



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0042407
(43) 공개일자 2022년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) C08F 220/30 (2006.01)
C08F 8/32 (2006.01) C08L 33/14 (2006.01)
C08L 35/02 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
C08F 220/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7006402
(22) 출원일자(국제) 2020년08월28일
심사청구일자 2022년02월24일
(85) 번역문제출일자 2022년02월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/032586
(87) 국제공개번호 WO 2021/039960
국제공개일자 2021년03월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-156698 2019년08월29일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
후지필름 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 3
0고
후지필름 와코 준야쿠 가부시키키가이샤
일본 오사카시 주오구 도쇼오마찌 3초메 1방 2고
(72) 발명자
가와노 게이
일본 사이타마켄 가와고에시 오아자 마토바 1633
다키토모 가즈키
일본 사이타마켄 가와고에시 오아자 마토바 1633
모리 가호
일본 사이타마켄 가와고에시 오아자 마토바 1633
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 축전 디바이스용 결착제

(57) 요약

본 발명은, 전극에 우수한 유연성을 부여할 수 있는 결착제, 그 결착제를 이용한 슬러리 조성물과 전극, 및 그 전극을 구비하는 축전 디바이스의 제공을 과제로 한다.

본 발명은, (i) 에틸렌성 불포화 카복실산 단량체, 및 (ii) 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설펜기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 에틸렌성 불포화 단량체에서 유래하는 구조 단위를 포함하고, 또한, 모노아민, 아민가가 21 미만인 다가 아민 및/또는 오늄하이드록사이드로 중화된 중합체의 염을 함유하는 것인, 축전 디바이스용 결착제;

그 결착제를 이용한 슬러리 조성물과 전극; 및 그 전극을 구비하는 축전 디바이스 등에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/281 (2020.02)
C08F 220/30 (2013.01)
C08F 8/32 (2013.01)
C08L 33/14 (2013.01)
C08L 35/02 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2020-057233 2020년03월27일 일본(JP)
JP-P-2020-125295 2020년07월22일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 에틸렌성 불포화 카복실산 단량체, 및 (ii) 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설펜기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 에틸렌성 불포화 단량체에서 유래하는 구조 단위를 포함하고, 또한, 모노아민, 아민가가 21 미만인 다가 아민 및/또는 오늄하이드록사이드로 중화된 중합체의 염을 함유하는 것인, 축전 디바이스용 결착제.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 다가 아민의 분자량이 600 이하인, 결착제.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 (ii)의 단량체의 20℃에서의 물에 대한 용해도가 1g/L 이상인, 결착제.

청구항 4

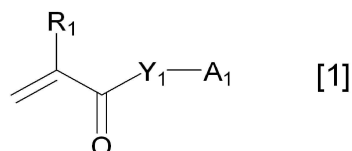
청구항 1에 있어서,

상기 (ii)의 단량체의 SP값이 $11.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이상인, 결착제.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 (ii)의 단량체가 하기 일반식 [1]로 나타나는 단량체인, 결착제.

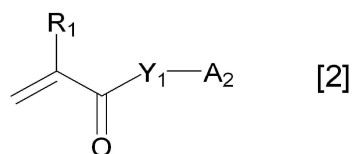


(일반식 [1] 중, R₁은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Y₁은, -O- 또는 -NR₂-를 나타내며, R₂는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A₁은, 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설펜기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 1가의 기를 나타낸다.)

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 (ii)의 단량체가 하기 일반식 [2]로 나타나는 단량체인, 결착제.



(일반식 [2] 중, R₁은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Y₁은, -O- 또는 -NR₂-를 나타내며, R₂는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A₂는, 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설펜기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기 중 어느 1종을 1~3개 갖는 탄소수 1~10의 알킬기; 또는 하이드록시기를 1개 가지며, 또한 섹 중

에 에스터 결합을 1~5개 갖는 직쇄상의 탄소수 3~36의 알킬기를 나타낸다.)

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 중합체 또는 그 염이, (iii) 중합성 불포화기를 2개 이상 갖는 단량체에서 유래하는 구조 단위를 더 포함하는 것인, 결착제.

청구항 8

청구항 1에 기재된 결착제를 포함하는 축전 디바이스용의 슬러리 조성물.

청구항 9

청구항 8에 기재된 슬러리 조성물로 이루어지는 축전 디바이스용의 전극.

청구항 10

청구항 9에 기재된 전극을 구비하는 축전 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 축전 디바이스에 있어서 이용되는 결착제, 슬러리 조성물과 전극, 및 그 전극을 구비하는 축전 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 노트북 컴퓨터, 휴대 전화기를 비롯한 휴대 단말, 하이브리드 카, 전기 자동차, 전동 어시스트 자전거 등에 이용되는 배터리(축전 디바이스)는, 급속히 보급됨과 함께 가일층의 소형화나 경량화가 요구되고 있다. 이들 제품에 이용되는 축전 디바이스로서, 에너지 밀도가 높고 경량이라는 이점을 갖는 리튬 이온 이차 전지가 주목받고 있다.

[0003] 통상, 리튬 이온 이차 전지 등에 이용되는 전극은, 집전체와, 집전체 상에 형성된 전극 합재층을 구비하고 있다. 그리고, 부극에 있어서의 전극 합재층인 부극 합재층은 일반적으로, 그래파이트나 실리콘으로 대표되는 부극 활물질, 아세틸렌 블랙이나 카본 블랙으로 대표되는 도전 조제(助劑), 바인더(결착제) 등을 분산매에 분산 또는 용해시켜 이루어지는 부극 합재층용 슬러리(전극 합재층용 슬러리)를 집전체 상에 도포하고, 건조시켜 부극 활물질과 도전 조제 등을 바인더로 결착함으로써 형성된다.

[0004] 이 전극 합재층용 슬러리에 요구되는 특성으로서, 활물질이나 도전 조제가 분산매에 분산 또는 용해되었을 때의 균일성을 들 수 있다. 이것은, 전극 합재층용 슬러리 중의 활물질이나 도전 조제의 분산 상태가, 전극 합재층 중의 활물질이나 도전 조제의 분포 상태에 관련하고 있어, 전극 물성, 나아가서는 전지 성능에 영향을 주기 때문이다. 특히, 도전 조제 중에서도 도전성이 우수한 탄소 재료는, 입자경이 작고 비표면적이 크기 때문에, 응집력이 강하여, 전극 합재층용 슬러리 중에 균일하게 혼합·분산하는 것이 곤란하다. 그리고, 탄소 재료의 분산성이나 입도(粒度)의 제어가 불충분한 경우, 균일한 도전 네트워크가 형성되지 않기 때문에 전극의 내부 저항의 저감을 도모할 수 없고, 그 결과, 전극 재료의 성능을 충분히 끌어낼 수 없다는 문제가 발생한다. 그 때문에, 도전 조제의 분산성의 향상은 중요한 과제이다.

[0005] 그래서, 전극 합재층용 슬러리 중의 도전 조제를 분산시키는 방법이, 다양하게 검토되고 있다. 예를 들면, 특허 문헌 1 및 특허문헌 2에는, 카본 블랙을 용제에 분산시킬 때에, 분산제로서 계면활성제를 이용하는 예가 기재되어 있다. 또, 특허문헌 3 및 특허문헌 4에는, 도전 조제를 분산시킬 때에 다양한 첨가제를 더하는 예가 기재되어 있다.

[0006] 또 슬러리를 도포한 전극에는, 전지의 제조 시의 권취 및 트리밍이나, 충방전의 반복에 있어서의 활물질의 팽창·수축에 기인하는 크랙을 방지하기 위하여 유연성을 향상시키는 검토가 다양하게 검토되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 5 및 특허문헌 6에는, 특정 모노머 성분을 소정의 비율로 포함하는 중합체를 이용하는 예가 기재되어 있다. 또, 특허문헌 7에는, 카본 나노 튜브의 복합체를 더함으로써 유연성을 개선하는 예가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 소63-236258호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 평8-190912호
(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 2013-206759호
(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 공개특허공보 2012-195243호
(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 공개특허공보 2016-155927호
(특허문헌 0006) 특허문헌 6: 국제 공개공보 제2018/003636호
(특허문헌 0007) 특허문헌 7: 일본 공개특허공보 2016-054113호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 그러나, 상술한 특허문헌 1 및 특허문헌 2에 기재된 계면활성제는, 탄소 재료 표면으로의 흡착력이 약하기 때문에, 양호한 분산 안정성을 얻기 위해서는 첨가량을 많이 하지 않으면 안되고, 그 결과, 전극 합제층 중에 함유 가능한 활물질의 양이 적어져, 전지 용량이 저하되어 버린다는 문제가 있었다. 또한, 계면활성제의 탄소 재료로의 흡착이 불충분하면, 탄소 재료의 응집을 억제할 수 없어, 분산성이 불충분한 상태라는 문제가 있었다.
- [0009] 또, 상술한 특허문헌 3 및 특허문헌 4에 기재된 분산제는, 저분자이기 때문에 전극 합제층으로부터 전해액으로 용출되어, 전지 성능에 악영향을 줄 가능성이 있었다. 또한, 첨가하는 분산제와, 바인더 폴리머나 용제의 상용성이 나쁜 경우, 전지 성능이 저하되어 버린다는 문제가 있었다.
- [0010] 한편, 전극 유연성에 있어서는, 상술한 특허문헌 5 및 특허문헌 6에 기재된 모노머를 부여한 중합체는, 중합체의 주굴곡이 유연화되기 때문에, 충방전에 따른 활물질의 팽창·수축에 의하여 활물질 간의 도전 패스가 상실되어, 전지 용량이 저하되어 버린다는 문제가 있었다. 또한, 수분산제의 중합체는 점도가 낮기 때문에 카복시메틸 셀룰로스 등의 증점제와 병용할 필요가 있다는 문제가 있었다.
- [0011] 또, 상술한 특허문헌 7에 기재된 카본 나노 튜브의 복합체는 바인더 폴리머를 포함하지 않기 때문에, 충방전을 반복하면 전극의 집전박으로부터 박리되어, 장기간의 사용에 견딜 수 없을 가능성이 있었다. 또한, 복합체 시트의 강도를 높이기 위해서는 카본 나노 튜브의 배합량을 많이 하지 않으면 안되고, 그 결과, 전극 중의 활물질의 비율이 적어져, 전지의 에너지 밀도가 저하된다는 문제가 있었다.
- [0012] 본 발명은, 이와 같은 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 상술한 바와 같은 문제를 해결하는 우수한 분산성을 갖는 결합제, 또는 전극이 우수한 유연성을 부여할 수 있는 결합제, 그들을 이용한 슬러리 조성물과 전극, 및 그 전극을 구비하는 축전 디바이스의 제공을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 변형 분산 측정에 있어서, 특정량의 도전 조제 및 결합제를 포함하는 수분산액의 선형 영역에 있어서의 손실 탄젠트 $\tan \delta$ 가 $\tan \delta > 1$ 이 되는 결합제를 축전 디바이스에 이용함으로써, 도전 조제의 분산성이 우수하여, 장기에 걸쳐 고용량을 유지할 수 있는 축전 디바이스가 얻어지는 것을 알아내, 제1 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0014] 또, 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 특정 중화제에 의하여 중화된 중합체의 염을 함유하는 결합제를 이용함으로써, 전극의 유연성이 향상되어, 권회성(捲回性)이 우수한 전극 및 상기 전극을 구비하는 축전 디바이스의 제조가 가능해지는 것을 알아내, 제2 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0015] 즉, 제1 발명은, 이하의 발명 [i]~[x]을 내포한다.
- [0016] [i] 축전 디바이스용 결합제로서;

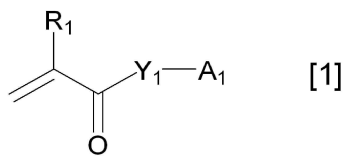
[0017] 측정 온도 25℃, 주파수 1Hz의 측정 조건하에서의 변형 분산 측정에 있어서, 상기 결착제 0.5질량% 및 도전 조제 4.6질량%의 수분산액의 선형 영역에 있어서의 손실 탄젠트 $\tan \delta$ 가 $\tan \delta > 1$ 이며, 여기에서, 상기 도전 조제는, 평균 입경 30nm 이상 40nm 이하 또한 비표면적 $65\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $70\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 아세틸렌 블랙인, 축전 디바이스용 결착제(이하, 제1 발명의 결착제로 약기하는 경우가 있다.).

[0018] [ii] 상기 결착제가, (i) 에틸렌성 불포화 카복실산 단량체, 및 (ii) 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설포기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 에틸렌성 불포화 단량체에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 중합체 또는 그 염을 함유하는 것인, 상기 발명 [i]에 기재된 결착제.

[0019] [iii] 상기 (ii)의 단량체의 20℃에서의 물에 대한 용해도가 1g/L 이상인, 상기 발명 [ii]에 기재된 결착제.

[0020] [iv] 상기 (ii)의 단량체의 SP값이 $11.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이상인, 상기 발명 [ii] 또는 [iii]에 기재된 결착제.

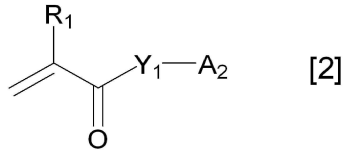
[0021] [v] 상기 (ii)의 단량체가 하기 일반식 [1]로 나타나는 단량체인, 상기 발명 [ii] 내지 [iv] 중 어느 하나에 기재된 결착제.



[0022]

[0023] (일반식 [1] 중, R_1 은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Y_1 은, -O- 또는 - NR_2 -를 나타내며, R_2 는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A_1 은, 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설포기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 1가의 기를 나타낸다.)

[0024] [vi] 상기 (ii)의 단량체가 하기 일반식 [2]로 나타나는 단량체인, 상기 발명 [ii] 내지 [v] 중 어느 하나에 기재된 결착제.



[0025]

[0026] (일반식 [2] 중, R_1 은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Y_1 은, -O- 또는 - NR_2 -를 나타내며, R_2 는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A_2 는, 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설포기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기 중 어느 1종을 1~3개 갖는 탄소수 1~10의 알킬기; 또는 하이드록시기를 1개 가지며, 또한 쇠 중에 에스터 결합을 1~5개 갖는 직쇄상의 탄소수 3~36의 알킬기를 나타낸다.)

[0027] [vii] 상기 중합체 또는 그 염이, (iii) 중합성 불포화기를 2개 이상 갖는 단량체에서 유래하는 구조 단위를 더 포함하는 것인, 상기 발명 [ii] 내지 [vi] 중 어느 하나에 기재된 결착제.

[0028] [viii] 상기 중합체 또는 그 염이, 알칼리 금속의 수산화물 및/또는 아민가가 21 이상인 다가 아민으로 중화된 것인, 상기 발명 [ii] 내지 [vii] 중 어느 하나에 기재된 결착제.

