

(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
2018年5月3日(03.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/079200 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01G 11/38* (2013.01)
C08F 8/28 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/035823
- (22) 国際出願日: 2017年10月2日(02.10.2017)
- (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 2016-210902 2016年10月27日(27.10.2016) JP
特願 2016-210903 2016年10月27日(27.10.2016) JP
特願 2016-210904 2016年10月27日(27.10.2016) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 森田 弘幸 (MORITA, Hiroyuki); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 金岡 友季 (KANAOKA, Yuki); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 沖塚 真珠美 (OKITSUKA, Masumi); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: BINDER FOR ELECTRICITY STORAGE DEVICE ELECTRODES

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス電極用バインダー

(57) Abstract: The present invention provides a binder for electricity storage device electrodes, which is capable of suppressing flocculation of a binder resin if used as a binder for electrodes of electricity storage devices. The present invention also provides a binder for electricity storage device electrodes having excellent capacity retention properties, which is suppressed in thermal deterioration and thermal deformation over a wide temperature range, while exhibiting high followability to expansion and shrinkage of active materials, thereby enabling the retention of bonded states among the active materials and at a collector interface even if the active materials are expanded and shrunk due to repeated charge and discharge. The present invention also provides a binder for electricity storage device electrodes, which exhibits excellent adhesiveness and is capable of improving the flexibility of an electrode obtained using same, and which has high durability in terms of electrolyte solutions and enables the production of a lithium secondary battery having a high capacity. In addition, the present invention provides: a composition for electricity storage device electrodes, which uses this binder for electricity storage device electrodes; an electricity storage device electrode; and an electricity storage device. The present invention is a binder for electricity storage device electrodes, which is used for electrodes of electricity storage devices, and which is characterized by containing a polyvinyl acetal resin that has a hydroxyl group amount of 30-60% by mole, while having a crosslinked structure.

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、蓄電デバイスの電極に用いられるバインダーとして使用した場合に、バインダー樹脂の凝集を抑制することができる蓄電デバイス電極用バインダーを提供する。また、幅広い温度領域での熱劣化及び熱変形が少なく、活物質の膨張収縮に対する追従性が高いことから、繰り返しの充放電により活物質が膨張収縮した際にも、活物質間及び集電体界面の接着状態を維持させることができる、容量保持性に優れた蓄電デバイス電極用バインダーを提供する。更に、接着性に優れ、得られる電極の柔軟性を向上させることが可能であり、電解液に対する耐久性が高く、高容量のリチウム二次電池を作製することが可能な蓄電デバイス電極用バインダーを提供する。また、該蓄電デバイス電極用バインダーを用いた蓄電デバイス電極用組成物、蓄電デバイス電極、蓄電デバイスを提供する。本発明は、蓄電デバイスの電極に用いられるバインダーであって、前記バインダーはポリビニルアセタール樹脂を含有し、前記ポリビニルアセタール樹脂は水酸基量が30～60モル%であり、前記ポリビニルアセタール樹脂は架橋構造を有することを特徴とする蓄電デバイス電極用バインダーである。

明 細 書

発明の名称：蓄電デバイス電極用バインダー

技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイスの電極に用いられるバインダーとして使用した場合に、バインダー樹脂の凝集を抑制することができる蓄電デバイス電極用バインダーに関する。また、幅広い温度領域での熱劣化及び熱変形が少なく、活物質の膨張収縮に対する追従性が高いことから、繰り返しの充放電により活物質が膨張収縮した際にも、活物質間及び集電体界面の接着状態を維持させることができる、容量保持性に優れた蓄電デバイス電極用バインダーに関する。更に、接着性に優れ、得られる電極の柔軟性を向上させることが可能であり、電解液に対する耐久性が高く、高容量のリチウム二次電池を作製することが可能な蓄電デバイス電極用バインダーに関する。また、該蓄電デバイス電極用バインダーを用いた蓄電デバイス電極用組成物、蓄電デバイス電極、蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯型ビデオカメラや携帯型パソコン等の携帯型電子機器の普及に伴い、移動用電源としての二次電池の需要が急増している。また、このような二次電池に対する小型化、軽量化、高エネルギー密度化の要求は非常に高い。

このように、繰り返し充放電が可能な二次電池としては、従来、鉛電池、ニッケル-カドミウム電池等が主流となっている。しかしながら、これらの電池は、充放電特性は優れているが、電池重量やエネルギー密度の点では、携帯型電子機器の移動用電源として充分満足できる特性を有しているとはいえない。

[0003] そこで、二次電池として、リチウム又はリチウム合金を負極電極に用いたりリチウム二次電池の研究開発が盛んに行われている。このリチウム二次電池は、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、軽量であるという優れた特

徴を有している。

リチウム二次電池の電極は、通常、活物質とバインダーを溶媒と共に混練し、活物質を分散させてスラリーとした後、このスラリーをドクターブレード法等によって集電体上に塗布し乾燥して薄膜化することにより形成されている。

[0004] 現在、特に、リチウム二次電池の電極（負極）用のバインダーとして最も広範に用いられているのが、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）に代表されるフッ素系樹脂である。

しかしながら、ポリフッ化ビニリデンは電極用スラリーを製造する際、溶剤への溶解性が悪く、製造効率を著しく低下させてしまうという問題があった。

また、フッ素系樹脂をバインダーとして用いた場合、電解液によってバインダーが膨潤してしまい、長期サイクルにおいて電極界面で剥離が生じ、電池特性が低下してしまうという問題があった。

これに対して、ポリフッ化ビニリデンを溶解させるスラリー用の溶剤としてN-メチルピロリドンが一般的に用いられているが、N-メチルピロリドンは沸点が高いためスラリー乾燥工程で大量の熱エネルギーが必要となるばかりか、完全に乾燥されなかったN-メチルピロリドンが電極中に残留してしまい、電池の性能を低下させるという問題があった。

[0005] 一方、水系バインダーとしてはカルボキシメチルセルロース等が用いられているが、カルボキシメチルセルロースを用いた場合には、樹脂の柔軟性が不十分となるため、活物質を結着させる効果が不十分となったり、集電体への接着力が著しく低下したりするという問題があった。

また、特許文献1では、負極活物質として黒鉛層間距離（ d_{002} ）が0.345～0.370 nmの低結晶炭素と、バインダーとしてスチレン-ブタジエン共重合体（S B R）、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを用いることで良好な負極が得られ、出力特性に優れた電池を得られることが示されている。

しかしながら、SBRは、低弾性であり、かつ、低反発であるため、活物質の膨張収縮に対する追従性が低く、特に活物質の収縮時にバインダーが剥離してしまうという問題があった。その結果、活物質間及び集電体界面で導通不良を起こしてしまい、繰り返しの充放電により、容量が低下してしまうという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-158099号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、蓄電デバイスの電極に用いられるバインダーとして使用した場合に、バインダー樹脂の凝集を抑制することができる蓄電デバイス電極用バインダーを提供することを目的とする。また、幅広い温度領域での熱劣化及び熱変形が少なく、活物質の膨張収縮に対する追従性が高いことから、繰り返しの充放電により活物質が膨張収縮した際にも、活物質間及び集電体界面の接着状態を維持させることができる、容量保持性に優れた蓄電デバイス電極用バインダーを提供することを目的とする。更に、接着性に優れ、得られる電極の柔軟性を向上させることが可能であり、電解液に対する耐久性が高く、高容量のリチウム二次電池を作製することが可能な蓄電デバイス電極用バインダーを提供することを目的とする。また、該蓄電デバイス電極用バインダーを用いた蓄電デバイス電極用組成物、蓄電デバイス電極、蓄電デバイス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

[0008] 本発明は、蓄電デバイスの電極に用いられるバインダーであって、前記バインダーはポリビニルアセタール樹脂を含有し、前記ポリビニルアセタール樹脂は水酸基量が30～60モル%であり、前記ポリビニルアセタール樹脂は架橋構造を有する蓄電デバイス電極用バインダーである。

以下に本発明を詳述する。

[0009] 本発明者らは、鋭意検討の結果、蓄電デバイス電極用バインダーとして、架橋構造を有し、水酸基量が所定の範囲内であるポリビニルアセタール樹脂を含有する組成物を用いることで、バインダー樹脂の凝集を抑制できることを見出した。また、繰り返しの充放電による活物質の膨張収縮に対する追従性に優れ、活物質間及び集電体界面の接着性を維持することができ、容量保持性に優れた蓄電デバイスを作製できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] 本発明の蓄電デバイス電極用バインダーは、ポリビニルアセタール樹脂を含有する。

本発明では、バインダー（結着剤）の樹脂成分としてポリビニルアセタール樹脂を用いることで、ポリビニルアセタール樹脂と活物質に引力的相互作用が働き、少量のバインダー量で活物質を固定化することができる。

また、該ポリビニルアセタール樹脂は導電助剤とも引力的相互作用を及ぼし、活物質、導電助剤間距離をある一定範囲にとどめることができる。このように活物質と導電助剤との距離を程よいものとするすることで、活物質の分散性が大幅に改善される。

更に、P V D F等の樹脂を用いる場合と比較して、集電体との接着性を著しく向上させることができる。加えて、カルボキシメチルセルロースを用いる場合と比較して、活物質の分散性、接着性に優れ、バインダーの添加量が少ない場合でも十分な効果を発揮することができる。

なお、本発明の蓄電デバイス電極用バインダーは、樹脂成分からなるものであってもよく、更に分散媒を含むものであってもよい。

[0011] 上記ポリビニルアセタール樹脂の水酸基を有する構成単位の含有量（以下、水酸基量ともいう）の下限は30モル%、上限は60モル%である。上記水酸基量が30モル%以上であると、電解液に対する耐性を十分なものとして、電極を電解液中に浸した際、樹脂成分が電解液中に溶出することを抑制することができる。上記水酸基量が60モル%以下であると、ポリビニルアセ

タール樹脂の水性媒体中での安定性を良好なものとして、バインダー樹脂の凝集を抑制して、活物質を十分に分散させることができる。

上記水酸基量の好ましい下限は35モル%、より好ましい下限が45モル%、好ましい上限は55モル%である。

[0012] 上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基を有する構成単位の含有量（以下、アセタール基量ともいう）は、単独アルデヒド、混合アルデヒドのいずれのアセタール化を用いる場合でも、全アセタール基量で好ましい下限が40モル%、好ましい上限が70モル%である。上記アセタール基量が40モル%以上であると、樹脂の柔軟性を良好なものとして、集電体への十分な接着力を発揮することができる。上記アセタール基量が70モル%以下であると、電解液に対する耐性を十分なものとして、電極を電解液中に浸した際の樹脂成分の電解液への溶出を抑制することができる。上記アセタール基量は、より好ましい下限が45モル%、より好ましい上限が65モル%である。

[0013] 上記ポリビニルアセタール樹脂のアセチル基を有する構成単位の含有量（以下、アセチル基量ともいう）は、好ましい下限が0.2モル%、好ましい上限が20モル%である。上記アセチル基量が0.2モル%以上であると、樹脂の柔軟性を良好なものとするすることができる。上記アセチル基量が20モル%以下であると、電解液に対する耐性を十分なものとして、電極を電解液に浸した際の樹脂成分の電解液への溶出を抑制することができる。上記アセチル基量のより好ましい下限は1モル%、より好ましい上限は15モル%、更に好ましい上限は5モル%である。

[0014] 上記ポリビニルアセタール樹脂の重合度は、好ましい下限が250、好ましい上限が4000である。上記重合度が250以上であると、電解液への耐性を十分なものとして、電極の電解液への溶出を抑制することができる。上記重合度が4000以下であると、活物質との接着力を十分なものとして、リチウム二次電池の放電容量の低下を抑制することができる。上記重合度のより好ましい下限は280、より好ましい上限は3500である。

- [0015] 上記アセタール化の方法としては、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、塩酸等の酸触媒の存在下でポリビニルアルコール樹脂の水溶液に各種アルデヒドを添加する方法等があげられる。
- [0016] 上記アセタール化に用いるアルデヒドとしては特に限定されず、例えばホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒドを含む）、アセトアルデヒド（パラアセトアルデヒドを含む）、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、フルフラール、グリオキザール、グルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 β -フェニルプロピオンアルデヒド等が挙げられる。なかでも、アセトアルデヒド又はブチルアルデヒドが、生産性と特性バランス等の点で好適である。これらのアルデヒドは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0017] 上記ポリビニルアルコール樹脂は、ビニルエステルと α -オレフィンとを共重合した共重合体をケン化したものであってもよい。また、更にエチレン性不飽和単量体を共重合させ、エチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有するポリビニルアルコール樹脂としてもよい。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物の存在下で、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体と α -オレフィンを共重合し、それをケン化することによって得られる末端ポリビニルアルコール樹脂も用いることができる。上記 α -オレフィンとしては特に限定されず、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、シクロヘキシレン、シクロヘキシルエチレン、シクロヘキシルプロピレン等が挙げられる。
- [0018] 上記ポリビニルアセタール樹脂は架橋構造を有する。

なお、本明細書中、「架橋構造を有する」とは、ポリマー鎖が化学結合を介

して架橋しているポリビニルアセタール（以下、架橋ポリビニルアセタールともいう）を含有することを意味する。また、上記ポリビニルアセタール樹脂は、架橋ポリビニルアセタールのみからなるものであってもよく、更に、未架橋ポリビニルアセタールを含有するものであってもよい。

ポリビニルアセタール樹脂が架橋構造を有することにより、バインダー樹脂の凝集を抑制することができるとともに、活物質間及び集電体界面を均一に接着して剥離を抑制することができ、その結果、充放電を繰り返しても電池容量の低下を抑制することができる。また、電極とした際にも、架橋ムラの少ないポリビニルアセタール樹脂とすることができ、更に、電極表面の強度を十分なものとして電池容量の低下を抑制することができる。

なお、ポリビニルアセタール樹脂が架橋構造を有することは、例えば、未架橋ポリビニルアセタールを溶解し、架橋ポリビニルアセタールを溶解しない溶媒にポリビニルアセタール樹脂を浸漬し、未溶解成分の有無を評価することにより確認することができる。

上記未架橋ポリビニルアセタールを溶解し、架橋ポリビニルアセタールを溶解しない溶媒を選定する方法は以下の通りである。まず、ポリビニルアセタール樹脂を溶媒に溶解させ、遠心分離を行うことにより、上澄みと沈殿に分離する。その後、上澄みに対し、NMR測定を行い、架橋ポリビニルアセタールが溶出していない溶媒を、未架橋ポリビニルアセタールを溶解し、架橋ポリビニルアセタールを溶解しない溶媒とする。なお、得られた沈殿物に対して、NMR測定を行い、架橋構造を有することを確認することができる。このような溶媒としては、例えば、イソプロパノール、メタノール等の単独溶媒、又は、これらの混合溶媒が挙げられる。

