



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201720847 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：105130098

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 14 日

(51)Int. Cl.：

*C08F216/38 (2006.01)**C08L29/14 (2006.01)**H01M4/13 (2010.01)**H01M4/62 (2006.01)*

(30)優先權：2015/09/17 日本

JP2015-184206

2015/09/17 日本

JP2015-184207

(71)申請人：積水化學工業股份有限公司(日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：森田弘幸 MORITA, HIROYUKI (JP)；永井康晴 NAGAI, YASU HARU (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 66 頁

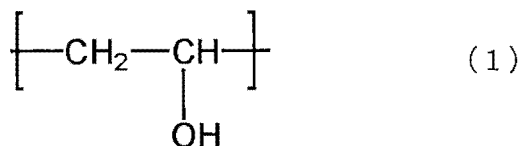
(54)名稱

蓄電裝置電極用黏合劑

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種蓄電裝置電極用黏合劑，其於用作用於蓄電裝置之電極之黏合劑之情形時，接著性優異，可使所獲得之電極之柔軟性提昇，對電解液之耐久性高。又，目的在於提供一種蓄電裝置電極用黏合劑，其於長期循環中良好地保持活性物質彼此之接著性，所獲得之蓄電池之不可逆電容小，且電阻小，可製作輸出特性優異之高電容之蓄電池。進一步，目的在於提供一種使用有該蓄電裝置電極用黏合劑之蓄電裝置電極用組成物、蓄電裝置電極、蓄電裝置。

本發明係一種蓄電裝置電極用黏合劑，其係用於蓄電裝置之電極者，上述黏合劑含有聚乙烯縮醛(polyvinyl acetal)系樹脂，上述聚乙烯縮醛系樹脂具有下述式(1)所表示之含羥基之構成單位，鏈長為 1 之上述含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 25 重量%以下，羥基量為 30~60 莫耳%。



201720847

發明摘要

※ 申請案號 : 105130098

※ 申請日 : 105/09/14

※ IPC 分類 : **C08F 216/38** (2006.01)**C08L 29/14** (2006.01)**H01M 4/13** (2010.01)**H01M 4/62** (2006.01)

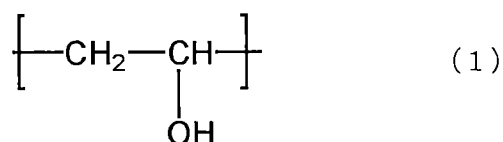
【發明名稱】(中文/英文)

蓄電裝置電極用黏合劑

【中文】

本發明之目的在於提供一種蓄電裝置電極用黏合劑，其於用作用於蓄電裝置之電極之黏合劑之情形時，接著性優異，可使所獲得之電極之柔軟性提昇，對電解液之耐久性高。又，目的在於提供一種蓄電裝置電極用黏合劑，其於長期循環中良好地保持活性物質彼此之接著性，所獲得之蓄電池之不可逆電容小，且電阻小，可製作輸出特性優異之高電容之蓄電池。進一步，目的在於提供一種使用有該蓄電裝置電極用黏合劑之蓄電裝置電極用組成物、蓄電裝置電極、蓄電裝置。

本發明係一種蓄電裝置電極用黏合劑，其係用於蓄電裝置之電極者，上述黏合劑含有聚乙烯縮醛 (polyvinyl acetal) 系樹脂，上述聚乙烯縮醛系樹脂具有下述式 (1) 所表示之含羥基之構成單位，鍵長為 1 之上述含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 25 重量%以下，羥基量為 30~60 莫耳%。



【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

蓄電裝置電極用黏合劑

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種蓄電裝置電極用黏合劑，其於用作用於蓄電裝置之電極之黏合劑之情形時，接著性優異，可使所獲得之電極之柔軟性提昇，對電解液之耐久性高。又，係關於一種蓄電裝置電極用黏合劑，其於長期循環中良好地保持活性物質彼此之接著性，所獲得之蓄電池之不可逆電容小，且電阻小，可製作輸出特性優異之高電容之蓄電池。又，係關於一種使用有該蓄電裝置電極用黏合劑之蓄電裝置電極用組成物、蓄電裝置電極、蓄電裝置。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著可攜式攝錄影機或可攜式電腦等可攜式電子機器之普及，作為移動用電源之二次電池之需求正在迅速增加。又，對此種二次電池之小型化、輕量化、高能量密度化之要求非常高。

如此，作為可反覆充放電之二次電池，以往，鉛電池、鎳－鎘電池等成為主流。然而，該等電池雖然充放電特性優異，但就電池重量或能量密度之方面而言，不可謂具有能夠充分滿足作為可攜式電子機器之移動用電源之特性。

【0003】 因此，作為二次電池，正在盛行將鋰或鋰合金用於負極電極

之鋰二次電池之研究開發。該鋰二次電池具有如下優異之特徵：具有高能量密度，自放電亦少，且輕量。

鋰二次電池之電極通常係藉由如下方式而形成：將活性物質及黏合劑與溶劑一併進行混練，使活性物質分散而製成漿料，其後，將該漿料藉由刮刀法等塗布於集電體上並進行乾燥而薄膜化。

【0004】 目前，尤其是作為鋰二次電池之電極（負極）用之黏合劑，最廣泛地使用以聚偏二氟乙烯（PVDF）為代表之氟系樹脂。

然而，於使用氟系樹脂作為黏合劑之情形時，存在黏合劑會因電解液而膨潤，於長期循環中會於電極界面產生剝離，導致電池特性降低之問題。

【0005】 另一方面，使用羧甲基纖維素等作為水系黏合劑，但於使用羧甲基纖維素之情形時，由於樹脂之柔軟性變得不充分，故而存在使活性物質黏結之效果變得不充分、或對集電體之接著力明顯降低之問題。

又，專利文獻 1 中揭示：藉由使用石墨層間距離（ d_{002} ）為 0.345~0.370 nm 之低結晶碳作為負極活性物質，使用苯乙烯—丁二烯共聚物（SBR）作為黏合劑，使用羧甲基纖維素作為增黏劑，可獲得良好之負極，從而可獲得輸出特性優異之電池。

然而，於使用 SBR 作為黏合劑之情形時，由於黏合劑會因電解液而膨潤，故而與使用氟系樹脂之情形時相同，亦存在於長期循環中會於電極界面產生剝離而使電池特性降低之問題。

【0006】 專利文獻 1：日本特開 2009—158099 號公報

【發明內容】

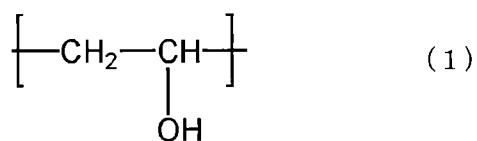
[發明所欲解決之課題]

【0007】 本發明之目的在於提供一種蓄電裝置電極用黏合劑，其於作用於蓄電裝置之電極之黏合劑之情形時，接著性優異，可使所獲得之電極之柔軟性提昇，對電解液之耐久性高。又，目的在於提供一種蓄電裝置電極用黏合劑，其於長期循環中良好地保持活性物質彼此之接著性，所獲得之蓄電池之不可逆電容小，且電阻小，可製作輸出特性優異之高電容之蓄電池。又，目的在於提供一種使用有該蓄電裝置電極用黏合劑之蓄電裝置電極用組成物、蓄電裝置電極、蓄電裝置。

[解決課題之技術手段]

【0008】 本發明係一種蓄電裝置電極用黏合劑，其係用於蓄電裝置之電極者，上述黏合劑含有聚乙烯縮醛（polyvinyl acetal）系樹脂，上述聚乙烯縮醛系樹脂具有下述式（1）所表示之含羥基之構成單位，鏈長為 1 之上述含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 25 重量%以下，羥基量為 30～60 莫耳%。

【0009】



以下，對本發明進行詳細說明。

【0010】 本發明人等進行努力研究，結果發現：藉由於蓄電裝置電極用黏合劑中使用具有式（1）所表示之含羥基之構成單位且鏈長為 1 之含羥基之構成單位之比例及羥基量為特定之範圍之聚乙烯縮醛系樹脂，能夠製成不易因電解液而膨潤者，於長期循環中良好地保持活性物質彼此之接著

性，所獲得之蓄電池之不可逆電容小，且電阻小，可製作輸出特性優異之高電容之蓄電池，從而完成本發明。

【0011】 本發明之蓄電裝置電極用黏合劑含有聚乙烯縮醛系樹脂。

本發明中，藉由使用聚乙烯縮醛系樹脂作為黏合劑（黏結劑）之樹脂成分，從而使聚乙烯縮醛系樹脂與活性物質產生引力性之相互作用，能夠利用少量之黏合劑量將活性物質固定化。

又，該聚乙烯縮醛系樹脂與導電助劑亦產生引力性之相互作用，可將活性物質、導電助劑間距離限於某種固定範圍。藉由以此方式將活性物質與導電助劑之距離設為適當者，可使活性物質之分散性大幅改善。

進一步，與使用 PVDF 等樹脂之情形相比，能夠顯著提昇與集電體之接著性。並且，與使用羧甲基纖維素之情形相比，活性物質之分散性、接著性優異，即便於黏合劑之添加量少之情形時，亦能夠發揮充分之效果。

又，本發明中，藉由使用聚乙烯縮醛系樹脂作為黏合劑樹脂之樹脂成分，可使製成電極時之柔軟性充分，又，可製成不易因電解液而膨潤者。

再者，本發明之蓄電裝置電極用黏合劑可為由樹脂成分所構成者，亦可為進一步含有分散介質者。

【0012】 上述聚乙烯縮醛系樹脂之羥基量之下限為 30 莫耳%，上限為 60 莫耳%。若上述羥基量為 30 莫耳%以上，則可使對電解液之耐性充分，於將電極浸漬於電解液中時抑制樹脂成分溶出至電解液中。若上述羥基量為 60 莫耳%以下，則可使生產性提昇，並且可使聚乙烯縮醛系樹脂溶解而製作之漿料之溶液黏度不會變得過高而使活性物質充分地分散，使聚乙烯縮醛系樹脂以微粒子狀分散而製作之漿料之穩定性提昇，可抑制粒子彼此

之黏連之產生而使活性物質充分地分散。

上述羥基量之較佳之下限為 35 莫耳%，較佳之上限為 55 莫耳%。

【0013】 上述聚乙烯縮醛系樹脂之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 25 重量%以下。若上述鏈長為 1 之含羥基之構成單位之比例為 25 重量%以下，則可充分地提高對電解液之耐性，樹脂成分不會因電解液而膨潤，可使電池特性提昇。

上述鏈長為 1 之含羥基之構成單位之比例之較佳之上限為 23 重量%，更佳之上限為 18 重量%。

又，上述鏈長為 1 之含羥基之構成單位之比例之下限並無特別限定，較佳之下限為 5 重量%。

再者，上述所謂含羥基之構成單位之「鏈長」，意指含羥基之構成單位連續之數。即，所謂「鏈長為 1」，意指含羥基之構成單位不連續，所謂「鏈長為 1 之含羥基之構成單位」，意指為含羥基之構成單位，且與其他含羥基之構成單位不鄰接。

【0014】 上述含羥基之構成單位之比例例如可藉由如下方式而算出：使聚乙烯縮醛系樹脂以濃度成為 1 重量%之方式溶解於氘化二甲基亞砜中，並對質子 NMR 或者碳 NMR 進行測量。