[0029] [ix] 상기 발명 [i] 내지 [viii] 중 어느 하나에 기재된 결착제를 포함하는 축전 디바이스용의 슬러리 조성물(이하, 제1 발명의 슬러리 조성물로 약기하는 경우가 있다.).

[0030] [x] 상기 발명 [ix]에 기재된 슬러리 조성물로 이루어지는 축전 디바이스용의 전극(이하, 제1 발명의 전극으로 약기하는 경우가 있다.).

[0031] [xi] 상기 발명 [x]에 기재된 전극을 구비하는 축전 디바이스(이하, 제1 발명의 축전 디바이스로 약기하는 경우가 있다.).

[0032] 또, 제2 발명은, 이하의 발명 [xii]~[xxi]을 내포한다.

[0033] [xii] (i) 에틸렌성 불포화 카복실산 단량체, 및 (ii) 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설포기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 에틸렌성 불포화 단량체에서 유래하는 구조 단위를

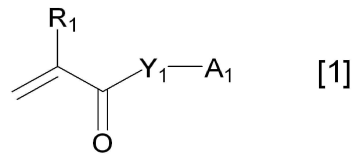
포함하고, 또한, 모노아민, 아민가가 21 미만인 다가 아민 및/또는 오늄하이드록사이드로 중화된 중합체의 염을 함유하는 것인, 축전 디바이스용 결합제(이하, 제2 발명의 결합제로 약기하는 경우가 있다.).

[0034] [xiii] 상기 다가 아민의 분자량이 600 이하인, 상기 발명 [xii]에 기재된 결합제.

[0035] [xiv] 상기 (ii)의 단량체의 20℃에서의 물에 대한 용해도가 1g/L 이상인, 상기 발명 [xii] 또는 [xiii]에 기재된 결합제.

[0036] [xv] 상기 (ii)의 단량체의 SP값이 $11.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이상인, 상기 발명 [xii] 내지 [xiv] 중 어느 하나에 기재된 결합제.

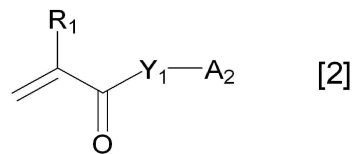
[0037] [xvi] 상기 (ii)의 단량체가 하기 일반식 [1]로 나타나는 단량체인, 상기 발명 [xii] 내지 [xv] 중 어느 하나에 기재된 결합제.



[0038]

[0039] (일반식 [1] 중, R₁은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Y₁은, -O- 또는 -NR₂-를 나타내며, R₂는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A₁은, 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설포기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 1가의 기를 나타낸다.)

[0040] [xvii] 상기 (ii)의 단량체가 하기 일반식 [2]로 나타나는 단량체인, 상기 발명 [xii] 내지 [xvi] 중 어느 하나에 기재된 결합제.



[0041]

[0042] (일반식 [2] 중, R₁은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Y₁은, -O- 또는 -NR₂-를 나타내며, R₂는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A₂는, 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설포기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기 중 어느 1종을 1~3개 갖는 탄소수 1~10의 알킬기; 또는 하이드록시기를 1개 가지며, 또한 쇠에 에스터 결합을 1~5개 갖는 직쇄상의 탄소수 3~36의 알킬기를 나타낸다.)

[0043] [xviii] 상기 발명 [xii] 내지 [xvii] 중 어느 하나에 기재된 결합제를 포함하는 축전 디바이스용의 슬러리 조성물(이하, 제2 발명의 슬러리 조성물로 약기하는 경우가 있다.).

[0044] [xix] 상기 발명 [xviii]에 기재된 슬러리 조성물로 이루어지는 축전 디바이스용의 전극(이하, 제2 발명의 전극으로 약기하는 경우가 있다.).

[0045] [xx] 상기 발명 [xix]에 기재된 전극을 구비하는 축전 디바이스(이하, 제2 발명의 축전 디바이스로 약기하는 경우가 있다.).

발명의 효과

[0046] 제1 발명의 결합제를 이용함으로써, 도전 조제의 분산성이 우수하여, 장기에 걸쳐 고용량을 유지할 수 있는 축전 디바이스의 제공을 가능하게 한다.

[0047] 또, 제2 발명의 결합제를 전극 제조에 이용함으로써, 전극의 유연성이 향상되어, 권회성이 우수한 전극, 및 그 전극을 구비하는 축전 디바이스의 제공을 가능하게 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] [제1 발명의 결합제]

[0049] 제1 발명의 결합제는, 측정 온도 25℃, 주파수 1Hz의 측정 조건하에서의 변형 분산 측정에 있어서, 결합제 0.5

질량% 및 도전 조제 4.6질량%의 수분산액의 선형 영역에 있어서의 손실 탄젠트 $\tan \delta$ 가 $\tan \delta > 1$ 이 되는 것이다. $\tan \delta$ 의 상한값에 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 $1 < \tan \delta \leq 100$ 이고, 바람직하게는 $1 < \tan \delta \leq 50$ 이며, 보다 바람직하게는 $1 < \tan \delta \leq 10$ 이다.

- [0050] 상기 "선형 영역"이란, 변형 분산 측정에 있어서 측정을 개시한 시점부터 측정 시료의 구조 파괴가 시작되는 시점까지의 영역을 나타내며, 변형 분산 측정에 있어서 얻어지는 탄성률이 변형량의 증가에 의존하지 않고 일정 값을 나타내는 영역을 말한다. 또한, 구조 파괴 개시 후의 영역(변형량의 증가에 의존하여 탄성률이 감소하는 범위)을 비선형 영역이라고 한다.
- [0051] 상기 "손실 탄젠트 $\tan \delta$ "란, 저장 탄성률 G' 와 손실 탄성률 G'' 의 비(손실 탄성률 G'' /저장 탄성률 G')를 나타내고, 여기에서, 저장 탄성률 G' 는 탄성적 성질의 지표이며, 손실 탄성률 G'' 는 점성적 성질의 지표이다. 저장 탄성률 G' 및 손실 탄성률 G'' 는 모두, 변형 분산 측정을 행함으로써 얻어진다.
- [0052] 상기 "손실 탄젠트 $\tan \delta$ "의 산출 방법으로서, 구체적으로는, 레오 미터 MCR 102(동적 점탄성 측정 장치: Anton Paar사제)를 이용하여, 측정 온도 25℃, 주파수 1Hz의 측정 조건하에서, 변형률을 $10^{-2}\%$ 에서 $10^3\%$ 까지 증가시켰을 때의 저장 탄성률 G' 및 손실 탄성률 G'' 를 측정하여, 얻어진 값을 기초로 손실 탄성률 G'' /저장 탄성률 G' 를 산출하면 된다.
- [0053] 상기 "도전 조제"로서는, 평균 입경이 30nm 이상 40nm 이하이며, 또한 비표면적이 $65\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $70\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 아세틸렌 블랙을 이용하는 것으로 한다. 그 평균 입경 조건 및 비표면적 조건을 충족시키는 아세틸렌 블랙로서는, 구체적으로는, 텐카(주)제의 텐카 블랙(등록 상표) 분산품(粉狀品)(평균 입경: 35nm, 비표면적: $68\text{m}^2/\text{g}$ (텐카(주) HP 게재 대포깃)) 등을 이용하면 된다.
- [0054] 상기 "수분산액"에 있어서의 분산매인 "물"로서는, 이온 교환수를 이용하면 된다.
- [0055] 제1 발명의 결합체의 구체적인 구성으로서, 예를 들면, (i) 에틸렌성 불포화 카복실산 단량체, 및 (ii) 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설포기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 에틸렌성 불포화 단량체에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 중합체(이하, 제1 발명에 관한 중합체로 약기하는 경우가 있다.) 또는 그 염을 함유하는 것을 들 수 있다.
- [0056] 상기 (i) 에틸렌성 불포화 카복실산 단량체(이하, (i)의 단량체로 약기하는 경우가 있다.)는, 1분자 중에 에틸렌성 불포화기와 카복시기의 양방을 갖는 단량체이다. 단, 후술하는 (iii)의 단량체와는 달리, (i)의 단량체는 에틸렌성 불포화기를 1개 갖는 것이다. 또, (i)의 단량체는 산무수물이어도 된다.
- [0057] (i)의 단량체로서는, 구체적으로는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 아이소크로톤산, 모노(2-아크릴로일옥시에틸)석시네이트, 모노(2-아크릴로일옥시에틸)프탈레이트, 모노(2-아크릴로일옥시에틸)헥사하이드로프탈레이트 등의 에틸렌성 불포화 모노카복실산 단량체; 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의 에틸렌성 불포화 다이카복실산 단량체 등을 들 수 있다. 이들 구체예 중에서도, 에틸렌성 불포화 모노카복실산 단량체가 바람직하고, 아크릴산, 메타크릴산이 보다 바람직하며, 아크릴산이 특히 바람직하다. 또한, (i)의 단량체는, 1종만 단독으로 이용해도 되며, 2종 이상을 조합하여 이용해도 되고, 1종만 단독으로 이용하는 것이 바람직하다.
- [0058] 상기 (ii) 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설포기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 에틸렌성 불포화 단량체(이하, (ii)의 단량체로 약기하는 경우가 있다.)는, 1분자 중에 "하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설포기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기"와 에틸렌성 불포화기의 양방을 갖는 단량체이며, 통상 이 분야에서 이용되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 단, (i)의 단량체와 (ii)의 단량체는 다른 구조의 것이며, (ii)의 단량체에 있어서의 하이드록시기는, 카복시기, 설포기 및 인산기를 포함하지 않는다(카복시기, 설포기 및 인산기 중에 존재하는 OH는, (ii)의 단량체에 있어서의 하이드록시기에는 해당하지 않는다). 또, 후술하는 (iii)의 단량체와는 달리, (ii)의 단량체는 에틸렌성 불포화기를 1개 갖는 것이다.
- [0059] (ii)의 단량체에 있어서의 다이알킬아미노기로서는, 예를 들면 탄소수 2~12의 다이알킬아미노기를 들 수 있으며, 탄소수 2~8의 것이 바람직하다. 또, 그 다이알킬아미노기 중 2개의 알킬기는, 각각 직쇄상, 분기상 및 환상 중 어느 것이어도 되며, 직쇄상 또는 분기상이 바람직하다. 또한, 그 다이알킬아미노기 중 2개의 알킬기는 동일해도 되고 달라도 되며, 2개의 알킬기가 결합하여 복소환 구조를 형성하고 있어도 된다. 구체적으로는 예를 들면, 다이메틸아미노기, 다이에틸아미노기, 다이(n-프로필)아미노기, 다이아이소프로필아미노기, 다이(n-부

틸)아미노기, 다이아이소부틸아미노기, 모폴리노기, 피페리디노기 등을 들 수 있다.

[0060] (ii)의 단량체로서는, 물에 대한 용해성이 높은 단량체를 들 수 있으며, 구체적으로는, 20℃에서의 물에 대한 용해도가 1g/L 이상인 것이 바람직하고, 용해도가 100g/L 이상인 것이 보다 바람직하며, 물에 임의의 비율로 용해하는 것이 특히 바람직하다.

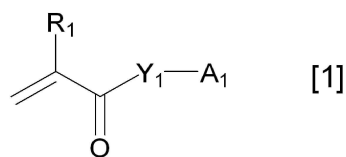
[0061] 또, (ii)의 단량체로서는, SP값이 $11.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이상인 것이 바람직하다. (ii)의 단량체의 SP값의 상한값에 특별히 제한은 없지만, $25(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이하가 바람직하다. 또한, 본 발명(제1 발명 및 제2 발명)에 있어서의 SP 값(Solubility Parameter: 용해도 파라미터)은, Fedors법에 따라 산출되는 것이며, 구체적으로는 이하에 나타내는 계산식으로부터 구할 수 있다.

[0062] 계산식: $\delta = (\Delta E_{\text{coh}} / \Delta V)^{1/2}$

[0063] (상기 계산식 중, δ 는 SP값(cal/cm^3)^{1/2}, ΔE_{coh} 는 몰 응집 에너지(cal/mol), ΔV 는 몰 분자 용량(cm^3/mol)을 나타낸다.)

[0064] (ii)의 단량체에 있어서의 에틸렌성 불포화기로서는, 알릴기, 바이닐알릴기, 바이닐옥시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 등을 들 수 있으며, 그중에서도 아크릴로일기, 메타크릴로일기가 바람직하고, 아크릴로일기가 보다 바람직하다.

[0065] (ii)의 단량체로서는, 예를 들면, 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설펜기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖고, 또한 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 갖는 단량체를 들 수 있다. 보다 구체적으로는 예를 들면, 하기 일반식 [1]로 나타나는 단량체를 들 수 있다.



[0066]

[0067] (일반식 [1] 중, R_1 은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Y_1 은, -O- 또는 -NR₂-를 나타내며, R_2 는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A_1 은, 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설펜기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 1가의 기를 나타낸다.)

[0068] 일반식 [1]의 R_1 로서는, 수소 원자가 바람직하다.

[0069] 일반식 [1]의 Y_1 에 있어서, -NR₂- 중의 R_2 로서는, 수소 원자가 바람직하다.

[0070] 일반식 [1]의 Y_1 로서는, -O- 및 -NH-가 바람직하고, -O-가 보다 바람직하다.

[0071] 일반식 [1]의 A_1 에 있어서의 다이알킬아미노기로서는, (ii)의 단량체에 있어서의 다이알킬아미노기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0072] 일반식 [1]의 A_1 이 갖는 "하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설펜기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기"로서는, 1종만이어도 되고 2종 이상이어도 되며; 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설펜기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기 중 어느 1종이 바람직하고; 하이드록시기, 설펜기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기 중 어느 1종이 보다 바람직하며; 하이드록시기, 설펜기 및 인산기로부터 선택되는 기 중 어느 1종이 더 바람직하고; 하이드록시기가 특히 바람직하다. 또, 일반식 [1]의 A_1 은, "하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설펜기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기"를 적어도 1개 갖고 있으면 되며, 그중에서도 1-3개 갖는 것이 바람직하고, 1-2개 갖는 것이 보다 바람직하며, 1개 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0073] 일반식 [1]의 A_1 에 있어서의 "1가의 기"는, 예를 들면, 쇠 중에 에스터 결합을 갖고 있어도 되는 알킬기를 들 수 있다.