[0019] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、架橋剤に由来する架橋構造を有することが好ましい。

なお、上記架橋剤に由来する架橋構造とは、後述する架橋剤の種類によって構造が異なるため特に限定されないが、例えば、架橋剤が有する反応性官能基とポリビニルアセタール樹脂やポリビニルアルコール樹脂が有する官能基

とが反応した後の架橋剤の残基（以下、架橋剤に由来する成分ともいう）が挙げられる。なかでも、多官能性アルデヒドによって形成されたアセタール結合（以下、架橋アセタール基ともいう）を有することが好ましい。

[0020] 上記架橋剤としては、例えば、多官能性アルデヒド、多官能性エポキシド、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、多官能性イソシアネート、フェノールホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。

上記多官能性アルデヒドとしては、例えば、マロンジアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、オルトフタルアルデヒド等が挙げられる。

上記多官能性エポキシドとしては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

上記多官能性イソシアネートとしては、例えば、2，4-ジイソシアネートトルエン、1，6-ジイソシアネートヘキサン、イソフォルニルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

なかでも、樹脂に対する高い架橋反応性という観点から、多官能性アルデヒドが好ましく、グルタルアルデヒドが特に好ましい。

[0021] 上記ポリビニルアセタール樹脂中の架橋剤に由来する成分の含有量は、好ましい下限が0.01モル%、好ましい上限が10モル%である。上記架橋剤に由来する成分の含有量が0.01モル%以上であると、ポリビニルアセタール樹脂が十分に架橋したものとなり、バインダー樹脂の分散性を向上させることができる。上記架橋剤に由来する成分の含有量が10モル%以下であると、バインダー樹脂の柔軟性を十分に向上させることができる。上記架橋剤に由来する成分の含有量は、より好ましい下限が0.015モル%、更に好ましい下限が0.025モル%、より好ましい上限が5モル%である。上記架橋剤に由来する成分の含有量は、例えば、NMRにより測定することができる。

[0022] また、上記ポリビニルアセタール樹脂中の上記架橋アセタール基の含有量（以下、架橋アセタール基量ともいう）は、好ましい下限が0.01モル%、好ましい上限が10モル%である。上記架橋アセタール基量が0.01モル%以上であると、バインダー樹脂の分散性をより向上させることができる。上記架橋アセタール基量が10モル%以下であると、バインダー樹脂の柔軟性をより向上させることができる。

上記架橋アセタール基量は、より好ましい下限が0.015モル%、更に好ましい下限が0.025モル%、より好ましい上限が5モル%である。

[0023] 上記ポリビニルアセタール樹脂において、全アセタール基量中の架橋アセタール基量の割合は、好ましい下限が0.01モル%、より好ましい下限が0.05モル%、更に好ましい下限が0.1モル%、好ましい上限が18モル%、より好ましい上限が15モル%、更に好ましい上限が10モル%である。

[0024] 上記架橋剤に由来する成分の含有量と上記水酸基量との比率（架橋剤に由来する成分の含有量／水酸基量）は、モル比で好ましい下限が0.001、好ましい上限が33である。上記比率が0.001以上であると、ポリビニルアセタール樹脂が十分に架橋したものとなり、バインダー樹脂の分散性を向上させることができる。上記比率が33以下であると、バインダー樹脂の柔軟性を十分に向上させることができる。上記架橋剤に由来する成分の含有量と上記水酸基量との比率は、より好ましい下限が0.05、より好ましい上限が15、更に好ましい上限が1である。

[0025] 上記ポリビニルアセタール樹脂の25℃時の架橋度は、5重量%以上であることが好ましい。

上記架橋度が5重量%以上であることにより、ポリビニルアセタール樹脂が十分に架橋したものとなり、バインダー樹脂の分散性を向上させることができる。

上記架橋度は10重量%以上であることがより好ましい。また、上記架橋度は75重量%以下であることが好ましく、70重量%以下であることがより

好ましい。

上記架橋度とは、未架橋ポリビニルアセタールを溶解し、架橋ポリビニルアセタールを溶解しない溶媒にポリビニルアセタール樹脂を浸漬した場合における、ポリビニルアセタール樹脂の重量（浸漬前）に対する不溶解成分の重量比（重量％）を意味する。上記溶媒としては、例えば、イソプロパノール、メタノール等の単独溶媒、又は、これらの混合溶媒等が挙げられる。

また、25℃時の架橋度とは、25℃の溶媒に浸漬した際の架橋度を意味する。

[0026] 上記架橋構造を有するポリビニルアセタール樹脂を作製する方法としては、例えば、ポリビニルアルコール樹脂を多官能アルデヒドによってアセタール化する方法、ポリビニルアルコール樹脂をアセタール化して得られたポリビニルアセタール樹脂に架橋剤を添加する方法等が挙げられる。

なかでも、十分な架橋度を有するポリビニルアセタール樹脂が得られることから、ポリビニルアルコール樹脂をアセタール化して得られたポリビニルアセタール樹脂に架橋剤を添加する方法が好ましい。また、ポリビニルアセタール樹脂に架橋剤を添加する方法を用いることにより、微粒子形状を有する未架橋のポリビニルアセタール同士を架橋することができ、微粒子が架橋したポリビニルアセタール樹脂とすることができる。

なお、ポリビニルアルコール樹脂を多官能アルデヒドによってアセタール化する方法では、得られるポリビニルアセタール樹脂の架橋度が不十分となり、凝集抑制効果が十分に発揮されないおそれがある。さらに、得られるポリビニルアセタール樹脂が多官能アルデヒドにより架橋構造を形成する際に、ポリビニルアセタール樹脂のポリマー鎖が連なった構造が形成されやすくなり、バインダーが高粘度化してしまうため、所定の物性を得られないことがある。

[0027] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、25℃、10Hzにおける弾性率（X）の好ましい下限が 1×10^9 Pa、好ましい上限が 1×10^{10} Paである。上記弾性率（X）が 1×10^9 Pa以上であると、バインダー樹脂が柔らかく

なりすぎることがなく、繰り返しの充放電の際にも、バインダー樹脂の変形を少なくして、活物質の剥離を抑制することができる。上記弾性率（X）が $1 \times 10^{10} \text{ Pa}$ 以下であると、バインダー樹脂が硬くなりすぎることがなく、活物質間及び集電体界面の接着性を向上させることができる。

上記弾性率（X）は、より好ましい下限が $1.1 \times 10^9 \text{ Pa}$ 、更に好ましい下限が $1.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ 、より好ましい上限が $6.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ 、更に好ましい上限が $5.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ である。

[0028] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、 70°C 、 10 Hz における弾性率（Y）の好ましい下限が $1 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、好ましい上限が $1 \times 10^{10} \text{ Pa}$ である。上記弾性率（Y）が $1 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上であると、バインダー樹脂が熱によって軟化しにくく、使用時の発熱によるバインダー樹脂の変形を少なくして、活物質の剥離を抑制することができる。上記弾性率（Y）が $1 \times 10^{10} \text{ Pa}$ 以下であると、使用時の熱によってバインダー樹脂が硬くなりすぎることがなく、活物質間及び集電体界面の接着性を向上させることができる。

上記弾性率（Y）は、より好ましい下限が $4.5 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、更に好ましい下限が $5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、より好ましい上限が $4.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ 、更に好ましい上限が $2.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ である。

なお、上記 25°C 及び 70°C における弾性率は、動的粘弾性測定装置を用いることにより測定することができる。

[0029] 上記弾性率（X）と上記弾性率（Y）の比率（X/Y）は、好ましい下限が 1.0、好ましい上限が 15.0 である。

上記弾性率の比率（X/Y）が 1.0 以上であると、バインダー樹脂が熱によって軟化しにくく、使用時の発熱によるバインダー樹脂の変形を少なくして、活物質の剥離を抑制することができる。上記弾性率の比率（X/Y）が 15.0 以下であると、使用時の熱によってバインダー樹脂が硬くなりすぎることがなく、活物質間及び集電体界面の接着性を向上させることができる。

上記弾性率の比率（X/Y）の比率は、より好ましい下限が 1.1、より好ましい上限が 12.0 である。

[0030] 上記ポリビニルアセタール樹脂の誘電率は3.5以上であることが好ましい。

上記誘電率が3.5以上であると、リチウムイオンの伝導率を十分に高めることができ、得られる蓄電デバイスの内部抵抗を十分に低減させることができる。上記誘電率は、好ましい下限が3.7である。

また、上記誘電率の上限は特に限定されないが、好ましい上限が6.0である。

上記誘電率は、例えば、誘電体測定装置を用いて測定可能である。

[0031] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、エチレンカーボネート／ジエチレンカーボネート混合溶媒又はエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート混合溶媒に25℃で3日間浸漬させた際の膨潤率の好ましい下限が100%、好ましい上限が125%である。

上記膨潤率が100%以上であると、電解液への耐性を十分なものとして、繰り返し充放電した際にも活物質間及び集電体界面の剥離を抑制することができ、リチウム二次電池の放電容量の低下を抑制することができる。上記膨潤率が125%以下であると、電解液への耐性を適度に保つことができ、リチウムイオンの伝導がバインダー樹脂の分子間網目を抵抗なく通過させることができ、内部抵抗を低減させることで、リチウム二次電池の放電容量の低下を抑制することができる。

上記膨潤率はより好ましい下限が101%、より好ましい上限が120%である。

上記膨潤率は、特定の溶媒にポリビニルアセタール樹脂を浸漬した場合における、溶媒を吸収した樹脂成分の重量に対する吸収された溶媒と前記樹脂成分の重量との合計量の比率を意味する。具体的には、上記膨潤率は、ポリビニルアセタール樹脂からなるフィルムを特定の溶媒に浸漬し、溶媒を吸収した後のフィルムの重量と吸収した溶媒を除去した後のフィルムの重量との比率を算出することで求めることができる。

[0032] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、エチレンカーボネート／ジエチレンカー

ボネート混合溶媒又はエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート混合溶媒に25℃で3日間浸漬させた際の溶解率の好ましい下限が0.1%、好ましい上限が15%である。

上記溶解率が0.1%以上であると、電解液への耐性を十分なものとして、繰り返し充放電した際にも活物質間及び集電体界面の剥離を抑制することができ、リチウム二次電池の放電容量の低下を抑制することができる利点がある。上記溶解率が15%以下であると、電解液への耐性を適度に保つことができ、リチウムイオンの伝導がバインダー樹脂の分子間網目を抵抗なく通過させることができ、内部抵抗を低減させることで、リチウム二次電池の放電容量の低下を抑制することができる。

上記溶解率はより好ましい下限が1%、より好ましい上限が5%である。

上記溶解率は、特定の溶媒にポリビニルアセタール樹脂を浸漬した場合における、溶媒に浸漬する前の樹脂成分の重量に対する溶媒に溶解した樹脂成分の重量の比率を意味する。具体的には、上記溶解率は、ポリビニルアセタール樹脂からなるフィルムを特定の溶媒に浸漬し、浸漬前のフィルムの重量と吸収した溶媒を除去した後のフィルムの重量との差を算出し、得られたフィルムの重量の差と浸漬前のフィルムの重量との比率を算出することで求めることができる。

[0033] また、上記ポリビニルアセタール樹脂はイオン性官能基を有することが好ましい。上記イオン性官能基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、アミノ基、及び、それらの塩からなる群より選択される少なくとも1種の官能基が好ましい。なかでも、カルボキシル基、スルホン酸基、それらの塩がより好ましく、スルホン酸基、その塩であることが特に好ましい。ポリビニルアセタール樹脂がイオン性官能基を有することにより、リチウム二次電池電極用組成物中においてポリビニルアセタール樹脂の分散性が向上し、また、活物質及び導電助剤の分散性を特に優れたものとすることができる。

なお、上記塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

[0034] 上記ポリビニルアセタール樹脂中のイオン性官能基の含有量は、好ましい下限が 0.01 mmol/g 、好ましい上限が 1 mmol/g である。上記イオン性官能基の含有量が 0.01 mmol/g 以上であると、ポリビニルアセタール樹脂のリチウム二次電池電極用組成物中での分散性、及び、電極とした際の活物質及び導電助剤の分散性を充分に向上させることができる。上記イオン性官能基の含有量が 1 mmol/g 以下であると、電池とした際のバインダーの耐久性を向上させることができ、リチウム二次電池の放電容量を向上させることができる。上記ポリビニルアセタール樹脂中のイオン性官能基の含有量は、より好ましい下限が 0.02 mmol/g 、より好ましい上限が 0.5 mmol/g である。上記イオン性官能基の含有量は、NMRを用いることで測定することができる。

[0035] 上記イオン性官能基の存在形態については、ポリビニルアセタール樹脂構造中に直接存在していてもよく、グラフト鎖を含むポリビニルアセタール樹脂（以下、単にグラフト共重合体ともいう）のグラフト鎖に存在していてもよい。なかでも、電解液に対する耐性及び電極とした際の活物質及び導電助剤の分散性を優れたものとすることができることから、ポリビニルアセタール樹脂構造中に直接存在していることが好ましい。

上記イオン性官能基がポリビニルアセタール樹脂構造中に直接存在している場合は、ポリビニルアセタール樹脂の主鎖を構成する炭素にイオン性官能基が結合した鎖状分子構造であるか、アセタール結合を介してイオン性官能基が結合した分子構造であることが好ましい。また、アセタール結合を介してイオン性官能基が結合した分子構造であることが特に好ましい。

イオン性官能基が上記の構造で存在することで、リチウム二次電池電極用組成物中においてポリビニルアセタール樹脂の分散性が向上し、電極とした際の活物質及び導電助剤の分散性を特に優れたものとするできるとともに、電池とした際のバインダーの劣化が抑制されることからリチウム二次電池の放電容量の低下を抑制することができる。

[0036] 上記ポリビニルアセタール樹脂構造中に、上記イオン性官能基を直接有する

ポリビニルアセタール樹脂を製造する方法は特に限定されない。例えば、上記イオン性官能基を有する変性ポリビニルアルコール樹脂にアルデヒドを反応させアセタール化する方法、ポリビニルアセタール樹脂を作製した後、該ポリビニルアセタール樹脂の官能基に対して反応性を有する別の官能基及びイオン性官能基を持った化合物と反応させる方法等が挙げられる。

[0037] 上記ポリビニルアセタール樹脂が、アセタール結合を介してイオン性官能基を有している場合、アセタール結合とイオン性官能基が鎖状、環状のアルキル基や芳香族環により接続されていることが好ましい。なかでも、炭素数1以上のアルキレン基、炭素数5以上の環状アルキレン基、炭素数6以上のアリール基等により接続されていることが好ましく、特に、炭素数1以上のアルキレン基、芳香環により接続されていることが好ましい。

これにより、電解液に対する耐性及び電極とした際の活物質及び導電助剤の分散性を優れたものとすることができるとともに、電池とした際のバインダーの劣化が抑制されることからリチウム二次電池の放電容量の低下を抑制することができる。

