(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
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/146747 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058081

(22) 国際出願日: 2015 年 3 月 18 日(18.03.2015)

(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 2014-066533 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014) 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: 永井　康晴(NAGAI Yasuharu); 〒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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/146747 A1

(54) **Title**: BINDER FOR POWER STORAGE DEVICE ELECTRODE

(54) 発明の名称 : 蓄電デバイス電極用バインダー

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a binder for a power storage device electrode that has superior active material dispersibility and adhesiveness, makes it possible to improve the electrode density of the resulting electrode, has high durability against an electrolytic solution, and makes it possible to manufacture a high-capacity lithium secondary cell even if only a small amount of the binder is added, as well as a power storage device electrode composition, power storage device electrode, and power storage device that use this binder for a power storage device electrode. The present invention is a binder that is used for an electrode of a power storage device, wherein the binder is composed of a polyvinyl acetal-based resin dispersion in which microparticles composed of a polyvinyl acetal-based resin are dispersed in an aqueous vehicle, the polyvinyl acetal-based resin having an amount of hydroxyl groups that is 30-60 mol%.

(57) 要約: 本発明は、活物質の分散性、接着性に優れ、得られる電極の電極密度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、バインダーの添加量が少ない場合でも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、及び、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。 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、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子が水性媒体に分散したポリビニルアセタール系樹脂分散液からなり、ポリビニルアセタール系樹脂は、水酸基量が３０～６０モル%であ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、活物質の分散性、接着性に優れ、得られる電極の電極密度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、バインダーの添加量が少ない場合でも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、ニッケルー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（ＰＶＤＦ）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。

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てしまうという問題があった。

[0005] かかる問題を解決するため、正極、負極に使用する電極用スラリーとして、水を溶媒として使用する水系スラリーを用いる方法が検討されている。このような方法では、水溶性バインダー樹脂としてカルボキシメチルセルロースが一般的に用いられている。

しかしながら、カルボキシメチルセルロースを用いた場合、樹脂の柔軟性が不充分であるため、活物質を結着させる能力や集電体への接着力が著しく不足するという問題があった。

これに対して、特許文献１には、バインダーとしてスチレン／ブタジエンラテックスを分散させる方法も試みられているが、この場合、有機成分を過剰に添加してしまうため、活物質の添加量が相対的に低下し、電池の容量が低下するという問題が新たに生じていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平５－７４４６１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、活物質の分散性、接着性に優れ、得られる電極の電極密度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、バインダーの添加量が少ない場合でも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。

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、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子が水性媒体に分散したポリビニルアセタール系樹脂分散液からなり、前記ポリビニルアセタール系樹脂は、水酸基量が３０～６０モル％であ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、特定量の水酸基を有するポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子が、水性媒体に分散したポリビニルアセタール系樹脂分散液を用いることで、活物質の分散性、接着性に優れ、得られる電極の電極密度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、バインダーの添加量が少ない場合でも高容量のリチウム二次電池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系樹脂からなる微粒子が水性媒体に分散したポリビニルアセタール系樹脂分散液からなる。

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系樹脂を用いることで、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子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出来る。

また、該微粒子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出来る。このように活物質と導電助

剤とを距離を程よいものとすることで、活物質の分散性が大幅に改善される。

更に、ＰＶＤＦ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充分な効果を発揮することができる。

更に、バインダーを微粒子形状とすることによって、活物質及び導電助剤の表面を全て覆うこと無く、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、リチウム電池に使用した場合に大電流が付加されても、リチウムイオンの伝導が充分に保たれ、電池容量の低下を抑制することが出来るという利点が得られる。

[0011] 上記ポリビニルアセタール系樹脂微粒子を構成するポリビニルアセタール系樹脂の水酸基量の下限は３０モル％、上限は６０モル％である。上記水酸基量が３０モル％未満であると、電解液に対する耐性が不充分となり、電極を電解液中に浸した際、樹脂成分が電解液中に溶出してしまうことがあり、６０モル％を超えると、工業的に合成が困難であるばかりか、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子の水媒体中での安定性が低下し、粒子同士の合着が発生し、活物質を充分に分散させることが困難となる。

上記水酸基量の好ましい下限は３５モル％であり、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系樹脂微粒子を構成するポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は、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、全アセタール化度で４０～７０モル％の範囲が好ましい。全アセタール化度が４０モル％未満では、樹脂の柔軟性が著しく悪化し、集電体への接着力が不充分となる。上記アセタール化度が７０モル％を超えると、電解液に対する耐性が不充分となり、電極を電解液中に浸漬した際、樹脂成分が電解液中に溶出してしまうことがある。より好ましくは４５～６５モル％である。

[0013] 上記ポリビニルアセタール系樹脂微粒子を構成するポリビニルアセタール系樹脂は、アセチル基量の好ましい下限が０．２モル％、好ましい上限が２０モル％である。上記ポリビニルアセタール樹脂のアセチル基量が０．２モル％未満であると、柔軟性が著しく低下し、アルミ箔への接着性が不充分となることがあり、アセチル基量が２０モル％を超えると、電解液に対する耐性が不充分となり、電極を電解液中に浸漬した際、樹脂成分が電解液中に溶出してしまうことがある。上記アセチル基量のより好ましい下限は１モル％である。

[0014] 特に、上記ポリビニルアセタール系樹脂微粒子を構成するポリビニルアセタール系樹脂の重合度の好ましい下限は２５０、好ましい上限は４０００である。上記重合度が２５０未満であると、電解液への耐性が不充分となるため、電極が電解液へ溶出し、短絡させてしまうおそれがある。上記重合度が４０００を超えると、活物質との接着力が不充分となり、リチウム二次電池の放電容量が低下してしまう場合がある。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の水溶液に各種アルデヒドを添加する方法等が挙げられる。