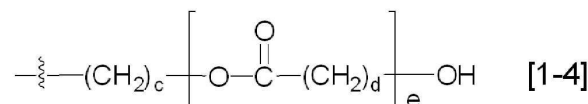
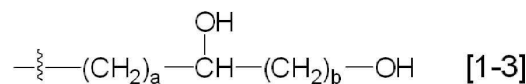
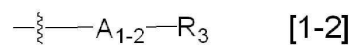
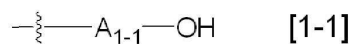
[0074] 상기 "쇠 중에 에스터 결합을 갖고 있어도 되는 알킬기"가 에스터 결합을 갖지 않는 경우의 알킬기로서는, 예를

들면 탄소수 1~30의 알킬기를 들 수 있으며, 그중에서도 탄소수 1~10의 것이 바람직하고, 탄소수 1~6의 것이 보다 바람직하며, 탄소수 1~4의 것이 더 바람직하다. 또, 그 알킬기는, 직쇄상, 분기상 및 환상 중 어느 것이어도 되며, 직쇄상 또는 분기상이 바람직하고, 직쇄상이 보다 바람직하다.

[0075] 상기 "쇄 중에 에스터 결합을 갖고 있어도 되는 알킬기"가 에스터 결합을 갖는 경우의 알킬기로서는, 예를 들면 탄소수 3~66의 알킬기를 들 수 있으며, 그중에서도 탄소수 3~36의 것이 바람직하고, 탄소수 5~24의 것이 보다 바람직하며, 탄소수 7~18의 것이 더 바람직하다. 또한, 그 알킬기의 탄소수에는, 에스터 결합 중의 탄소 원자의 개수도 포함하는 것으로 한다. 또, 그 알킬기로서는, 직쇄상이 바람직하다. 또한, 그 알킬기가 갖는 에스터 결합의 개수로서는, 1~10개를 들 수 있으며, 1~5개가 바람직하고, 1~3개가 보다 바람직하며, 1~2개가 더 바람직하다.

[0076] 일반식 [1]의 A₁로서는, 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설펜기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖고, 또한 쇠 중에 에스터 결합을 갖고 있어도 되는 알킬기를 들 수 있다. 그중에서도, 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설펜기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기를 1~3개 갖는 탄소수 1~30의 알킬기; 및 하이드록시기를 1개 갖고, 또한 쇠 중에 에스터 결합을 1~10개 갖는 탄소수 3~66의 알킬기가 바람직하고, 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설펜기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기 중 어느 1종을 1~3개 갖는 탄소수 1~10의 알킬기; 및 하이드록시기를 1개 갖고, 또한 쇠 중에 에스터 결합을 1~5개 갖는 직쇄상의 탄소수 3~36의 알킬기가 보다 바람직하며, 하이드록시기를 1~2개 갖는 탄소수 1~10의 알킬기; 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설펜기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기 중 어느 1종을 1개 갖는 탄소수 1~10의 알킬기; 및 하이드록시기를 1개 갖고, 또한 쇠 중에 에스터 결합을 1~3개 갖는 직쇄상의 탄소수 5~24의 알킬기가 더 바람직하다.

[0077] 일반식 [1]의 A₁의 구체예로서는, 예를 들면, 하기 일반식 [1-1]~[1-4]로 나타나는 기를 들 수 있으며, 그중에서도 일반식 [1-1]로 나타나는 기가 바람직하다.



[0078]

[0079] (일반식 [1-1]~[1-4] 중, A₁₋₁ 및 A₁₋₂는 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고, R₃은, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설펜기, 인산기 또는 사이아노기를 나타내며, a는, 0~4의 정수를 나타내고, b는, 1~5의 정수를 나타내며, c는, 1~6의 정수를 나타내고, d는, 3~5의 정수를 나타내며, e는, 1~3의 정수를 나타낸다.)

[0080] 일반식 [1-1]의 A₁₋₁에 있어서의 탄소수 1~10의 알킬렌기로서는, 탄소수 1~6의 것이 바람직하고, 탄소수 1~4의 것이 보다 바람직하다. 또, 직쇄상, 분기상 및 환상 중 어느 것이어도 되며, 직쇄상 또는 분기상이 바람직하고, 직쇄상이 보다 바람직하다. 구체적으로는 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 메틸메틸렌기, 트라이메틸렌기, 프로필렌기, 에틸메틸렌기, 다이메틸메틸렌기, 테트라메틸렌기, 1-메틸트라이메틸렌기, 2-메틸트라이메틸렌기, 1,1-다이메틸에틸렌기, 1,2-다이메틸에틸렌기, 에틸에틸렌기, 프로필메틸렌기, 에틸메틸메틸렌기, 펜타메틸렌기, 1-메틸테트라메틸렌기, 1-에틸트라이메틸렌기, n-프로필에틸렌기, n-부틸메틸렌기, 헥사메틸렌기, 1-메틸펜타메틸렌기, 1-에틸테트라메틸렌기, 1-n-프로필트라이메틸렌기, n-부틸에틸렌기, n-펜틸메틸렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기, 데카메틸렌기, -C₆H₁₀-기, -CH₂-C₆H₁₀-기, -C₂H₄-C₆H₁₀-기, -C₃H₆-C₆H₁₀-기, -C₄H₈-C₆H₁₀-기, -C₆H₁₀-CH₂-기, -C₆H₁₀-C₂H₄-기, -C₆H₁₀-C₃H₆-기, -C₆H₁₀-C₄H₈-기, -CH₂-C₆H₁₀-CH₂-기, -C₂H₄-C₆H₁₀-C₂H₄-기 등을 들 수 있다. 이들 구체예 중에서도, 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기 및 탄소수 6~8의 환상의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기가 보다 바람직하며, 탄소수 2~4의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기가 더 바람직하다.

- [0081] 일반식 [1-2]의 R_3 에 있어서의 다이알킬아미노기로서는, (ii)의 단량체에 있어서의 다이알킬아미노기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0082] 일반식 [1-1]로 나타나는 기의 구체예로서는, 예를 들면, 하이드록시메틸기, 2-하이드록시에틸기, 1-하이드록시에틸기, 3-하이드록시프로필기, 2-하이드록시프로필기, 2-하이드록시-1-메틸에틸기, 1-하이드록시프로필기, 1-하이드록시-1-메틸에틸기, 4-하이드록시뷰틸기, 3-하이드록시뷰틸기, 3-하이드록시-2-메틸프로필기, 3-하이드록시-1-메틸프로필기, 2-하이드록시뷰틸기, 2-하이드록시-2-메틸프로필기, 2-하이드록시-1-메틸프로필기, 2-하이드록시-1,1-다이메틸에틸기, 1-하이드록시뷰틸기, 1-하이드록시-1-메틸프로필기, 5-하이드록시펜틸기, 4-하이드록시펜틸기, 2-하이드록시펜틸기, 1-하이드록시펜틸기, 6-하이드록시헥실기, 5-하이드록시헥실기, 2-하이드록시헥실기, 1-하이드록시헥실기, 7-하이드록시헵틸기, 6-하이드록시헵틸기, 2-하이드록시헵틸기, 1-하이드록시헵틸기, 8-하이드록시옥틸기, 7-하이드록시옥틸기, 2-하이드록시옥틸기, 1-하이드록시옥틸기, 9-하이드록시노닐기, 8-하이드록시노닐기, 2-하이드록시노닐기, 1-하이드록시노닐기, 10-하이드록시데실기, 9-하이드록시데실기, 2-하이드록시데실기, 1-하이드록시데실기, $-C_6H_{10}-OH$ 기, $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-OH$ 기, $-C_2H_4-C_6H_{10}-C_2H_4-OH$ 기 등을 들 수 있다.
- [0083] 상기 구체예 중에서도, 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분기상의 하이드록시알킬기 및 탄소수 6~8의 환상의 하이드록시알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상의 하이드록시알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 2~4의 직쇄상 또는 분기상의 하이드록시알킬기가 더 바람직하다. 보다 구체적으로는, 하이드록시메틸기, 2-하이드록시에틸기, 1-하이드록시에틸기, 3-하이드록시프로필기, 2-하이드록시프로필기, 2-하이드록시-1-메틸에틸기, 1-하이드록시프로필기, 4-하이드록시뷰틸기, 3-하이드록시뷰틸기, 2-하이드록시뷰틸기, 2-하이드록시-2-메틸프로필기, 2-하이드록시-1-메틸프로필기, 1-하이드록시뷰틸기, 5-하이드록시펜틸기, 2-하이드록시펜틸기, 1-하이드록시펜틸기, 6-하이드록시헥실기, 5-하이드록시헥실기, 2-하이드록시헥실기, 1-하이드록시헥실기, $-C_6H_{10}-OH$ 기, $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-OH$ 기가 바람직하고, 하이드록시메틸기, 2-하이드록시에틸기, 1-하이드록시에틸기, 3-하이드록시프로필기, 2-하이드록시프로필기, 2-하이드록시-1-메틸에틸기, 1-하이드록시프로필기, 4-하이드록시뷰틸기, 3-하이드록시뷰틸기, 2-하이드록시뷰틸기, 2-하이드록시-2-메틸프로필기, 2-하이드록시-1-메틸프로필기, 1-하이드록시뷰틸기, 5-하이드록시펜틸기, 6-하이드록시헥실기, $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-OH$ 기가 보다 바람직하며, 하이드록시메틸기, 2-하이드록시에틸기, 3-하이드록시프로필기, 2-하이드록시프로필기, 2-하이드록시-1-메틸에틸기, 4-하이드록시뷰틸기, 2-하이드록시뷰틸기가 더 바람직하고, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시프로필기, 2-하이드록시-1-메틸에틸기, 4-하이드록시뷰틸기가 특히 바람직하다.
- [0084] 일반식 [1-2]의 A_{1-2} 에 있어서의 탄소수 1~10의 알킬렌기로서는, 일반식 [1-1]의 A_{1-1} 에 있어서의 탄소수 1~10의 알킬렌기의 구체예와 동일한 것을 들 수 있으며, 그중에서도 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기가 보다 바람직하다.
- [0085] 일반식 [1-2]의 R_3 으로서, 설포기, 인산기, 사이아노기가 바람직하고, 설포기, 인산기가 보다 바람직하다.
- [0086] 일반식 [1-2]로 나타나는 기의 구체예로서는, 예를 들면, 다이메틸아미노메틸기, 2-(다이메틸아미노)에틸기, 3-(다이메틸아미노)프로필기, 4-(다이메틸아미노)뷰틸기, 다이에틸아미노메틸기, 2-(다이에틸아미노)에틸기, 3-(다이에틸아미노)프로필기, 4-(다이에틸아미노)뷰틸기, 다이(n-프로필)아미노메틸기, 2-[다이(n-프로필)아미노]에틸기, 3-[다이(n-프로필)아미노]프로필기, 4-[다이(n-프로필)아미노]뷰틸기, 다이아이소프로필아미노메틸기, 2-(다이아이소프로필아미노)에틸기, 3-(다이아이소프로필아미노)프로필기, 4-(다이아이소프로필아미노)뷰틸기, 다이(n-뷰틸)아미노메틸기, 2-[다이(n-뷰틸)아미노]에틸기, 3-[다이(n-뷰틸)아미노]프로필기, 4-[다이(n-뷰틸)아미노]뷰틸기, 다이아이소뷰틸아미노메틸기, 2-(다이아이소뷰틸아미노)에틸기, 3-(다이아이소뷰틸아미노)프로필기, 4-(다이아이소뷰틸아미노)뷰틸기, 모폴리노메틸기, 2-모폴리노에틸기, 3-모폴리노프로필기, 4-모폴리노뷰틸기, 피페리디노메틸기, 2-피페리디노에틸기, 3-피페리디노프로필기, 4-피페리디노뷰틸기 등의 탄소수 3~12의 다이알킬아미노알킬기; 아세트메틸기, 2-아세트에틸기, 3-아세트프로필기, 4-아세트뷰틸기, 1,1-다이메틸-2-아세트에틸기 등의 탄소수 3~6의 아세트알킬기; 설포메틸기, 2-설포에틸기, 1-설포에틸기, 3-설포프로필기, 2-설포프로필기, 1-설포프로필기, 4-설포뷰틸기, 3-설포뷰틸기, 2-설포뷰틸기, 1,1-다이메틸-2-설포에틸렌기, 1-설포뷰틸기, 5-설포펜틸기, 6-설포헥실기 등의 탄소수 1~6의 설포알킬기; 포스포노옥시메틸기, 2-포스포노옥시에틸기, 1-포스포노옥시에틸기, 3-포스포노옥시프로필기, 2-포스포노옥시프로필기, 1-포스포노옥시프로필기, 4-포스포노옥시뷰틸기, 3-포스포노옥시뷰틸기, 2-포스포노옥시뷰틸기, 1-포스포노옥시뷰틸기, 5-포스포노옥시펜틸기, 6-포스포노옥시헥실기 등의 탄소수 1~6의 포스포노옥시알킬기(인산 알킬기); 사이아노메틸기, 2-사이아노에

틸기, 1-사이아노에틸기, 3-사이아노프로필기, 2-사이아노프로필기, 1-사이아노프로필기, 4-사이아노뷰틸기, 3-사이아노뷰틸기, 2-사이아노뷰틸기, 1-사이아노뷰틸기, 5-사이아노펜틸기, 6-사이아노헥실기 등의 탄소수 2~7의 사이아노알킬기 등을 들 수 있다.

[0087] 상기 구체예 중에서도, 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상의 설포알킬기, 탄소수 1~4의 직쇄상의 포스포노옥시알킬기, 탄소수 2~5의 직쇄상의 사이아노알킬기가 바람직하고; 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상의 설포알킬기, 탄소수 1~4의 직쇄상의 포스포노옥시알킬기가 보다 바람직하다. 보다 구체적으로는, 2-(다이메틸아미노)에틸기, 2-(다이에틸아미노)에틸기, 2-[다이(n-프로필)아미노]에틸기, 2-(다이아이소프로필아미노)에틸기, 2-[다이(n-뷰틸)아미노]에틸기, 2-(다이아이소뷰틸아미노)에틸기, 2-모폴리노에틸기, 2-피페리디노에틸기; 아세트메틸기, 2-아세트에틸기, 1,1-다이메틸-2-아세트에틸기; 설포메틸기, 2-설포에틸기, 3-설포프로필기, 2-설포프로필기, 1-설포프로필기, 4-설포뷰틸기, 3-설포뷰틸기, 2-설포뷰틸기, 1,1-다이메틸-2-설포에틸렌기; 포스포노옥시메틸기, 2-포스포노옥시에틸기, 1-포스포노옥시에틸기, 3-포스포노옥시프로필기, 2-포스포노옥시프로필기, 4-포스포노옥시뷰틸기; 사이아노메틸기, 2-사이아노에틸기, 1-사이아노에틸기, 3-사이아노프로필기, 1-사이아노프로필기, 4-사이아노뷰틸기, 1-사이아노뷰틸기가 바람직하고, 설포메틸기, 2-설포에틸기, 3-설포프로필기, 4-설포뷰틸기, 1,1-다이메틸-2-설포에틸렌기; 포스포노옥시메틸기, 2-포스포노옥시에틸기, 3-포스포노옥시프로필기, 4-포스포노옥시뷰틸기; 사이아노메틸기, 2-사이아노에틸기, 3-사이아노프로필기, 4-사이아노뷰틸기가 보다 바람직하며, 2-설포에틸기, 3-설포프로필기, 2-포스포노옥시에틸기가 더 바람직하다.