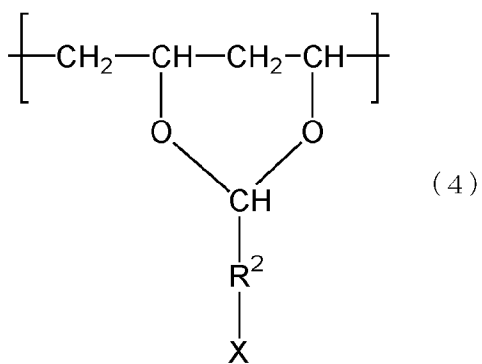
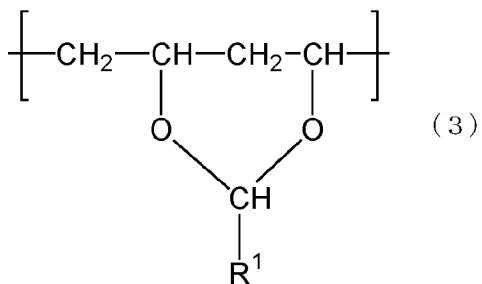
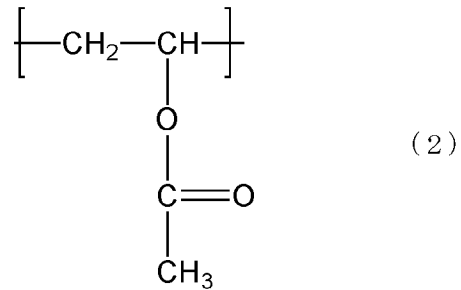
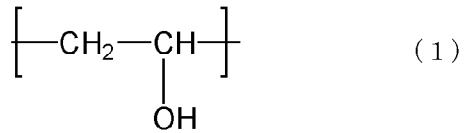
上記芳香族系置換基としては、ベンゼン環、ピリジン環等の芳香環や、ナフタレン環、アントラセン環等の縮合多環芳香族基等が挙げられる。

[0038] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、下記式(1)で表される水酸基を有する構成単位、下記式(2)で表されるアセチル基を有する構成単位、下記式(3)で表されるアセタール基を有する構成単位、及び、下記式(4)で表されるイオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位を有するものであることが好ましい。

これにより、ポリビニルアセタール樹脂の分散性、活物質及び導電助剤の分散性を特に優れたものとすることができるとともに、集電体に対する接着力及び電解液に対する耐性も特に優れたものとすることができることから、リチウム二次電池の放電容量の低下を特に抑制することができる。

[0039]

[化1]



[0040] 式(3)中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、式(4)中、 R^2 は炭素数1～20のアルキレン基又は芳香環を表し、 X はイオン性官能基を表す。

[0041] 上記ポリビニルアセタール樹脂中のイオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位の含有量(以下、イオン性基含有アセタール基量ともいう)は、上記ポリビニルアセタール樹脂中のイオン性官能基の含有量が上記適性範囲となるように調整することが好ましい。上記イオン性基含有アセタール基

量は、好ましい下限が0.05モル%、より好ましい下限が0.1モル%、更に好ましい下限が0.5モル%、好ましい上限が15モル%、より好ましい上限が10モル%、更に好ましい上限が5モル%である。

また、ポリビニルアセタール樹脂の分散性と、樹脂の柔軟性及び集電体に対する接着力を共に高いものとするために、上記ポリビニルアセタール樹脂において、全アセタール基量中のイオン性基含有アセタール基量の割合は、好ましい下限が0.5モル%、好ましい上限が28モル%である。また、上記全アセタール基量中のイオン性基含有アセタール基量の割合は、より好ましい下限が1モル%、更に好ましい下限が2モル%、より好ましい上限が20モル%、更に好ましい上限が15モル%である。

ポリビニルアセタール樹脂中のイオン性基含有アセタール基量を上記範囲内とすることで、リチウム二次電池電極用組成物中においてポリビニルアセタール樹脂の分散性が向上するとともに、電解液に対する耐性及び電極とした際の活物質及び導電助剤の分散性を優れたものとすることができる。更に、電池とした際のバインダーの劣化が抑制されることからリチウム二次電池の放電容量の低下を抑制することができる。

[0042] 上記ポリビニルアセタール樹脂中の架橋アセタール基量とイオン性基含有アセタール基量との比（架橋アセタール基量／イオン性基含有アセタール基量）は、好ましい下限が0.02、より好ましい下限が0.05、更に好ましい下限が0.1、好ましい上限が100、より好ましい上限が10、更に好ましい上限が7.5、特に好ましい上限が5である。

[0043] 上記ポリビニルアセタール樹脂構造中にアセタール結合を介してイオン性官能基を有するポリビニルアセタール樹脂を製造する方法は特に限定されない。例えば、ポリビニルアルコール樹脂に上記イオン性官能基を有するアルデヒドをあらかじめ反応させた後にアセタール化する方法が挙げられる。また、ポリビニルアルコール樹脂をアセタール化する際に、アルデヒド原料に上記イオン性官能基を有するアルデヒドを混合してアセタール化する方法が挙げられる。更に、ポリビニルアセタール樹脂を作製した後に上記イオン性官

能基を有するアルデヒドを反応させる方法等が挙げられる。

[0044] 上記イオン性官能基を有するアルデヒドとしては、スルホン酸基を有するアルデヒド、アミノ基を有するアルデヒド、リン酸基を有するアルデヒド、カルボキシル基を有するアルデヒド等が挙げられる。

上記スルホン酸基を有するアルデヒドとしては、4-ホルミルベンゼン-1,3-ジスルホン酸二ナトリウム、4-ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム、2-ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

上記アミノ基を有するアルデヒドとしては、3-ピリジンカルバルデヒド塩酸塩、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド塩酸塩、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド塩酸塩、ベタインアルデヒドクロリド等が挙げられる。

上記リン酸基を有するアルデヒドとしては、(2-ヒドロキシ-3-オキソプロポキシ)リン酸、5-リン酸ピリドキサル等が挙げられる。

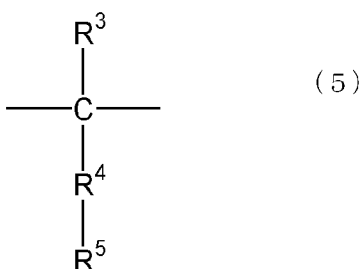
上記カルボキシル基を有するアルデヒドとしては、テレフタルアルデヒド酸、イソフタルアルデヒド酸等が挙げられる。

[0045] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、アセタール結合を介してイオン性官能基を有しており、イオン性官能基はスルホン酸基又はその塩であり、アセタール結合とイオン性官能基がベンゼン環によって接続されていることが特に好ましい。上記ポリビニルアセタール樹脂がこのような分子構造を有することで、リチウム二次電池電極用組成物中におけるポリビニルアセタール樹脂の分散性、電極とした際の活物質及び導電助剤の分散性、電池とした際のバインダーの耐久性を特に優れたものとすることができる。

[0046] 上記ポリビニルアセタール樹脂が、ポリマーの主鎖を構成する炭素にイオン性官能基が結合した鎖状分子構造である場合、下記一般式(5)に示す構造単位を有することが好ましい。上記ポリビニルアセタール樹脂が下記一般式(5)に示す構造単位を有することで、リチウム二次電池電極用組成物中におけるポリビニルアセタール樹脂の分散性、電池とした際のバインダーの耐久性を特に優れたものとすることができる。

[0047]

[化2]



[0048] 式(5)中、Cはポリマー主鎖の炭素原子を表し、 R^3 は水素原子又はメチル基を表し、 R^4 は炭素数1以上のアルキレン基を表し、 R^5 はイオン性官能基を表す。

[0049] 上記 R^3 としては特に水素原子が好ましい。

上記 R^4 としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、*sec*-ブチレン基、*tert*-ブチレン基等が挙げられる。なかでも、上記 R^4 はメチレン基であることが好ましい。

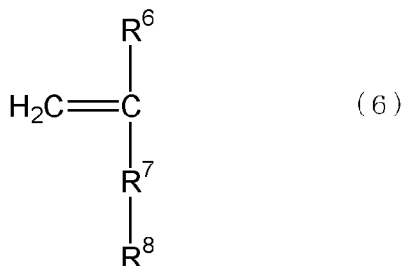
上記 R^5 は、ヘテロ原子を有する置換基によって置換された構造であってもよい。上記置換基としては、エステル基、エーテル基、スルフィド基、アミド基、アミン基、スルホキシド基、ケトン基、水酸基等が挙げられる。

[0050] 上記ポリビニルアセタール樹脂構造中にイオン性官能基が直接存在するポリビニルアセタール樹脂を製造する方法は特に限定されない。例えば、上記イオン性官能基を有する変性ポリビニルアルコール樹脂にアルデヒドを反応させアセタール化する方法、ポリビニルアセタール樹脂を作製した後、該ポリビニルアセタール樹脂の官能基に対して反応性を有する別の官能基及びイオン性官能基を持った化合物と反応させる方法等が挙げられる。

[0051] 上記イオン性官能基を有する変性ポリビニルアルコール樹脂を作製する方法としては、例えば、酢酸ビニル等のビニルエステルモノマーと、下記一般式(6)に示す構造を有するモノマーとを共重合化させた後、得られた共重合樹脂のエステル部位をアルカリ又は酸によりケン化する方法が挙げられる。

[0052]

[化3]



[0053] 式(6)中、 R^6 は水素原子又はメチル基を表し、 R^7 は炭素数1以上のアルキレン基を表し、 R^8 はイオン性官能基を表す。

[0054] 上記一般式(6)に示す構造を有するモノマーとしては特に限定されず、例えば、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、5-ヘキセン酸、9-デセン酸等のカルボキシル基と重合性官能基を有するもの及びその塩等が挙げられる。また、アリルスルホン酸、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-(メタクリロイルオキシ)プロパンスルホン酸等のスルホン酸基と重合性官能基を有するもの及びその塩等が挙げられる。更に、N,N-ジエチルアリルアミン等のアミノ基と重合性官能基を有するもの及びその塩等が挙げられる。

なかでも、アリルスルホン酸及びその塩を用いた場合、リチウム二次電池電極用組成物中においてポリビニルアセタール樹脂の分散性が向上するとともに、電解液に対する耐性及び電極とした際の活物質及び導電助剤の分散性を優れたものとすることができる。更に、電池とした際のバインダーの劣化が抑制されることからリチウム二次電池の放電容量の低下を抑制することができるため好適である。特に、アリルスルホン酸ナトリウムを用いることが好ましい。

これらのモノマーは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0055] 上記 R^6 としては特に水素原子が好ましい。

上記 R^7 としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基等が挙げられる。なかでも、上記 R^7 はメチレン基であることが

好ましい。

上記 R^8 は、ヘテロ原子を有する置換基によって置換された構造であってもよい。上記置換基としては、エステル基、エーテル基、スルフィド基、アミド基、アミン基、スルホキシド基、ケトン基、水酸基等が挙げられる。

[0056] 上記ポリビニルアセタール樹脂中の上記一般式 (5) に示す構造単位の含有量は、上記ポリビニルアセタール樹脂中のイオン性官能基の含有量が上記適性範囲となるように調整することが好ましい。ポリビニルアセタール樹脂中のイオン性官能基の含有量を上記適性範囲とするためには、例えば、上記一般式 (5) によって、1つのイオン性官能基が導入されている場合、上記一般式 (5) に示す構造単位の含有量を 0.05～5モル%程度とすることが好ましい。また、上記一般式 (5) によって、2つのイオン性官能基が導入されている場合、上記一般式 (5) に示す構造単位の含有量を 0.025～2.5モル%程度とすることが好ましい。

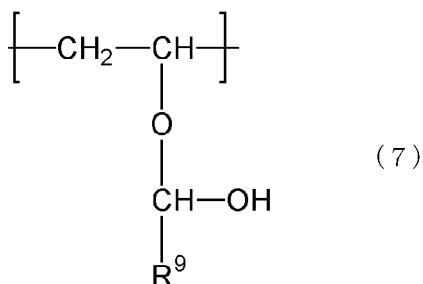
ポリビニルアセタール樹脂中のイオン性官能基の含有量を上記範囲内とすることで、リチウム二次電池電極用組成物中においてポリビニルアセタール樹脂の分散性が向上するとともに、電解液に対する耐性及び電極とした際の活物質及び導電助剤の分散性を優れたものとすることができる。更に、電池とした際のバインダーの劣化が抑制されることからリチウム二次電池の放電容量の低下を抑制することができる。

[0057] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、下記式 (7) で表される構成単位を有することが好ましい。下記式 (7) 中、 R^9 は水素原子又は炭素数 1～20 のアルキル基を表す。

下記式 (7) で表される構成単位を有することで、結着性に優れるとともに、電解液に対する耐性を良好なものとして、電解液によって樹脂成分が膨潤したり、樹脂成分が電解液中に溶出したりすることを抑制することができる。その結果、得られる電極の電極密度を向上させることができる。

[0058]

[化4]



[0059] 上記式（7）中、 R^9 で表される炭素数1～20のアルキル基としては、特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。

上記 R^9 としては、活物質同士及び活物質と集電体との結着性をより優れたものとすることができるとともに、電解液に対する耐膨潤性をより高いものとすることができるという観点からプロピル基が好ましい。

[0060] 上記ポリビニルアセタール樹脂中の上記式（7）で表される構成単位の含有量の好ましい下限は0.3モル%である。上記式（7）で表される構成単位の含有量が0.3モル%以上であると、電解液に対する耐性を向上させる効果を充分に発揮させることができる。また、樹脂の柔軟性が良好となり、クラックや割れの発生を抑制することができる。

上記式（7）で表される構成単位の含有量のより好ましい下限は0.4モル%、更に好ましい下限は0.5モル%、好ましい上限は5モル%、より好ましい上限は3モル%、更に好ましい上限は2モル%である。

[0061] なお、上記式（7）で表される構成単位の含有量は、以下の方法により算出することができる。

具体的には、ポリビニルアセタール樹脂を重水素化ジメチルスルホキシドに濃度が1重量%となるように溶解させ、測定温度150℃でプロトンNMRを測定する。次いで、4.8ppm付近に現れるピーク（A）と、4.2p

p m付近に現れるピーク（B）と、1.0～1.8 p p m付近に現れるピーク（C）と、0.9 p p m付近に現れるピーク（D）の積分値を用いて次式により算出する。

$$\text{式（7）で表される構成単位の含有量（モル％）} = \{ (A - B / 2) / [(C - 4 D / 3) / 2] \} \times 100$$

[0062] 上記ポリビニルアセタール樹脂中の上記式（7）で表される構成単位の含有量は、上記ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量が高い場合には、高く設定することが好ましい。ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量が高い場合は、分子間の水素結合によってバインダーが硬くなりやすいことから、クラックや割れが発生しやすくなるが、上記式（7）で表される構成単位の含有量を増やすことによって樹脂の柔軟性が良好となり、クラックや割れの発生を抑制することができる。