[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は、上記ビニルエステルと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、更に上記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] また、上記ポリビニルアセタール系樹脂微粒子を構成するポリビニルアセタール系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系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系樹脂からなる微粒子の分散性が向上し、また、活物質およ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。

[0019] 上記ポリビニルアセタール系樹脂中のイオン性官能基の含有量は０．０１～１ｍｍｏｌ／ｇであることが好ましい。上記イオン性官能基の含有量が０．０１ｍｍｏｌ／ｇ未満であると、微粒子のリチウム二次電池電極用組成物中での分散性、および、電極とした際の活物質および導電助剤の分散性が低下

することがあり、１ｍｍｏｌ／ｇを超えると、電池とした際のバインダーの耐久性が低下し、リチウム二次電池の放電容量が低下してしまうことがある。上記ポリビニルアセタール系樹脂中のイオン性官能基のより好ましい含有量は０．０２～０．５ｍｍｏｌ／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。

[0020] 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系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系樹脂（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および電極とした際の活物質および導電助剤の分散性を優れたものとすることが出来ることから、ポリビニルアセタール系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く、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系樹脂からなる微粒子の分散性が向上し、電極とした際の活物質およ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、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。

[0021] 上記ポリビニルアセタール系樹脂構造中に、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系樹脂を製造する方法としては特に限定されず、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原料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系樹脂を作製した後、該ポリビニルアセタール系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。

[0022] 上記ポリビニルアセタール系樹脂が、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く、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および電極とした際の活物質および導電助剤の分散性を優れたものとすることが出来るとともに、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。

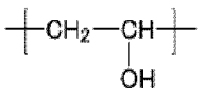
上記芳香族系置換基としては、ベンゼン環、ピリジン環等の芳香環や、ナフタレン環、アントラセン環等の縮合多環芳香族基等が挙げられる。

[0023] 上記ポリビニルアセタール系樹脂が、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、上記ポリビニルアセタール系樹脂は、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。

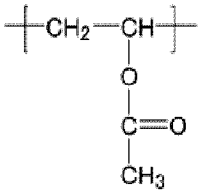
これにより、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子の分散性、活物質および導電助剤の分散性を特に優れたものとすることができるとともに、集電体に対する接着力及び電解液に対する耐性も特に優れたものとすることができることから、リチウム二次電池の放電容量の低下を特に抑制することができる。

[0024]

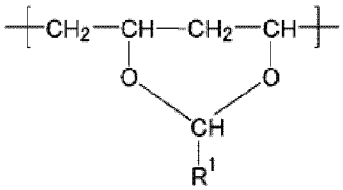
[化1]



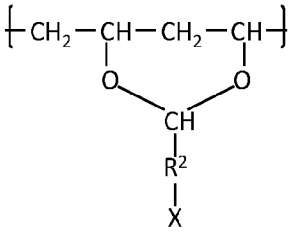
(1)



(2)



(3)



(4)

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。

[0025] 上記ポリビニルアセタール系樹脂中のイオン性官能基を有するアセタール結合の含有量は、上記ポリビニルアセタール系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系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、１つのアセタール結合によって、１つのイオン性官能基が導入されている場合、イオン性官能基を有するアセタール結合の含有量を０．１～１０モル％程度とすることが好ましく、また、１つのアセタール結合によって、２つのイオン性官能基が導入されている場合には、イオン性官能基を有するアセタール結合の含有量を０．０５～５モル％程度とすることが好ましい。また、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子の分散性と、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系樹脂中のイオン性官能基を有するアセタール結合の含有量は、全アセタール結合の０．５～２０モル％であることが好ましい。

ポリビニルアセタール系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系樹脂からなる微粒子の分散性が向上するとともに、電解液に対する耐性および電極とした際の活物質および導電助剤の分散性を優れたものとすることが出来、さら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。

[0026] 上記ポリビニルアセタール系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系樹脂を製造する方法としては特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール原料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、ポリビニルアルコール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、ポリビニルアセタール樹脂を作成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。

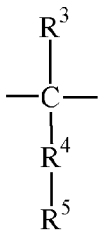
[0027] 上記イオン性官能基を有するアルデヒドとしては、スルホン酸基を有するアルデヒド、アミノ基を有するアルデヒド、リン酸基を有するアルデヒド、カルボキシル基を有するアルデヒド等が挙げられる。具体的には例えば、４－ホルミルベンゼン－１，３－ジスルホン酸二ナトリウム、４－ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム、２－ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム、３－ピリジンカルバルデヒド塩酸塩、４－ジエチルアミノベンズアルデヒド塩酸塩、４－ジメチルアミノベンズアルデヒド塩酸塩、ベタインアルデヒドクロリド、（２－ヒドロキシ－３－オキソプロポキシ）リン酸、５－リン酸ピリドキサール、テレフタルアルデヒド酸、イソフタルアルデヒド酸等が挙げられる。

[0028] 上記ポリビニルアセタール系樹脂は、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系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系樹脂からなる微粒子の分散性、電極とした際の活物質およ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。

[0029] 上記ポリビニルアセタール系樹脂が、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系樹脂が下記一般式（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系樹脂からなる微粒子の分散性、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。

[0030] [化2]



（５）

[0031] 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。

[0032] 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。

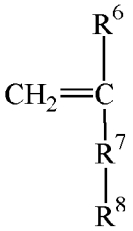
上記Ｒ^{4}は、ヘテロ原子を有する置換基によって置換された構造であってもよい。上記置換基としては、エステル基、エーテル基、スルフィド基、アミド