[0088] 일반식 [1-3]의 a 및 b로서는, 1~4의 정수가 바람직하고, 1 또는 2가 바람직하며, 1이 보다 바람직하다.

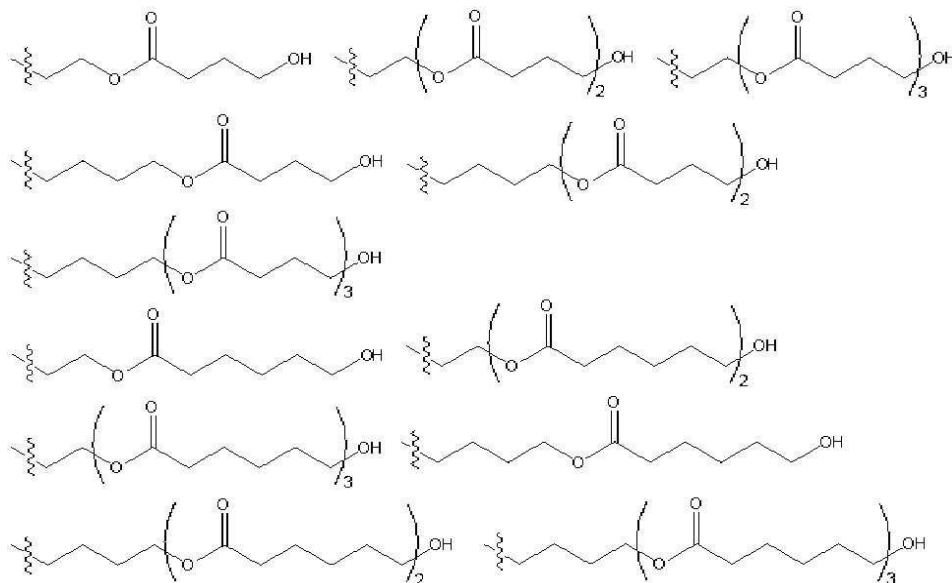
[0089] 일반식 [1-3]으로 나타나는 거의 구체예로서는, 예를 들면, 1,2-다이하이드록시프로필기, 1,3-다이하이드록시프로필기, 2,3-다이하이드록시프로필기, 1,2-다이하이드록시뷰틸기, 1,3-다이하이드록시뷰틸기, 1,4-다이하이드록시뷰틸기, 2,3-다이하이드록시뷰틸기, 2,4-다이하이드록시뷰틸기, 3,4-다이하이드록시뷰틸기, 1,2-다이하이드록시펜틸기, 1,3-다이하이드록시펜틸기, 1,4-다이하이드록시펜틸기, 1,5-하이드록시펜틸기, 2,3-다이하이드록시펜틸기, 2,4-다이하이드록시펜틸기, 2,5-하이드록시펜틸기, 3,4-다이하이드록시펜틸기, 3,5-다이하이드록시펜틸기, 4,5-하이드록시펜틸기, 1,2-다이하이드록시헥실기, 1,3-다이하이드록시헥실기, 1,4-다이하이드록시헥실기, 1,5-하이드록시헥실기, 1,6-하이드록시헥실기, 2,3-다이하이드록시헥실기, 2,4-다이하이드록시헥실기, 2,5-하이드록시헥실기, 2,6-하이드록시헥실기, 3,4-다이하이드록시헥실기, 3,5-다이하이드록시헥실기, 3,6-다이하이드록시헥실기, 4,5-하이드록시헥실기, 4,6-하이드록시헥실기, 5,6-하이드록시헥실기 등을 들 수 있으며, 그중에서도 2,3-다이하이드록시프로필기, 2,4-다이하이드록시뷰틸기, 3,4-다이하이드록시뷰틸기, 2,5-하이드록시펜틸기, 4,5-하이드록시펜틸기, 2,6-하이드록시헥실기, 5,6-하이드록시헥실기가 바람직하고, 2,3-다이하이드록시프로필기, 2,4-다이하이드록시뷰틸기, 3,4-다이하이드록시뷰틸기가 보다 바람직하며, 2,3-다이하이드록시프로필기가 더 바람직하다.

[0090] 일반식 [1-4]의 c로서는, 2 또는 4가 바람직하고, 2가 보다 바람직하다.

[0091] 일반식 [1-4]의 d로서는, 3 또는 5가 바람직하고, 5가 보다 바람직하다.

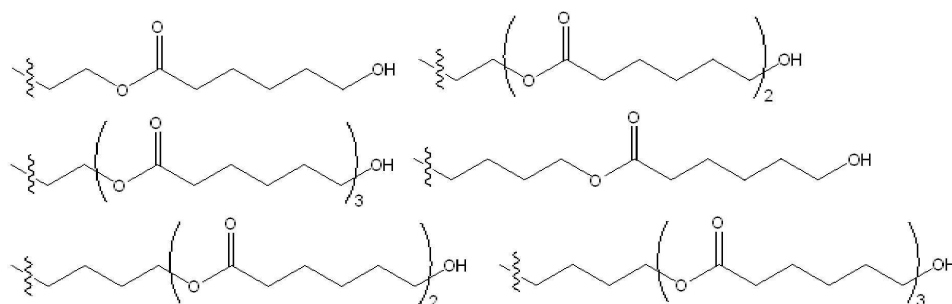
[0092] 일반식 [1-4]의 e로서는, 1 또는 2가 바람직하다.

[0093] 일반식 [1-4]로 나타나는 기의 구체예로서는, 예를 들면, 하기로 나타나는 기를 들 수 있다.



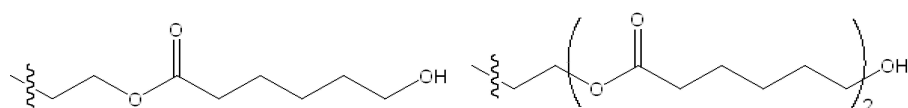
[0094]

[0095] 상기 구체예 중에서도, 하기로 나타나는 기가 바람직하다.



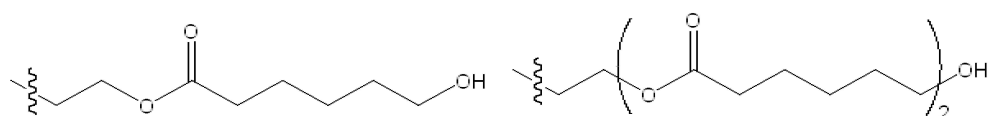
[0096]

[0097] 상기 구체예 중에서도, 하기로 나타나는 기가 보다 바람직하다.



[0098]

[0099] 일반식 [1]의 A₁의 바람직한 구체예로서는, 상술한 일반식 [1-1]~[1-4]로 나타나는 기의 구체예와 동일한 것을 들 수 있으며, 그중에서도 하이드록시메틸기, 2-하이드록시에틸기, 1-하이드록시에틸기, 3-하이드록시프로필기, 2-하이드록시프로필기, 2-하이드록시-1-메틸에틸기, 1-하이드록시프로필기, 4-하이드록시뷰틸기, 3-하이드록시뷰틸기, 2-하이드록시뷰틸기, 2-하이드록시-2-메틸프로필기, 2-하이드록시-1-메틸프로필기, 1-하이드록시뷰틸기, 5-하이드록시펜틸기, 6-하이드록시헥실기, -CH₂-C₆H₁₀-CH₂-OH기; 설포메틸기, 2-설포에틸기, 3-설포프로필기, 4-설포뷰틸기, 1,1-다이메틸-2-설포에틸렌기; 포스포노옥시메틸기, 2-포스포노옥시에틸기, 3-포스포노옥시프로필기, 4-포스포노옥시뷰틸기; 사이아노메틸기, 2-사이아노에틸기, 3-사이아노프로필기, 4-사이아노뷰틸기; 2,3-다이하이드록시프로필기, 2,4-다이하이드록시뷰틸기, 3,4-다이하이드록시뷰틸기; 하기로 나타나는 기가 보다 바람직하다.



[0100]

[0101] 상기의 바람직한 구체예 중에서도, 하이드록시메틸기, 2-하이드록시에틸기, 3-하이드록시프로필기, 2-하이드록시프로필기, 2-하이드록시-1-메틸에틸기, 4-하이드록시뷰틸기, 2-하이드록시뷰틸기, 2-설포에틸기, 3-설포프로필기, 2-포스포노옥시에틸기, 2,3-다이하이드록시프로필기가 더 바람직하고, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시

프로필기, 2-하이드록시-1-메틸에틸기, 4-하이드록시뷰틸기가 특히 바람직하다.

[0102]

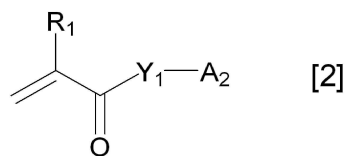
일반식 [1]에 있어서의 A_1 , R_1 및 Y_1 의 조합으로서는, 예를 들면 하기 표에 기재된 조합 1~12를 들 수 있다. 이들 조합 중에서도, 조합 1~10이 바람직하고, 조합 1, 2, 9 및 10이 보다 바람직하며, 조합 1, 2 및 9가 더 바람직하고, 조합 1이 특히 바람직하다.

조합	A_1	R_1	Y_1
1	일반식 [1-1]로 나타나는 기	수소 원자	-O-
2	일반식 [1-1]로 나타나는 기	메틸기	-O-
3	일반식 [1-2]로 나타나는 기	수소 원자	-O-
4	일반식 [1-2]로 나타나는 기	메틸기	-O-
5	일반식 [1-3]으로 나타나는 기	수소 원자	-O-
6	일반식 [1-3]으로 나타나는 기	메틸기	-O-
7	일반식 [1-4]로 나타나는 기	수소 원자	-O-
8	일반식 [1-4]로 나타나는 기	메틸기	-O-
9	일반식 [1-1]로 나타나는 기	수소 원자	-NH-
10	일반식 [1-1]로 나타나는 기	메틸기	-NH-
11	일반식 [1-2]로 나타나는 기	수소 원자	-NH-
12	일반식 [1-2]로 나타나는 기	메틸기	-NH-

[0103]

[0104]

일반식 [1]로 나타나는 단량체의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면, 하기 일반식 [2]로 나타나는 단량체를 들 수 있다.



[0105]

[0106]

(일반식 [2] 중, A_2 는, 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설포기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기 중 어느 1종을 1~3개 갖는 탄소수 1~10의 알킬기; 또는 하이드록시기를 1개 갖고, 또한쇄 중에 에스터 결합을 1~5개 갖는 직쇄상의 탄소수 3~36의 알킬기를 나타내며, R_1 및 Y_1 은, 상기와 동일하다.)

[0107]

일반식 [2]의 A_2 의 "하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설포기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기 중 어느 1종을 1~3개 갖는 탄소수 1~10의 알킬기" 및 "하이드록시기를 1개 갖고, 또한쇄 중에 에스터 결합을 1~5개 갖는 직쇄상의 탄소수 3~36의 알킬기"의 구체예로서는, 일반식 [1-1]~[1-4]로 나타나는 기의 구체예와 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다.

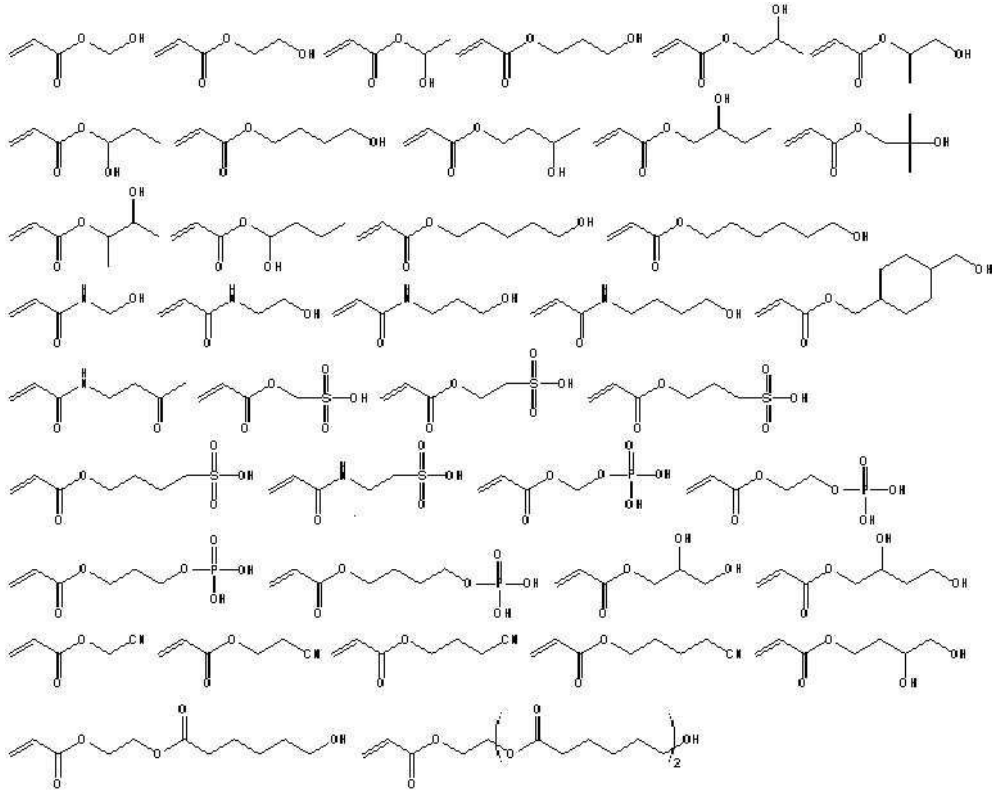
[0108]

일반식 [2]의 A_2 로서는, 하이드록시기를 1~2개 갖는 탄소수 1~10의 알킬기; 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설포기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기 중 어느 1종을 1개 갖는 탄소수 1~10의 알킬기; 및 하이드록시기를 1개 갖고, 또한쇄 중에 에스터 결합을 1~3개 갖는 직쇄상의 탄소수 5~24의 알킬기가 바람직하고, 일반식 [1-1]~[1-4]로 나타나는 기가 보다 바람직하며, 일반식 [1-1]로 나타나는 기가 더 바람직하다. 보다 구체적으로는, 일반식 [1]의 A_1 의 바람직한 구체예와 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다.