一方、上記ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量が低い場合には、ポリビニルアセタール樹脂中の上記式（7）で表される構成単位の含有量は、低く設定することが好ましい。

ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量が低い場合には、上記式（7）で表される構成単位の含有量が低い範囲においても樹脂の柔軟性は充分に発揮され、クラックや割れの発生を抑制することができるとともに、電解液に対する耐性も高いものとすることができる。

[0063] 上記ポリビニルアセタール樹脂中に、上記式（7）で表される構成単位を有するポリビニルアセタール樹脂を製造する方法としては、例えば、上記式（7）で表される構成単位を有する変性ポリビニルアルコール樹脂にアルデヒドを反応させアセタール化する方法が挙げられる。また、ポリビニルアセタール樹脂を作製する際に、ポリビニルアルコール樹脂の官能基に対して反応性を有する化合物を作用させて、式（7）で表される構成単位を分子内に保有させる方法が挙げられる。更に、ポリビニルアセタール樹脂を作製した後、該ポリビニルアセタール樹脂の官能基に対して反応性を有する化合物を反応させて、式（7）で表される構成単位を分子内に保有させる方法等が挙げ

られる。なかでも、生産性と式（７）で表される構成単位の含有量を調整しやすいこと等の点から、ポリビニルアセタール樹脂を作製した後、該ポリビニルアセタール樹脂の官能基に対して反応性を有する化合物を反応させて、式（７）で表される構成単位を分子内に保有させる方法が好適である。

[0064] 上記ポリビニルアセタール樹脂の官能基に対して反応性を有する化合物を反応させる方法としては、ポリビニルアセタール樹脂の１つの水酸基に対して、１つの炭素原子に２つの水酸基を有するジェミナルジオール化合物を脱水縮合させる方法、ポリビニルアセタール樹脂の１つの水酸基に対して、アルデヒド化合物を付加させる方法等が挙げられる。なかでも生産性と式（７）で表される構成単位の含有量を調整しやすいことから、ポリビニルアセタール樹脂の１つの水酸基に対して、アルデヒド化合物を付加させる方法が好適である。

[0065] 上記ポリビニルアセタール樹脂の１つの水酸基に対して、アルデヒド化合物を付加させる方法としては、例えば、ポリビニルアセタール樹脂を酸性に調整したイソプロピルアルコールに溶解させた後、７０～８０℃程度的高温条件でアルデヒドを反応させる方法等が挙げられる。また、上記ポリビニルアセタール樹脂中の上記式（７）で表される構成単位の含有量を上記適正範囲となるように調整するためには、上記反応時間や酸濃度を調整することが好ましい。また、ポリビニルアセタール樹脂中の上記式（７）で表される構成単位の含有量を低く設定する場合には、反応時間を長くすることが好ましく、また、酸濃度を高くすることが好ましい。ポリビニルアセタール樹脂中の上記式（７）で表される構成単位の含有量を高く設定する場合には、反応時間を短くすることが好ましく、また、酸濃度を低くすることが好ましい。好ましい反応時間は０．１～１０時間、好ましい酸濃度は０．５ｍＭ～０．３Ｍである。

[0066] また、上記ポリビニルアセタール樹脂は、エチレン性不飽和結合を含有する官能基を有する構成単位の含有量の好ましい上限が０．０１モル％である。また、エチレン性不飽和結合を有する場合、保存時にも架橋が進行してしま

い、その結果、架橋ムラが生じて電極強度の低下や電池特性の低下の原因となることから、エチレン性不飽和結合を含有する官能基を有する構成単位を有さないことが特に好ましい。

なお、上記エチレン性不飽和結合を有する官能基を有する構成単位としては、例えば、エチレン性不飽和結合を有する官能基を有するアセタール結合が挙げられる。

また、エチレン性不飽和結合としては、末端ビニル構造、内部アルケン構造が挙げられる。

[0067] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、微粒子形状であることが好ましい。上記微粒子形状であるポリビニルアセタール樹脂は、未架橋のポリビニルアセタール樹脂を微粒子形状とした未架橋ポリビニルアセタール樹脂微粒子が単一で架橋された構造であってもよく、未架橋のポリビニルアセタール樹脂が架橋されたポリビニルアセタール樹脂を微粒子形状としたものであってもよい。なかでも、樹脂の凝集を抑制して、活物質の分散性を向上させることができ、放電容量の低下を抑制することができることから、未架橋ポリビニルアセタール樹脂微粒子が単一で架橋された構造を有することが好ましい。

また、上記ポリビニルアセタール樹脂が微粒子形状であることによって、活物質及び導電助剤の表面を全て覆うことなく、部分的に接着（点接触）することが可能となる。その結果、電解液と活物質との接触が良好となり、リチウム電池を使用した場合に大電流が付可されても、リチウムイオンの電導が十分に保たれ、電池容量の低下を抑制することができるという利点が得られる。

[0068] 上記未架橋のポリビニルアセタール樹脂微粒子の体積平均粒子径は10～500nmであることが好ましい。上記体積平均粒子径が500nm以下であると、電極とした際の活物質及び導電助剤の分散性を向上させることができ、リチウム二次電池の放電容量を向上させることができる。また、10nm以上であると、活物質及び導電助剤の表面をバインダーが全て覆うことがなく、電解液と活物質との接触性を向上させることができることから、リチウ

ム電池を大電流で使用した際にリチウムイオンの伝導が充分なものとなり、電池容量を向上させることができる。微粒子形状であるポリビニルアセタール樹脂のより好ましい体積平均粒子径は15～300nmであり、さらに好ましい体積平均粒子径は15～200nmである。

なお、上記未架橋のポリビニルアセタール樹脂微粒子の体積平均粒子径は、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置や透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡等を用いて測定することができる。

[0069] 上記微粒子形状である架橋構造を有するポリビニルアセタール樹脂の体積平均粒子径は10～500nmであることが好ましい。上記体積平均粒子径が500nm以下であると、電極とした際の活物質及び導電助剤の分散性を向上させることができ、リチウム二次電池の放電容量を向上させることができる。また、10nm以上であると、活物質及び導電助剤の表面をバインダーが全て覆うことがなく、電解液と活物質との接触性を向上させることができることから、リチウム電池を大電流で使用した際にリチウムイオンの伝導が充分なものとなり、電池容量を向上させることができる。微粒子形状であるポリビニルアセタール樹脂のより好ましい体積平均粒子径は15～300nmであり、さらに好ましい体積平均粒子径は15～200nmである。

なお、上記ポリビニルアセタール樹脂の体積平均粒子径は、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置や透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡等を用いて測定することができる。

[0070] 上記微粒子形状であるポリビニルアセタール樹脂の体積平均粒子径は、CV値の上限が40%であることが好ましい。CV値が40%以下であると、大きな粒子径を持った微粒子が存在することがなく、大粒径粒子が沈降することによるリチウム二次電池電極用組成物の安定性の低下を抑制することができる。

上記CV値のより好ましい上限は35%、更に好ましい上限は32%、特に好ましい上限は30%である。なお、CV値は、標準偏差を体積平均粒子径で割った値の百分率(%)で示される数値である。

[0071] 本発明の蓄電デバイス電極用バインダーは、上記ポリビニルアセタール樹脂と分散媒とを含む分散体を含有することが好ましい。

上記分散媒としては水性媒体が好ましく用いられる。

上記分散媒として水性媒体を用いることで、電極に残留する溶媒を限りなく減らすことができ、リチウム二次電池を作製することが可能となる。

なお、本発明の蓄電デバイス電極用バインダーでは、水性媒体は水のみであってもよく、上記水に加えて、水以外の溶媒を添加してもよい。

上記水以外の溶媒としては、水への溶解性を有しており、なおかつ揮発性の高いものがよく、例えば、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、エタノール、メタノール等のアルコール類が挙げられる。上記溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記水以外の溶媒添加量の好ましい上限は水100重量部に対して30重量部であり、より好ましい上限は20重量部である。

[0072] 本発明の蓄電デバイス電極用バインダー中の上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量は特に限定されないが、好ましい下限は2重量%、好ましい上限は60重量%である。上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量が2重量%以上であると、上記バインダーを活物質と混合して蓄電デバイス電極用組成物とした際の活物質に対するポリビニルアセタール樹脂の量を十分なものとして、集電体への接着力を向上させることができる。上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量が60重量%以下であると、ポリビニルアセタール樹脂の分散媒中での安定性を向上させて、粒子同士の合着を抑制して、活物質を十分に分散させることができ、リチウム二次電池等の蓄電デバイスの放電容量の低下を抑制することができる。上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量は、より好ましい下限が5重量%、より好ましい上限が50重量%である。

[0073] 本発明の蓄電デバイス電極用バインダーは、蓄電デバイスの電極に用いられるバインダーである。

上記蓄電デバイスとしては、リチウム二次電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ等が挙げられる。なかでも、リチウム二次電池、リ

チウムイオンキャパシタに特に好適に使用することができる。

[0074] 本発明の蓄電デバイス電極用バインダーを製造する方法は特に限定されない。例えば、未架橋のポリビニルアセタール樹脂を作製した後、ポリビニルアセタール樹脂を有機溶剤に溶解させ、次いで、水等の貧溶媒を少量ずつ添加し、加熱及び／又は減圧して有機溶剤を除去して未架橋ポリビニルアセタール樹脂微粒子を析出させ、更に架橋剤を添加して架橋ポリビニルアセタール樹脂微粒子を作製する方法が挙げられる。また、未架橋のポリビニルアセタール樹脂を有機溶剤に溶解した後、架橋剤を添加して架橋構造を有するポリビニルアセタール樹脂を作製し、水等の貧溶媒を少量ずつ添加し、加熱及び／又は減圧して有機溶剤を除去して架橋ポリビニルアセタール樹脂を析出させて微粒子を作製する方法が挙げられる。更に、大量の水に上記未架橋のポリビニルアセタール樹脂が溶解した溶液を添加した後に、更に架橋剤を添加して架橋構造を有するポリビニルアセタール樹脂を作製し、必要に応じて加熱及び／又は減圧して有機溶剤を除去し、架橋構造を有するポリビニルアセタール樹脂を析出させて微粒子を作製する方法が挙げられる。また、未架橋のポリビニルアセタール樹脂を該ポリビニルアセタール樹脂のガラス転移温度以上で加熱してニーダー等で混練しながら、加熱加圧下で水を少量ずつ添加して混練し、更に架橋剤を添加して架橋する方法等が挙げられる。上記有機溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン、アセトン、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチルや、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。

なかでも、得られるポリビニルアセタール樹脂微粒子の体積平均粒子径が小さく、粒子径分布が狭い微粒子を得ることができることから、上記未架橋のポリビニルアセタール樹脂を有機溶剤に溶解した後、未架橋ポリビニルアセタール樹脂微粒子を析出させ、更に架橋剤を添加して架橋ポリビニルアセタール樹脂微粒子を作製する方法が好ましい。

なお、上記製造方法では、ポリビニルアセタール樹脂を作製し、乾燥した後に水性媒体に分散させてもよく、ポリビニルアセタール樹脂の作製時に使用

した溶媒をそのまま水性媒体として使用してもよい。

[0075] 本発明の蓄電デバイス電極用バインダーに活物質を添加することで蓄電デバイス電極用組成物とすることができる。このような本発明の蓄電デバイス電極用バインダー、及び、活物質を含有する蓄電デバイス電極用組成物もまた本発明の1つである。

[0076] 本発明の蓄電デバイス電極用組成物中の上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量は特に限定されないが、活物質100重量部に対して、好ましい下限は0.1重量部、好ましい上限は12重量部である。上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量が0.1重量部以上であると、集電体への接着力を十分に発揮させることができ、12重量部以下であると、リチウム二次電池の放電容量の低下を抑制することができる。上記ポリビニルアセタール樹脂の含有量は、より好ましい下限が0.3重量部、より好ましい上限が5重量部である。

[0077] 本発明の蓄電デバイス電極用組成物は、活物質を含有する。

本発明の蓄電デバイス電極用組成物は、正極、負極のいずれの電極に使用してもよく、また、正極及び負極の両方に使用してもよい。従って、活物質としては、正極活物質、負極活物質がある。

[0078] 上記正極活物質としては、例えば、リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウム含有ニッケル酸化物 (LiNiO_2)、 Co-Ni-Mn のリチウム複合酸化物、 Ni-Mn-Al のリチウム複合酸化物、 Ni-Co-Al のリチウム複合酸化物、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等が挙げられる。また、リン酸リチウム化合物 (Li_xMPO_4 (式中、Mは、Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B及びMoから選ばれる少なくとも1種、 $0 \leq x \leq 2$)) 等が挙げられる。電気伝導性に乏しい、鉄系酸化物は、還元焼成時に炭素源物質を存在させることで、炭素材料で覆われた電極活物質として用いてもよい。また、これら化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。なお、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0079] 上記負極活物質としては、例えば、従来からリチウム二次電池の負極活物質として用いられている材料を用いることができ、例えば、天然グラファイト（黒鉛）、人造グラファイト、アモルファス炭素、カーボンブラック、シリコン、又は、これらの成分に異種元素を添加したもの等が挙げられる。なかでも、黒鉛、シリコンが好ましく、特に球状天然黒鉛、シリコンが好ましい。

[0080] 本発明の蓄電デバイス電極用組成物は、導電助剤を含有することが好ましい。

上記導電助剤は、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、正極に使用する場合、負極に使用する場合に応じて適当なものを使用することができる。

上記導電助剤としては、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。なかでも、アセチレンブラックが好ましい。

[0081] 本発明の蓄電デバイス電極用組成物には、上述した活物質、導電助剤、ポリビニルアセタール樹脂、水性媒体以外にも、必要に応じて、難燃助剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤のような添加剤を添加してもよい。なかでも、蓄電デバイス電極用組成物を集電体に塗工する際に、塗膜を均一なものとすることができることから、増粘剤を添加することが好ましい。

[0082] 本発明の蓄電デバイス電極用組成物を製造する方法としては、特に限定されず、例えば、上記活物質、導電助剤、ポリビニルアセタール樹脂、水性媒体及び必要に応じて添加する各種添加剤をボールミル、ブレンダーミル、3本ロール等の各種混合機を用いて混合する方法が挙げられる。

[0083] 本発明の蓄電デバイス電極用組成物は、例えば、導電性基体上に塗布し、乾燥する工程を経ることで、蓄電デバイス電極が形成される。このような蓄電デバイス電極用組成物を用いて得られる蓄電デバイス電極及び該蓄電デバイス電極を含有する蓄電デバイスもまた本発明の1つである。

本発明の蓄電デバイス電極用組成物を導電性基体に塗布する際の塗布方法と

しては、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、アプリケーターなどをはじめ、各種の塗布方法を採用することができる。