於上述聚乙烯縮醛系樹脂中，為了將鏈長為 1 之含羥基之構成單位之比例設為上述範圍，必須對縮醛化度進行適當調整，縮醛化度過低或過高均不佳，又，同樣，羥基量亦過低或過高均不佳。為了設為適合之範圍之鏈長為 1 之含羥基之構成單位之比例，較佳為將縮醛化度設為 40~70 莫耳%，且將羥基量設為 30~60 莫耳%，又，為了對鏈長為 1 之含羥基之構成

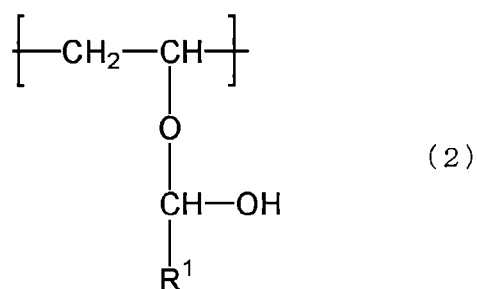
單位之比例進行調整，有效的是如下方法：藉由使聚乙烯縮醛樹脂溶解於酸性條件下之醇並進行加熱而進行縮醛環之脫離及再鍵結，從而調整鏈長為 1 之含羥基之構成單位之比例，具體而言，可列舉使聚乙烯縮醛系樹脂溶解於調整為酸性之異丙醇之後使其於 70~80°C 左右之高溫條件下反應之方法等。又，為了將上述聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位之比例調整成為上述適當範圍，較佳為對上述反應時間或酸濃度進行調整，於將聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位之比例設定得低之情形時，較佳為延長反應時間，又，較佳為增高酸濃度。於將聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位之比例設定得高之情形時，較佳為縮短反應時間，又，較佳為降低酸濃度。較佳之反應時間為 0.1~10 小時，較佳之酸濃度為 0.5 mM~0.3 M。

【0015】 關於上述聚乙烯縮醛系樹脂之縮醛化度，於使用單一醛、混合醛之任一種縮醛化之情形時，均較佳為以總縮醛化度計為 40~70 莫耳%之範圍。若總縮醛化度為 40 莫耳%以上，則可使樹脂之柔軟性提昇，可充分地發揮對集電體之接著力。若上述縮醛化度為 70 莫耳%以下，則可提昇對電解液之耐性，可於將電極浸漬於電解液中時，抑制樹脂成分溶出至電解液中。更佳為 45~65 莫耳%。

【0016】 上述聚乙烯縮醛系樹脂較佳具有下述式 (2) 所表示之構成單位。式 (2) 中， R^1 表示氫原子或碳數 1~20 之烷基。

藉由具有上述式 (2) 所表示之構成單位，可使對電解液之耐性良好，從而抑制樹脂成分因電解液而膨潤、或樹脂成分溶出至電解液中。

【0017】



【0018】 上述 R^1 中，作為碳數 1~20 之烷基，並無特別限定，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、十九基、二十基等。

作為上述 R^1 ，就可使活性物質彼此及活性物質與集電體之黏結性更優異並且可使對電解液之耐膨潤性更高之觀點而言，較佳為丙基。

【0019】 上述聚乙烯縮醛系樹脂中之上述式 (2) 所表示之構成單位之含量之較佳之下限為 0.3 莫耳%。若上述式 (2) 所表示之構成單位之含量為 0.3 莫耳%以上，則可充分地發揮提昇對電解液之耐性之效果。又，樹脂之柔軟性變得良好，可抑制龜裂或破裂之產生。

上述式 (2) 所表示之構成單位之含量之更佳之下限為 0.4 莫耳%，進一步較佳之下限為 0.5 莫耳%，較佳之上限為 5 莫耳%，更佳之上限為 3 莫耳%，進一步較佳之上限為 2 莫耳%。

【0020】 再者，上述式 (2) 所表示之構成單位之含量可藉由以下方法而算出。

具體而言，可使聚乙烯縮醛系樹脂以濃度成為 1 重量%之方式溶解於氘化二甲基亞碲中，並於測量溫度 150°C 對質子 NMR 進行測量，使用於 4.8 ppm 附近出現之波峰 (A)、於 4.2 ppm 附近出現之波峰 (B)、於 1.0~1.8 ppm 附

近出現之波峰 (C)、及於 0.9 ppm 附近出現之波峰 (D) 之積分值藉由下式而算出。

$$\text{式 (2) 所表示之構成單位之含量 (莫耳\%)} = \{ (A - B/2) / [(C - 4D/3) / 2] \} \times 100$$

【0021】 關於上述聚乙烯縮醛系樹脂中之上述式 (2) 所表示之構成單位之含量，於上述聚乙烯縮醛系樹脂之羥基量高之情形時，較佳為設定得高。於聚乙烯縮醛系樹脂之羥基量高之情形時，由於黏合劑樹脂因分子間之氫鍵而容易變硬，故而容易產生龜裂或破裂，藉由增加上述式 (2) 所表示之構成單位之含量，可使樹脂之柔軟性變得良好，從而抑制龜裂或破裂之產生。

另一方面，於上述聚乙烯縮醛系樹脂之羥基量低之情形時，聚乙烯縮醛系樹脂中之上述式 (2) 所表示之構成單位之含量較佳為設定得低。

於聚乙烯縮醛系樹脂之羥基量低之情形時，即便於上述式 (2) 所表示之構成單位之含量低之範圍中亦可製成可充分地發揮樹脂之柔軟性、可抑制龜裂或破裂之產生並且對電解液之耐性亦高者。

【0022】 作為製造上述聚乙烯縮醛系樹脂中具有上述式 (2) 所表示之構成單位之聚乙烯縮醛系樹脂之方法，例如可列舉使醛與具有上述式 (2) 所表示之構成單位之改質聚乙烯醇原料進行反應而進行縮醛化之方法、於製作聚乙烯縮醛系樹脂時使對聚乙烯醇原料之官能基具有反應性之化合物進行作用而使分子內保有式 (2) 所表示之構成單位之方法、於製作聚乙烯縮醛系樹脂之後使對該聚乙烯縮醛系樹脂之官能基具有反應性之化合物進行反應而使分子內保有式 (2) 所表示之構成單位之方法等。其中，就生產

性及容易調整式(2)所表示之構成單位之含量等方面而言，較佳為於製作聚乙炔縮醛系樹脂之後使對該聚乙炔縮醛系樹脂之官能基具有反應性之化合物進行反應而使分子內保有式(2)所表示之構成單位之方法。

【0023】 作為上述使對聚乙炔縮醛系樹脂之官能基具有反應性之化合物進行反應之方法，可列舉使 1 個碳原子上具有 2 個羥基之同碳二醇(Geminal diol)化合物對聚乙炔縮醛系樹脂之 1 個羥基進行脫水縮合之方法、對聚乙炔縮醛系樹脂之 1 個羥基加成醛化合物之方法等。其中，就生產性及容易調整式(2)所表示之構成單位之含量之方面而言，較佳為對聚乙炔縮醛系樹脂之 1 個羥基加成醛化合物之方法。

【0024】 作為上述對聚乙炔縮醛系樹脂之 1 個羥基加成醛化合物之方法，例如可列舉使聚乙炔縮醛系樹脂溶解於調整為酸性之異丙醇之後，於 70~80℃左右之高溫條件下使醛進行反應之方法等。又，為了將上述聚乙炔縮醛系樹脂中之上述式(2)所表示之構成單位之含量調整成為上述適當範圍，較佳為對上述反應時間或酸濃度進行調整，於將聚乙炔縮醛系樹脂中之上述式(2)所表示之構成單位之含量設定得低之情形時，較佳為延長反應時間，又，較佳為增高酸濃度。於將聚乙炔縮醛系樹脂中之上述式(2)所表示之構成單位之含量設定得高之情形時，較佳為縮短反應時間，又，較佳為降低酸濃度。較佳之反應時間為 0.1~10 小時，較佳之酸濃度為 0.5 mM~0.3 M。

【0025】 上述聚乙炔縮醛系樹脂之乙醯基量之較佳之下限為 0.2 莫耳%，較佳之上限為 20 莫耳%。若上述聚乙炔縮醛系樹脂之乙醯基量為 0.2 莫耳%以上，則可使柔軟性提昇，可充分地提高對鋁箔之接著性。若乙醯基量

為 20 莫耳%以下，則可使對電解液之耐性充分，於將電極浸漬於電解液中時，抑制樹脂成分溶出至電解液中。上述乙醯基量之更佳之下限為 1 莫耳%。

【0026】 尤其是上述聚乙烯縮醛系樹脂之聚合度之較佳之下限為 250，較佳之上限為 4000。若上述聚合度為 250 以上，則可使對電解液之耐性充分，防止電極於電解液中之溶出，可抑制短路之產生。若上述聚合度為 4000 以下，則可提昇與活性物質之接著力，可提昇鋰二次電池之放電電容。上述聚合度之更佳之下限為 280，更佳之上限為 3500。

【0027】 作為上述縮醛化之方法，並無特別限定，可使用習知公知之方法，例如可列舉於鹽酸等酸觸媒之存在下於聚乙烯醇之水溶液中添加各種醛之方法等。

【0028】 作為用於上述縮醛化之醛，並無特別限定，例如可列舉：甲醛（包含多聚甲醛）、乙醛（包含三聚乙醛）、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、2-乙基己醛、環己醛、糠醛、乙二醛、戊二醛、苯甲醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、對羥基苯甲醛、間羥基苯甲醛、苯乙醛、 β -苯基丙醛等。其中，乙醛或丁醛就生產性及特性平衡等之方面而言較佳。該等醛可單獨使用，亦可將 2 種以上併用。

【0029】 上述聚乙烯醇可為將乙烯酯與 α -烯烴共聚而成之共聚物進行皂化而得者。又，亦可進一步使乙烯性不飽和單體進行共聚而製成含有源自乙烯性不飽和單體之成分之聚乙烯醇。又，亦可使用藉由於硫乙酸、巰基丙酸等硫醇基化合物之存在下將乙酸乙烯酯等乙烯酯系單體與 α -烯烴進行共聚並將其進行皂化而獲得之末端聚乙烯醇。作為上述 α -烯烴，並無特別限定，例如可列舉：甲烯、乙烯、丙烯、異丙烯、丁烯、異丁烯、

戊烯、己烯、環己烯、環己基乙烯、環己基丙烯等。

【0030】 又，上述聚乙烯縮醛系樹脂較佳為具有離子性官能基。作為上述離子性官能基，較佳為選自由羧基、磺酸基、亞磺酸基、次磺酸基、磷酸基、麟酸基、胺基、及該等之鹽所構成之群中之至少 1 種官能基。其中，更佳為羧基、磺酸基、該等之鹽，尤佳為磺酸基、及其鹽。藉由使聚乙烯縮醛系樹脂具有離子性官能基，可使鋰二次電池電極用組成物中聚乙烯縮醛系樹脂之分散性提昇，又，可使活性物質及導電助劑之分散性尤其優異。

再者，作為上述鹽，可列舉鈉鹽、鉀鹽等。

【0031】 上述聚乙烯縮醛系樹脂中之離子性官能基之含量較佳為 $0.01 \sim 1 \text{ mmol/g}$ 。若上述離子性官能基之含量為 0.01 mmol/g 以上，則可提昇微粒子於鋰二次電池電極用組成物中之分散性、及製成電極時之活性物質及導電助劑之分散性。若為 1 mmol/g 以下，則可使製成電池時之黏合劑之耐久性提昇，且可使鋰二次電池之放電電容提昇。上述聚乙烯縮醛系樹脂中之離子性官能基之更佳之含量為 $0.02 \sim 0.5 \text{ mmol/g}$ 。上述離子性官能基之含量可藉由使用 NMR 進行測量。