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。

[0033] 上記ポリビニルアセタール系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系樹脂を製造する方法としては特に限定されず、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原料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。

[0034] 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。

[0035] [化3]



（６）

[0036] 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。

[0037] 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、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、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、およびこれら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系樹脂からなる微粒子の分散性

が向上するとともに、電解液に対する耐性および電極とした際の活物質および導電助剤の分散性を優れたものとすることが出来、さら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。

[0038] 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^7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。

[0039] 上記ポリビニルアセタール系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系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系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く、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系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系樹脂からなる微粒子の分散性が向上するとともに、電解液に対する耐性および電極とした際の活物質および導電助剤の分散性を優れたものとすることが出来、さら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。

[0040] 上記ポリビニルアセタール系樹脂からなる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を超えると電極とした際の活物質および導電助剤の分散性が低下し、リチウム二次電池の放電容量が低下することがある。一方で１０ｎｍ未満であると、活物質および導電助剤の表面をバインダーが全て覆ってしまう場合があり、電解液が活物質と接触しにくくなることから、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低下し、電池容量の低下が発生することがある。ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子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系樹脂からなる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。

[0041] 上記ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子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％を超えると、大きな粒子径を持った微粒子が存在することとなり、該大粒径粒子が沈降することによって安定なリチウム二次電池電極用組成物を得ることができなくなる場合がある。

上記ＣＶ値の好ましい上限は３５％、より好ましい上限は３２％、更に好ましい上限は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。

[0042] 本発明の蓄電デバイス電極用バインダーは、分散媒として水性媒体を含有する。

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出来、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。

[0043] 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系樹脂からなる微粒子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系樹脂からなる微粒子の含有量が２重量％未満であると、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系樹脂からなる微粒子の量が少なくなり、集電体への接着力が不足してしまうことがあり、６０重量％を超えると、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子の水媒体中での安定性が低下し、粒子同士の合着が発生することによって、活物質を充分に分散させることが困難となり、リチウム二次電池等の蓄電デバイスの放電容量が低下してしまうことがある。より好ましくは、５～５０重量％である。

[0044] 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。

[0045] 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としては特に限定されず、例えば、ポリビニルアセタール系樹脂を作製する工程を行った後、上記ポリビニルアセタール系樹脂を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のポリビニルアセタール系樹脂が溶解する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することによりポリビニルアセタール系樹脂を析出させて微粒子を作製する方法、大量の水に上記ポリビニルアセタール系樹脂が溶解した溶液を添加した後に必要に応じて加熱及び／又は減圧して有機溶剤を除去し、ポリビニルアセタール系樹脂を析出させて微粒子を作製する方法、ポリビニルアセタール系樹脂を該ポリビニルアセタール系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する方法等が挙げられる。

なかでも、得られるポリビニルアセタール系樹脂からなる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ため、上記ポリビニルアセタール系樹脂を有機溶剤に溶解した後にポリビニルアセタール系樹脂を析出させて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系樹脂からなる微粒子を作製し、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系樹脂からなる微粒子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。

[0046] 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。

[0047] 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系樹脂からなる微粒子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０．５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系樹脂からなる微粒子の含有量が０．５重量部未満であると、集電体への接着力が不足してしまうことがあり、１２重量部を超えると、リチウム二次電池の放電容量が低下してしまうことがある。より好ましくは、１～５重量部である。

[0048] 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、正極およ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。

[0049] 上記正極活物質としては、例えば、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム含有複合金属酸化物が挙げられる。具体的には例えば、ＬｉＮｉＯ$_2$、ＬｉＣｏＯ$_2$、ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$、ＬｉＦｅＯ等が挙げられる。

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。

[0050] 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、または、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、黒鉛が好ましく、特に球状天然黒鉛が好ましい。

[0051] 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。

[0052] 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系樹脂からなる微粒子、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。

[0053] 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系樹脂からなる

微粒子、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。

[0054] 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

[0055] 本発明によれば、活物質の分散性、接着性に優れ、得られる電極の電極密度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、バインダーの添加量が少ない場合でも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、及び、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できる。

発明を実施するための形態

[0056] 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。

[0057] （ポリビニルアセタール系樹脂微粒子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１０００、ブチラール化度５５．０モル％、水酸基量４３．６モル％、アセチル基量１．４モル％）２０重量部をイソプロパノール８０重量部に溶解させ、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、７５℃にて４時間反応させた。反応液を冷却し、水２００重量部を滴下添加した。次いで液温を３０℃に保ち、減圧しながら撹拌を行うことでイソプロパノールおよび水を揮発させた

後、固形分が２０重量％となるまで濃縮し、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子１（以下、ポリビニルアセタール系樹脂微粒子１ともいう）が分散した分散液（ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子１の含有量：２０重量％）を作製した。

なお、得られたポリビニルアセタール系樹脂をＮＭＲにより測定したところ、ブチラール化度５４．０モル％、水酸基量４２．０モル％、アセチル基量１．１モル％、ポリビニルアセタール系樹脂に含まれるイオン性官能基の量は０．２ｍｍｏｌ／ｇ、イオン性官能基を有するアセタール結合の含有量は２．９モル％であった。また、得られたポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子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。