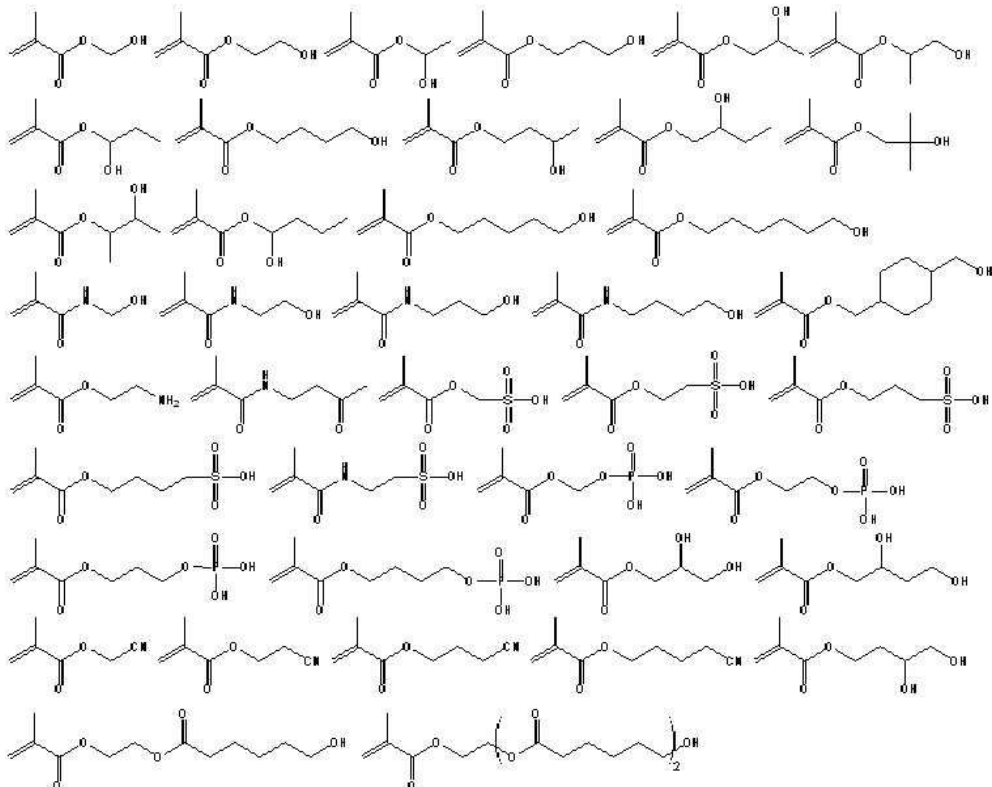
[0109]

일반식 [2]에 있어서의 A_2 , R_1 및 Y_1 의 조합으로서는, 일반식 [1]에 있어서의 A_1 , R_1 및 Y_1 의 조합과 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 조합도 동일하다.

[0110] 일반식 [2]로 나타나는 단량체의 구체예로서는, 하기 단량체를 들 수 있다.



[0111]

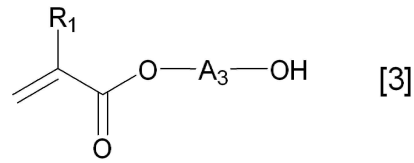


[0112]

[0113] 상기 구체예 중에서도, 하이드록시메틸아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 3-하이드록시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-1-메틸에틸아크릴레이트, 4-하이드록시부틸아크릴레이트, 2-하이드록시부틸아크릴레이트, 2-(아크릴로일옥시)에테인설폰산, 3-(아크릴로일옥시)에테인설폰산, 2-(아크릴로일옥시)에틸 애시드 포스페이트, 2,3-다이하이드록시프로필아크릴레이트, 하이드록시메틸메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 3-하이드록시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시-1-메틸에틸메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸메타크릴레이트, 2-하이드록시부틸메타크릴레이트, 2-(메

타크릴로일옥시)에테인설포산, 3-(메타크릴로일옥시)에테인설포산, 2-(메타크릴로일옥시)에틸 에시드 포스페이트, 2,3-다이하이드록시프로필메타크릴레이트가 바람직하다.

[0114] 일반식 [1]로 나타나는 단량체의 보다 바람직한 구체예로서는, 예를 들면, 하기 일반식 [3]으로 나타나는 단량체를 들 수 있다.



[0115]

[0116] (일반식 [3] 중, A₃은, 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기를 나타내고, R₁은, 상기와 동일하다.)

[0117] 일반식 [3]의 A₃로서는, 탄소수 2~4의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기가 바람직하다. 구체적으로는 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 트라이메틸렌기, 프로필렌기, 테트라메틸렌기, 에틸에틸렌기 등을 들 수 있으며, 에틸렌기, 프로필렌기, 테트라메틸렌기가 바람직하고, 에틸렌기, 테트라메틸렌기가 보다 바람직하다.

[0118] 일반식 [3]으로 나타나는 단량체의 구체예로서는, 하이드록시메틸아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 3-하이드록시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-1-메틸에틸아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸아크릴레이트, 2-하이드록시뷰틸아크릴레이트, 하이드록시메틸메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 3-하이드록시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시-1-메틸에틸메타크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸메타크릴레이트, 2-하이드록시뷰틸메타크릴레이트 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-1-메틸에틸아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸아크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시-1-메틸에틸메타크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸메타크릴레이트가 바람직하고, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-1-메틸에틸아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸아크릴레이트가 보다 바람직하며, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸아크릴레이트가 특히 바람직하다.

[0119] 또한, (ii)의 단량체는, 1종만 단독으로 이용해도 되며, 2종 이상을 조합하여 이용해도 되고, 1종만 단독으로 이용하거나 또는 2종을 병용하는 것이 바람직하다.

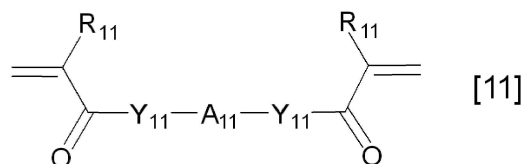
[0120] 제1 발명에 관한 중합체에 있어서의, (i)의 단량체에서 유래하는 구조 단위와 (ii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율(몰비)은, 통상 (i)의 단량체:(ii)의 단량체=5:95~95:5이며, 바람직하게는 10:90~90:10이고, 보다 바람직하게는 15:85~85:15이다. 또한, (i)의 단량체 및/또는 (ii)의 단량체를 2종 이상 조합하여 이용하는 경우, (i)의 단량체에서 유래하는 구조 단위의 합계 몰수와 (ii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위의 합계 몰수의 비율이, 상기 함유 비율이 되면 된다.

[0121] 제1 발명에 관한 중합체는, (i)의 단량체 및 (ii)의 단량체 외에, (iii) 중합성 불포화기를 2개 이상 갖는 단량체에서 유래하는 구조 단위를 더 포함하는 것이어도 된다.

[0122] 상기 (iii) 중합성 불포화기를 2개 이상 갖는 단량체(이하, (iii)의 단량체로 약기하는 경우가 있다.)는, (i)의 단량체 및 (ii)의 단량체와는 다른 구조의 것이다.

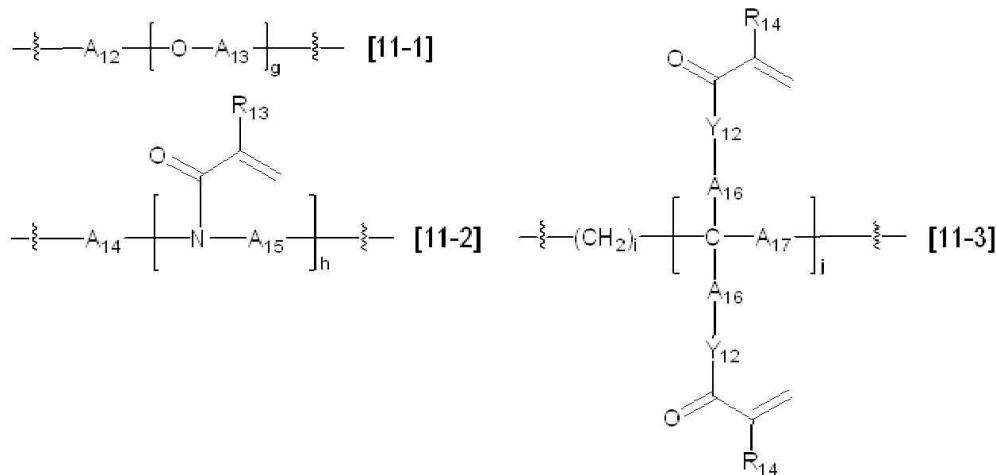
[0123] (iii)의 단량체에 있어서의 중합성 불포화기로서는, 구체적으로는 예를 들면, 바이닐옥시기, 알릴기, 바이닐아릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 등의 에틸렌성 불포화기; 아이소사이아네이트기; 카보다이어미드기 등을 들 수 있으며, 그중에서도 에틸렌성 불포화기가 바람직하고, 알릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기가 보다 바람직하며, 아크릴로일기가 특히 바람직하다.

[0124] (iii)의 단량체로서는, 예를 들면, 하기 일반식 [11] 또는 [12]로 나타나는 단량체를 들 수 있으며, 일반식 [11]로 나타나는 단량체가 바람직하다.



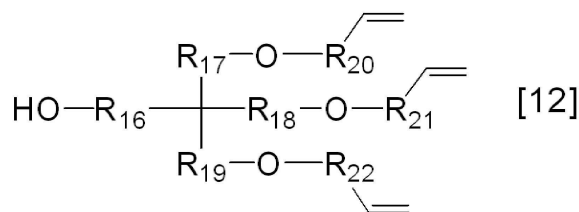
[0125]

[0126] {일반식 [11] 중, R₁₁은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Y₁₁은, -O- 또는 -NR₁₂-를 나타내며, R₁₂는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A₁₁은, 하기 일반식 [11-1]~[11-3]으로 나타나는 기를 나타내며, 2개의 R₁₁ 및 2개의 Y₁₁은, 각각 동일하다:



[0127]

[0128] (일반식 [11-1]~[11-3] 중, R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Y₁₂는, -O- 또는 -NR₁₅-를 나타내며, R₁₅는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A₁₂~A₁₅는 각각 독립적으로, 탄소수 1~6의 알킬렌기를 나타내며, A₁₆ 및 A₁₇은 각각 독립적으로,쇄 중에 에터 결합을 갖고 있어도 되는 탄소수 1~6의 알킬렌기를 나타내고, g는, 0~30의 정수를 나타내며, h는, 1~3의 정수를 나타내고, i는, 0~6의 정수를 나타내며, j는, 1~3의 정수를 나타내고, 2개의 A₁₆, 2개의 R₁₄ 및 2개의 Y₁₂는, 각각 동일하다.)}



[0129]

[0130] (일반식 [12] 중, R₁₆~R₂₂는 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬렌기를 나타낸다.)

[0131] 일반식 [11]의 R₁₁로서는, 수소 원자가 바람직하다.

[0132] 일반식 [11]의 Y₁₁에 있어서, -NR₁₂- 중의 R₁₂로서는, 수소 원자가 바람직하다.

[0133] 일반식 [11]의 Y₁₁로서는, -O- 및 -NH-가 바람직하고, -NH-가 보다 바람직하다.

[0134] 일반식 [11-1]의 A₁₂ 및 A₁₃에 있어서의 탄소수 1~6의 알킬렌기로서는, 탄소수 1~4의 것이 바람직하고, 탄소수 2~3의 것이 보다 바람직하다. 또, 직쇄상, 분기상 및 환상 중 어느 것이어도 되며, 직쇄상 또는 분기상이 바람직하고, 직쇄상이 보다 바람직하다. 구체적으로는 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 메틸메틸렌기, 트라이메틸렌기, 프로필렌기, 에틸메틸렌기, 다이메틸메틸렌기, 테트라메틸렌기, 1-메틸트라이메틸렌기, 2-메틸트라이메틸렌기, 1,1-다이메틸에틸렌기, 1,2-다이메틸에틸렌기, 에틸에틸렌기, 프로필메틸렌기, 에틸메틸메틸렌기, 펜타메틸렌기, 1-메틸테트라메틸렌기, 1-에틸트라이메틸렌기, n-프로필에틸렌기, n-뷰틸메틸렌기, 헥사메틸렌기, 1-메틸펜타메틸렌기, 1-에틸테트라메틸렌기, 1-n-프로필트라이메틸렌기, n-뷰틸에틸렌기, n-펜틸메틸렌기, -C₆H₁₀-기를 들 수 있으며, 그중에서도 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, 트라이메틸렌기, 프로필렌기, 테트라메틸렌기가 보다 바람직하다.

[0135] 일반식 [11-1] 중의 g개의 반복 단위에 있어서는, 반복 단위가 동일해도 되고 달라도 되며, 모두 동일한 것이 바람직하다. 또, 일반식 [11-1] 중의 g개의 A₁₃은 동일해도 되고 달라도 된다. 일반식 [11-1]의 g가 1 이상의 정수인 경우, A₁₂와 g개체의 반복 단위에 있어서의 A₁₃이 동일한 것이 바람직하고; A₁₂와 g개체의 반복 단위에 있

어서의 A_{13} 이 동일하며, 또한 1개째부터 $g-1$ 개째까지의 반복 단위에 있어서의 A_{13} 은 모두 동일한 것이 보다 바람직하다. 또한, 일반식 [11-1] 중의 반복 단위는, A_{12} 에 인접하고 있는 측으로부터 1개째, 2개째로 세는 것으로 하고, g 개째의 반복 단위는 A_{12} 로부터 가장 떨어진 곳에 위치하는 것(일반식 [11]에 있어서의 Y_{11} 의 일방과 인접하고 있는 것)으로 한다.

[0136] 일반식 [11-1]의 g 로서는, 0~15의 정수가 바람직하고, 0~10의 정수가 보다 바람직하며, 0~3의 정수가 더 바람직하다.

[0137] 일반식 [11-1]에 있어서의 A_{12} , A_{13} 및 g 의 조합으로서, 예를 들면 하기 표에 기재된 조합 1~29를 들 수 있다. 이들 조합 중에서도, 조합 1, 2, 7~13, 15, 17~19, 24 및 25가 바람직하고, 조합 1, 7~10, 12, 15, 17, 18 및 24가 보다 바람직하다.