【0032】 關於上述離子性官能基之存在形態，可直接存在於聚乙烯縮醛系樹脂結構中，亦可存在於含接枝鏈之聚乙烯縮醛系樹脂（以下，亦簡稱為接枝共聚物）之接枝鏈。其中，就可使對電解液之耐性及製成電極時之活性物質及導電助劑之分散性優異之方面而言，較佳為直接存在於聚乙烯縮醛系樹脂結構中。

於上述離子性官能基直接存在於聚乙烯縮醛系樹脂結構中之情形時，

較佳為構成聚乙烯縮醛系樹脂之主鏈之碳上鍵結有離子性官能基之鏈狀分子結構、或經由縮醛鍵而鍵結有離子性官能基之分子結構，尤佳為經由縮醛鍵而鍵結有離子性官能基之分子結構。

藉由使離子性官能基以上述結構存在，可使鋰二次電池電極用組成物中聚乙烯縮醛系樹脂之分散性提昇，使製成電極時之活性物質及導電助劑之分散性特別優異，並且由於可抑制製成電池時之黏合劑之劣化，故而可抑制鋰二次電池之放電電容之降低。

【0033】 作為製造上述聚乙烯縮醛系樹脂結構中直接具有上述離子性官能基之聚乙烯縮醛系樹脂之方法，並無特別限定，例如可列舉使醛與具有上述離子性官能基之改質聚乙烯醇原料反應而進行縮醛化之方法、於製作聚乙烯縮醛系樹脂之後使其與具備對該聚乙烯縮醛系樹脂之官能基具有反應性之其他官能基及離子性官能基的化合物進行反應之方法等。

【0034】 於上述聚乙烯縮醛系樹脂經由縮醛鍵具有離子性官能基之情形時，較佳為縮醛鍵與離子性官能基藉由鏈狀、環狀之烷基或芳香族環而連接，其中，較佳為藉由碳數 1 以上之伸烷基（alkylene group）、碳數 5 以上之環狀伸烷基、碳數 6 以上之芳基等而連接，尤佳為藉由碳數 1 以上之伸烷基、芳香族環而連接。

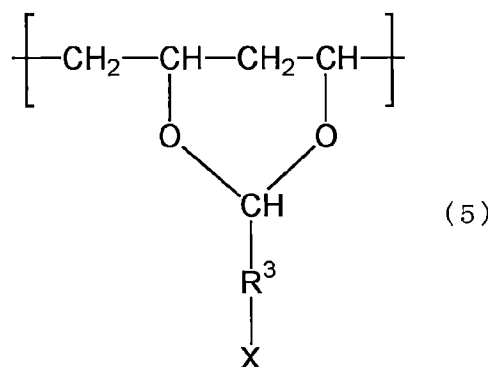
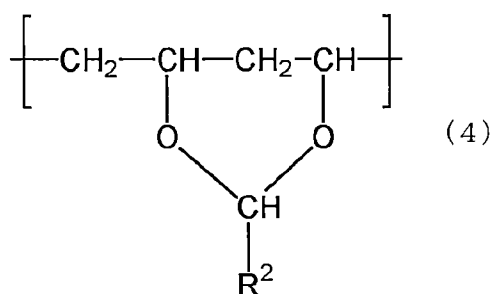
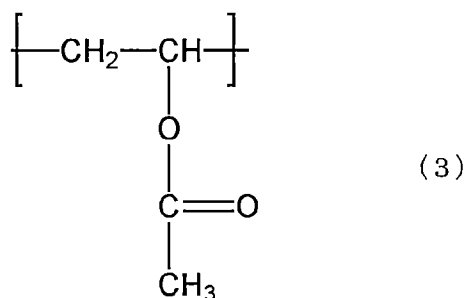
藉此，可使對電解液之耐性及製成電極時之活性物質及導電助劑之分散性優異，並且由於可抑制製成電池時之黏合劑之劣化，故而可抑制鋰二次電池之放電電容之降低。

作為上述芳香族環，可列舉苯環、吡啶環等芳香族環、或萘環、蒽環等縮合多環芳香族基等。

【0035】 於上述聚乙烯縮醛系樹脂經由縮醛鍵具有離子性官能基之情形時，上述聚乙烯縮醛系樹脂較佳為具有下述式(3)所表示之具有乙醯基之構成單位、下述式(4)所表示之具有縮醛基之構成單位、及下述式(5)所表示之具有含離子性官能基之縮醛基之構成單位者。

藉此，可使聚乙烯縮醛系樹脂之分散性、活性物質及導電助劑之分散性特別優異，並且可使對集電體之接著力及對電解液之耐性亦特別優異，故而尤其可抑制鋰二次電池之放電電容之降低。

【0036】



【0037】 式(4)中， R^2 表示氫原子或碳數1~20之烷基，式(5)中， R^3 表示碳數1~20之伸烷基或芳香族環，X表示離子性官能基。

【0038】 上述聚乙烯縮醛系樹脂中之具有離子性官能基之縮醛鍵之含量較佳調整為上述聚乙烯縮醛系樹脂中之離子性官能基之含量成為上述適當範圍。為了將聚乙烯縮醛系樹脂中之離子性官能基之含量設為上述適當範圍，例如於藉由 1 個縮醛鍵導入 1 個離子性官能基之情形時，較佳為將具有離子性官能基之縮醛鍵之含量設為 0.1~10 莫耳%左右，又，於藉由 1 個縮醛鍵導入 2 個離子性官能基之情形時，較佳為將具有離子性官能基之縮醛鍵之含量設為 0.05~5 莫耳%左右。又，為了使聚乙烯縮醛系樹脂之分散性、樹脂之柔軟性及對集電體之接著力均高，上述聚乙烯縮醛系樹脂中之具有離子性官能基之縮醛鍵之含量較佳為全部縮醛鍵之 0.5~20 莫耳%。

藉由將聚乙烯縮醛系樹脂中之離子性官能基之含量設為上述範圍內，可使鋰二次電池電極用組成物中聚乙烯縮醛系樹脂之分散性提昇，並且可使對電解液之耐性及製成電極時之活性物質及導電助劑之分散性優異，進一步，由於可抑制製成電池時之黏合劑之劣化，故而可抑制鋰二次電池之放電電容之降低。

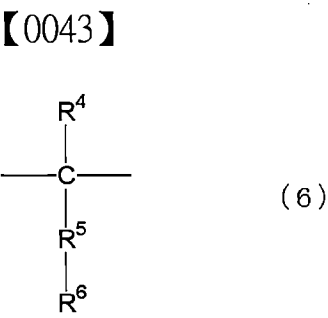
【0039】 作為製造上述聚乙烯縮醛系樹脂結構中經由縮醛鍵具有離子性官能基之聚乙烯縮醛系樹脂之方法，並無特別限定，例如可列舉使具有上述離子性官能基之醛預先與聚乙烯醇原料進行反應之後進行縮醛化之方法、於將聚乙烯醇進行縮醛化時於醛原料中混合具有上述離子性官能基之醛進行縮醛化之方法、於製作聚乙烯縮醛系樹脂之後使具有上述離子性官能基之醛進行反應之方法等。

【0040】 作為具有上述離子性官能基之醛，可列舉具有磺酸基之醛、具有胺基之醛、具有磷酸基之醛、具有羧基之醛等。具體而言，例如可列

舉：4-甲醯基苯-1,3-二磺酸二鈉、4-甲醯基苯磺酸鈉、2-甲醯基苯磺酸鈉、3-吡啶甲醛（3-pyridinecarbaldehyde）鹽酸鹽、4-二乙胺基苯甲醛鹽酸鹽、4-二甲胺基苯甲醛鹽酸鹽、甜菜鹼醛氯化物、（2-羥基-3-側氧丙氧基）磷酸、5-磷酸吡哆醛、對甲醯苯甲酸、間甲醯苯甲酸等。

【0041】 上述聚乙烯縮醛系樹脂尤佳為經由縮醛鍵具有離子性官能基，離子性官能基為磺酸基或其鹽，且縮醛鍵與離子性官能基藉由苯環而連接。上述聚乙烯縮醛系樹脂藉由具有此種分子結構，可使鋰二次電池電極用組成物中之聚乙烯縮醛系樹脂之分散性、製成電極時之活性物質及導電助劑之分散性、製成電池時之黏合劑之耐久性特別優異。

【0042】 於上述聚乙烯縮醛系樹脂為構成聚合物之主鏈之碳上鍵結有離子性官能基之鏈狀分子結構之情形時，較佳具有下述通式（6）所表示之結構單位。藉由使上述聚乙烯縮醛系樹脂具有下述通式（6）所表示之結構單位，可使鋰二次電池電極用組成物中之聚乙烯縮醛系樹脂之分散性、製成電池時之黏合劑之耐久性特別優異。



【0044】 式（6）中，C 表示聚合物主鏈之碳原子，R⁴表示氫原子或甲基，R⁵表示碳數 1 以上之伸烷基，R⁶表示離子性官能基。

【0045】 作為上述 R⁴，尤佳為氫原子。

作為上述 R⁵，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、異伸丙基、伸

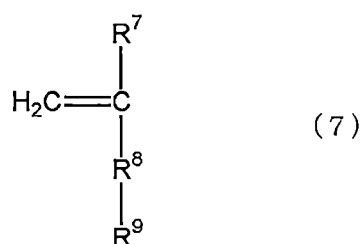
丁基、異伸丁基、二級伸丁基、三級伸丁基等。其中，上述 R^5 較佳為亞甲基。

上述 R^5 亦可為經具有雜原子之取代基取代之結構。作為上述取代基，可列舉：酯基、醚基、硫醚基、醯胺基、胺基、亞砷基、酮基、羥基等。

【0046】 作為製造上述聚乙烯縮醛系樹脂結構中直接存在離子性官能基之聚乙烯縮醛系樹脂之方法，並無特別限定，例如可列舉使醛與具有上述離子性官能基之改質聚乙烯醇原料反應而進行縮醛化之方法、於製作聚乙烯縮醛系樹脂之後使其與具備對該聚乙烯縮醛系樹脂之官能基具有反應性之其他官能基及離子性官能基的化合物進行反應之方法等。

【0047】 作為製作具有上述離子性官能基之改質聚乙烯醇之方法，例如可列舉使乙酸乙烯酯等乙烯酯單體與具有下述通式（7）所表示之結構之單體進行共聚化之後，將所獲得之共聚樹脂之酯部位藉由鹼或酸進行皂化之方法。

【0048】



【0049】 式（7）中， R^7 表示氫原子或甲基， R^8 表示碳數 1 以上之伸烷基， R^9 表示離子性官能基。

【0050】 作為具有上述通式（7）所表示之結構之單體，並無特別限定，例如可列舉：3-丁烯酸、4-戊烯酸、5-己烯酸、9-癸烯酸等具有羧基及聚合性官能基者；烯丙基磺酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、2-丙烯

醯胺-2-甲基丙磺酸、3-(甲基丙烯醯氧基)丙磺酸等具有磺酸基及聚合性官能基者；N,N-二乙基烯丙基胺等具有胺基及聚合性官能基者；及該等之鹽等。

其中，於使用烯丙基磺酸及其鹽之情形時，可使鋰二次電池電極用組成物中聚乙烯縮醛系樹脂之分散性提昇，並且可使對電解液之耐性及製成電極時之活性物質及導電助劑之分散性優異，進一步，由於可抑制製成電池時之黏合劑之劣化，故而可抑制鋰二次電池之放電電容之降低，故而較佳。尤佳為使用烯丙基磺酸鈉。