発明の効果

[0084] 本発明によれば、蓄電デバイスの電極に用いられるバインダーとして使用した場合に、バインダー樹脂の凝集を抑制することができる蓄電デバイス電極用バインダーを提供することができる。また、幅広い温度領域での熱劣化及び熱変形が少なく、活物質の膨張収縮に対する追従性が高いことから、繰り返しの充放電により活物質が膨張収縮した際にも、活物質間及び集電体界面の接着状態を維持させることができる、容量保持性に優れた蓄電デバイス電極用バインダーを提供することができる。更に、接着性に優れ、得られる電極の柔軟性を向上させることが可能であり、電解液に対する耐久性が高く、高容量のリチウム二次電池を作製することが可能な蓄電デバイス電極用バインダーを提供することができる。また、該蓄電デバイス電極用バインダーを用いた蓄電デバイス電極用組成物、蓄電デバイス電極、蓄電デバイスを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0085] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0086] (ポリビニルアセタール樹脂微粒子 1 の分散液の調製)

温度計、攪拌機、冷却管を備えた反応容器内に、ポリビニルアセタール樹脂（重合度 1100、ブチラール基量 52 モル%、水酸基量 47.8 モル%、アセチル基量 0.2 モル%）20 重量部をイソプロパノール 80 重量部に溶解させた。得られた溶解液に 2-ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウムを 1 重量部、12 M の濃塩酸を 0.05 重量部加え、70℃にて 4 時間反応させた。次いで、ブチルアルデヒド 0.2 重量部と 12 M の濃塩酸 1 重量部を添加し、82℃にて 6 時間反応を行った後、反応液を冷却し、再沈法にて樹脂の精製を行い、最後に乾燥させて樹脂を回収した。次に、得られた樹脂を再度イソプロパノール 80 重量部に溶解させ、水 200 重量部を滴下添加し

た。次いで液温を30℃に保ち、減圧しながら攪拌を行うことでイソプロパノール及び水を揮発させた後、固形分が20重量%となるまで濃縮して、ポリビニルアセタール樹脂からなる微粒子1（以下、ポリビニルアセタール樹脂微粒子1ともいう）が分散した分散液（ポリビニルアセタール樹脂微粒子1の含有量：20重量%）を作製した。

得られたポリビニルアセタール樹脂をNMRにより測定したところ、式（7）で表される構成単位（式（7）中、R⁹がプロピル基）の含有量は1モル%、ブチラール基量は51モル%、水酸基量は45モル%、アセチル基量は0.2モル%であった。また、ポリビニルアセタール樹脂に含まれるイオン性官能基の量は0.2mmol/g、イオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位（式（4）中、R²がベンゼン環、Xがスルホン酸ナトリウム）の含有量は2.8モル%であった。更に、得られたポリビニルアセタール樹脂微粒子1の体積平均粒子径を透過型電子顕微鏡により測定したところ、90nmであった。

[0087]（ポリビニルアセタール樹脂微粒子2の分散液の調製）

温度計、攪拌機、冷却管を備えた反応容器内に、ポリビニルアセタール樹脂（重合度1100、ブチラール基量70モル%、水酸基量28.2モル%、アセチル基量1.8モル%）20重量部をイソプロパノール80重量部に溶解させた。得られた溶解液に2-ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウムを1重量部、12Mの濃塩酸を0.05重量部加え、70℃にて4時間反応させた。次いで、12Mの濃塩酸0.1重量部を添加し、72℃にて1時間反応を行った後、反応液を冷却し、再沈法にて樹脂の精製を行い、最後に乾燥させて樹脂を回収した。次に、得られた樹脂を再度イソプロパノール80重量部に溶解させ、水200重量部を滴下添加した。次いで液温を30℃に保ち、減圧しながら攪拌を行うことでイソプロパノール及び水を揮発させた後、固形分が20重量%となるまで濃縮して、ポリビニルアセタール樹脂からなる微粒子2（以下、ポリビニルアセタール樹脂微粒子2ともいう）が分散した分散体（ポリビニルアセタール樹脂微粒子2の含有量：20重量%）を

作製した。

得られたポリビニルアセタール樹脂をNMRにより測定したところ、ブチラール基量は69.5モル%、水酸基量は26.2モル%、アセチル基量は1.5モル%であった。また、ポリビニルアセタール樹脂に含まれるイオン性官能基の量は0.2mmol/g、イオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位（式（4）中、R²がベンゼン環、Xがスルホン酸ナトリウム）の含有量は2.8モル%であった。更に、得られたポリビニルアセタール樹脂微粒子2の体積平均粒子径を透過型電子顕微鏡により測定したところ、110nmであった。

[0088]（ポリビニルアセタール樹脂微粒子3の分散液の調製）

温度計、攪拌機、冷却管を備えた反応容器内に、ポリビニルアセタール樹脂（重合度1000、ブチラール基量35.5モル%、水酸基量63.3モル%、アセチル基量1.2モル%）20重量部をイソプロパノール80重量部に溶解させた。得られた溶解液にテレフタルアルデヒド酸を1重量部、12Mの濃塩酸を0.05重量部加え、70℃にて4時間反応させた。次いで、12Mの濃塩酸1重量部を添加し、73℃にて1時間反応を行った後、反応液を冷却し、再沈法にて樹脂の精製を行い、最後に乾燥させて樹脂を回収した。次に、得られた樹脂を再度イソプロパノール80重量部に溶解させ、水200重量部を滴下添加した。次いで液温を30℃に保ち、減圧しながら攪拌を行うことでイソプロパノール及び水を揮発させた後、固形分が20重量%となるまで濃縮して、ポリビニルアセタール樹脂からなる微粒子3（以下、ポリビニルアセタール樹脂微粒子3ともいう）が分散した分散体（ポリビニルアセタール樹脂微粒子3の含有量：20重量%）を作製した。

得られたポリビニルアセタール樹脂をNMRにより測定したところ、ブチラール基量は34モル%、水酸基量は62モル%、アセチル基量は1モル%であった。また、ポリビニルアセタール樹脂に含まれるイオン性官能基の量は0.2mmol/g、イオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位（式（4）中、R²がベンゼン環、Xがカルボキシル基）の含有量は3モル%

であった。更に、得られたポリビニルアセタール樹脂微粒子 3 の体積平均粒子径を透過型電子顕微鏡により測定したところ、100 nm であった。

[0089] (ポリビニルアセタール樹脂微粒子 4 の分散液の調製)

温度計、攪拌機、冷却管を備えた反応容器内に、ポリビニルアセタール樹脂（重合度 1700、ブチラール基量 37.2 モル%、水酸基量 61 モル%、アセチル基量 1.8 モル%）20 重量部をイソプロパノール 80 重量部に溶解させた。得られた溶解液に 4-ホルミルベンゼン-1,3-ジスルホン酸二ナトリウムを 6 重量部、12 M の濃塩酸を 0.05 重量部加え、70℃にて 4 時間反応させた。次いで、ブチルアルデヒド 1 重量部と 12 M の濃塩酸 0.5 重量部を添加し、75℃にて 4 時間反応を行った後、反応液を冷却し、再沈法にて樹脂の精製を行い、最後に乾燥させて樹脂を回収した。次に、得られた樹脂を再度イソプロパノール 80 重量部に溶解させ、水 200 重量部を滴下添加した。次いで液温を 30℃に保ち、減圧しながら攪拌を行うことでイソプロパノール及び水を揮発させた後、固形分が 20 重量%となるまで濃縮して、ポリビニルアセタール樹脂からなる微粒子 4（以下、ポリビニルアセタール樹脂微粒子 4 ともいう）が分散した分散体（ポリビニルアセタール樹脂微粒子 4 の含有量：20 重量%）を作製した。

得られたポリビニルアセタール樹脂を NMR により測定したところ、式（7）で表される構成単位（式（7）中、R⁹がプロピル基）の含有量は 1 モル%、ブチラール基量は 38.5 モル%、水酸基量は 45 モル%、アセチル基量は 1.5 モル%であった。また、ポリビニルアセタール樹脂に含まれるイオン性官能基の量は 1.8 mmol/g、イオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位（式（4）中、R²がベンゼン環、X がスルホン酸ナトリウム）の含有量は 14 モル%であった。更に、得られたポリビニルアセタール樹脂微粒子 4 の体積平均粒子径を透過型電子顕微鏡により測定したところ、9 nm であった。

[0090] (ポリビニルアセタール樹脂微粒子 5 の分散液の調製)

温度計、攪拌機、冷却管を備えた反応容器内に、ポリビニルアセタール樹脂

(重合度 800、ブチラール基量 50.5 モル%、水酸基量 47.7 モル%、アセチル基量 1.8 モル%) 20 重量部をイソプロパノール 80 重量部に溶解させた。得られた溶解液に 2-ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウムを 0.25 重量部、12 M の濃塩酸を 0.05 重量部加え、70℃にて 4 時間反応させた。次いで、ブチルアルデヒド 1 重量部と 12 M の濃塩酸 0.5 重量部を添加し、75℃にて 4 時間反応を行った後、反応液を冷却し、再沈法にて樹脂の精製を行い、最後に乾燥させて樹脂を回収した。次に、得られた樹脂を再度イソプロパノール 80 重量部に溶解させ、水 200 重量部を滴下添加した。次いで液温を 30℃に保ち、減圧しながら攪拌を行うことでイソプロパノール及び水を揮発させた後、固形分が 20 重量%となるまで濃縮して、ポリビニルアセタール樹脂からなる微粒子 5 (以下、ポリビニルアセタール樹脂微粒子 5 ともいう) が分散した分散体 (ポリビニルアセタール樹脂微粒子 5 の含有量: 20 重量%) を作製した。

得られたポリビニルアセタール樹脂を NMR により測定したところ、式 (7) で表される構成単位 (式 (7) 中、R⁹がプロピル基) の含有量は 1 モル%、ブチラール基量は 51.8 モル%、水酸基量は 45 モル%、アセチル基量は 1.5 モル%であった。また、ポリビニルアセタール樹脂に含まれるイオン性官能基の量は 0.05 mmol/g、イオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位 (式 (4) 中、R²がベンゼン環、X がスルホン酸ナトリウム) の含有量は 0.7 モル%であった。更に、得られたポリビニルアセタール樹脂微粒子 5 の体積平均粒子径を透過型電子顕微鏡により測定したところ、700 nm であった。

[0091] (ポリビニルアセタール樹脂 6 の調製)

温度計、攪拌機、冷却管を備えた反応容器内に、ポリビニルアセタール樹脂 (重合度 1000、ブチラール基量 47.8 モル%、水酸基量 51 モル%、アセチル基量 1.2 モル%) 20 重量部をイソプロパノール 80 重量部に溶解させた。得られた溶解液に 2-ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウムを 1 重量部、12 M の濃塩酸を 0.05 重量部加え、70℃にて 4 時間反応さ

せた。次いで、12 Mの濃塩酸0.3重量部を添加し、74℃にて3時間反応を行った後、反応液を冷却し、再沈法にて樹脂の精製を行い、最後に乾燥させてポリビニルアセタール樹脂6を作製した。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂をNMRにより測定したところ、ブチラール基量は47.4モル%、水酸基量は48.6モル%、アセチル基量は1モル%であった。また、ポリビニルアセタール樹脂に含まれるイオン性官能基の量は0.2 mmol/g、イオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位（式（4）中、R²がベンゼン環、Xがスルホン酸ナトリウム）の含有量は3モル%であった。

[0092]（ポリビニルアセタール樹脂7の調製）

温度計、攪拌機、冷却管を備えた反応容器内に、ポリビニルアセタール樹脂（重合度1000、ブチラール基量48モル%、水酸基量50.7モル%、アセチル基量1.3モル%）20重量部をイソプロパノール80重量部に溶解させた。得られた溶解液に12 Mの濃塩酸0.1重量部を添加し、73℃にて1時間反応を行った後、反応液を冷却し、再沈法にて樹脂の精製を行い、最後に乾燥させてポリビニルアセタール樹脂7を作製した。

なお、得られたポリビニルアセタール樹脂をNMRにより測定したところ、ブチラール基量47.8モル%、水酸基量51モル%、アセチル基量1.2モル%、ポリビニルアセタール樹脂に含まれるイオン性官能基の量は0 mmol/g、イオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位の含有量は0モル%であった。

[0093]

[表1]

	ポリビニルアセタール樹脂								微粒子の 体積平均 粒子径 (nm)
	重合度	アチアール 基量 (モル%)	水酸基量 (モル%)	アセチル基量 (モル%)	イオン性基含有 アセタール基量 (モル%)	イオン性 官能基	イオン性 官能基量 (mmol/g)	式(7)で表される 構成単位の割合 (モル%)	
ポリビニルアセタール樹脂微粒子1	1100	51	45	0.2	2.8	スルホン酸塩	0.2	1	90
ポリビニルアセタール樹脂微粒子2	1100	69.5	26.2	1.5	2.8	スルホン酸塩	0.2	-	110
ポリビニルアセタール樹脂微粒子3	1000	34	62	1	3	カルボン酸	0.2	-	100
ポリビニルアセタール樹脂微粒子4	1700	38.5	45	1.5	14	スルホン酸塩	1.8	1	9
ポリビニルアセタール樹脂微粒子5	800	51.8	45	1.5	0.7	スルホン酸塩	0.05	1	700
ポリビニルアセタール樹脂6	1000	47.4	48.6	1	3	スルホン酸塩	0.2	-	-
ポリビニルアセタール樹脂7	1000	47.8	51	1.2	-	-	-	-	-

[0094] (製造例 1)

(架橋ポリビニルアセタール樹脂微粒子 1 の調製)

得られたポリビニルアセタール樹脂微粒子 1 の分散液 100 重量部 (ポリビニルアセタール樹脂微粒子 1 の含有量: 20 重量%) に、12 M の濃塩酸を 0.05 重量部、架橋剤として 25% グルタルアルデヒド水溶液 0.2 重量部を添加した。その後、70℃にて 4 時間の条件で反応させて、単一の微粒子が架橋された構造を有するポリビニルアセタール樹脂 1 (以下、架橋ポリビニルアセタール樹脂微粒子 1 ともいう) を作製した。

得られたポリビニルアセタール樹脂を NMR により測定したところ、式 (7) で表される構成単位の含有量は 1 モル%、ブチラール基量は 50.2 モル%、水酸基量は 45.68 モル%、アセチル基量は 0.2 モル%であった。また、架橋ポリビニルアセタール樹脂に含まれるイオン性官能基の量は 0.2 mmol/g、イオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位の含有量は 2.8 モル%、架橋剤に由来する成分の含有量 (架橋アセタール基量) は 0.12 モル%であった。更に、得られた架橋ポリビニルアセタール樹脂微粒子 1 の体積平均粒子径を透過型電子顕微鏡により測定したところ、90 nm であった。