조합	A_{12}	A_{13}	g
1	페틸렌기	(없음)	0
2	페틸렌기	페틸렌기	1
3	페틸렌기	2개의 반복 단위 전체에 있어서 페틸렌기	2
4	페틸렌기	1개째의 반복 단위에 있어서 에틸렌기, 2개째의 반복 단위에 있어서 페틸렌기	2
5	페틸렌기	3개의 반복 단위 전체에 있어서 페틸렌기	3
6	페틸렌기	1~2개째의 반복 단위에 있어서 에틸렌기, 3개째의 반복 단위에 있어서 페틸렌기	3
7	에틸렌기	(없음)	0
8	에틸렌기	에틸렌기	1
9	에틸렌기	2개의 반복 단위 전체에 있어서 에틸렌기	2
10	에틸렌기	3개의 반복 단위 전체에 있어서 에틸렌기	3
11	에틸렌기	d 개의 반복 단위 전체에 있어서 에틸렌기	4~30
12	트라이페틸렌기	(없음)	0
13	트라이페틸렌기	트라이페틸렌기	1
14	트라이페틸렌기	2개의 반복 단위 전체에 있어서 트라이페틸렌기	2
15	트라이페틸렌기	1개째의 반복 단위에 있어서 에틸렌기, 2개째의 반복 단위에 있어서 트라이페틸렌기	2
16	트라이페틸렌기	3개의 반복 단위 전체에 있어서 트라이페틸렌기	3
17	트라이페틸렌기	1~2개째의 반복 단위에 있어서 에틸렌기, 3개째의 반복 단위에 있어서 트라이페틸렌기	3
18	프로필렌기	(없음)	0
19	프로필렌기	프로필렌기	1
20	프로필렌기	2개의 반복 단위 전체에 있어서 프로필렌기	2
21	프로필렌기	1개째의 반복 단위에 있어서 에틸렌기, 2개째의 반복 단위에 있어서 프로필렌기	2
22	프로필렌기	3개의 반복 단위 전체에 있어서 프로필렌기	3
23	프로필렌기	1~2개째의 반복 단위에 있어서 에틸렌기, 3개째의 반복 단위에 있어서 프로필렌기	3
24	테트라페틸렌기	(없음)	0
25	테트라페틸렌기	테트라페틸렌기	1
26	테트라페틸렌기	2개의 반복 단위 전체에 있어서 테트라페틸렌기	2
27	테트라페틸렌기	1개째의 반복 단위에 있어서 에틸렌기, 2개째의 반복 단위에 있어서 테트라페틸렌기	2
28	테트라페틸렌기	3개의 반복 단위 전체에 있어서 테트라페틸렌기	3
29	테트라페틸렌기	1~2개째의 반복 단위에 있어서 에틸렌기, 3개째의 반복 단위에 있어서 테트라페틸렌기	3

[0138]

[0139] 일반식 [11-2] 중의 h 개의 반복 단위에 있어서는, 반복 단위가 동일해도 되고 달라도 되며, 모두 동일한 것이 바람직하다. 또, 일반식 [11-2] 중의 h 개의 R_{13} 은 동일해도 되고 달라도 되며, 모든 R_{13} 이 동일한 것이 바람직하고, 모든 R_{13} 이 일반식 [11]의 R_{11} 과 동일한 것이 보다 바람직하다.

[0140] 일반식 [11-2]의 A_{14} 및 A_{15} 에 있어서의 탄소수 1~6의 알킬렌기로서는, 일반식 [11-1]의 A_{12} 및 A_{13} 에 있어서의 탄소수 1~6의 알킬렌기와 동일한 것을 들 수 있으며, 그중에서도 탄소수 1~4의 직쇄상의 알킬렌기가 바람직하고, 에틸렌기가 보다 바람직하다.

[0141] 일반식 [11-2] 중의 h 개의 A_{15} 는 동일해도 되고 달라도 되며, 모든 A_{15} 가 동일한 것이 바람직하다. 또, 일반식

[11-2]의 A_{14} 와 h개체의 반복 단위에 있어서의 A_{15} 가 동일한 것이 바람직하고, A_{14} 와 모든 반복 단위에 있어서의 A_{15} 가 동일한 것이 보다 바람직하다. 또한, 일반식 [11-2] 중의 반복 단위는, A_{14} 에 인접하고 있는 측으로부터 1개체, 2개체로 세는 것으로 하고, h개체의 반복 단위는 A_{14} 로부터 가장 떨어진 곳에 위치하는 것(일반식 [11]에 있어서의 Y_{11} 의 일방과 인접하고 있는 것)으로 한다.

[0142] 일반식 [11-2]의 e로서는, 1 또는 2가 바람직하다.

[0143] 일반식 [11-2]에 있어서의 A_{14} , A_{15} , R_{13} 및 h의 조합으로서, 예를 들면 하기 표에 기재된 조합 1~12를 들 수 있다. 이들 조합 중에서도, 조합 4~6이 바람직하고, 조합 4 및 5가 보다 바람직하다.

조합	A_{14}	A_{15}	R_{13}	h
1	메틸렌기	e개의 반복 단위 전체에 있어서 메틸렌기	e개의 반복 단위 전체에 있어서 수소 원자	1
2	메틸렌기			2
3	메틸렌기			3
4	에틸렌기	e개의 반복 단위 전체에 있어서 에틸렌기	또는 e개의 반복 단위 전체에 있어서 메틸기	1
5	에틸렌기			2
6	에틸렌기			3
7	트라이메틸렌기	e개의 반복 단위 전체에 있어서 트라이메틸렌기		1
8	트라이메틸렌기			2
9	트라이메틸렌기			3
10	테트라메틸렌기	e개의 반복 단위 전체에 있어서 테트라메틸렌기		1
11	테트라메틸렌기			2
12	테트라메틸렌기			3

[0144]

[0145] 일반식 [11-3] 중의 j개의 반복 단위에 있어서, 반복 단위가 동일해도 되고 달라도 되며, 모두 동일한 것이 바람직하다. 또, 일반식 [11-3] 중의 2j개의 R_{14} 는 동일해도 되고 달라도 되며, 모든 R_{14} 가 동일한 것이 바람직하고, 모든 R_{14} 가 일반식 [11]의 R_{11} 과 동일한 것이 보다 바람직하다. 단, 동일한 반복 단위 중에 존재하는 2개의 R_{14} 는, 반드시 동일하다.

[0146] 일반식 [11-3]의 Y_{12} 에 있어서, $-NR_{15}-$ 중의 R_{15} 로서는, 수소 원자가 바람직하다.

[0147] 일반식 [11-3] 중의 2j개의 Y_{12} 는 동일해도 되고 달라도 되며, 모든 Y_{12} 가 동일한 것이 바람직하고, 모든 Y_{12} 가 일반식 [11]의 Y_{11} 과 동일한 것이 보다 바람직하다. 단, 동일한 반복 단위 중에 존재하는 2개의 Y_{12} 는, 반드시 동일하다.

[0148] 일반식 [11-3]의 A_{16} 및 A_{17} 에 있어서의 "쇄 중에 에터 결합을 갖고 있어도 되는 탄소수 1~6의 알킬렌기"가 에터 결합을 갖지 않는 경우의 구체예로서는, 일반식 [11-1]의 A_{12} 및 A_{13} 에 있어서의 탄소수 1~6의 알킬렌기와 동일한 것을 들 수 있으며, 그중에서도 탄소수 1~4의 직쇄상의 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌기가 보다 바람직하다.

[0149] 일반식 [11-3]의 A_{16} 및 A_{17} 에 있어서의 "쇄 중에 에터 결합을 갖고 있어도 되는 탄소수 1~6의 알킬렌기"가 에터 결합을 갖는 경우의 구체예로서는, $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-O-(CH_2)_2-$, $-CH_2-O-(CH_2)_3-$, $-CH_2-O-(CH_2)_4-$, $-CH_2-O-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_2-O-CH_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_3-O-CH_2-$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-O-CH_2-$, $-(CH_2)_4-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_5-O-CH_2-$ 를 들 수 있으며, 그중에서도 쇄 중에 에터 결합을 갖는 탄소수 2~4의 직쇄상의 알킬렌기가 바람직하고, $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-O-(CH_2)_3-$ 이 보다 바람직하다.

[0150] 일반식 [11-3] 중의 2j개의 A_{16} 및 j개의 A_{17} 은, 각각 동일해도 되고 달라도 된다. 단, 동일한 반복 단위 중에 존재하는 2개의 A_{16} 은, 반드시 동일하다. 또, 일반식 [11-3]의 모든 A_{16} 과 j개체의 반복 단위에 있어서의 A_{17} 이 동일한 것이 바람직하다. 또한, 일반식 [11-3] 중의 반복 단위는, $-(CH_2)_i-$ 에 인접하고 있는 측으로부터 1개체, 2개체로 세는 것으로 하고, j개체의 반복 단위는 $-(CH_2)_i-$ 로부터 가장 떨어진 곳에 위치하는 것(일반식 [11]에 있어서의 Y_{11} 의 일방과 인접하고 있는 것)으로 한다.

[0151] 일반식 [11-3]의 i로서는, 0~4의 정수가 바람직하고, 0 또는 1이 보다 바람직하며, 0이 더 바람직하다.

[0152] 일반식 [11-3]의 j로서는, 1 또는 2가 바람직하고, 1이 보다 바람직하다.

[0153] 일반식 [11-3]에 있어서의 2개의 A₁₆, A₁₇, 2개의 Y₁₂, 2개의 R₁₄, i 및 j의 조합으로서는, 예를 들면 하기 표에 기재된 조합 1~20을 들 수 있다. 이들 조합 중에서도, 조합 1~6 및 11~16이 바람직하고, 조합 1, 2, 11, 12, 13 및 14가 보다 바람직하며, 조합 1, 11 및 13이 특히 바람직하다. 또한, 2개의 A₁₆에 있어서의 "-CH₂-O-(CH₂)₃-"은, 좌측 말단이 주쇄에 결합하고 있고, 우측 말단이 Y₁₂에 결합하고 있는 것으로 한다.

조합	2개의 A ₁₆	A ₁₇	2개의 Y ₁₂	2개의 R ₁₄	i	j
1	메틸렌기	메틸렌기	-O-	g개의 반복 단위 전체에 있어서 수소 원자	1	1
2	에틸렌기	에틸렌기	-O-		2	1
3	트라이메틸렌기	트라이메틸렌기	-O-		3	1
4	테트라메틸렌기	테트라메틸렌기	-O-		4	1
5	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	-O-		0	1
6	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	-O-		1	1
7	메틸렌기	메틸렌기	-NH-		1	1
8	에틸렌기	에틸렌기	-NH-		2	1
9	트라이메틸렌기	트라이메틸렌기	-NH-		3	1
10	테트라메틸렌기	테트라메틸렌기	-NH-		4	1
11	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	-NH-		0	1
12	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	-NH-		1	1
13	메틸렌기	1개째의 반복 단위에 있어서 -CH ₂ -O-CH ₂ -, 2개째의 반복 단위에 있어서 메틸렌기	2개의 반복 단위 전체에 있어서 -O-	또는 g개의 반복 단위 전체에 있어서 메틸기	1	2
14	에틸렌기	1개째의 반복 단위에 있어서 -CH ₂ -O-CH ₂ -, 2개째의 반복 단위에 있어서 에틸렌기			2	2
15	트라이메틸렌기	1개째의 반복 단위에 있어서 -CH ₂ -O-CH ₂ -, 2개째의 반복 단위에 있어서 트라이메틸렌기			3	2
16	테트라메틸렌기	1개째의 반복 단위에 있어서 -CH ₂ -O-CH ₂ -, 2개째의 반복 단위에 있어서 테트라메틸렌기			4	2
17	메틸렌기	1개째의 반복 단위에 있어서 -CH ₂ -O-CH ₂ -, 2개째의 반복 단위에 있어서 메틸렌기	2개의 반복 단위 전체에 있어서 -NH-		1	2
18	에틸렌기	1개째의 반복 단위에 있어서 -CH ₂ -O-CH ₂ -, 2개째의 반복 단위에 있어서 에틸렌기			2	2
19	트라이메틸렌기	1개째의 반복 단위에 있어서 -CH ₂ -O-CH ₂ -, 2개째의 반복 단위에 있어서 트라이메틸렌기			3	2
20	테트라메틸렌기	1개째의 반복 단위에 있어서 -CH ₂ -O-CH ₂ -, 2개째의 반복 단위에 있어서 테트라메틸렌기			4	2

[0154]

[0155] 일반식 [11]에 있어서의 A₁₁, 2개의 Y₁₁ 및 2개의 R₁₁의 조합으로서는, 예를 들면 하기 표에 기재된 조합 1~14를 들 수 있다.

조합	A ₁₁	2개의 Y ₁₁	2개의 R ₁₁
1	일반식 [11-1]로 나타나는 기의 조합 1~29	-O-	수소 원자
2		-O-	메틸기
3		-NH-	수소 원자
4		-NH-	메틸기
5	일반식 [11-2]로 나타나는 기의 조합 1~12	-NH-	수소 원자
6		-NH-	메틸기
7	일반식 [11-3]으로 나타나는 기의 조합 1~6	-O-	수소 원자
8		-O-	메틸기
9	일반식 [11-3]으로 나타나는 기의 조합 7~12	-NH-	수소 원자
10		-NH-	메틸기
11	일반식 [11-3]으로 나타나는 기의 조합 13~16	-O-	수소 원자
12		-O-	메틸기
13	일반식 [11-3]으로 나타나는 기의 조합 17~20	-NH-	수소 원자
14		-NH-	메틸기

[0156]

[0157] 일반식 [12]의 R₁₆~R₂₂에 있어서의 탄소수 1~3의 알킬렌기로서는, 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 되며, 직쇄상

이 바람직하다. 구체적으로는 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 메틸메틸렌기, 트라이메틸렌기, 프로필렌기, 에틸메틸렌기, 다이메틸메틸렌기 등을 들 수 있으며, 메틸렌기, 에틸렌기, 트라이메틸렌기가 바람직하고, 메틸렌기, 트라이메틸렌기가 보다 바람직하며, 메틸렌기가 특히 바람직하다.