該等單體可單獨使用，亦可將 2 種以上併用。

【0051】 作為上述 R^7 ，尤佳為氫原子。

作為上述 R^8 ，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、異伸丙基、伸丁基、異伸丁基、二級伸丁基、三級伸丁基等。其中，上述 R^8 較佳為亞甲基。

上述 R^8 可為經具有雜原子之取代基取代之結構。作為上述取代基，可列舉：酯基、醚基、硫醚基、醯胺基、胺基、亞砷基、酮基、羥基等。

【0052】 上述聚乙烯縮醛系樹脂中之上述通式(6)所表示之結構單位之含量較佳調整為上述聚乙烯縮醛系樹脂中之離子性官能基之含量成為上述適當範圍。為了將聚乙烯縮醛系樹脂中之離子性官能基之含量設為上述適當範圍，例如於藉由上述通式(6)導入 1 個離子性官能基之情形時，較佳為將上述通式(6)所表示之結構單位之含量設為 0.05~5 莫耳%左右，又，於藉由上述通式(6)導入 2 個離子性官能基之情形時，較佳為將上述通式(6)所表示之結構單位之含量設為 0.025~2.5 莫耳%左右。

藉由將聚乙烯縮醛系樹脂中之離子性官能基之含量設為上述範圍內，可使鋰二次電池電極用組成物中聚乙烯縮醛系樹脂之分散性提昇，並且可使對電解液之耐性及製成電極時之活性物質及導電助劑之分散性優異，進一步，由於可抑制製成電池時之黏合劑之劣化，故而可抑制鋰二次電池之放電電容之降低。

【0053】 上述聚乙烯縮醛系樹脂較佳為微粒子形狀。

藉由使上述聚乙烯縮醛系樹脂為微粒子形狀，可不覆蓋活性物質及導電助劑之表面全部而部分地接著（點接觸）。其結果為，可獲得如下優勢：電解液與活性物質之接觸變得良好，於使用鋰電池之情形時，即便施加大電流，亦可將鋰離子之電導保持為充分，抑制電池電容之降低。

【0054】 上述微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂之體積平均粒徑較佳為 10~500 nm。若上述體積平均粒徑為 500 nm 以下，則可提昇製成電極時之活性物質及導電助劑之分散性，可提昇鋰二次電池之放電電容。又，若為 10 nm 以上，則可不使黏合劑覆蓋活性物質及導電助劑之表面全部而使電解液與活性物質之接觸性提昇，故而於以大電流使用鋰電池時，鋰離子之傳導變得充分，可使電池電容提昇。微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂之更佳之體積平均粒徑為 15~300 nm，進一步較佳之體積平均粒徑為 15~200 nm。

再者，上述微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂之體積平均粒徑可使用雷射繞射／散射式粒徑分布測量裝置或穿透式電子顯微鏡、掃描式電子顯微鏡等進行測量。

【0055】 上述微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂之體積平均粒徑較佳

為 CV 值之上限為 40%。若 CV 值為 40%以下，則不存在粒徑大之粒子，可抑制因大粒徑粒子沈降而引起之鋰二次電池電極用組成物之穩定性之降低。

上述 CV 值之較佳之上限為 35%，更佳之上限為 32%，進一步較佳之上限為 30%。再者，CV 值係標準偏差除以體積平均粒徑所得之值之以百分率（%）表示之數值。

【0056】 本發明之蓄電裝置電極用黏合劑較佳含有含上述聚乙烯縮醛系樹脂及分散介質之分散體。

作為上述分散介質，可較佳地使用水性介質。

藉由使用水性介質作為上述分散介質，可無限地減少殘留於電極之溶劑，可製作鋰二次電池。

再者，本發明之蓄電裝置電極用黏合劑中，水性介質可僅為水，亦可除上述水以外還添加水以外之溶劑。

作為上述水以外之溶劑，可為具有於水中之溶解性並且揮發性高者，例如可列舉：異丙醇、正丙醇、乙醇、甲醇等醇類。上述溶劑可單獨使用，亦可將 2 種以上併用。上述水以外之溶劑添加量之較佳之上限為相對於水 100 重量份為 30 重量份，更佳之上限為 20 重量份。

【0057】 本發明之蓄電裝置電極用黏合劑中之上述聚乙烯縮醛系樹脂之含量並無特別限定，較佳之下限為 2 重量%，較佳之上限為 60 重量%。若上述聚乙烯縮醛系樹脂之含量為 2 重量%以上，則可使將上述黏合劑與活性物質混合製成蓄電裝置電極用組成物時之聚乙烯縮醛系樹脂相對於活性物質之量充分，從而提昇對集電體之接著力，若為 60 重量%以下，則可使

聚乙烯縮醛系樹脂於水性介質中之穩定性提昇，可抑制粒子彼此之黏連，使活性物質之分散性提昇，從而使鋰二次電池等之蓄電裝置之放電電容提昇。更佳為 5～50 重量%。

【0058】 本發明之蓄電裝置電極用黏合劑為用於蓄電裝置之電極之黏合劑。

作為上述蓄電裝置，可列舉：鋰二次電池、電雙層電容器、鋰離子電容器等。其中，可尤佳地用於鋰二次電池、鋰離子電容器。

【0059】 作為製造本發明之蓄電裝置電極用黏合劑之方法，並無特別限定，例如可列舉如下方法等：於進行製作聚乙烯縮醛系樹脂之步驟之後，使上述聚乙烯縮醛系樹脂溶解於四氫呋喃、丙酮、甲苯、甲基乙基酮、乙酸乙酯、或甲醇、乙醇、丁醇、異丙醇等可溶解聚乙烯縮醛系樹脂之有機溶劑中，繼而，每次少量地添加水等不良溶劑，並進行加熱及／或減壓將有機溶劑去除，藉此使聚乙烯縮醛系樹脂析出而製作微粒子；於大量之水中添加溶解有上述聚乙烯縮醛系樹脂之溶液之後，視需要進行加熱及／或減壓將有機溶劑去除，使聚乙烯縮醛系樹脂析出而製作微粒子；將聚乙烯縮醛系樹脂於該聚乙烯縮醛系樹脂之玻璃轉移溫度以上進行加熱，一面利用捏合機等進行混練一面於加熱加壓下每次少量地添加水進行混練。

其中，為了可獲得所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂之體積平均粒徑小、粒徑分布窄之微粒子，較佳為將上述聚乙烯縮醛系樹脂溶解於有機溶劑之後，使聚乙烯縮醛系樹脂析出而製作微粒子之方法。再者，上述製造方法中，可於製作微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂並進行乾燥之後使其分散於水性介質中，亦可將製作微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂時所使用之溶劑

直接用作水性介質。

【0060】 藉由向本發明之蓄電裝置電極用黏合劑中添加活性物質，可製作蓄電裝置電極用組成物。此種本發明之蓄電裝置電極用黏合劑、及含有活性物質之蓄電裝置電極用組成物亦又為本發明之一。

【0061】 本發明之蓄電裝置電極用組成物中之上述聚乙烯縮醛系樹脂之含量並無特別限定，相對於活性物質 100 重量份，較佳之下限為 0.1 重量份，較佳之上限為 12 重量份。若上述聚乙烯縮醛系樹脂之含量為 0.1 重量份以上，則可提昇對集電體之接著力，若為 12 重量份以下，則可使鋰二次電池之放電電容提昇。更佳為 0.3~5 重量份。

【0062】 本發明之蓄電裝置電極用組成物含有活性物質。

本發明之蓄電裝置電極用組成物可用於正極、負極之任一電極，又，亦可用於正極及負極之兩者。因此，作為活性物質，有正極活性物質、負極活性物質。

【0063】 作為上述正極活性物質，例如可列舉：含鋰鈷氧化物（ LiCoO_2 ）、含鋰鎳氧化物（ LiNiO_2 ）、Co—Ni—Mn 之鋰複合氧化物、Ni—Mn—Al 之鋰複合氧化物、Ni—Co—Al 之鋰複合氧化物、錳酸鋰（ LiMn_2O_4 ）、磷酸鋰化合物（ Li_xMPO_4 （式中，M 為選自 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、B 及 Mo 中之至少 1 種，且 $0 \leq x \leq 2$ ））等。又，缺乏導電性之鐵系氧化物可藉由於還原燒成時存在碳源物質而以經碳材料覆蓋之電極活性物質之形式使用。又，該等化合物亦可為元素部分地經取代者。

再者，該等可單獨使用，亦可將 2 種以上併用。

【0064】 作為上述負極活性物質，例如可使用以往以來用作鋰二次電池之負極活性物質之材料，例如可列舉：天然石墨（graphite）、人造石墨、非晶碳、碳黑、矽、或對該等成分添加異種元素而成者等。其中，較佳為石墨、矽，尤佳為球狀天然石墨、矽。

【0065】 本發明之蓄電裝置電極用組成物較佳含有導電助劑。

上述導電助劑係為了使蓄電裝置高輸出化而使用者，可根據用於正極之情形、用於負極之情形而使用適當者。

作為上述導電助劑，例如可列舉：石墨、乙炔黑、碳黑、科琴黑（Ketjen black）、氣相沈積碳纖維等。其中，較佳為乙炔黑。

【0066】 本發明之蓄電裝置電極用組成物中，除上述活性物質、導電助劑、聚乙烯縮醛系樹脂、水性介質以外，亦可視需要添加難燃助劑、增黏劑、消泡劑、調平劑、密接性賦予劑之類之添加劑。其中，就於將蓄電裝置電極用組成物塗布於集電體時可使塗膜均勻之方面而言，較佳為添加增黏劑。

【0067】 作為製造本發明之蓄電裝置電極用組成物之方法，並無特別限定，例如可列舉將上述活性物質、導電助劑、聚乙烯縮醛系樹脂、水性介質及視需要添加之各種添加劑使用球磨機、摻合研磨機、三輥研磨機等各種混合機進行混合之方法。

【0068】 本發明之蓄電裝置電極用組成物例如可藉由歷經塗布於導電性基體上並進行乾燥之步驟而形成蓄電裝置電極。使用此種蓄電裝置電極用組成物而獲得之蓄電裝置電極亦又為本發明之一。

作為將本發明之蓄電裝置電極用組成物塗布於導電性基體時之塗布方

法，例如可採用以擠出塗布機、反向輥、刮刀、敷料器等為代表之各種塗布方法。

又，含有蓄電裝置電極之蓄電裝置亦又為本發明之一。

[發明之效果]

【0069】 根據本發明，能夠提供一種蓄電裝置電極用黏合劑，其於作用於蓄電裝置之電極之黏合劑之情形時，接著性優異，可使所獲得之電極之柔軟性提昇，對電解液之耐久性高。又，能夠提供一種蓄電裝置電極用黏合劑，其於長期循環中良好地保持活性物質彼此之接著性，所獲得之蓄電池之不可逆電容小，且電阻小，可製作輸出特性優異之高電容之蓄電池。進一步，能夠提供一種使用有該蓄電裝置電極用黏合劑之蓄電裝置電極用組成物、蓄電裝置電極、蓄電裝置。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0070】 以下，列舉實施例對本發明進一步詳細地進行說明，但本發明並不僅限定於該等實施例。