また、NMR によりエチレン性不飽和結合を有する官能基を有さないことを確認した。

[0095] (製造例 2 ~ 8)

(架橋ポリビニルアセタール樹脂微粒子 2 ~ 8 の調製)

表 2 に示すポリビニルアセタール樹脂微粒子の分散液を用いて、原料ポリビニルアセタール樹脂、架橋剤の添加量を変更した以外は製造例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂を作製した。得られたポリビニルアセタール樹脂のブチラール基量、水酸基量、アセチル基量、ポリビニルアセタール樹脂に含まれるイオン性官能基の量及びイオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位の含有量、式 (7) で表される構成単位の含有量、架橋剤に由来する成分の含有量 (架橋アセタール基量) を NMR により測定した。ま

た、体積平均粒子径は透過型電子顕微鏡により測定した。更に、NMRによりエチレン性不飽和結合を有する官能基を有さないことを確認した。

[0096] (製造例 9)

(架橋ポリビニルアセタール樹脂 9 の調製)

ポリビニルアセタール樹脂 6 を 16 重量部秤量し、イソプロパノール 80 重量部に溶解させ、12 M の濃塩酸を 0.05 重量部、架橋剤として 25 % グルタルアルデヒド水溶液 0.26 重量部を添加し、70 °C にて 4 時間の条件で反応させて、架橋構造を有するポリビニルアセタール樹脂 9 (以下、架橋ポリビニルアセタール樹脂 9 ともいう) を作製した。得られたポリビニルアセタール樹脂のブチラール基量、水酸基量、アセチル基量、ポリビニルアセタール樹脂に含まれるイオン性官能基の量及びイオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位の含有量、架橋剤に由来する成分の含有量 (架橋アセタール基量) を NMR により測定した。また、NMR によりエチレン性不飽和結合を有する官能基を有さないことを確認した。

[0097] (製造例 10)

(架橋ポリビニルアセタール樹脂微粒子 10 の調製)

製造例 9 で得られた架橋ポリビニルアセタール樹脂 9 のイソプロパノール溶液 100 重量部 (架橋ポリビニルアセタール樹脂 9 の含有量 : 20 重量%) に、水 90 重量部を滴下添加した。次いで液温を 30 °C に保ち、減圧しながら攪拌を行うことでイソプロパノール及び水を揮発させた後、固形分が 20 重量% となるまで濃縮して、微粒子形状であり架橋構造を有するポリビニルアセタール樹脂 10 (以下、架橋ポリビニルアセタール樹脂微粒子 10 ともいう) が分散した分散体を作製した。なお、得られたポリビニルアセタール樹脂のブチラール基量、水酸基量、アセチル基量、ポリビニルアセタール樹脂に含まれるイオン性官能基、イオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位の含有量、架橋剤に由来する成分の含有量 (架橋アセタール基量) を NMR により測定した。また、体積平均粒子径を透過型電子顕微鏡により測定した。更に、NMR によりエチレン性不飽和結合を有する官能基を有さ

ないことを確認した。

[0098] (製造例 11)

(架橋ポリビニルアセタール樹脂 11 の調製)

ポリビニルアセタール樹脂 7 を用いた以外は、製造例 9 と同様にして、架橋構造を有するポリビニルアセタール樹脂 11 (以下、架橋ポリビニルアセタール樹脂 11 ともいう) を作製した。得られたポリビニルアセタール樹脂のブチラール基量、水酸基量、アセチル基量、ポリビニルアセタール樹脂に含まれるイオン性官能基の量及びイオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位の含有量、架橋剤に由来する成分の含有量 (架橋アセタール基量) を NMR により測定した。また、NMR によりエチレン性不飽和結合を有する官能基を有さないことを確認した。

[0099]

[表2]

			調製方法				ポリニルアセタール樹脂							
			原料ポリニルアセタール樹脂		架橋剤		濃塩酸							
			種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)								
製造例		架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子	種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)	フタル基量 (モル%)	水酸基量 (モル%)	アセチル基量 (モル%)	イオン性基含有アセチル基量 (モル%)	イオン性官能基 (mmol/g)	式(7)で表される構成単位の割合 (モル%)	架橋剤に由来する成分の含有量 (モル%)	体積平均粒子径 (nm)
製造例1	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子1	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子1	グルタルアルデヒド	20	グルタルアルデヒド	0.05	50.2	45.68	0.2	2.8	スルホン酸塩	1	0.12	90
製造例2	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子2	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子1	グルタルアルデヒド	20	グルタルアルデヒド	0.02	50.8	45.15	0.2	2.8	スルホン酸塩	1	0.05	90
製造例3	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子3	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子1	グルタルアルデヒド	20	グルタルアルデヒド	0.005	50.9	45.088	0.2	2.8	スルホン酸塩	1	0.012	90
製造例4	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子4	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子1	グルタルアルデヒド	20	グルタルアルデヒド	5	50.7	35.3	0.2	2.8	スルホン酸塩	1	10	90
製造例5	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子5	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子2	グルタルアルデヒド	20	グルタルアルデヒド	0.05	68.8	26.8	1.5	2.8	スルホン酸塩	-	0.1	110
製造例6	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子6	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子3	グルタルアルデヒド	20	グルタルアルデヒド	0.05	32.3	63.58	1	3	カルボキシル酸	-	0.12	100
製造例7	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子7	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子4	グルタルアルデヒド	20	グルタルアルデヒド	0.05	37.7	45.69	1.5	14	スルホン酸塩	1	0.11	9
製造例8	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子8	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子5	グルタルアルデヒド	20	グルタルアルデヒド	0.05	51	45.68	1.5	0.7	スルホン酸塩	1	0.12	700
製造例9	架橋ポリニルアセタール樹脂9	架橋ポリニルアセタール樹脂6	グルタルアルデヒド	16	グルタルアルデヒド	0.065	46.7	49.1	1	3	スルホン酸塩	-	0.2	-
製造例10	架橋ポリニルアセタール樹脂微粒子10	架橋ポリニルアセタール樹脂9	-	20	-	-	46.7	49.1	1	3	スルホン酸塩	-	0.2	140
製造例11	架橋ポリニルアセタール樹脂11	架橋ポリニルアセタール樹脂7	グルタルアルデヒド	16	グルタルアルデヒド	0.065	47.2	51.4	1.2	0	-	-	0.2	-

[0100] (実施例 1 ～ 9)

(蓄電デバイス電極用バインダーの調製)

表 3 に示すポリビニルアセタール樹脂 2 重量部に、溶媒として水 18 重量部を加えて、蓄電デバイス電極用バインダーを作製した。

[0101] (リチウム二次電池正極用組成物の調製)

得られた蓄電デバイス電極用バインダー 20 重量部に対して、正極活物質としてコバルト酸リチウム（日本化学工業社製、品名：セルシード C-5）50 重量部、導電助剤としてアセチレンブラック（電気化学工業社製、デンカブラック）1 重量部を添加した。更に、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（アルドリッチ社製）を 1 重量部加えて混合し、リチウム二次電池正極用組成物を得た。

[0102] (実施例 10 ～ 18)

(蓄電デバイス電極用バインダーの調製)

表 3 に示すポリビニルアセタール樹脂 2 重量部に、溶媒として水 18 重量部を加えて、蓄電デバイス電極用バインダーを作製した。

[0103] (リチウム二次電池負極用組成物の調製)

得られた蓄電デバイス電極用バインダー 20 重量部に対して、負極活物質として球状天然黒鉛（日本黒鉛工業社製、CGB-20）50 重量部、導電助剤としてアセチレンブラック（電気化学工業社製、デンカブラック）1 重量部を添加した。更に、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（アルドリッチ社製）を 1 重量部加えて混合し、リチウム二次電池負極用組成物を得た。

[0104] (実施例 19 ～ 27)

(蓄電デバイス電極用バインダーの調製)

表 3 に示すポリビニルアセタール樹脂 2 重量部に、溶媒として水 18 重量部を加えて、蓄電デバイス電極用バインダーを作製した。

[0105] (リチウム二次電池負極用組成物の調製)

得られた蓄電デバイス電極用バインダー 20 重量部に対して、負極活物質と

して球状天然黒鉛（日本黒鉛工業社製、CGB-20）45重量部及びシリコン（SiO、大阪チタニウムテクノロジーズ社製）5重量部、導電助剤としてアセチレンブラック（電気化学工業社製、デンカブラック）1重量部を添加した。更に、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（アルドリッチ社製）を1重量部加えて混合し、リチウム二次電池負極用組成物を得た。

[0106]（比較例1及び2）

表5に示すポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして蓄電デバイス電極用バインダー及びリチウム二次電池正極用組成物を得た。

[0107]（比較例3）

ポリビニルアセタール樹脂微粒子1を用いた以外は実施例1と同様にして蓄電デバイス電極用バインダー及びリチウム二次電池正極用組成物を得た。

[0108]（比較例4）

バインダー樹脂としてスチレン-ブタジエンゴム（SBR）ラテックス（体積平均粒子径180nm、固形分率50重量%）を用いた以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池正極用組成物を得た。

[0109]（比較例5）

温度計、攪拌機、冷却管を備えた反応容器内に、ポリビニルアルコール樹脂（重合度1700、鹸化度99.5）の6重量%の水溶液を調製した。次いで、ポリビニルアルコール樹脂水溶液22.3重量部を液温10℃まで冷却し、12Mの濃塩酸0.14重量部を添加した。次いで、ブチルアルデヒド0.177重量部、シンナムアルデヒド（桂皮アルデヒド）0.08重量部を10分間で滴下し、25℃にて0.5時間反応を行った後、さらに60℃にて6時間でアセタール化反応を行った

得られた反応液を再沈法にて樹脂の精製を行い、最後に乾燥させることによって、架橋基を有するポリビニルアセタール樹脂8を作製した。

得られたポリビニルアセタール樹脂8をNMRにより測定したところ、ブチラル基量21モル%、水酸基量75モル%であった。また、エチレン性不飽和結合を有する官能基を有する構成単位の含有量は4モル%であった。

[0110] ポリビニルアセタール樹脂 8 を用いた以外は実施例 1 と同様にして蓄電デバイス電極用バインダー及びリチウム二次電池正極用組成物を得た。

[0111] (比較例 6 及び 7)

表 5 に示すポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 10 と同様にして蓄電デバイス電極用バインダー及びリチウム二次電池負極用組成物を得た。

[0112] (比較例 8)

ポリビニルアセタール樹脂微粒子 1 を用いた以外は実施例 10 と同様にして蓄電デバイス電極用バインダー及びリチウム二次電池負極用組成物を得た。

[0113] (比較例 9)

バインダー樹脂としてスチレンーブタジエンゴム (SBR) ラテックス (体積平均粒子径 180 nm、固形分率 50 重量%) を用いた以外は実施例 10 と同様にして、リチウム二次電池負極用組成物を得た。

[0114] (比較例 10)

ポリビニルアセタール樹脂 8 を用いた以外は実施例 10 と同様にして蓄電デバイス電極用バインダー及びリチウム二次電池負極用組成物を得た。

[0115] (比較例 11 及び 12)

表 5 に示すポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例 19 と同様にして蓄電デバイス電極用バインダー及びリチウム二次電池負極用組成物を得た。

[0116] (比較例 13)

ポリビニルアセタール樹脂微粒子 1 を用いた以外は実施例 19 と同様にして蓄電デバイス電極用バインダー及びリチウム二次電池負極用組成物を得た。

[0117] (比較例 14)

バインダー樹脂としてスチレンーブタジエンゴム (SBR) ラテックス (体積平均粒子径 180 nm、固形分率 50 重量%) を用いた以外は実施例 19 と同様にして、リチウム二次電池負極用組成物を得た。

[0118] (比較例 15)

ポリビニルアセタール樹脂 8 を用いた以外は実施例 19 と同様にして蓄電デバイス電極用バインダー及びリチウム二次電池負極用組成物を得た。

[0119] <評価>

実施例及び比較例で用いたポリビニルアセタール樹脂及び SBR ラテックス、実施例及び比較例で得られた蓄電デバイス電極用バインダー及びリチウム二次電池電極用組成物（正極用、負極用）について以下の評価を行った。結果を表 3～6 に示した。

[0120] (1) 架橋度

製造例 1～11 で得られたポリビニルアセタール樹脂 0.5 g (x) を 25℃ の溶媒イソプロパノール／メタノール混合溶媒 (1／1) 20 g 中に浸漬して 24 時間放置した後、100 メッシュの金網で濾過して金網上の不溶解分を採取し、不溶解分の重量 (y) を測定した。得られた値から、下記式により架橋度 (重量%) を算出した。

$$\text{架橋度 (重量\%)} = (y / x) \times 100$$

また、ポリビニルアセタール樹脂微粒子 1 及びスチレンーブタジエンゴム (SBR) ラテックス (体積平均粒子径 180 nm、固形分率 50 重量%) の架橋度を同様にして測定した。

[0121] (2) 弾性率

製造例 1～11 で得られたポリビニルアセタール樹脂について、DVA-200 (アイティー計測制御社製) を用い、周波数 10 Hz、5℃/min の昇温速度で加熱して、25℃、10 Hz における弾性率 (X) 及び 70℃、10 Hz における弾性率 (Y) を測定した。また、ポリビニルアセタール樹脂微粒子 1 及びスチレンーブタジエンゴム (SBR) ラテックス (体積平均粒子径 180 nm、固形分率 50 重量%) についても同様にして弾性率を測定した。

[0122] (3) 誘電率

製造例 1～11 で得られたポリビニルアセタール樹脂について、誘電体測定装置 (ソーラトロン社製、126096W 型) を用いて、サンプルサイズ直

径20mm、厚み100 μ m、印加電圧0.2MV/m、応答スピード8ms、測定スピード115回/秒の条件で、誘電率を測定した。また、ポリビニルアセタール樹脂微粒子1、ポリビニルアセタール樹脂8及びスチレンーブタジエンゴム（SBR）ラテックス（体積平均粒子径180nm、固形分率50重量%）の誘電率を同様にして測定した。

[0123] （４）溶解率及び膨潤率

（バインダー樹脂シートの作製）

離型処理されたポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、乾燥後の膜厚が50 μ mとなるように実施例及び比較例で得られた蓄電デバイス電極用バインダーを塗工、乾燥してバインダー樹脂シートを作製した。

得られたバインダー樹脂シートを30×50mmに切り出し、試験片を作製した。

[0124] 得られた試験片を110℃で2時間乾燥させて得られたフィルムの重量を計量することにより、フィルムの重量（a）を計測した。

次に、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶液（体積比1：1）を用い、得られたフィルムを電解液に25℃で3日間浸漬させた。その後、フィルムを取り出し、直ちに表面の電解液をふき取って除去した後、計量することにより、重量（b）を計測した。