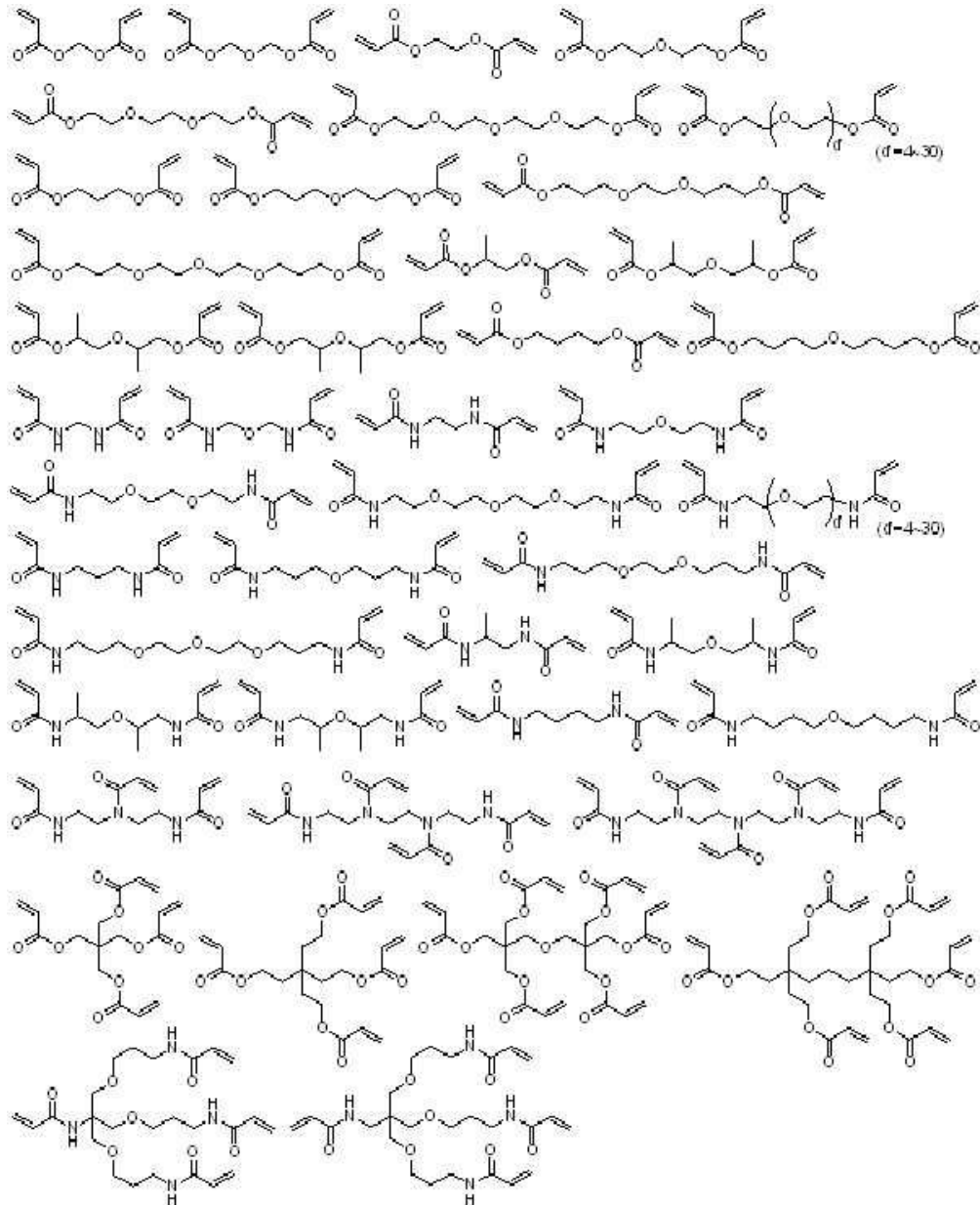
[0158] 일반식 [12]의 $R_{16} \sim R_{22}$ 는, 동일해도 되고 달라도 되며, $R_{17} \sim R_{19}$ 및 $R_{20} \sim R_{22}$ 가 각각 동일한 것이 바람직하고, $R_{16} \sim R_{22}$ 모두가 동일한 것이 바람직하다.

[0159] 일반식 [12]에 있어서의 $R_{16} \sim R_{22}$ 의 조합으로서, 예를 들면 하기 표에 기재된 조합 1~27을 들 수 있다. 이들 조합 중에서도, 조합 1~3이 바람직하고, 조합 1 및 3이 보다 바람직하며, 조합 1이 특히 바람직하다.

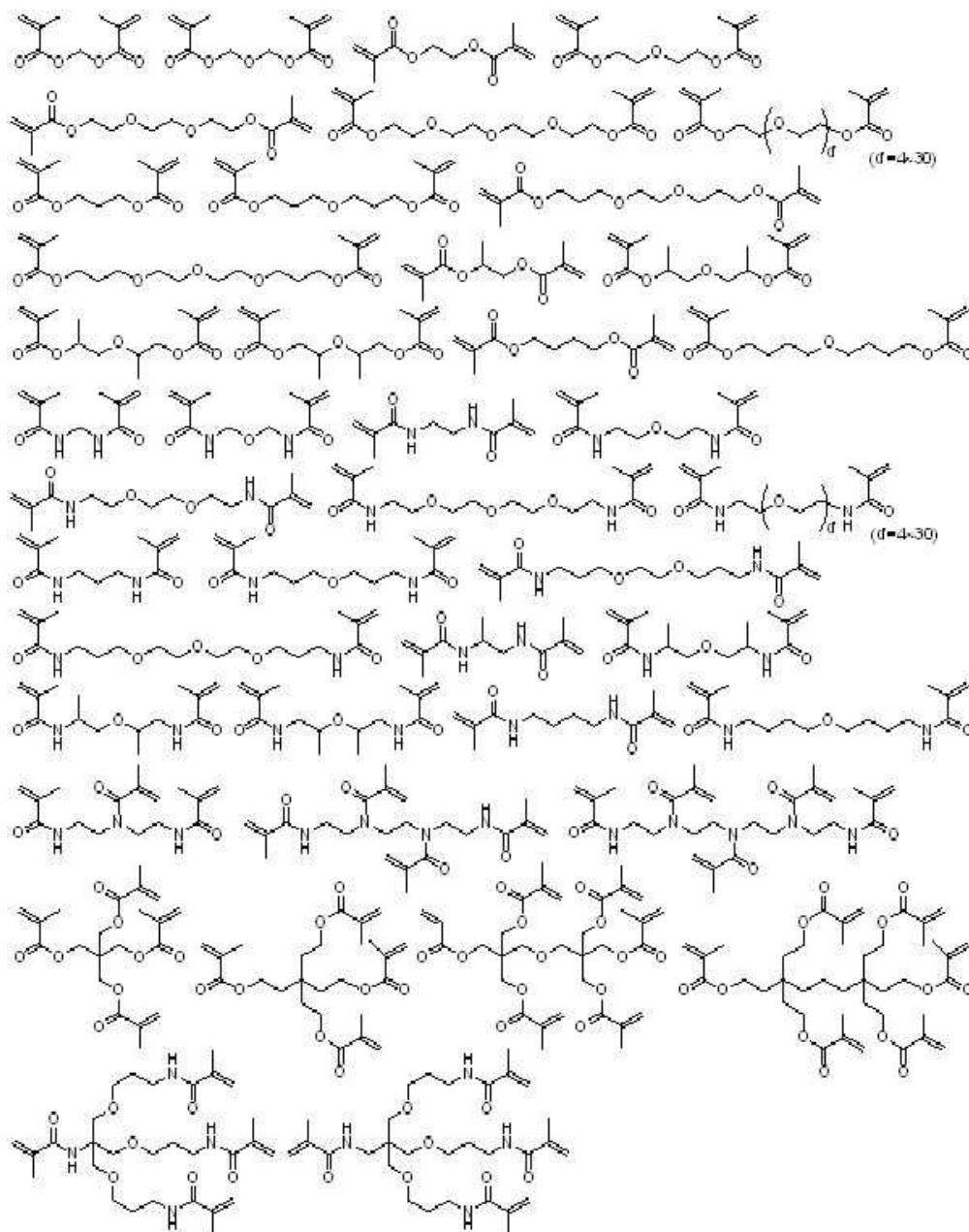
조합	R_{16}	$R_{17} \sim R_{19}$	$R_{20} \sim R_{22}$
1	메틸렌기	모두 메틸렌기	모두 메틸렌기
2	메틸렌기	모두 메틸렌기	모두 에틸렌기
3	메틸렌기	모두 메틸렌기	모두 트라이메틸렌기
4	메틸렌기	모두 에틸렌기	모두 메틸렌기
5	메틸렌기	모두 에틸렌기	모두 에틸렌기
6	메틸렌기	모두 에틸렌기	모두 트라이메틸렌기
7	메틸렌기	모두 트라이메틸렌기	모두 메틸렌기
8	메틸렌기	모두 트라이메틸렌기	모두 에틸렌기
9	메틸렌기	모두 트라이메틸렌기	모두 트라이메틸렌기
10	에틸렌기	모두 메틸렌기	모두 메틸렌기
11	에틸렌기	모두 메틸렌기	모두 에틸렌기
12	에틸렌기	모두 메틸렌기	모두 트라이메틸렌기
13	에틸렌기	모두 에틸렌기	모두 메틸렌기
14	에틸렌기	모두 에틸렌기	모두 에틸렌기
15	에틸렌기	모두 에틸렌기	모두 트라이메틸렌기
16	에틸렌기	모두 트라이메틸렌기	모두 메틸렌기
17	에틸렌기	모두 트라이메틸렌기	모두 에틸렌기
18	에틸렌기	모두 트라이메틸렌기	모두 트라이메틸렌기
19	트라이메틸렌기	모두 메틸렌기	모두 메틸렌기
20	트라이메틸렌기	모두 메틸렌기	모두 에틸렌기
21	트라이메틸렌기	모두 메틸렌기	모두 트라이메틸렌기
22	트라이메틸렌기	모두 에틸렌기	모두 메틸렌기
23	트라이메틸렌기	모두 에틸렌기	모두 에틸렌기
24	트라이메틸렌기	모두 에틸렌기	모두 트라이메틸렌기
25	트라이메틸렌기	모두 트라이메틸렌기	모두 메틸렌기
26	트라이메틸렌기	모두 트라이메틸렌기	모두 에틸렌기
27	트라이메틸렌기	모두 트라이메틸렌기	모두 트라이메틸렌기

[0160]

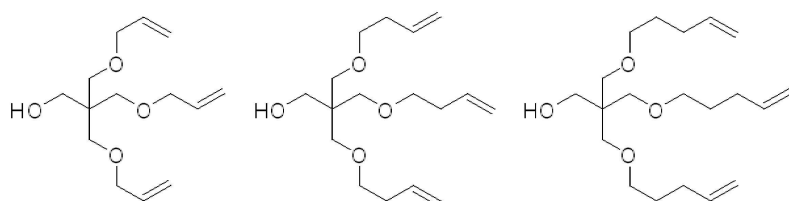
[0161] 일반식 [11] 및 [12]로 나타나는 단량체의 구체예로서는, 하기 단량체를 들 수 있다.



[0162]

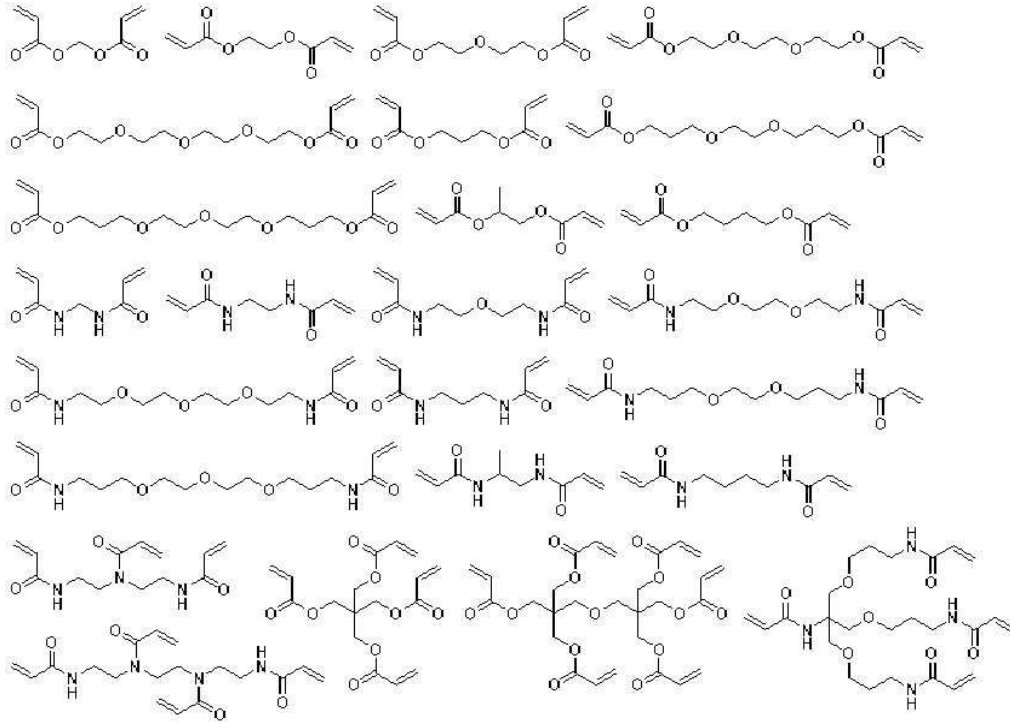


[0163]

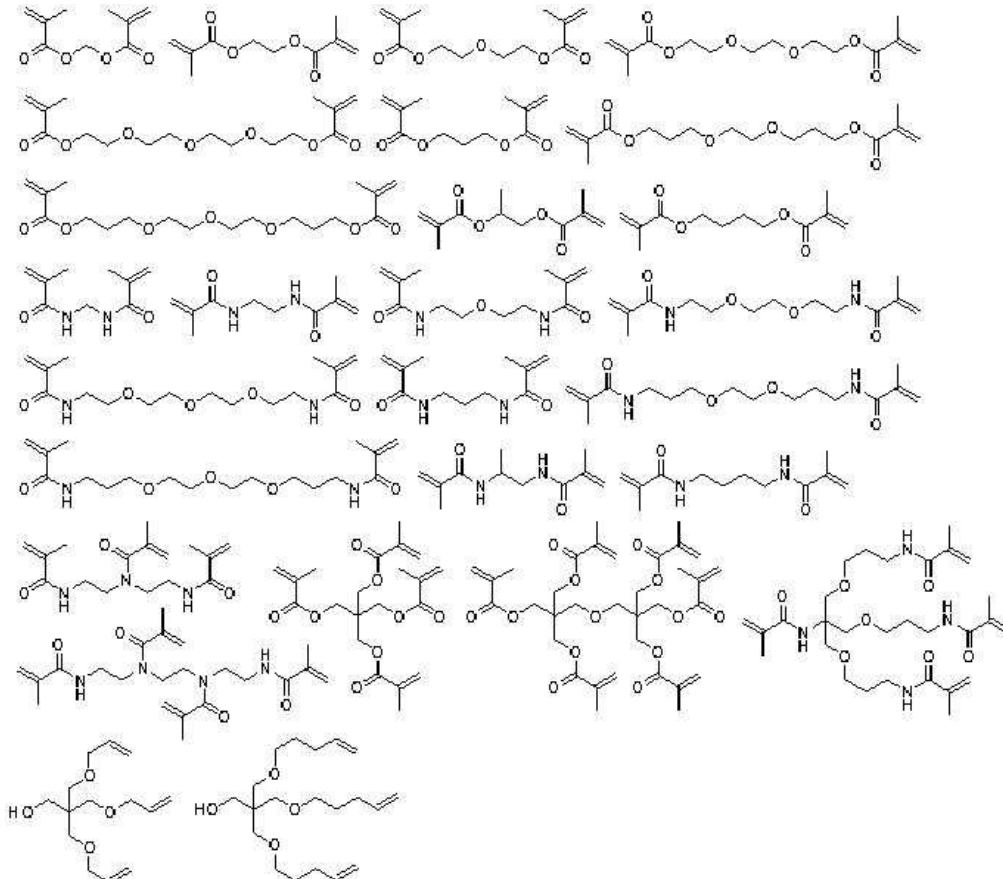


[0164]

[0165] 상기 구체예 중에서도, 하기 단량체가 바람직하다.