【0071】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 1 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1000、丁醛化度 58.6 莫耳%、羥基量 40 莫耳%、乙醯基量 1.4 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯

磺酸鈉 1 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加 12 M 之濃鹽酸 1 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.14 M，於 81°C 進行 8 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 1（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 1）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 1 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，丁醛化度為 58.3 莫耳%、羥基量為 37.6 莫耳%、乙醯基量為 1.2 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.2 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式（5）中， R^3 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 2.9 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 9.7%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 1 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 100 nm。

【0072】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 2 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1000、丁醛化度 47.8 莫耳%、羥基量 51 莫耳%、乙醯基量 1.2 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 1 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為

0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加 12 M 之濃鹽酸 1 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.29 M，於 78°C 進行 6 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 2（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 2）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 2 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，丁醛化度為 47.1 莫耳%、羥基量為 48.9 莫耳%、乙醯基量為 1 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.2 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式（5）中，R³ 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 3 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位之例相對於含羥基之構成單位整體，為 10.2%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 2 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 90 nm。

【0073】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 3 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1000、丁醛化度 63.2 莫耳%、羥基量 35 莫耳%、乙醯基量 1.8 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 1 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加 12 M 之濃鹽酸 1 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.29 M，於 78°C 進行 4 小時反應，其後，冷卻反

應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 3（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 3）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 3 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，丁醛化度為 61.6 莫耳%、羥基量為 34 莫耳%、乙醯基量為 1.4 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.2 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式（5）中， R^3 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 3 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 12.5%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 3 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 110 nm。

【0074】（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 4 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1000、丁醛化度 64.4 莫耳%、羥基量 33.8 莫耳%、乙醯基量 1.8 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 1 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加 12 M 之濃鹽酸 0.5 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.21 M，於 75°C 進行 4 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼

而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 4（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 4）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 4 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，丁醛化度為 63.6 莫耳%、羥基量為 31.9 莫耳%、乙醯基量為 1.5 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.2 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式（5）中，R³ 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 3 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 17.9%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 4 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 110 nm。

【0075】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 5 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1000、丁醛化度 70 莫耳%、羥基量 28.2 莫耳%、乙醯基量 1.8 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 1 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加 12 M 之濃鹽酸 0.1 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.14 M，於 73°C 進行 1 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。

繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 5（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 5）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 5 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，丁醛化度為 69.5 莫耳%、羥基量為 26.1 莫耳%、乙醯基量為 1.5 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.2 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式（5）中，R³ 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 2.9 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 30.5%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 5 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 140 nm。

【0076】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 6 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1000、丁醛化度 65 莫耳%、羥基量 33.2 莫耳%、乙醯基量 1.8 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 1 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加 12 M 之濃鹽酸 0.3 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.17 M，於 74°C 進行 3 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水

揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 6（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 6）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 6 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，丁醛化度為 64.4 莫耳%、羥基量為 31 莫耳%、乙醯基量為 1.6 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.2 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式（5）中， R^3 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 3 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 22.7%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 6 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 130 nm。

【0077】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 7 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1000、丁醛化度 73.4 莫耳%、羥基量 24.8 莫耳%、乙醯基量 1.8 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 1 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加 12 M 之濃鹽酸 0.1 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.14 M，於 72°C 進行 1 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微

粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 7(以下,亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 7)之分散體(聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 7 之含量:20 重量%)。

再者,對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量,結果,丁醛化度為 73.1 莫耳%、羥基量為 22.4 莫耳%、乙醯基量為 1.6 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.2 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵(式(5)中, R^3 為苯環,X 為磺酸鈉)之含量為 2.9 莫耳%。又,所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體,為 33.6%。進一步,對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 7 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量,結果為 150 nm。

【0078】 (聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 8 之分散體之製備)

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內,使聚乙烯縮醛系樹脂(聚合度 1000、丁醛化度 47.8 莫耳%、羥基量 51 莫耳%、乙醯基量 1.2 莫耳%) 20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中,於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 0.3 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份,將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M,使其於 70°C 反應 4 小時。繼而,添加 12 M 之濃鹽酸 1 重量份,將反應體系內之酸濃度設為 0.29 M,於 78°C 進行 6 小時反應,其後,冷卻反應液,藉由再沈澱法進行樹脂之精製,最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而,使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中,並滴加水 200 重量份。繼而,藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌,而使異丙醇及水揮發,其後,進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%,從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 8(以下,亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 8)

之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 8 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，丁醛化度為 47.4 莫耳%、羥基量為 50.7 莫耳%、乙醯基量為 1 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.07 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式（5）中， R^3 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 0.9 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 10.4%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 8 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 600 nm。

【0079】（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 9 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1000、丁醛化度 47.8 莫耳%、羥基量 51 莫耳%、乙醯基量 1.2 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 0.5 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加 12 M 之濃鹽酸 1 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.29 M，於 78°C 進行 6 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 9（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 9）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 9 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，丁醛化度為 47.1 莫耳%、羥基量為 50.4 莫耳%、乙醯基量為 1 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.1 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式（5）中， R^3 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 1.5 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 10.4%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 9 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 480 nm。

【0080】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 10 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1000、丁醛化度 47.8 莫耳%、羥基量 51 莫耳%、乙醯基量 1.2 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 4-甲醯基苯-1,3-二磺酸二鈉 6 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加 12 M 之濃鹽酸 1 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.29 M，於 78°C 進行 6 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 10（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 10）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 10 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，丁醛

化度為 47.1 莫耳%、羥基量為 37.9 莫耳%、乙醯基量為 1 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 1.8 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式（5）中， R^3 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 14 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鍵長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 10.9%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 10 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 9 nm。

【0081】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 11 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1000、丁醛化度 47.8 莫耳%、羥基量 51 莫耳%、乙醯基量 1.2 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 0.6 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70℃ 反應 4 小時。繼而，添加 12 M 之濃鹽酸 1 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.29 M，於 78℃ 進行 6 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30℃ 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 11（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 11）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 11 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，丁醛化度為 47.1 莫耳%、羥基量為 50 莫耳%、乙醯基量為 1 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.1 mmol/g、具有離子性官能基

之縮醛鍵（式（5）中， R^3 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 1.9 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 10.4%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 11 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 240 nm。

【0082】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 12 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1000、丁醛化度 35.5 莫耳%、羥基量 63.3 莫耳%、乙醯基量 1.2 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 1 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加 12 M 之濃鹽酸 1 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.29 M，於 73°C 進行 1 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 12（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 12）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 12 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，丁醛化度為 34 莫耳%、羥基量為 62 莫耳%、乙醯基量為 1 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.2 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式（5）中， R^3 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 3 莫耳%。又，所

獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 27.3%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 12 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 100 nm。

【0083】（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 13 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1100、丁醛化度 70.2 莫耳%、羥基量 27.6 莫耳%、乙醯基量 2.2 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 2.3 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加 12 M 之濃鹽酸 0.3 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.14 M，於 72°C 進行 1 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 13（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 13）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 13 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，丁醛化度為 68.8 莫耳%、羥基量為 25 莫耳%、乙醯基量為 2 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.2 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式（5）中， R^3 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 4.2 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 18.6%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹

脂微粒子 13 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 90 nm。

【0084】（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 14 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1100、丁醛化度 33.1 莫耳%、羥基量 65.6 莫耳%、乙醯基量 1.3 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 2 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加 12 M 之濃鹽酸 0.6 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.21 M，於 73°C 進行 1 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 14（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 14）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 14 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，丁醛化度為 32.5 莫耳%、羥基量為 65 莫耳%、乙醯基量為 0.8 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.2 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式（5）中， R^3 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 1.7 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 14.6%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 13 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 90

nm。

【0085】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 15 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1100、丁醛化度 52 莫耳%、羥基量 47.8 莫耳%、乙醯基量 0.2 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 1 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加丁醛 0.2 重量份及 12 M 之濃鹽酸 1 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.15 M，於 82°C 進行 6 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 15（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 15）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 15 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，式(2)所表示之構成單位之含量為 0.3 莫耳%、丁醛化度為 51.7 莫耳%、羥基量為 45 莫耳%、乙醯基量為 0.2 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.2 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式(5)中，R³ 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 2.8 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 9.8%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 15 之體積平均粒徑藉

由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 90 nm。

【0086】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 16 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1100、丁醛化度 45.6 莫耳%、羥基量 52.1 莫耳%、乙醯基量 2.3 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 0.5 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加丁醛 3 重量份及 12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，於 70°C 進行 0.3 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 16（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 16）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 16 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，式(2)所表示之構成單位之含量為 5 莫耳%、丁醛化度為 46.4 莫耳%、羥基量為 45 莫耳%、乙醯基量為 2 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.1 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式(5)中，R³ 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 1.6 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 14.5%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 16 之體積平均粒徑藉

由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 300 nm。

【0087】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 17 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1100、丁醛化度 46.8 莫耳%、羥基量 51.8 莫耳%、乙醯基量 1.4 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 4-甲醯基苯-1,3-二磺酸二鈉 2 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70℃反應 4 小時。繼而，添加丁醛 1 重量份及 12 M 之濃鹽酸 0.5 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.21 M，於 75℃進行 4 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30℃並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 17（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 17）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 17 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，式(2)所表示之構成單位之含量為 2 莫耳%、丁醛化度為 47.4 莫耳%、羥基量為 45 莫耳%、乙醯基量為 1.1 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.6 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式(5)中，R³為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 4.5 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 12.4%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 17 之體積平均粒徑藉

由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 30 nm。

【0088】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 18 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 800、丁醛化度 52 莫耳%、羥基量 47.9 莫耳%、乙醯基量 0.1 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入對甲醯苯甲酸 2 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70℃反應 4 小時。繼而，添加丁醛 0.1 重量份及 12 M 之濃鹽酸 1 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.29 M，於 82℃進行 7 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30℃並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 18（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 18）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 18 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，式(2)所表示之構成單位之含量為 0.2 莫耳%、丁醛化度為 51.7 莫耳%、羥基量為 36 莫耳%、乙醯基量為 0.1 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 1 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式(5)中，R³為苯環，X 為羧基）之含量為 12 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 25.4%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 18 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 450 nm。

【0089】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 19 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1700、丁醛化度 37 莫耳%、羥基量 55 莫耳%、乙醯基量 8 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 1 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加丁醛 3.5 重量份及 12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，於 70°C 進行 0.3 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 19（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 19）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 19 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，式(2)所表示之構成單位之含量為 7 莫耳%、丁醛化度為 38 莫耳%、羥基量為 45 莫耳%、乙醯基量為 7 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.2 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式(5)中，R³ 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 3 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 19.2%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 19 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 90 nm。

【0090】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 20 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1700、丁醛化度 66.6 莫耳%、羥基量 31 莫耳%、乙醯基量 2.4 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 1 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加丁醛 0.9 重量份及 12 M 之濃鹽酸 0.5 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.21 M，於 75°C 進行 4 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 20（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 20）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 20 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，式(2)所表示之構成單位之含量為 2 莫耳%、丁醛化度為 66.8 莫耳%、羥基量為 25 莫耳%、乙醯基量為 2 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.3 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式(5)中，R³為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 4.2 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 19.7%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 20 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 90 nm。