[0058] （ポリビニルアセタール系樹脂微粒子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２０００、ブチラール化度４６．６モル％、水酸基量５２．６モル％、アセチル基量０．８モル％）２０重量部をイソプロパノール８０重量部に溶解させ、溶解液に２－ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウムを０．５重量部、１２Ｍの濃塩酸を０．０５重量部加え、７５℃にて４時間反応させた。反応液を冷却し、水２００重量部を滴下添加した。次いで液温を３０℃に保ち、減圧しながら撹拌を行うことでイソプロパノールおよび水を揮発させた後、固形分が２０重量％となるまで濃縮し、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子２が分散した分散液（ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子２の含有量：２０重量％）を作製した。なお、得られたポリビニルアセタール系樹脂をＮＭＲにより測定したところ、ブチラール化度４６．０モル％、水酸基量５２．０モル％、アセチル基量０．５モル％、ポリビニルアセタール系樹脂に含まれるイオン性官能基の量は０．１ｍｍｏｌ／ｇ、イオン性官能基を有するアセタール結合の含有量は１．５モル％であった。また、得られたポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子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、３００ｎｍであった。

[0059] （ポリビニルアセタール系樹脂微粒子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３５００、ブチラール化度６１．０モル％、水酸基量３８．０モル％、アセチル基量１．０モル％）２０重量部をメタノール８０重量部に溶解させ、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２重量部、１２Ｍの濃塩酸を０．０５重量部加え、７５℃にて４時間反応させた。反応液を冷却し、水２００重量部を滴下添加した。次いで液温を３０℃に保ち、減圧しながら撹拌を行うことでメタノールおよび水を揮発させた後、固形分が２０重量％となるまで濃縮し、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子３が分散した分散液（ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子３の含有量：２０重量％）を作製した。なお、得られたポリビニルアセタール系樹脂をＮＭＲにより測定したところ、ブチラール化度６０．０モル％、水酸基量３５．０モル％、アセチル基量０．８モル％、ポリビニルアセタール系樹脂に含まれるイオン性官能基の量は０．６ｍｍｏｌ／ｇ、イオン性官能基を有するアセタール結合の含有量は４．２モル％であった。また、得られたポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子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、３０ｎｍであった。

[0060] （ポリビニルアセタール系樹脂微粒子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８５０、ブチラール化度７０．９モル％、水酸基量２６．１モル％、アセチル基量３．０モル％）２０重量部をイソプロパノール８０重量部に溶解させ、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、１２Ｍの濃塩酸を０．０５重量部加え、７５℃にて４時間反応させた。反応液を冷却し、水２００重量部を滴下添加した。次いで液温を３０℃に保ち、減圧しながら撹拌を行うことでイソプロパノールおよび水を揮発させた後、固形分が２０重量％となるまで濃縮し、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子４が分散した分散液（ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子４の含有量：２０重量％）を作製した。なお、得られたポリビニル

アセタール系樹脂をＮＭＲにより測定したところ、ブチラール化度７０．４モル％、水酸基量２６．３モル％、アセチル基量２．６モル％、ポリビニルアセタール系樹脂に含まれるイオン性官能基の量は０．０５ｍｍｏｌ／ｇ、イオン性官能基を有するアセタール結合の含有量は０．７モル％であった。また、得られたポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子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、７００ｎｍであった。

[0061] （ポリビニルアセタール系樹脂微粒子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１０００、ブチラール化度４６．０モル％、水酸基量５１．９モル％、アセチル基量２．１モル％）２０重量部をイソプロパノール８０重量部に溶解させ、溶解液にテレフタルアルデヒド酸を２重量部、１２Ｍの濃塩酸を０．０５重量部加え、７５℃にて４時間反応させた。反応液を冷却し、水２００重量部を滴下添加した。次いで液温を３０℃に保ち、減圧しながら撹拌を行うことでイソプロパノールおよび水を揮発させた後、固形分が２０重量％となるまで濃縮し、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子５が分散した分散液（ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子５の含有量：２０重量％）を作製した。なお、得られたポリビニルアセタール系樹脂をＮＭＲにより測定したところ、ブチラール化度４５．２モル％、水酸基量４２．０モル％、アセチル基量１．８モル％、ポリビニルアセタール系樹脂に含まれるイオン性官能基の量は１．０ｍｍｏｌ／ｇ、イオン性官能基を有するアセタール結合の含有量は１１モル％であった。

また、得られたポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子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、４５０ｎｍであった。

[0062] （ポリビニルアセタール系樹脂微粒子６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、ブチラール化度４６．５モル％、水酸基量５３．２モル％、アセチル基量０．３モル％）２０重量部をイソプロパノール８０重量部に溶解させ、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、１２Ｍの濃塩酸を０．０５重量部加え、７５℃にて４時間反応させた。反応液を冷却し、水２００重量部を滴下添加した。次いで液温を３０℃に保ち、減圧しながら撹拌を行うことでイソプロパノールおよび水を揮発させた後、固形分が２０重量％となるまで濃縮し、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子６が分散した分散液（ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子６の含有量：２０重量％）を作製した。なお、得られたポリビニルアセタール系樹脂をＮＭＲにより測定したところ、ブチラール化度４５．８モル％、水酸基量４０．０モル％、アセチル基量０．２モル％、ポリビニルアセタール系樹脂に含まれるイオン性官能基の量は１．８ｍｍｏｌ／ｇ、イオン性官能基を有するアセタール結合の含有量は１４モル％であった。また、得られたポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子６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、９ｎｍであった。

[0063] （ポリビニルアセタール系樹脂微粒子７の分散液の調製）

温度計、撹拌機、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、ブチラール化度３５．５モル％、水酸基量４０．５モル％、アセチル基量２４．０モル％）２０重量部をイソプロパノール８０重量部に溶解させ、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、７５℃にて４時間反応させた。反応液を冷却し、水２００重量部を滴下添加した。次いで液温を３０℃に保ち、減圧しながら撹拌を行うことでイソプロパノールおよび水を揮発させた後、固形分が２０重量％となるまで濃縮し、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子７が分散した分散液（ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子７の含有量：２０重量％）を作製した。なお、得られたポリビニルアセタール系樹脂をＮＭＲにより測定したところ、ブチラール化度３５．０モル％、水酸基量４０．０モル％、アセチル基量２２．０モル％、ポリビニルアセタール系樹脂に含まれるイオン性官能基の量は０．２ｍｍｏｌ／ｇ、イオン性官能基を有するアセタール結合の含有量は３．０モル％であった。