その後、該フィルムを純水500gに2日間浸漬させてフィルム内部の電解液を完全に除去し、110℃で2時間乾燥させた後、計量することにより、重量（c）を計測した。

各重量から、バインダーの溶解率及び膨潤率を次式により算出した。

$$\text{溶解率（\%）} = [(a - c) / a] \times 100$$

$$\text{膨潤率（\%）} = (b / c) \times 100$$

なお、溶解率の値が高いほど電解液に樹脂が溶解しやすいことを意味し、膨潤率が高いほど樹脂が電解液によって膨潤しやすいことを意味する。

[0125] （５）分散性

（５－１）粒子分散性

実施例及び比較例で用いられた蓄電デバイス電極用バインダーを5 g 秤量し、pH 3になるように1 mol/Lの塩酸を添加した。次いで、pH 3に調整された蓄電デバイス電極用バインダーを24時間静置し、以下の基準で分散性を評価した。

◎：沈降物がなく、完全に分散していた。

○：僅かに沈降物が認められたが、概ね分散していた。

△：樹脂の凝集が生じ、沈降していた。

[0126] (5-2) 平均分散径

実施例及び比較例で得られたリチウム二次電池電極用組成物10重量部と水90重量部を混合、希釈した後、超音波分散機（エスエヌディ社製、「US-303」）にて10分間攪拌した。その後レーザー回折式粒度分布計（堀場製作所社製、LA-910）を用いて粒度分布測定を行い、平均分散径を測定した。

[0127] (6) 剥離力

実施例1～9、比較例1～5で得られたリチウム二次電池正極用組成物については、アルミ箔に対する接着性を評価し、実施例10～27、比較例6～15で得られたリチウム二次電池負極用組成物については、銅箔に対する接着性を評価した。

[0128] (6-1) アルミ箔に対する接着性

アルミ箔（厚み15 μm ）の上に、乾燥後の膜厚が40 μm となるようにリチウム二次電池電極用組成物を塗工、乾燥し、アルミ箔上に電極がシート状に形成された試験片を得た。

このサンプルを縦10 cm、横5 cmに切り出し、アルミ箔側を厚み2 mmの亚克力板に両面テープで貼り付けた。試験片の電極表面に幅18 mmのテープ（商品名：セロテープ（登録商標）No. 252（積水化学工業社製）（JIS Z1522規定））を貼り付け、90°方向に300 mm/minの速度でテープを剥離したときの剥離力（N）をAUTOGRAPH（島津製作所社製、「AGS-J」）を用いて計測した。

[0129] (6-2) 銅箔に対する接着性

上記「(6-1) アルミ箔に対する接着性」において、アルミ箔を銅箔（厚み $15\ \mu\text{m}$ ）に変更した以外は全く同じ方法にて剥離力を計測した。

[0130] (7) 柔軟性

実施例 1～9、比較例 1～5 で得られたリチウム二次電池正極用組成物については、アルミ箔を用いて作製した電極の柔軟性を評価し、実施例 10～27、比較例 6～15 で得られたリチウム二次電池負極用組成物については、銅箔を用いて作製した電極の柔軟性を評価した。

(7-1) アルミ箔を用いた柔軟性

アルミ箔（厚み $15\ \mu\text{m}$ ）の上に、乾燥後の膜厚が $40\ \mu\text{m}$ となるようにリチウム二次電池電極用組成物を塗工、乾燥し、アルミ箔上に電極がシート状に形成された試験片を得た。

このサンプルを縦 $50\ \text{cm}$ 、横 $2\ \text{cm}$ に切り出し、直径 $2\ \text{mm}$ のガラス棒に巻き付けて 1 日放置した後、サンプルの巻き付けを解いて電極のクラックや割れの発生を以下の基準で評価した。

◎：クラックや割れは全く確認されなかった

○：クラックや割れが僅かに確認されたが、活物質の剥がれは全く確認されなかった

△：クラックや割れが確認され、部分的な活物質の剥がれも確認された

×：全面的にクラックや割れが確認され、大部分の活物質の剥がれも確認された

(7-2) 銅箔を用いた柔軟性

上記「(7-1) アルミ箔を用いた柔軟性」において、アルミ箔を銅箔（厚み $15\ \mu\text{m}$ ）に変更した以外は全く同じ方法にて柔軟性を評価した。

[0131] (8) 電池性能評価

(8-1) 実施例 1～9、比較例 1～5

(a) 二次電池の作製

実施例 1～9、比較例 1～5 で得られたリチウム二次電池正極用組成物を厚

さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミ箔に均一に塗布、乾燥し、これを $\phi 16\ \text{mm}$ に打ち抜いて正極を得た。

電解液として LiPF_6 (1 M) を含有するエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（体積比 1 : 1）を用いた。

2 極式コインセル（商品名：HS フラットセル（宝泉社製））に、正極を、電極層面が上向きになるように入れた。次いで、直径 $24\ \text{mm}$ に打ち抜いた厚さ $25\ \mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレン製セパレータを置いた後、空気が入らないように電解液を注入した。その後、対極となるリチウム金属板を更に置き、上部蓋をネジで閉めて密閉することにより二次電池を得た。

[0132] (b) 放電容量評価、及び、充放電サイクル評価

得られた二次電池について、東洋システム社製、評価用充放電試験装置 T O S C A T - 3 1 0 0 を用いて放電容量評価、及び、充放電サイクル評価を行った。

この放電容量評価、充放電サイクル評価は電圧範囲 $2.8 \sim 4.2\ \text{V}$ 、評価温度は 25°C 及び 50°C で行った。なお、充放電サイクル評価は、初回の放電容量に対する 50 サイクル目の放電容量の割合より算出した。

[0133] (c) 内部抵抗の測定

得られた二次電池について、プリンストンアプライドリサーチ社製、電気化学測定装置 V e r s a S T A T 4 ポテンショ／ガルバノスタットを用いて、 25°C の温度環境下において、各電池を $0.3\ \text{It}$ ($600\ \text{mA}$) の定電流で電池電圧が $4.2\ \text{V}$ となるまで充電し、電池電圧が $4.2\ \text{V}$ に達した後は定電圧で充電した。次に、低抵抗計（測定周波数 $1\ \text{kHz}$ に設定した交流 4 端子法）を用いて、各電池の端子間抵抗を測定し、このときの抵抗値を各電池の内部抵抗とした。

[0134] (8-2) 実施例 10～27、比較例 6～15

実施例 10～27、比較例 6～15 で得られたリチウム二次電池負極用組成物を厚さ $15\ \mu\text{m}$ の銅箔に均一に塗布、乾燥し、これを $\phi 16\ \text{mm}$ に打ち抜いて負極を得た。

得られた負極を用いた以外は、（８－１）と同じ方法にて密閉型の二次電池を得た後、放電容量評価、充放電サイクル評価、及び、内部抵抗の測定を行った。なお、この放電容量評価、充放電サイクル評価は電圧範囲 0.03 ～ 3.0 V、評価温度は 25℃及び 50℃で行った。充放電サイクル評価は、初回の放電容量に対する 50 サイクル目の放電容量の割合より算出した。

[0135] （９）貯蔵安定性

実施例及び比較例で用いたバインダー樹脂を 60℃、50%RH の条件で、1 ヶ月間貯蔵した。貯蔵後のバインダーを用いた以外は実施例及び比較例と同様にして、リチウム二次電池電極用組成物を得た。

得られたリチウム二次電池電極用組成物を用いて、（８）電池性能評価と同様にして、放電容量評価、充放電サイクル評価、及び、内部抵抗の測定を行った。

[0136] （１０）熱安定性評価

製造例 1 ～ 11 で得られた架橋ポリビニルアセタール樹脂を乾燥後、粉末状に粉砕し、その 2 g を試験管に入れた。その状態で樹脂の粉末の色を目視にて観察した。次いで、150℃及び 180℃にて 60 分間加熱した後に、樹脂の粉末の色を目視にて観察し、以下の基準で評価した。また、ポリビニルアセタール樹脂微粒子 1、ポリビニルアセタール樹脂 8 及びスチレンーブタジエンゴム（SBR）ラテックス（体積平均粒子径 180 nm、固形分率 50 重量%）についても同様にして熱安定性評価を行った。

○：着色（黄変）が認められなかった。

△：若干の着色（黄変）が認められた。

×：着色（黄変）が認められた。

[0137]

[表3]

	活物質(重量部)			導電助剤 (重量部)	ハイゲル樹脂								
	コハル酸 リウム	球状天然 黒鉛	シリカ (SiO ₂)		アセチン ブレン	種類	添加量 (重量部)	架橋度 (重量%)	弾性率		誘電率	25℃3日 溶解率 (%)	25℃3日 膨潤率 (%)
									(X)25℃時 の弾性率 (Pa)	(Y)70℃時 の弾性率 (Pa)			
実施例1	50	-	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子1	2	18.5	246x10 ⁵	678x10 ⁵	3.8	2	112	
実施例2	50	-	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子2	2	15.4	108x10 ⁵	389x10 ⁵	3.8	3.5	112	
実施例3	50	-	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子3	2	4.2	257x10 ⁵	867x10 ⁷	3.8	6.5	112	
実施例4	50	-	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子4	2	72.4	569x10 ⁵	395x10 ⁵	3.8	0.5	112	
実施例5	50	-	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子7	2	17.4	189x10 ⁵	634x10 ⁵	4.3	1	115	
実施例6	50	-	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子8	2	18.8	257x10 ⁵	624x10 ⁵	4.2	4	114	
実施例7	50	-	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂9	2	16.4	222x10 ⁵	569x10 ⁵	3.6	2	112	
実施例8	50	-	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子10	2	16.4	222x10 ⁵	569x10 ⁵	3.6	2	112	
実施例9	50	-	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂11	2	17.8	143x10 ⁵	489x10 ⁵	3.9	2	112	
実施例10	-	50	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子1	2	18.5	246x10 ⁵	678x10 ⁵	3.8	2	112	
実施例11	-	50	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子2	2	15.4	108x10 ⁵	389x10 ⁵	3.8	3.5	112	
実施例12	-	50	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子3	2	4.2	257x10 ⁵	867x10 ⁷	3.8	6.5	112	
実施例13	-	50	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子4	2	72.4	569x10 ⁵	395x10 ⁵	3.8	0.5	112	
実施例14	-	50	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子7	2	17.4	189x10 ⁵	634x10 ⁵	4.3	1	115	
実施例15	-	50	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子8	2	18.8	257x10 ⁵	624x10 ⁵	4.2	4	114	
実施例16	-	50	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂9	2	16.4	222x10 ⁵	569x10 ⁵	3.6	2	112	
実施例17	-	50	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子10	2	16.4	222x10 ⁵	569x10 ⁵	3.6	2	112	
実施例18	-	50	-	1	架橋ホリニニアセラル樹脂11	2	17.8	143x10 ⁵	489x10 ⁵	3.9	2	112	
実施例19	-	45	5	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子1	2	18.5	246x10 ⁵	678x10 ⁵	3.8	2	112	
実施例20	-	45	5	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子2	2	15.4	108x10 ⁵	389x10 ⁵	3.8	3.5	112	
実施例21	-	45	5	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子3	2	4.2	257x10 ⁵	867x10 ⁷	3.8	6.5	112	
実施例22	-	45	5	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子4	2	72.4	569x10 ⁵	395x10 ⁵	3.8	0.5	112	
実施例23	-	45	5	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子7	2	17.4	189x10 ⁵	634x10 ⁵	4.3	1	115	
実施例24	-	45	5	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子8	2	18.8	257x10 ⁵	624x10 ⁵	4.2	4	114	
実施例25	-	45	5	1	架橋ホリニニアセラル樹脂9	2	16.4	222x10 ⁵	569x10 ⁵	3.6	2	112	
実施例26	-	45	5	1	架橋ホリニニアセラル樹脂微粒子10	2	16.4	222x10 ⁵	569x10 ⁵	3.6	2	112	
実施例27	-	45	5	1	架橋ホリニニアセラル樹脂11	2	17.8	143x10 ⁵	489x10 ⁵	3.9	2	112	

[0138]

[表4]

評価															
	分散性		剥離力 (N)	柔軟性	電池性能評価				貯蔵安定性			熱安定性			
	粒子 分散性	平均 分散径 (μm)			放電容量 (mAh/g)	25℃時の 充放電サイクル	50℃時の 充放電サイクル	内部抵抗 1kHz(Ω)	放電容量 (mAh/g)	25℃時の 充放電サイクル	50℃時の 充放電サイクル	内部抵抗 1kHz(Ω)	加熱なし	150℃	130℃
実施例1	◎	7.2	4.3	◎	151	97	92	0.11	146	96	91	0.12	○	○	○
実施例2	○	7.2	4.3	◎	151	97	92	0.11	146	96	91	0.12	○	○	○
実施例3	○	8	4.5	○	136	94	88	0.11	131	93	87	0.12	○	○	○
実施例4	◎	7.2	4.3	○	151	97	92	0.11	146	96	91	0.12	○	○	○
実施例5	◎	11	4.6	○	125	90	85	0.10	120	89	84	0.11	○	○	○
実施例6	◎	15	2.1	○	123	89	84	0.13	118	88	83	0.14	○	○	○
実施例7	○	7.5	4.5	○	121	88	83	0.12	116	87	82	0.13	○	○	○
実施例8	◎	7.3	4.3	◎	151	97	92	0.12	146	96	91	0.13	○	○	○
実施例9	○	15.6	4	○	134	90	86	0.13	129	89	85	0.14	○	○	○
実施例10	◎	21	4	◎	350	97	92	0.11	345	96	91	0.12	○	○	○
実施例11	○	21	4	◎	350	97	92	0.11	345	96	91	0.12	○	○	○
実施例12	○	20.4	4.1	○	296	94	88	0.11	291	93	87	0.12	○	○	○
実施例13	◎	21	4	○	350	97	92	0.11	345	96	91	0.12	○	○	○
実施例14	◎	29	4	○	290	90	85	0.10	285	89	84	0.11	○	○	○
実施例15	◎	35	1.7	○	285	90	85	0.13	280	89	84	0.14	○	○	○
実施例16	○	24	4.3	○	279	88	82	0.12	274	87	81	0.13	○	○	○
実施例17	◎	22	4	◎	360	97	92	0.12	355	96	91	0.13	○	○	○
実施例18	○	31.8	3.9	○	337	90	86	0.13	332	89	85	0.14	○	○	○
実施例19	◎	16.2	4.2	◎	580	97	92	0.11	575	96	91	0.12	○	○	○
実施例20	○	16.2	4.2	◎	580	97	92	0.11	575	96	91	0.12	○	○	○
実施例21	○	16.7	4.3	○	492	94	88	0.11	487	93	87	0.12	○	○	○
実施例22	◎	16.2	4.2	○	580	97	92	0.11	575	96	91	0.12	○	○	○
実施例23	◎	22.3	4.2	○	481	90	85	0.10	476	89	84	0.11	○	○	○
実施例24	◎	27.0	1.8	○	472	90	85	0.13	467	89	84	0.14	○	○	○
実施例25	○	18.5	4.5	○	482	88	82	0.12	457	87	81	0.13	○	○	○
実施例26	◎	17.4	4.2	◎	580	97	92	0.12	575	96	91	0.13	○	○	○
実施例27	○	26.1	4.1	○	544	90	86	0.13	539	89	85	0.14	○	○	○