【0091】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 21 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1700、丁醛化度 30.3 莫耳%、羥基量 68.7 莫耳%、乙醯基量 1 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 1 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加丁醛 1.5 重量份及 12 M 之濃鹽酸 0.5 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.21 M，於 75°C 進行 4 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 21（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 21）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 21 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，式(2)所表示之構成單位之含量為 2 莫耳%、丁醛化度為 30.5 莫耳%、羥基量為 65 莫耳%、乙醯基量為 0.8 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.1 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式(5)中，R³為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 1.7 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 24.1%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 21 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 90 nm。

【0092】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 22 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1700、丁醛化度 37.2 莫耳%、羥基量 61 莫耳%、乙醯基量 1.8 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 4-甲醯基苯-1,3-二磺酸二鈉 6 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加丁醛 1 重量份及 12 M 之濃鹽酸 0.5 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.21 M，於 75°C 進行 4 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 22（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 22）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 22 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，式(2)所表示之構成單位之含量為 2 莫耳%、丁醛化度為 37.5 莫耳%、羥基量為 45 莫耳%、乙醯基量為 1.5 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 1.8 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式(5)中，R³為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 14 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鍵長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 11.9%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 22 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 9 nm。

【0093】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 23 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 800、丁醛化度 50.5 莫耳%、羥基量 47.7 莫耳%、乙醯基量 1.8 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 0.25 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加丁醛 1 重量份及 12 M 之濃鹽酸 0.5 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.21 M，於 75°C 進行 4 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 23（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 23）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 23 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，式(2)所表示之構成單位之含量為 2 莫耳%、丁醛化度為 50.8 莫耳%、羥基量為 45 莫耳%、乙醯基量為 1.5 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.05 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式(5)中，R³為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 0.7 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鍵長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 22.9%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 23 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 700 nm。

【0094】 （聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 24 之分散體之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂（聚合度 1100、丁醛化度 52 莫耳%、羥基量 47.8 莫耳%、乙醯基量 0.2 莫耳%）20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 1 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加丁醛 1 重量份及 12 M 之濃鹽酸 1 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.29 M，於 82°C 進行 6 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥並將樹脂回收。繼而，使所獲得之樹脂再次溶解於異丙醇 80 重量份中，並滴加水 200 重量份。繼而，藉由將液溫保持於 30°C 並一面減壓一面進行攪拌，而使異丙醇及水揮發，其後，進行濃縮直至固形物成分成為 20 重量%，從而製作分散有微粒子形狀之聚乙烯縮醛系樹脂 24（以下，亦稱為聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 24）之分散體（聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 24 之含量：20 重量%）。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，式(2)所表示之構成單位之含量為 0.2 莫耳%、丁醛化度為 51.7 莫耳%、羥基量為 45 莫耳%、乙醯基量為 0.2 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.18 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵（式(5)中， R^3 為苯環，X 為磺酸鈉）之含量為 2.9 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 17.4%。進一步，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 24 之體積平均粒徑藉由穿透式電子顯微鏡進行測量，結果為 200 nm。

【0095】 （聚乙烯縮醛系樹脂 25 之製備）

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂

(聚合度 1100、丁醛化度 52 莫耳%、羥基量 47.8 莫耳%、乙醯基量 0.2 莫耳%) 20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中加入 2-甲醯基苯磺酸鈉 1 重量份、12 M 之濃鹽酸 0.05 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.12 M，使其於 70°C 反應 4 小時。繼而，添加丁醛 0.2 重量份及 12 M 之濃鹽酸 1 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.15 M，於 82°C 進行 6 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥而製作聚乙烯縮醛系樹脂 25。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，式(2)所表示之構成單位之含量為 0.3 莫耳%、丁醛化度為 51.7 莫耳%、羥基量為 45 莫耳%、乙醯基量為 0.2 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0.2 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵(式(5)中， R^3 為苯環，X 為磺酸鈉)之含量為 2.8 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 9.8%。

【0096】 (聚乙烯縮醛系樹脂 26 之製備)

於具備溫度計、攪拌機、冷卻管之反應容器內，使聚乙烯縮醛系樹脂(聚合度 1000、縮醛化度 48.1 莫耳%、羥基量 50.7 莫耳%、乙醯基量 1.2 莫耳%) 20 重量份溶解於異丙醇 80 重量份中，於溶解液中添加丁醛 1 重量份及 12 M 之濃鹽酸 0.1 重量份，將反應體系內之酸濃度設為 0.14 M，於 73°C 進行 1 小時反應，其後，冷卻反應液，藉由再沈澱法進行樹脂之精製，最後使其乾燥而製作聚乙烯縮醛系樹脂 26。

再者，對所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂藉由 NMR 進行測量，結果，式(2)

所表示之構成單位（式（2）中， R^1 為丙基）之含量為 0.3 莫耳%、縮醛化度為 47.8 莫耳%、羥基量為 50.7 莫耳%、乙醯基量為 1.2 莫耳%、聚乙烯縮醛系樹脂中所包含之離子性官能基之量為 0 mmol/g、具有離子性官能基之縮醛鍵之含量為 0 莫耳%。又，所獲得之聚乙烯縮醛系樹脂中之鏈長為 1 之含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 27.7%。

【0097】 [表 1]

	聚乙炔縮醛系樹脂							離子性官能基量 (mmol/g)	鍵長為 1 之含羥基之構成單位相對於含羥基之構成單位整體之比例 (重量%)	體積平均粒徑 (nm)
	聚合度	丁醛化度 (莫耳%)	羥基量 (莫耳%)	乙醯基量 (莫耳%)	具有離子性官能基之縮醛鍵 (莫耳%)	式 (2) 所表示之構成單位之含量 (莫耳%)	離子性官能基			
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 1	1000	58.3	37.6	1.2	2.9	—	磺酸鹽	0.2	9.7	100
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 2	1000	47.1	48.9	1	3	—	磺酸鹽	0.2	10.2	90
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 3	1000	61.6	34	1.4	3	—	磺酸鹽	0.2	12.5	110
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 4	1000	63.6	31.9	1.5	3	—	磺酸鹽	0.2	17.9	110
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 5	1000	69.5	26.1	1.5	2.9	—	磺酸鹽	0.2	30.5	140
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 6	1000	64.4	31	1.6	3	—	磺酸鹽	0.2	22.7	130
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 7	1000	73.1	22.4	1.6	2.9	—	磺酸鹽	0.2	33.6	150
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 8	1000	47.4	50.7	1	0.9	—	磺酸鹽	0.07	10.4	600
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 9	1000	47.1	50.4	1	1.5	—	磺酸鹽	0.1	10.4	480
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 10	1000	47.1	37.9	1	14	—	磺酸鹽	1.8	10.9	9
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 11	1000	47.1	50	1	1.9	—	磺酸鹽	0.1	10.4	240
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 12	1000	34	62	1	3	—	磺酸鹽	0.2	27.3	100
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 13	1100	68.8	25	2	4.2	—	磺酸鹽	0.2	18.6	90
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 14	1100	32.5	65	0.8	1.7	—	磺酸鹽	0.2	14.6	90
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 15	1100	51.7	45	0.2	2.8	0.3	磺酸鹽	0.2	9.8	90
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 16	1100	46.4	45	2	1.6	5	磺酸鹽	0.1	14.5	300
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 17	1100	47.4	45	1.1	4.5	2	磺酸鹽	0.6	12.4	30
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 18	800	51.7	36	0.1	12	0.2	羧酸	1	25.4	450
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 19	1700	38	45	7	3	7	磺酸鹽	0.2	19.2	90
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 20	1700	66.8	25	2	4.2	2	磺酸鹽	0.3	19.7	90
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 21	1700	30.5	65	0.8	1.7	2	磺酸鹽	0.1	24.1	90
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 22	1700	37.5	45	1.5	14	2	磺酸鹽	1.8	11.9	9
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 23	800	50.8	45	1.5	0.7	2	磺酸鹽	0.05	22.9	700
聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 24	1100	51.7	45	0.2	2.9	0.2	磺酸鹽	0.18	17.4	200
聚乙炔縮醛系樹脂 25	1100	51.7	45	0.2	2.8	0.3	磺酸鹽	0.2	9.8	—
聚乙炔縮醛系樹脂 26	1000	47.8	50.7	1.2	—	0.3	—	—	27.7	—

【0098】 （實施例 1）

（鋰二次電池正極用組成物之製備）

於作為黏合劑而獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 1 之分散體 10 重量份中加入水 90 重量份，製備 2 重量%之聚乙烯縮醛系樹脂溶液。相對於該溶液 100 重量份加入作為正極活性物質之鈷酸鋰（日本化學工業公司製造；品名：CellSeed C-5）50 重量份、作為導電助劑之乙炔黑（電氣化學工業公司製造，DENKABLACK）1 重量份、作為增黏劑之羧甲基纖維素（奧瑞奇（Aldrich）公司製造）1 重量份並進行混合，獲得鋰二次電池正極用組成物。

【0099】 （實施例 2～19、比較例 1～8）

使用表 2～5 所示之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子之分散體，並變更聚乙烯縮醛系樹脂微粒子之量或種類，除此以外，以與實施例 1 相同之方式獲得鋰二次電池正極用組成物。

【0100】 （實施例 20、比較例 9）

使用於表 2～5 所示之聚乙烯縮醛系樹脂 2 重量份中加入 N-甲基吡咯啉酮 98 重量份製備而成之溶液代替由聚乙烯縮醛系樹脂所構成之微粒子之分散液，除此以外，以與實施例 1 相同之方式獲得鋰二次電池正極用組成物。

【0101】 （實施例 21）

（鋰二次電池負極用組成物之製備）

於作為黏合劑而獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 1 之分散體 10 重量份中加入水 90 重量份，製備 2 重量%之聚乙烯縮醛系樹脂溶液。相對於該溶

液 100 重量份加入作為負極活性物質之球狀天然石墨（日本黑鉛工業公司製造，CGB-20）50 重量份、作為導電助劑之乙炔黑（電氣化學工業公司製造，DENKABLACK）1 重量份、作為增黏劑之羧甲基纖維素（奧瑞奇公司製造）1 重量份並進行混合，獲得鋰二次電池負極用組成物。

【0102】 （實施例 22～39、比較例 10～17）

使用表 2～5 所示之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子之分散體，並變更聚乙烯縮醛系樹脂微粒子之量或種類，除此以外，以與實施例 21 相同之方式獲得鋰二次電池負極用組成物。

【0103】 （實施例 40、比較例 18）

使用於表 2～5 所示之聚乙烯縮醛系樹脂 2 重量份中加入 N-甲基吡咯啉酮 98 重量份製備而得之溶液代替由聚乙烯縮醛系樹脂所構成之微粒子之分散液，除此以外，以與實施例 21 相同之方式獲得鋰二次電池負極用組成物。

【0104】 （實施例 41）

（鋰二次電池負極用組成物之製備）

於作為黏合劑而獲得之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 1 之分散體 10 重量份中加入水 90 重量份，製備 2 重量%之聚乙烯縮醛系樹脂溶液。相對於該溶液 100 重量份加入作為負極活性物質之球狀天然石墨（日本黑鉛工業公司製造，CGB-20）45 重量份及矽（SiO₂，大阪鈦科技（OSAKA Titanium Technologies）公司製造）5 重量份、作為導電助劑之乙炔黑（電氣化學工業公司製造，DENKABLACK）1 重量份、作為增黏劑之羧甲基纖維素（奧瑞奇公司製造）1 重量份並進行混合，獲得鋰二次電池負極用組成物。