また、得られたポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子７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、２００ｎｍであった。

[0064] （ポリビニルアセタール系樹脂微粒子８の分散液の調製）

重合度１０００、ケン化度９９モル％であり、共重合体としてのアリルスルホン酸ナトリウムを０．５モル％有するポリビニルアルコール１００重量部を純水１０００重量部に加え、９０℃の温度で約２時間撹拌し溶解させた。この溶液を４０℃に冷却し、これに濃度３５重量％の塩酸８０重量部を添加した後、液温を４℃に下げてｎ－ブチルアルデヒド６０重量部を添加しこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。

その後、液温を３０℃、３時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルアセタール系樹脂の白色粉末を得た。なお、得られたポリビニルアセタール系樹脂についてＮＭＲを用いて測定を行ったところ、ブチラール化度５４．０モル％、水酸基量４４．５モル％、アセチル基量１モル％、ポリビニルアセタール系樹脂に含まれるイオン性官能基の量は０．１ｍｍｏｌ／ｇ、イオン性官能基を有するアセタール結合の含有量は０モル％であった。得られたポリビニルアセタール系樹脂は、イオン性官能基が主鎖の炭素に鎖状分子構造で結合したものであった。

次いで、得られたポリビニルアセタール系樹脂２０重量部をイソプロパノール８０重量部に溶解させた後、水２００重量部を滴下添加した。次いで液温を３０℃に保ち、減圧しながら撹拌を行うことでイソプロパノールおよび水を揮発させた後、固形分が２０重量％となるまで濃縮し、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子８が分散した分散液（ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子８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系樹脂からなる微粒子８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、６０ｎｍであった。

[0065] （ポリビニルアセタール系樹脂微粒子９の分散液の調製）

温度計、撹拌機、窒素導入管、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、ブチラール化度５４．０モル％、水酸基量４５．０モル％、アセチル基量１．０モル％）２５重量部と、２－ソジウム

スルホエチルメタクリレート１重量部と、ジメチルスルホキシド１００重量部とを加え、撹拌しながらポリビニルブチラールおよび２－ソジウムスルホエチルメタクリレートを溶解させた。次に、窒素ガスを３０分間吹き込んで反応容器内を窒素置換した後、反応容器内を撹拌しながら８５℃に加熱した。

３０分間後、０．５重量部の重合開始剤としてのｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートを５重量部のジメチルスルホキシドで希釈し、得られた重合開始剤溶液を上記反応器内に３時間かけて滴下添加した。その後、さらに８５℃にて３時間反応させた。反応液を冷却後、水への沈殿を３回行ってから充分乾燥し、２－ソジウムスルホエチルメタクリレートがグラフトしたポリビニルアセタール樹脂からなるポリビニルアセタール樹脂を得た。なお、得られたポリビニルアセタール系樹脂についてＮＭＲを用いて測定を行ったところ、ブチラール化度５４．０モル％、水酸基量４５．０モル％、アセチル基量１モル％、ポリビニルアセタール系樹脂に含まれるイオン性官能基の量は０．１ｍｍｏｌ／ｇ、イオン性官能基を有するアセタール結合の含有量は０モル％であった。

次いで、得られたポリビニルアセタール系樹脂２０重量部をイソプロパノール８０重量部に溶解させた後、水２００重量部を滴下添加した。次いで液温を３０℃に保ち、減圧しながら撹拌を行うことでイソプロパノールおよび水を揮発させた後、固形分が２０重量％となるまで濃縮し、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子９が分散した分散液（ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子９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系樹脂からなる微粒子９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、１９０ｎｍであった。

[0066] （ポリビニルアセタール系樹脂微粒子１０の分散液の調製）

温度計、撹拌機、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、ブチラール化度６７．０モル％、水酸基量３１．８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、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、７５℃にて４時間反応させた。反応液を冷却し、水２００重量部を滴下添加した。次いで液温を３０℃に保ち、減圧しながら撹拌を行うことでイソプロパノールおよび水を揮発させた後、固形分が２０重量％となるまで濃縮し、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子１０が分散した分散液（ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子１０の含有量：２０重量％）を作製した。なお、得られたポリビニルアセタール系樹脂をＮＭＲにより測定したところ、ブチラール化度６６．０モル％、水酸基量３０．０モル％、アセチル基量０．９モル％、ポリビニルアセタール系樹脂に含まれるイオン性官能基の量は０．２ｍｍｏｌ／ｇ、イオン性官能基を有するアセタール結合の含有量は３．１モル％であった。

また、得られたポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子１０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、２００ｎｍであった。

[0067]

[表1]