[0139]

[表5]

	活物質(重量部)			導電助剤 (重量部)	バンダー樹脂								
	コハル酸 リナム	球状天然 黒鉛	シリコン (SiO)		アセレン ブラック	種類	添加量 (重量部)	架橋度 (重量%)	弾性率		誘電率	25℃3日 溶解率 (%)	25℃3日 膨潤率 (%)
									(X)25℃時 の弾性率 (Pa)	(Y)70℃時 の弾性率 (Pa)			
比較例1	50	-	-	1	架橋ホ ¹¹ ル ¹² ニル ¹³ アセタル樹脂微粒子5	2	17.9	3.02×10 ⁹	1.34×10 ⁷	4.4	12	174	
比較例2	50	-	-	1	架橋ホ ¹¹ ル ¹² ニル ¹³ アセタル樹脂微粒子6	2	17.1	8.94×10 ⁸	2.89×10 ⁸	4	2	107	
比較例3	50	-	-	1	ホ ¹¹ ル ¹² ニル ¹³ アセタル樹脂微粒子1	2	0	2.07×10 ⁹	4.37×10 ⁷	3.8	7	112	
比較例4	50	-	-	1	スチレン-ブ ¹¹ タ ¹² ジ ¹³ エン ¹⁴ ゴ ¹⁵ ム	2	7.3	7.42×10 ⁶	4.01×10 ⁵	2.8	34	188	
比較例5	50	-	-	1	ホ ¹¹ ル ¹² ニル ¹³ アセタル樹脂8	2	0	2.07×10 ⁹	4.37×10 ⁷	3.8	2	106	
比較例6	-	50	-	1	架橋ホ ¹¹ ル ¹² ニル ¹³ アセタル樹脂微粒子5	2	17.9	3.02×10 ⁹	1.34×10 ⁷	4.4	12	174	
比較例7	-	50	-	1	架橋ホ ¹¹ ル ¹² ニル ¹³ アセタル樹脂微粒子6	2	17.1	8.94×10 ⁸	2.89×10 ⁸	4	2	107	
比較例8	-	50	-	1	ホ ¹¹ ル ¹² ニル ¹³ アセタル樹脂微粒子1	2	0	2.07×10 ⁹	4.37×10 ⁷	3.8	7	112	
比較例9	-	50	-	1	スチレン-ブ ¹¹ タ ¹² ジ ¹³ エン ¹⁴ ゴ ¹⁵ ム	2	7.3	7.42×10 ⁶	4.01×10 ⁵	2.8	34	188	
比較例10	-	50	-	1	ホ ¹¹ ル ¹² ニル ¹³ アセタル樹脂8	2	0	2.07×10 ⁹	4.37×10 ⁷	3.8	2	106	
比較例11	-	45	5	1	架橋ホ ¹¹ ル ¹² ニル ¹³ アセタル樹脂微粒子5	2	17.9	3.02×10 ⁹	1.34×10 ⁷	4.4	12	174	
比較例12	-	45	5	1	架橋ホ ¹¹ ル ¹² ニル ¹³ アセタル樹脂微粒子6	2	17.1	8.94×10 ⁸	2.89×10 ⁸	4	2	107	
比較例13	-	45	5	1	ホ ¹¹ ル ¹² ニル ¹³ アセタル樹脂微粒子1	2	0	2.07×10 ⁹	4.37×10 ⁷	3.8	7	112	
比較例14	-	45	5	1	スチレン-ブ ¹¹ タ ¹² ジ ¹³ エン ¹⁴ ゴ ¹⁵ ム	2	7.3	7.42×10 ⁶	4.01×10 ⁵	2.8	34	188	
比較例15	-	45	5	1	ホ ¹¹ ル ¹² ニル ¹³ アセタル樹脂8	2	0	2.07×10 ⁹	4.37×10 ⁷	3.8	2	106	

[0140] [表6]

評価															
分散性			剥離力 (N)	柔軟性	電池性能評価				貯蔵安定性				熱安定性		
粒子 分散性	平均 分散径 (μm)	放電容量 (mAh/g)			25℃時の 充放電サイクル	50℃時の 充放電サイクル	内部抵抗 1KHz(Ω)	放電容量 (mAh/g)	25℃時の 充放電サイクル	50℃時の 充放電サイクル	内部抵抗 1KHz(Ω)	加熱なし	150℃	180℃	
比較例1	○	10.4	3.6	△	バインダー溶出のため測定不能				バインダー溶出のため測定不能				○	△	×
比較例2	○	7.8	4.3	○	98	79	70	0.12	93	78	69	0.13	○	△	×
比較例3	△	24.6	4.3	△	136	90	84	0.12	131	89	83	0.13	○	×	×
比較例4	○	7.9	2.6	○	バインダー溶出のため測定不能				バインダー溶出のため測定不能				○	×	×
比較例5	△	28.7	3.4	×	凝集のため測定不能				凝集のため測定不能				○	×	×
比較例6	○	25.3	3	△	バインダー溶出のため測定不能				バインダー溶出のため測定不能				○	△	×
比較例7	○	23	3.4	○	225	78	67	0.12	220	77	66	0.13	○	△	×
比較例8	△	41.7	4	△	294	90	84	0.12	289	89	83	0.13	○	×	×
比較例9	○	21	2.4	○	バインダー溶出のため測定不能				バインダー溶出のため測定不能				○	×	×
比較例10	△	43.4	2.9	×	凝集のため測定不能				凝集のため測定不能				○	×	×
比較例11	○	17.9	3.2	△	バインダー溶出のため測定不能				バインダー溶出のため測定不能				○	△	×
比較例12	○	17.7	3.6	○	370	74	64	0.12	365	73	63	0	○	△	×
比較例13	△	32.4	4.2	△	492	90	84	0.12	487	89	83	0.13	○	×	×
比較例14	○	16.3	2.3	○	バインダー溶出のため測定不能				バインダー溶出のため測定不能				○	×	×
比較例15	△	34.9	3.3	×	凝集のため測定不能				凝集のため測定不能				○	×	×

産業上の利用可能性

[0141] 本発明によれば、蓄電デバイスの電極に用いられるバインダーとして使用した場合に、バインダー樹脂の凝集を抑制することができる蓄電デバイス電極用バインダーを提供することができる。また、幅広い温度領域での熱劣化及び熱変形が少なく、活物質の膨張収縮に対する追従性が高いことから、繰り返しの充放電により活物質が膨張収縮した際にも、活物質間及び集電体界面の接着状態を維持させることができる、容量保持性に優れた蓄電デバイス電極用バインダーを提供することができる。更に、接着性に優れ、得られる電極の柔軟性を向上させることが可能であり、電解液に対する耐久性が高く、高容量のリチウム二次電池を作製することが可能な蓄電デバイス電極用バインダーを提供することができる。また、該蓄電デバイス電極用バインダーを用いた蓄電デバイス電極用組成物、蓄電デバイス電極、蓄電デバイスを提供することができる。

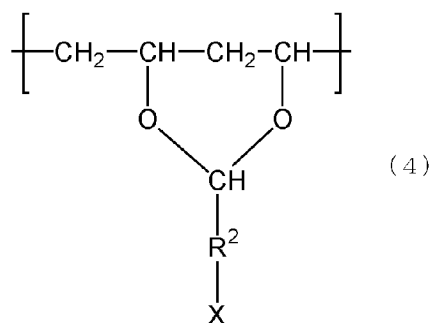
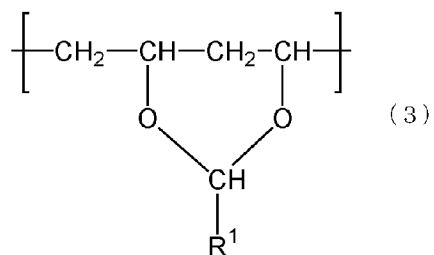
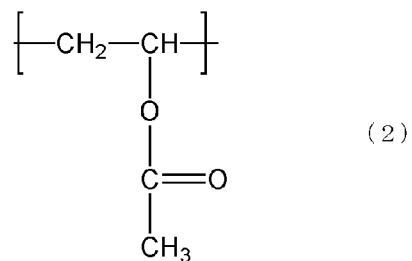
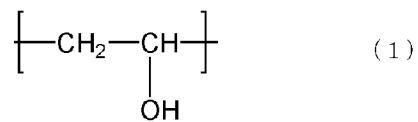
請求の範囲

- [請求項1] 蓄電デバイスの電極に用いられるバインダーであって、
前記バインダーはポリビニルアセタール樹脂を含有し、
前記ポリビニルアセタール樹脂は水酸基量が30～60モル%であり、
前記ポリビニルアセタール樹脂は架橋構造を有する
ことを特徴とする蓄電デバイス電極用バインダー。
- [請求項2] ポリビニルアセタール樹脂は、25℃時の架橋度が5重量%以上であることを特徴とする請求項1記載の蓄電デバイス電極用バインダー。
- [請求項3] ポリビニルアセタール樹脂は、25℃、10Hzにおける弾性率（X）が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10}$ Pa、かつ、70℃、10Hzにおける弾性率（Y）が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ Paであることを特徴とする請求項1又は2記載の蓄電デバイス電極用バインダー。
- [請求項4] ポリビニルアセタール樹脂は、誘電率が3.5以上、かつ、エチレンカーボネート／ジエチレンカーボネート混合溶媒又はエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート混合溶媒に25℃で3日間浸漬させた際の膨潤率が100～125%であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の蓄電デバイス電極用バインダー。
- [請求項5] ポリビニルアセタール樹脂は、多官能性アルデヒド、多官能性エポキシド、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、多官能性イソシアネート及びフェノールホルムアルデヒド樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋剤に由来する成分を含有することを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の蓄電デバイス電極用バインダー。
- [請求項6] ポリビニルアセタール樹脂は、架橋剤に由来する成分を0.015～10モル%含有することを特徴とする請求項5記載の蓄電デバイス電極用バインダー。
- [請求項7] ポリビニルアセタール樹脂は、イオン性官能基を有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の蓄電デバイス電極用バインダー。

ンダー。

[請求項8] ポリビニルアセタール樹脂は、下記式（１）で表される水酸基を有する構成単位、下記式（２）で表されるアセチル基を有する構成単位、下記式（３）で表されるアセタール基を有する構成単位、及び、下記式（４）で表されるイオン性官能基を含むアセタール基を有する構成単位を有することを特徴とする請求項７記載の蓄電デバイス電極用バインダー。

[化1]



式（３）中、R¹は水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を表し、式（４）中、R²は炭素数１～２０のアルキレン基又は芳香環を表

し、Xはイオン性官能基を表す。

- [請求項9] ポリビニルアセタール樹脂と水性媒体とを含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の蓄電デバイス電極用バインダー。
- [請求項10] ポリビニルアセタール樹脂は、微粒子形状であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の蓄電デバイス電極用バインダー。
- [請求項11] ポリビニルアセタール樹脂は、体積平均粒子径が10～500nmであることを特徴とする請求項10記載の蓄電デバイス電極用バインダー。
- [請求項12] 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又は11記載の蓄電デバイス電極用バインダー、及び、活物質を含有する蓄電デバイス電極用組成物であって、前記活物質100重量部に対して、ポリビニルアセタール樹脂を0.1～12重量部含有することを特徴とする蓄電デバイス電極用組成物。
- [請求項13] 請求項12記載の蓄電デバイス電極用組成物を含有することを特徴とする蓄電デバイス電極。
- [請求項14] 請求項13記載の蓄電デバイス電極を含有することを特徴とする蓄電デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/035823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, C08F8/28(2006.01)i, H01G11/38(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/62, C08F8/28, H01G11/38, H01M4/13

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2015/34064 A1 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 12 March 2015 (12.03.2015), claims; paragraphs [0005] to [0009], [0025], [0027] to [0064], [0079]; examples & US 2016/0181617 A1 claims; paragraphs [0006] to [0011], [0033], [0034], [0036] to [0074]; examples & CN 105518914 A	1-4, 12-14 1-14

☒ 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
20 October 2017 (20.10.17)

Date of mailing of the international search report
07 November 2017 (07.11.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/035823

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/146747 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 01 October 2015 (01.10.2015), claims; paragraphs [0007], [0010] to [0041]; examples & US 2017/0018778 A1 claims; paragraphs [0014], [0018] to [0068]; examples & EP 3125340 A1 & CN 105659419 A & KR 10-2016-0137503 A	1-14
Y	JP 2001-85065 A (Toshiba Corp.), 30 March 2001 (30.03.2001), paragraphs [0028] to [0050], [0108], [0109] (Family: none)	1-14
Y	WO 2007/122947 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 01 November 2007 (01.11.2007), paragraphs [0010] to [0014], [0018] to [0020], [0036] & US 2009/0274958 A1 paragraphs [0019] to [0025], [0029] to [0031], [0047] & CN 101454929 A & KR 10-2008-0104045 A	1-14
Y	JP 2016-76311 A (Denka Co., Ltd.), 12 May 2016 (12.05.2016), paragraphs [0009] to [0012], [0021] to [0028] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C08F8/28(2006.01)i, H01G11/38(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/62, C08F8/28, H01G11/38, H01M4/13

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2015/34064 A1（日本合成化学工業株式会社）2015.03.12, 請求の範囲、[0005]-[0009][0025][0027]-[0064][0079]、実施例	1-4, 12-14
Y	& US 2016/0181617 A1:Claims, [0006]-[0011][0033][0034] [0036]-[0074], Examples & CN 105518914 A	1-14
Y	WO 2015/146747 A1（積水化学工業株式会社）2015.10.01, 請求の範囲、[0007][0010]-[0041]、実施例 & US 2017/0018778 A1:Claims, [0014][0018]-[0068], Examples & EP 3125340 A1 & CN 105659419 A & KR 10-2016-0137503 A	1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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

20.10.2017

国際調査報告の発送日

07.11.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小川 知宏

4 X

3344

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 請求項の番号
Y	JP 2001-85065 A (株式会社東芝) 2001.03.30, [0028] - [0050] [0108] [0109] (ファミリーなし)	1-14
Y	WO 2007/122947 A1 (日本ゼオン株式会社) 2007.11.01, [0010]-[0014] [0018]-[0020] [0036] & US 2009/0274958 A1: [0019]-[0025] [0029]-[0031] [0047] & CN 101454929 A & KR 10-2008-0104045 A	1-14
Y	JP 2016-76311 A (デンカ株式会社) 2016.05.12, [0009] - [0012] [0021] - [0028] (ファミリーなし)	1-14