【0105】 （實施例 42～59、比較例 19～26）

使用表 2～5 所示之聚乙烯縮醛系樹脂微粒子之分散體，並變更聚乙烯縮醛系樹脂微粒子之量或種類，除此以外，以與實施例 41 相同之方式獲得鋰二次電池負極用組成物。

【0106】 （實施例 60、比較例 27）

使用於表 2～5 所示之聚乙烯縮醛系樹脂 2 重量份中加入 N-甲基吡咯啉酮 98 重量份製備而得之溶液代替由聚乙烯縮醛系樹脂所構成之微粒子之分散液，除此以外，以與實施例 41 相同之方式獲得鋰二次電池負極用組成物。

【0107】 <評價>

針對實施例及比較例所獲得之鋰二次電池電極用組成物（正極用、負極用）進行以下評價。將結果示於表 2～5。

（1）接著性

針對實施例 1～20、比較例 1～9 所獲得之鋰二次電池正極用組成物，評價對鋁箔之接著性，針對實施例 21～60、比較例 10～27 所獲得之鋰二次電池負極用組成物，評價對銅箔之接著性。

【0108】 （1-1）對鋁箔之接著性

於鋁箔（厚度 15 μm ）上以乾燥後之膜厚成為 40 μm 之方式塗布鋰二次電池電極用組成物並進行乾燥，而獲得鋁箔上片狀地形成有電極之試片。

將該樣品切取成豎 10 cm、橫 5 cm，利用雙面膠帶將鋁箔側貼附於厚度 2 mm 之丙烯酸板。於試片之電極表面貼附寬度 18 mm 之膠帶（商品名：Cellophane tape（註冊商標）No.252（積水化學工業公司製造）（JIS Z1522 規

定))，使用 AUTOGRAPH(島津製作所公司製造，「AGS-J」)測量以 300 mm/min 之速度向 90°方向剝離膠帶時之剝離力(N)。

【0109】 (1-2) 對銅箔之接著性

於上述「(1-1) 對鋁箔之接著性」中，將鋁箔變更成銅箔(厚度 15 μm)，除此以外，利用完全相同之方法測量剝離力。

【0110】 (2) 分散性

將所獲得之鋰二次電池電極用組成物 10 重量份與水 90 重量份混合進行稀釋，其後，利用超音波分散機(SND 公司製造，「US-303」)攪拌 10 分鐘。其後，使用雷射繞射式粒度分布計(堀場製作所公司製造，LA-910)進行粒度分布測量，並對平均分散徑進行測量。

【0111】 (3) 耐電解液性

(黏合劑樹脂片之製作)

於經脫模處理之聚對酞酸乙二酯(PET)膜上，以乾燥後之膜厚成為 50 μm 之方式塗布實施例及比較例所使用之聚乙烯縮醛系樹脂分散體或樹脂溶液並進行乾燥，製作黏合劑樹脂片。

將所獲得之黏合劑樹脂片切取成 30x50 mm，製作試片。

【0112】 對使所獲得之試片於 110°C 乾燥 2 小時而獲得之膜之重量進行計量，藉此對膜之重量(a)進行測量。

繼而，使用碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯之混合溶液(體積比 1:1)作為電解液，使所獲得之膜於電解液中於 25°C 浸漬 3 天。其後，將膜取出，立刻將表面之電解液擦拭去除，其後，進行計量，藉此測量重量(b)。

其後，使該膜於純水 500 g 中浸漬 2 天，將膜內部之電解液完全去除，

並使其於 110°C 乾燥 2 小時，其後進行計量，藉此測量重量 (c)。

根據各重量，藉由下式算出黏合劑之溶解率及膨潤率。

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

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

又，將浸漬於電解液中時之條件變更成於 50°C 1 天，藉由相同之方法算出於 50°C 歷經 1 天時之黏合劑之溶解率及膨潤率。

再者，溶解率之值越高，意味著樹脂越容易溶解於電解液中，膨潤率越高，意味著樹脂越容易因電解液而膨潤。

【0113】 (4) 柔軟性

針對實施例 1~20、比較例 1~9 所獲得之鋰二次電池正極用組成物，對使用鋁箔而製作之電極之柔軟性進行評價，針對實施例 21~60、比較例 10~27 所獲得之鋰二次電池負極用組成物，對使用銅箔而製作之電極之柔軟性進行評價。

【0114】 (4-1) 使用鋁箔之柔軟性

於鋁箔 (厚度 15 μm) 上以乾燥後之膜厚成為 40 μm 之方式塗布鋰二次電池電極用組成物並進行乾燥，獲得鋁箔上片狀地形成有電極之試片。

將該樣品切取成豎 50 cm、橫 2 cm，並捲繞於直徑 2 mm 之玻璃棒放置 1 天，其後，解開樣品之捲繞並按照以下基準對電極之龜裂或破裂之產生進行評價。

◎：完全未確認到龜裂或破裂

○：確認到少許龜裂或破裂，但完全未確認到活性物質之剝落

△：確認到龜裂或破裂，亦確認到部分之活性物質之剝落

x：確認到全面性地龜裂或破裂，亦確認到大部分之活性物質之剝落

【0115】 (4-2) 使用銅箔之柔軟性

於上述「(4-1) 使用鋁箔之柔軟性」中，將鋁箔變更成銅箔（厚度 15 μm ），除此以外利用完全相同之方法評價柔軟性。

【0116】 (5) 電池性能評價

(5-1) 實施例 1~20、比較例 1~9

(a) 二次電池之製作

將實施例 1~20、比較例 1~9 所獲得之鋰二次電池正極用組成物均勻地塗布於厚度 15 μm 之鋁箔並進行燥，將其沖裁成 $\phi 16\text{ mm}$ 而獲得正極。

使用含有 LiPF_6 (1 M) 之碳酸伸乙酯與碳酸二乙酯之混合溶劑（體積比 1：1）作為電解液。

將正極以電極層面朝上之方式裝入至 2 極式硬幣型電池（商品名：HS Flat Cell（寶泉公司製造））。繼而，放置沖裁成直徑 24 mm 之厚度 25 μm 之多孔質聚丙烯製分隔件，其後，以不進空氣之方式注入電解液。其後，進一步放置成為相對電極之鋰金屬板，並利用螺絲將上部蓋合上進行密閉，藉此獲得二次電池。

【0117】 (b) 放電電容評價、及充放電循環評價

針對所獲得之二次電池，使用（東洋系統（Toyo System）公司製造，評價用充放電試驗裝置 TOSCAT-3100）進行放電電容評價、及充放電循環評價。

該放電電容評價、充放電循環評價係於電壓範圍 2.8~4.2 V、評價溫度為 25°C 進行。再者，充放電循環評價係藉由第 50 個循環之放電電容相對於

首次之放電電容之比例而算出。

【0118】 (5-2) 實施例 21~60、比較例 10~27

將實施例 21~60、比較例 10~27 所獲得之鋰二次電池負極用組成物均勻地塗布於厚度 15 μm 之銅箔並進行乾燥，將其沖裁成 $\phi 16\text{ mm}$ ，獲得負極。

使用所獲得之負極，除此以外，利用與 (5-1) 相同之方法獲得密閉型之二次電池，其後，進行放電電容評價、及充放電循環評價。再者，該放電電容評價、充放電循環評價係於電壓範圍 0.03~3.0 V、評價溫度為 25 $^{\circ}\text{C}$ 進行。充放電循環評價係藉由第 50 個循環之放電電容相對於首次之放電電容之比例而算出。

【0119】 [表 2]

	活性物質（重量份）			導電助劑	聚乙烯縮醛系樹脂		評價									
	鈷酸鋰	球狀天然石墨	矽（SiO）		乙炔黑	種類	添加量（重量份）	（1）接著性	（2）分散性	（3）耐電解液性				（4）柔軟性	（5）電池性能評價	
										25℃3天溶解率（%）	25℃3天膨潤率（%）	50℃1天溶解率（%）	50℃1天膨潤率（%）		放電容量（mAh／g）	充放電循環（%）
實施例 1	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 1	2	4.4	7.3	0.4	126	0.9	131	◎	143	96	
實施例 2	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 2	2	4.3	7.2	0.3	116	0.8	120	◎	156	98	
實施例 3	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 3	2	4.4	7.3	0.3	139	0.8	152	◎	138	95	
實施例 4	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 4	2	4.4	7.3	0.4	161	1.2	180	○	130	93	
實施例 5	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 6	2	4.5	7	1.2	170	3.1	195	○	123	90	
實施例 6	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 8	2	4.6	7.2	0.4	119	0.7	131	○	127	91	
實施例 7	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 9	2	4.7	7.2	0.4	117	1	128	◎	140	93	
實施例 8	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 10	2	4.4	7	0.2	116	0.8	126	◎	124	90	
實施例 9	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 11	2	4.7	7.1	0.3	118	0.8	127	◎	152	98	
實施例 10	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 15	2	4.3	7.2	0.3	112	0.8	148	○	151	97	
實施例 11	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 15	0.3	2.8	7.1	0.3	112	0.8	148	○	144	96	
實施例 12	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 15	6	5.9	7.5	0.3	112	0.8	148	◎	135	95	
實施例 13	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 15	15	8.2	8.1	0.3	112	0.8	148	◎	120	91	
實施例 14	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 16	2	4.7	7.1	0.5	119	1.3	145	◎	145	96	
實施例 15	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 17	2	5.1	6.9	0.4	113	1	164	◎	156	99	
實施例 16	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 19	2	4.1	8	0.9	133	2.1	196	◎	140	95	
實施例 17	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 22	2	4.6	11	0.3	115	0.8	148	◎	125	90	
實施例 18	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 23	2	2.1	15	0.6	114	1.5	152	◎	123	89	
實施例 19	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 24	2	4.1	8	0.8	124	1.6	187	○	140	95	
實施例 20	50	—	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂 25	2	4.5	7.5	0.3	112	0.8	148	○	120	90	

【0120】 [表 3]

	活性物質（重量份）			導電助劑	聚乙烯縮醛系樹脂		評價									
	鈷酸鋰	球狀天然石墨	矽（SiO）		種類	添加量（重量份）	(1) 接著性	(2) 分散性	(3) 耐電解液性				(4)	(5) 電池性能評價		
									25℃3天溶解率（%）	25℃3天膨潤率（%）	50℃1天溶解率（%）	50℃1天膨潤率（%）		柔軟性	放電容量（mAh/g）	充電循環（%）
實施例 21	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 1	2	4	22	0.4	126	0.9	131	◎	330	96	
實施例 22	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 2	2	4	20	0.3	116	0.8	120	◎	360	98	
實施例 23	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 3	2	4	22	0.3	139	0.8	145	◎	320	96	
實施例 24	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 4	2	4.1	24	0.4	161	1.2	180	○	298	94	
實施例 25	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 6	2	4.1	24	1.2	180	3.1	195	○	280	89	
實施例 26	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 8	2	4.1	23	0.4	119	0.7	131	○	290	90	
實施例 27	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 9	2	4.2	21	0.4	117	1	128	◎	320	92	
實施例 28	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 10	2	4.6	22	0.2	116	0.8	126	◎	280	90	
實施例 29	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 11	2	4.3	22	0.3	118	0.8	127	◎	354	98	
實施例 30	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 15	2	4	21	0.3	112	0.8	148	○	350	97	
實施例 31	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 15	0.3	2.4	20	0.3	112	0.8	148	○	335	96	
實施例 32	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 15	6	5.1	23	0.3	112	0.8	148	◎	315	95	
實施例 33	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 15	15	7	25	0.3	112	0.8	148	◎	280	92	
實施例 34	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 16	2	4.2	20	0.5	119	1.3	145	◎	340	96	
實施例 35	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 17	2	4.7	19	0.4	113	1	164	◎	360	99	
實施例 36	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 19	2	3.6	23	0.9	133	2.1	196	◎	327	95	
實施例 37	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 22	2	4	29	0.3	115	0.8	148	◎	290	90	
實施例 38	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 23	2	1.7	35	0.6	114	1.5	152	◎	285	90	
實施例 39	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂微粒子 24	2	3.8	26	0.8	124	1.6	187	○	334	95	
實施例 40	—	50	—	1	聚乙烯縮醛系樹脂 25	2	4.3	24	0.3	112	0.8	148	○	280	90	