	ポリビニルアセタール系樹脂							体積平均粒子径（nm）
	重合度	アセタール化度（モル%）	水酸基量（モル%）	アセチル基量（モル%）	イオン性官能基を有するアセタール結合（モル%）	イオン性官能基	イオン性官能基量（mmol/g）	
ポリビニルアセタール系樹脂微粒子1	1000	54	42	1.1	2.9	スルホン酸塩	0.2	90
ポリビニルアセタール系樹脂微粒子2	2000	46	52	0.5	1.5	スルホン酸塩	0.1	300
ポリビニルアセタール系樹脂微粒子3	3500	60	35	0.8	4.2	スルホン酸塩	0.6	30
ポリビニルアセタール系樹脂微粒子4	850	70.4	26.3	2.6	0.7	スルホン酸塩	0.05	700
ポリビニルアセタール系樹脂微粒子5	1000	45.2	42	1.8	11	カルボン酸	1	450
ポリビニルアセタール系樹脂微粒子6	1000	45.8	40	0.2	14	スルホン酸塩	1.8	9
ポリビニルアセタール系樹脂微粒子7	1000	35	40	22	3	スルホン酸塩	0.2	200
ポリビニルアセタール系樹脂微粒子8	1000	54	44.5	1	0	スルホン酸塩	0.1	60
ポリビニルアセタール系樹脂微粒子9	1000	54	45	1	0	スルホン酸塩	0.1	190
ポリビニルアセタール系樹脂微粒子10	1000	66	30	0.9	3.1	スルホン酸塩	0.2	200

[0068] （実施例１）

（リチウム二次電池正極用組成物の調製）

バインダーとして得られたポリビニルアセタール系樹脂微粒子１の分散液１０重量部に、水９０重量部を加えて、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子１の２重量％分散液を調製した。この分散液１００重量部に対して、正極活物質としてマンガン酸リチウム（日本化学工業社製、セルシードＣ－５Ｈ）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）を４重量部、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０．５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。

[0069] （実施例２～５、１１～１７）

表２に示すポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子の分散液を用いて、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子の量または種類を変更したこと以外は実施例１と同様にして、リチウム二次電池正極用組成物を得た。

[0070] （実施例６）

（リチウム二次電池負極用組成物の調製）

バインダーとして得られたポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子１の分散液１０重量部に、水９０重量部を加えて、ポリビニルアセタール樹脂の２重量％溶液を調製した。この溶液１００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－１０）４３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）を４重量部、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０．５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。

[0071] （実施例７～１０、１８～２４）

表２に示すポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子の分散液を用いて、ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子の量または種類を変更したこと以外は実施例６と同様にして、リチウム二次電池負極用組成物を得た。

[0072] （比較例１）

表２に示すポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子の分散液を用いたこと以外は実施例１と同様にして、リチウム二次電池正極用組成物を得た。

[0073] （比較例２）

ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子の分散液に代えて、ポリビニルアセタール系樹脂（重合度１０００、ブチラール化度５５．０モル％、水酸基量４３．６モル％、アセチル基量１．４モル％）２重量部にＮ－メチルピロリドン９８重量部を加えて調整した溶液を用いたこと以外は実施例１と同様にして、リチウム二次電池正極用組成物を得た。

[0074] （比較例３）

ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子の分散液に代えて、カルボキシメチルセルロース系樹脂（日本製紙ケミカル株式会社製、サンローズ）の水溶液を用いたこと以外は実施例１と同様にして、リチウム二次電池正極用組成物を得た。

[0075] （比較例４）

表２に示すポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子の分散液を用いたこと以外は実施例６と同様にして、リチウム二次電池負極用組成物を得た。

[0076] （比較例５）

ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子の分散液に代えて、ポリビニルアセタール系樹脂（重合度１０００、ブチラール化度５５．０モル％、水酸基量４３．６モル％、アセチル基量１．４モル％）のＮ－メチルピロリドン溶液を用いたこと以外は実施例６と同様にして、リチウム二次電池負極用組成物を得た。

[0077] （比較例６）

ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子の分散液に代えて、カルボキシメチルセルロース系樹脂（日本製紙ケミカル株式会社製、サンローズ）２重量部に水９８重量部を加えて調整した水溶液を用いたこと以外は実施例６と同様にして、リチウム二次電池負極用組成物を得た。

[0078] ＜評価＞

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（正極用、負極用）について以下の評価を行った。結果を表２に示した。

[0079] （１）接着性

実施例１～５、１１～１７、比較例１～３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６～１０、１８～２４、比較例４～６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。

[0080] （１－１）アルミ箔に対する接着性

アルミ箔（厚み２０μｍ）の上に、乾燥後の膜厚が２０μｍ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１ｃｍ、横２ｃｍに切り出し、ＡＵＴＯＧＲＡＰＨ（島津製作所社製、「ＡＧＳ－Ｊ」）を用い、試験片を固定しながら電極シートを引き上げ、アルミ箔から完全に電極シートが剥離するまでに要する剥離力(Ｎ)を計測した。

[0081] （１－２）銅箔に対する接着性

上記「（１－１）アルミ箔に対する接着性」において、アルミ箔を銅箔（厚み２０μｍ）に変更した以外は全く同じ方法にて剥離力を計測した。

[0082] （２）分散性

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分間撹拌した。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。

[0083] （３）溶媒溶解性

（電極シートの作製）

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２０μｍとなるように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を塗工、乾燥して電極シートを作製した。

その電極シートを２ｃｍ角に切り出し、電極シート試験片を作製した。

[0084]（溶出評価）

得られた試験片の重量を正確に計量し、シートに含まれる成分重量比から試験片に含まれる樹脂の重量を算出した。その後、試験片を袋状のメッシュに入れ、メッシュ袋と試験片の合計重量を正確に計測した。

次いで、試験片の入っているメッシュ袋を電解液であるジエチルカーボネートに浸し、室温にて１晩放置した。放置後メッシュ袋を取り出し、１５０℃、８時間の条件で乾燥させ、完全に溶剤を乾燥させた。

乾燥機から取り出した後、室温にて１時間放置し、重量を計測した。試験前後の重量変化から樹脂の溶出量を算出し、その溶出量とあらかじめ算出しておいた樹脂の重量の比から樹脂の溶出率を算出した。なお、溶出率の値が高いほど、電解液中へ樹脂が溶出しやすいことを意味する。

