-23）</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-209836 A（株式会社クラレ）15.12.2016（2016-12-15）</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2017/029902 A1（旭化成株式会社）23.02.2017（2017-02-23）	1-13	A	JP 2016-209836 A（株式会社クラレ）15.12.2016（2016-12-15）	1-13
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	WO 2017/029902 A1（旭化成株式会社）23.02.2017（2017-02-23）	1-13									
A	JP 2016-209836 A（株式会社クラレ）15.12.2016（2016-12-15）	1-13									
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献											
国際調査を完了した日 22.04.2021		国際調査報告の発送日 11.05.2021									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 近藤 政克 4X 9734 電話番号 03-3581-1101 内線 3477									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/010081

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
WO	2017/029902	A1	23.02.2017	KR 10-2018-0019199	A	
				CN 107925086	A	
JP	2016-209836	A	15.12.2016	(ファミリーなし)		