【0121】 [表 4]

活性物質（重量份）				聚乙炔縮醛系樹脂		評價																						
導電助劑		種類		添加量(重量份)		(1) 接著性 剝離力(N)	(2) 分散性 平均分散徑(μm)	(3) 耐電解液性				(4) 柔軟性	(5) 電池性能評價															
鈷酸鋰	球狀天然石墨	矽(SiO)	乙炔黑	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 2			聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 3	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 4	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 6	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 8		聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 9	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 10	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 11	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 15	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 15	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 15	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 16	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 17	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 19	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 22	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 23	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 24	聚乙炔縮醛系樹脂 25	25℃3 天溶解率 (%)	25℃3 天膨潤率 (%)	50℃1 天溶解率 (%)
實施例 41	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 1	2	4.2	16.9	0.4	126	0.9	131	◎	530	95													
實施例 42	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 2	2	4.2	15.4	0.3	112	0.8	148	◎	597	98													
實施例 43	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 3	2	4.2	16.9	0.3	130	0.8	175	◎	530	95													
實施例 44	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 4	2	4.3	17.2	0.4	161	1.2	180	○	491	92													
實施例 45	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 6	2	4.0	18.9	1.2	180	3.1	195	○	89	82													
實施例 46	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 8	2	4.6	16.4	0.4	119	0.7	131	○	89	89													
實施例 47	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 9	2	4.4	16.2	0.4	112	1	148	◎	517	95													
實施例 48	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 10	2	4.5	16.6	0.2	116	0.8	126	◎	511	95													
實施例 49	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 11	2	4.5	16.9	0.3	112	0.8	148	◎	588	97													
實施例 50	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 15	2	4.2	16.2	0.3	112	0.8	148	○	580	97													
實施例 51	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 15	0.3	2.5	15.4	0.3	112	0.8	148	○	555	96													
實施例 52	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 15	6	5.4	17.7	0.3	112	0.8	148	◎	522	95													
實施例 53	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 15	15	7.4	19.3	0.3	112	0.8	148	◎	464	92													
實施例 54	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 16	2	5.3	18.2	0.5	119	1.3	145	◎	542	97													
實施例 55	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 17	2	4.9	14.6	0.4	113	1	164	◎	597	99													
實施例 56	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 19	2	3.8	17.7	0.9	133	2.1	196	◎	542	95													
實施例 57	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 22	2	4.2	22.3	0.3	115	0.8	148	◎	481	90													
實施例 58	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 23	2	1.8	27.0	0.6	114	1.5	152	◎	472	90													
實施例 59	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 24	2	3.9	17.4	0.8	124	1.6	187	○	534	94													
實施例 60	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂 25	2	4.3	24	0.3	112	0.8	148	○	468	90													

【0122】 [表 5]

	活性物質（重量份）			導電助劑	聚乙炔縮醛系樹脂種類	添加量（重量份）	評價										
	鈷酸鋰	球狀天然石墨	矽（SiO ₂ ）				乙炔黑	(1) 接著性		(2) 分散性		(3) 耐電解液性				(4) 柔軟性	(5) 電池性能評價
								剝離力（N）	平均分散徑（μm）	25℃3 天溶解率（%）	25℃3 天膨潤率（%）	50℃1 天溶解率（%）	50℃1 天膨潤率（%）	25℃3 天溶解率（%）	25℃3 天膨潤率（%）		
比較例 1	50	—	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 5	2	4.3	19	94	350	99	450	×	因黏合劑溶出而無法測量	放電電容（mAh/g） 充放電循環率（%）		
比較例 2	50	—	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 7	2	2.1	17.9	93	470	100	550	×	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 3	50	—	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 12	2	3.6	7.8	67	400	71	475	△	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 4	50	—	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 13	2	4	12	76	154	84	368	○	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 5	50	—	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 14	2	4	11.4	61	106	70	342	○	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 6	50	—	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 18	2	3.8	9	3	165	8	248	△	98	79		
比較例 7	50	—	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 20	2	3.6	7.8	90	450	98	640	◎	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 8	50	—	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 21	2	4.3	19	0.2	107	0.7	149	×	103	80		
比較例 9	50	—	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂 26	2	4	13	1.4	126	3.5	179	×	96	75		
比較例 10	—	50	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 5	2	3.4	40	94	350	99	450	×	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 11	—	50	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 7	2	1.5	26	93	470	100	550	×	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 12	—	50	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 12	2	3	23	67	470	71	550	△	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 13	—	50	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 13	2	3.2	26.4	76	154	84	368	○	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 14	—	50	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 14	2	3.3	31	61	106	70	342	○	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 15	—	50	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 18	2	3.2	25	3	165	8	248	△	225	78		
比較例 16	—	50	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 20	2	3	23	90	450	98	640	◎	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 17	—	50	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 21	2	3.4	40	0.2	107	0.7	149	×	240	78		
比較例 18	—	50	—	1	聚乙炔縮醛系樹脂 26	2	3.9	32	1.4	126	3.5	179	×	215	73		
比較例 19	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 5	2	3.6	30.8	94	350	99	450	×	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 20	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 7	2	3.5	24.6	93	470	100	550	×	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 21	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 12	2	3.2	17.7	67	400	71	475	△	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 22	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 13	2	3.5	22.2	76	154	84	368	○	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 23	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 14	2	3.3	18.1	61	106	70	342	○	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 24	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 18	2	3.4	19.3	3	165	8	248	△	370	74		
比較例 25	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 20	2	3.7	22.4	90	450	98	640	◎	因黏合劑溶出而無法測量			
比較例 26	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂微粒子 21	2	3.3	19.4	0.2	107	0.7	149	×	389	71		
比較例 27	—	45	5	1	聚乙炔縮醛系樹脂 26	2	4.1	24.6	1.4	126	3.5	179	×	358	70		

[產業上之可利用性]

【0123】 根據本發明，能夠提供一種蓄電裝置電極用黏合劑，其於作用於蓄電裝置之電極之黏合劑之情形時，接著性優異，可使所獲得之電極之柔軟性提昇，對電解液之耐久性高。又，能夠提供一種蓄電裝置電極用黏合劑，其由於耐電解液性優異，故而於長期循環中良好地保持活性物質彼此之接著性，所獲得之蓄電池之不可逆電容小，且電阻小，可製作輸出特性優異之高電容之蓄電池。進一步，能夠提供一種使用有該蓄電裝置電極用黏合劑之蓄電裝置電極用組成物、蓄電裝置電極、蓄電裝置。

【符號說明】

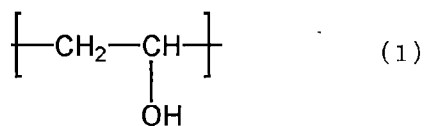
無

申請專利範圍

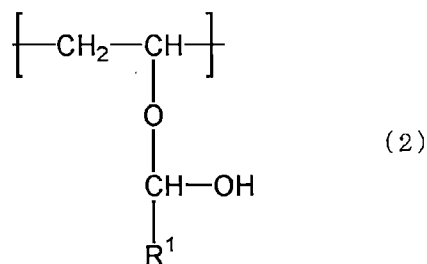
1. 一種蓄電裝置電極用黏合劑，用於蓄電裝置之電極，其特徵在於：

該黏合劑含有聚乙烯縮醛（polyvinyl acetal）系樹脂，

該聚乙烯縮醛系樹脂具有下述式（1）表示之含羥基之構成單位，
鏈長為 1 之該含羥基之構成單位的比例相對於含羥基之構成單位整體，為 25 重量%以下，羥基量為 30~60 莫耳%；



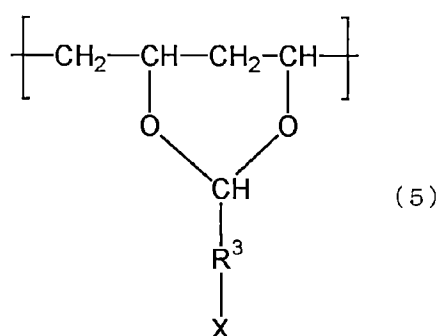
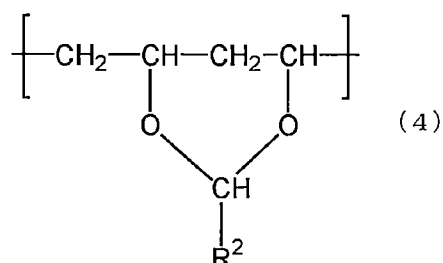
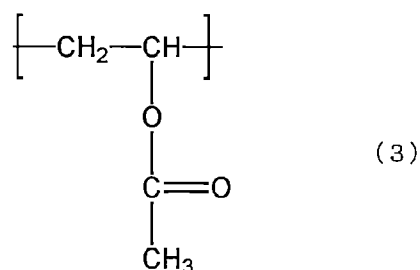
2. 如申請專利範圍第 1 項之蓄電裝置電極用黏合劑，其中，聚乙烯縮醛系樹脂具有下述式（2）表示之構成單位，該式（2）表示之構成單位之含量為 0.3 莫耳%以上；



式（2）中， R^1 表示氫原子或碳數 1~20 之烷基。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之蓄電裝置電極用黏合劑，其中，聚乙烯縮醛系樹脂之式（2）表示之構成單位之含量為 0.3~5 莫耳%。
4. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之蓄電裝置電極用黏合劑，其中，聚乙烯縮醛系樹脂具有離子性官能基。
5. 如申請專利範圍第 1、2、3 或 4 項之蓄電裝置電極用黏合劑，其中，聚

乙烯縮醛系樹脂具有：下述式（3）表示之具有乙醯基之構成單位、下述式（4）表示之具有縮醛基之構成單位及下述式（5）表示之具有含離子性官能基之縮醛基之構成單位；



式（4）中， R^2 表示氫原子或碳數1~20之烷基，式（5）中， R^3 表示碳數1~20之伸烷基（alkylene group）或芳香族環，X表示離子性官能基。

6. 如申請專利範圍第1、2、3、4或5項之蓄電裝置電極用黏合劑，其含有含聚乙烯縮醛系樹脂及水性介質之分散體，該聚乙烯縮醛系樹脂為微粒子形狀。
7. 如申請專利範圍第6項之蓄電裝置電極用黏合劑，其中，聚乙烯縮醛

- 系樹脂之體積平均粒徑為 10~500 nm。
- 8. 一種蓄電裝置電極用組成物，含有申請專利範圍第 1、2、3、4、5、6 或 7 項之蓄電裝置電極用黏合劑及活性物質，
相對於該活性物質 100 重量份，含有聚乙烯縮醛系樹脂 0.1~12 重量份。
- 9. 一種蓄電裝置電極，含有申請專利範圍第 8 項之蓄電裝置電極用組成物。
- 10. 一種蓄電裝置，含有申請專利範圍第 9 項之蓄電裝置電極。