[0085]（４）電池性能評価

（４－１）実施例１～５、１１～１７、比較例１～３

（ａ）コイン電池の作製

実施例１～５、１１～１７、比較例１～３で得られたリチウム二次電池正極用組成物をアルミ箔に塗布、乾燥し、厚さ０．２ｍｍとし、これをφ１２ｍｍに打ち抜いて正極層を得た。

また、実施例６で得られたリチウム二次電池負極用組成物を銅箔に塗布、乾燥し、厚さ０．２ｍｍとし、これをφ１２ｍｍに打ち抜いて負極層を得た。

電解液としてＬｉＰＦ$_6$（１Ｍ）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、該電解液を正極層に含浸させた後、この正極層を正極集電体上に置き、さらにその上に電解液を含浸させた厚さ２５ｍｍの多孔質ＰＰ膜（セパレータ）を置いた。

更に、この上に負極層となるリチウム金属板を置き、この上に絶縁パッキンで被覆された負極集電体を重ね合わせた。この積層体を、かしめ機により圧力を加え、密閉型のコイン電池を得た。

[0086]（ｂ）放電容量評価、及び、充放電サイクル評価

得られたコイン電池について、（宝泉社製、充放電試験装置）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３．０～４．５Ｖ、評価温度は２０℃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３０サイクル目の放電容量の割合より算出した。

[0087] （４－２）実施例６～１０、１８～２４、比較例４～６

実施例１で得られたリチウム二次電池正極用組成物をアルミ箔に塗布、乾燥し、厚さ０．２ｍｍとし、これをφ１２ｍｍに打ち抜いて正極層を得た。

また、実施例６～１０、１８～２４、比較例４～６で得られたリチウム二次電池負極用組成物を銅箔に塗布、乾燥し、厚さ０．２ｍｍとし、これをφ１２ｍｍに打ち抜いて負極層を得た。

得られた正極層及び負極層を用いた以外は、（４－１）と同じ方法にて密閉型のコイン電池を得た後、放電容量評価、及び、充放電サイクル評価を行った。なお、充放電サイクル評価は、初回の放電容量に対する３０サイクル目の放電容量の割合より算出した。

[0088]

[表2]

	活物質（重量部）		バインダー		評価				
	マンガン酸リチウム	球状天然黒鉛	種類	添加量（重量部）	剥離力（N）	平均分散径（μm）	溶出率（%）	放電容量（mAh/g）	充放電サイクル（%）
実施例1	50	-	ポリビニルアセタール系微粒子1	2	5.4	7.3	0.8	135	97
実施例2	50	-	ポリビニルアセタール系微粒子1	0.3	3.8	7.5	0.6	134	96
実施例3	50	-	ポリビニルアセタール系微粒子1	6	7.2	7.4	0.9	130	95
実施例4	50	-	ポリビニルアセタール系微粒子2	2	4.6	7.2	0.3	140	98
実施例5	50	-	ポリビニルアセタール系微粒子3	2	6.1	7.6	2.5	127	94
実施例6	-	43	ポリビニルアセタール系微粒子1	2	5.2	3.7	0.8	135	97
実施例7	-	43	ポリビニルアセタール系微粒子1	0.3	3.7	3.8	0.6	133	96
実施例8	-	43	ポリビニルアセタール系微粒子1	5	6.5	3.9	0.9	131	95
実施例9	-	43	ポリビニルアセタール系微粒子2	2	4.5	4.3	0.4	136	98
実施例10	-	43	ポリビニルアセタール系微粒子3	2	5.7	4.1	2.3	126	95
実施例11	50	-	ポリビニルアセタール系微粒子2	15	10.3	7.9	0.3	98	90
実施例12	50	-	ポリビニルアセタール系微粒子5	3	3.8	8.5	0.4	95	87
実施例13	50	-	ポリビニルアセタール系微粒子6	3	5.3	8.1	0.3	99	91
実施例14	50	-	ポリビニルアセタール系微粒子7	3	4.9	8.3	7	101	85
実施例15	50	-	ポリビニルアセタール系微粒子8	3	4.9	7.8	0.6	108	90
実施例16	50	-	ポリビニルアセタール系微粒子9	3	4.6	8.4	0.7	105	90
実施例17	50	-	ポリビニルアセタール系微粒子10	3	5.9	8.2	6	103	83
実施例18	-	43	ポリビニルアセタール系微粒子2	15	9.2	4.1	0.3	96	89
実施例19	-	43	ポリビニルアセタール系微粒子5	3	3.3	4.8	0.4	94	87
実施例20	-	43	ポリビニルアセタール系微粒子6	3	4.9	4.3	0.3	95	90
実施例21	-	43	ポリビニルアセタール系微粒子7	3	4.5	4.5	7	98	85
実施例22	-	43	ポリビニルアセタール系微粒子8	3	4.6	4	0.6	106	90
実施例23	-	43	ポリビニルアセタール系微粒子9	3	4.4	4.8	0.7	103	90
実施例24	-	43	ポリビニルアセタール系微粒子10	3	5.2	4.4	6	99	83
比較例1	50	-	ポリビニルアセタール系微粒子4	2	6.4	8.5	90.8	測定不能	測定不能
比較例2	50	-	ポリビニルアセタール系樹脂	2	5.1	8.1	2.1	92	65
比較例3	50	-	カルボキシメチルセルロース系樹脂	2	0.7	11.5	0.5	90	80
比較例4	-	43	ポリビニルアセタール系微粒子4	2	5.9	4.9	90.1	測定不能	測定不能
比較例5	-	43	ポリビニルアセタール系樹脂	2	4.5	4.6	2.3	89	64
比較例6	-	43	カルボキシメチルセルロース系樹脂	2	0.4	7.8	0.4	92	79

産業上の利用可能性

[0089] 本発明によれば、活物質の分散性、接着性に優れ、得られる電極の電極密度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、バインダーの添加量が少ない場合でも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、及び、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

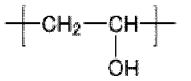
[請求項1] 蓄電デバイスの電極に用いられるバインダーであって、
ポリビニルアセタール系樹脂からなる微粒子が水性媒体に分散したポリビニルアセタール系樹脂分散液からなり、
前記ポリビニルアセタール系樹脂は、水酸基量が３０～６０モル％である
ことを特徴とする蓄電デバイス電極用バインダー。

[請求項2] ポリビニルアセタール系樹脂は、イオン性官能基を有することを特徴とする請求項１記載の蓄電デバイス電極用バインダー。

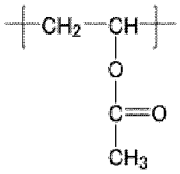
[請求項3] イオン性官能基は、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、アミノ基、及び、それらの塩からなる群より選択される少なくとも１種の官能基であることを特徴とする請求項２記載の蓄電デバイス電極用バインダー。

[請求項4] ポリビニルアセタール系樹脂は、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２又は３記載の蓄電デバイス電極用バインダー。

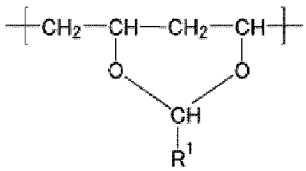
[化1]



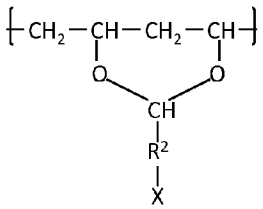
(1)



(2)



(3)



(4)

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。

[請求項5] ポリビニルアセタール系樹脂は、重合度が２５０～４０００であることを特徴する請求項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系樹脂は、アセチル基量が０．２～２０モル％であることを特徴とする請求項４又は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系樹脂からなる微粒子は、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。

[請求項8] 請求項１、２、３、４、５、６又は７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系樹脂からなる微粒子を０．５～１２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9] 請求項８記載の蓄電デバイス電極用組成物を用いてなることを特徴とする蓄電デバイス電極。

[請求項10] 請求項９記載の蓄電デバイス電極を用いてなることを特徴とする蓄電デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/058081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/62(2006.01)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, H01M4/13, C08L29/14, C08F216/38

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2013-178962 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 09 September 2013 (09.09.2013), claim 3; paragraphs [0017], [0020], [0022], [0036], [0039], [0053] to [0058] (Family: none)	1,2,5-10 3,4
Y A	JP 2009-206079 A (Panasonic Corp.), 10 September 2009 (10.09.2009), paragraphs [0020], [0064] to [0066] & US 2009/0191460 A1 & CN 101499524 A & KR 10-2009-0083860 A	1,2,5-10 3,4
A	JP 2012-195289 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 11 October 2012 (11.10.2012), claims 1 to 9; paragraphs [0013] to [0022], [0033] (Family: none)	1-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
08 June 2015 (08.06.15)	16 June 2015 (16.06.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/058081

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-206930 A (Hoechst AG.), 26 July 1994 (26.07.1994), claims 1 to 17 & US 5559175 A & EP 594026 A2 & DE 4235151 A1	2-4
A	JP 57-177005 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 30 October 1982 (30.10.1982), claims 1 to 4 (Family: none)	2-4
A	WO 2008/126921 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 23 October 2008 (23.10.2008), entire text & JP 5336846 B2 & US 2010/0112480 A1 & EP 2138531 A1 & CN 101652408 A & KR 10-2010-0015608 A	4
E,A	JP 2015-86383 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 May 2015 (07.05.2015), entire text (Family: none)	1-10
E,A	JP 2015-88487 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 May 2015 (07.05.2015), entire text (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５８０８１

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, 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, H01M4/13, C08L29/14, C08F216/38

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 2013-178962 A（積水化学工業株式会社）2013.09.09,　【請求項３】、【００１７】、【００２０】、【００２２】、【００３６】、【００３９】、【００５３】－【００５８】（ファミリーなし）	1,2,5-10 3,4
Y A	JP 2009-206079 A（パナソニック株式会社）2009.09.10,　【００２０】、【００６４】－【００６６】& US 2009/0191460 A1 & CN 101499524 A & KR 10-2009-0083860 A	1,2,5-10 3,4
A	JP 2012-195289 A（積水化学工業株式会社）2012.10.11,　【請求項	1-10

☑　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

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０６．２０１５	１６．０６．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３５５９
瀧　恭子
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
	１】－【請求項９】、【００１３】－【００２２】、【００３３】（ファミリーなし）	
A	JP 6-206930 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1994.07.26, 請求項１－１７ & US 5559175 A & EP 594026 A2 & DE 4235151 A1	2-4
A	JP 57-177005 A (積水化学工業株式会社) 1982.10.30, 特許請求の範囲１－４ (ファミリーなし)	2-4
A	WO 2008/126921 A1 (積水化学工業株式会社) 2008.10.23, 全文 & JP 5336846 B2 & US 2010/0112480 A1 & EP 2138531 A1 & CN 101652408 A & KR 10-2010-0015608 A	4
E, A	JP 2015-86383 A (積水化学工業株式会社) 2015.05.07, 全文 (ファミリーなし)	1-10
E, A	JP 2015-88487 A (積水化学工業株式会社) 2015.05.07, 全文 (ファミリーなし)	1-10