[0166]



[0167]

[0168]

상기 바람직한 구체예 중에서도, 메틸렌다이아크릴레이트, 에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 다이에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 트라이에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 트라이메틸렌다이아크릴레이트, 프로필렌다이아크릴레이트, 테트라메틸렌다이아크릴레이트, N,N'-메틸렌비스아크릴아마이드, N,N'-에틸렌비스아크릴아마이드, N,N'-(4,7,10-트라이옥시트라이데카메틸렌)비스아크릴아마이드, N,N',N''-트리아크릴로일다이에틸렌테트라아민, N,N',N'',N'''-테트라아크릴로일트라이에틸렌테트라민, N-[트

리스(3-아크릴아마이드프로폭시메틸)메틸]아크릴아마이드, 메틸렌다이메타크릴레이트, 에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 다이에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 트라이에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 트라이메틸렌다이메타크릴레이트, 프로필렌다이메타크릴레이트, 테트라메틸렌다이메타크릴레이트, N,N'-메틸렌비스메타크릴아마이드, N,N'-에틸렌비스메타크릴아마이드, N,N'-(4,7,10-트라이옥시트라이데카메틸렌)비스메타크릴아마이드, N,N',N''-트라이메타크릴로일다이에틸렌트라이아민, N,N',N'',N'''-테트라메타크릴로일트라이에틸렌테트라민, N-[트리스(3-메타크릴아마이드프로폭시메틸)메틸]메타크릴아마이드, 펜타에리트리톨트라이알릴에터가 보다 바람직하다. 또한, 이들의 보다 바람직한 구체예를 "(iii)의 단량체의 보다 바람직한 구체예군"이라고 부르는 것으로 한다.

[0169] (iii)의 단량체는, 상술한 구체예 이외에도 통상 이 분야에서 "가교제"로서 일반적으로 사용되는 것을 적절히 이용할 수 있고, 예를 들면, 국제 공개공보 제2014/065407호, 국제 공개공보 제2015/163302호, 국제 공개공보 제2018/143382호, 국제 공개공보 제2018/143383호 등에 기재된 가교제를 이용할 수 있다.

[0170] 제1 발명에 관한 중합체가 (iii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 경우, 그 함유량은, (i)의 단량체 및 (ii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위의 합계 함유량에 대하여, 통상 0.01mol% 이상 5mol% 이하이며, 바람직하게는 0.05mol% 이상 2mol% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.1mol% 이상 1mol% 이하이다.

[0171] (i)의 단량체, (ii)의 단량체, 및 (iii)의 단량체는 모두, 시판의 것이어도 되고, 자체 공지의 방법에 의하여 적절히 합성한 것이어도 된다.

[0172] 제1 발명에 관한 중합체는, (i)의 단량체, (ii)의 단량체, 및 (iii)의 단량체 이외에도, 통상 이 분야에서 일반적으로 사용되는 단량체(이하, 그 외의 단량체로 약기하는 경우가 있다.)에서 유래하는 구조 단위를 적절히 포함하고 있어도 된다. 제1 발명에 관한 중합체가 그 외의 단량체에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 경우, 그 함유량은, (i)의 단량체 및 (ii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위의 합계 함유량에 대하여, 통상 0.01mol% 이상 5mol% 이하이며, 바람직하게는 0.05mol% 이상 2mol% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.1mol% 이상 1mol% 이하이다.

[0173] 또, 제1 발명에 관한 중합체는, (i)의 단량체, (ii)의 단량체, 및 (iii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위를, 각각 2종 이상 포함하고 있어도 된다.

[0174] 제1 발명에 관한 중합체로서는, (i)의 단량체 1종 및 (ii)의 단량체 1~2종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체; 혹은 (i)의 단량체 1종, (ii)의 단량체 1~2종, 및 (iii)의 단량체 1종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체가 바람직하고, (i)의 단량체 1종, 및 (ii)의 단량체 중 20℃에서의 물에 대한 용해도가 1g/L 이상인 단량체 1~2종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체; (i)의 단량체 1종, 및 (ii)의 단량체 중 SP값이 $11.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이상인 단량체 1~2종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체; (i)의 단량체 1종, (ii)의 단량체 중 20℃에서의 물에 대한 용해도가 1g/L 이상인 단량체 1~2종, 및 (iii)의 단량체 1종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체; 혹은 (i)의 단량체 1종, (ii)의 단량체 중 SP값이 $11.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이상인 단량체 1~2종, 및 (iii)의 단량체 1종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체가 보다 바람직하다.

[0175] 보다 구체적으로는, 에틸렌성 불포화 모노카복실산 단량체 1종, 및 일반식 [1]로 나타나는 단량체 1~2종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체; 혹은 에틸렌성 불포화 모노카복실산 단량체 1종, 일반식 [1]로 나타나는 단량체 1~2종, 및 일반식 [11]로 나타나는 단량체 1종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체가 바람직하고, 에틸렌성 불포화 모노카복실산 단량체 1종, 및 일반식 [2]로 나타나는 단량체 1~2종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체; 혹은 에틸렌성 불포화 모노카복실산 단량체 1종, 일반식 [2]로 나타나는 단량체 1~2종, 및 일반식 [11]로 나타나는 단량체 1종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체가 보다 바람직하며, 아크릴산 또는 메타크릴산 1종, 및 일반식 [3]으로 나타나는 단량체 1~2종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체; 혹은 아크릴산 또는 메타크릴산 1종, 일반식 [3]으로 나타나는 단량체 1~2종, 및 일반식 [11]로 나타나는 단량체 1종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체가 더 바람직하다.

[0176] 더 구체적으로는, 아크릴산 또는 메타크릴산 1종, 및 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-1-메틸에틸아크릴레이트 또는 4-하이드록시뷰틸아크릴레이트로부터 선택되는 1~2종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체; 혹은 아크릴산 또는 메타크릴산 1종, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-1-메틸에틸아크릴레이트 또는 4-하이드록시뷰틸아크릴레이트로부터 선택되는 1~2종, 및 (iii)의 단량체의 보다 바람직한 구체예군으로부터 선택되는 1종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체가 바람직하고, 아크릴산 1종 및 2-하이드록시에틸아크릴레이트 및/또는 4-하이드록시

뷰틸아크릴레이트에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체; 혹은 아크릴산 1종, 2-하이드록시에틸아크릴레이트 및/또는 4-하이드록시뷰틸아크릴레이트, 및 (iii)의 단량체의 보다 바람직한 구체예군으로부터 선택되는 1종에서 유래하는 구조 단위로 이루어지는 중합체가 보다 바람직하다.

[0177] 제1 발명에 관한 중합체가 중화되어 있는(염을 형성하고 있는) 경우, (i)의 단량체에서 유래하는 구조 단위 중의 카복시기 및/또는 (ii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위 중의 설포기 혹은 인산기의 일부 또는 전부가 중화된 것이 바람직하다. 또, 제1 발명에 관한 중합체를 중화하는 경우에 이용되는 중화제로서는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물, 탄산염, 탄산 수소염 등의 무기 염기; 아민가가 21 이상인 다가 아민, 암모늄염, 지방족 포스핀, 방향족 포스핀, 포스포늄염, 지방족 싸이올, 방향족 싸이올, 싸이올 유도체, 설포늄염 등의 유기 염기를 들 수 있다. 구체적으로는 예를 들면, 수산화 나트륨, 수산화 리튬, 수산화 칼륨 등의 알칼리 금속의 수산화물; 탄산 나트륨, 탄산 리튬, 탄산 칼륨 등의 알칼리 금속의 탄산염; 탄산 수소 리튬, 탄산 수소 나트륨, 탄산 수소 칼륨 등의 알칼리 금속의 탄산 수소염; 수산화 마그네슘, 수산화 칼슘 등의 알칼리 토류 금속의 수산화물; 탄산 마그네슘, 탄산 칼슘 등의 알칼리 토류 금속의 탄산염; 에틸렌다이아민, 1,2-프로페인다이아민, N-메틸-1,3-프로페인다이아민, 비스(2-아미노에틸)아민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 폴리에틸렌이민 등의 아민가가 21 이상인 다가 아민; 테트라뷰틸암모늄테트라플루오로보레이트, 헥사테실트라이메틸암모늄헥사플루오로포스페이트 등의 암모늄염; 트라이메틸포스핀 등의 지방족 포스핀; 트라이페닐포스핀 등의 방향족 포스핀; 테트라에틸포스포늄헥사플루오로포스페이트, 1H-벤조트라이아졸-1-일옥시트리스(다이메틸아미노)포스포늄헥사플루오로포스페이트, 1H-벤조트라이아졸-1-일옥시트리스(다이메틸아미노)포스포늄헥사플루오로포스페이트 등의 포스포늄염; 1-뷰테인싸이올 등의 지방족 싸이올; 페닐메테인싸이올, 싸이오펜 등의 방향족 싸이올; 2-하이드록시에틸머캅탄 등의 싸이올 유도체; 테트라플루오로 붕산 1,3-벤조다이싸이오릴륨, 테트라플루오로 붕산 다이메틸페나실설포늄 등의 설포늄염 등을 들 수 있다. 이들 구체예 중에서도, 알칼리 금속의 수산화물, 아민가가 21 이상인 다가 아민이 바람직하고, 수산화 나트륨, 수산화 리튬, 수산화 칼륨, 에틸렌다이아민, 1,2-프로페인다이아민, N-메틸-1,3-프로페인다이아민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 폴리에틸렌이민이 보다 바람직하며, 수산화 나트륨, 폴리에틸렌이민이 특히 바람직하다. 중화제는 1종만 단독으로 이용해도 되며, 2종 이상을 조합하여 이용해도 되고, 1종만 단독으로 이용하거나 또는 2종을 병용하는 것이 바람직하다. 특히, 알칼리 금속의 수산화물 1종만을 단독으로 이용하거나; 혹은 알칼리 금속의 수산화물 1종과, 아민가가 21 이상인 다가 아민 1종을 병용하는 것이 바람직하다.

[0178] 또한, 상기 "아민가가 21 이상인 다가 아민"이란, 아미노기 등의 염기성 관능기를 2개 이상 갖는 다가의 아민 중, 그 구조 중에서 차지하는 염기성 관능기의 양을 나타내는 아민가가 21 이상인 것이다. 본 발명(제1 발명 및 제2 발명)에 있어서의 아민가란, 구체적으로는 이하에 나타내는 계산식으로부터 구할 수 있다. 또한, 본 발명(제1 발명 및 제2 발명)에 있어서의 염기성 관능기란, 아미노기, 아미디노기(아미딘 구조), 구아니디노기(구아니딘 구조), 피리디노기(피리딘 구조), 포스포제노기(포스포젠 구조) 등의 염기성을 나타내는 관능기를 나타낸다.

[0179] 계산식: 아민가(meq./g)=염기성 관능기의 수/분자량

[0180] (단, 고분자량체의 경우에는, 상기 분자량을 모노머 단위당 분자량으로 하고, 상기 염기성 관능기의 수를 모노머 단위당 염기성 관능기의 수로 하여 계산을 행하는 것으로 한다.)

[0181] 제1 발명에 관한 중합체가 중화되어 있는 경우의 중화도는, 통상 50% 이상 200% 이하이며, 바람직하게는 60% 이상 150% 이하이고, 보다 바람직하게는 70% 이상 100% 이하이다. 또한, 여기에서 말하는 중화도란, 제1 발명에 관한 중합체에 포함되어 있는 카복시기, 설포기 및 인산기의 합계 몰수에 대한, 상기 중화제의 합계 몰수의 비율을 나타내는 것으로 한다. 제1 발명의 결정체가 제1 발명에 관한 중합체의 염을 함유하는 경우, 도전 조제의 분산성이 보다 향상되어, 집전체 상에 도전 조제를 보다 균일하게 분포시킬 수 있기 때문에, 전극의 전기 특성을 보다 향상시키는 것이 가능해진다.

[0182] 제1 발명에 관한 중합체는, 자체 공지의 방법에 준하여 중합 반응을 행하여, 제조하면 된다. 구체적으로는 예를 들면, 원하는 중합체에 맞추어, (i)의 단량체 및 (ii)의 단량체, 및 필요하면 (iii)의 단량체 및/또는 그 외의 단량체를, 중합 개시제의 존재하에서, 중합 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0183] 상기 중합 반응에 있어서의 (i)의 단량체 및 (ii)의 단량체의 사용량은, 제1 발명에 관한 중합체에 있어서의 (i)의 단량체에서 유래하는 구조 단위와 (ii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율(몰비)에 따라 적절히 설정하면 된다. 또, 상기 중합 반응에 있어서의 (iii)의 단량체 및/또는 그 외의 단량체의 사용량은, 제1 발명에 관한 중합체가 (iii)의 단량체 및/또는 그 외의 단량체에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 경우의 함유량

에 따라 적절히 설정하면 된다.

- [0184] 상기 중합 반응은, 자체 공지의 방법에 준하여 행하면 되고, 구체적으로는, 적당한 용매 중, 통상 30℃ 이상 200℃ 이하, 바람직하게는 60℃ 이상 150℃ 이하, 보다 바람직하게는 70℃ 이상 100℃ 이하이며, 통상 0.1시간 이상 24시간 이하, 바람직하게는 1시간 이상 10시간 이하 반응시키면 된다.
- [0185] 상기 중합 개시제로서는, 통상 이 분야에서 이용되는 것이면 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는 예를 들면 2,2'-아조비스(아이소뷰티로나이트릴), 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸발레로나이트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 2,2'-아조비스(2-메틸뷰티로나이트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 이염산염, 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘] 사수화물, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로페인], 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)프로피온아마이드], 과황산 암모늄(퍼옥소 이황산 암모늄), 과황산 칼륨(퍼옥소 이황산 칼륨), 과산화 벤조일, 과산화 라우로일 등을 들 수 있다. 이들은 1종만 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 그 중합 개시제의 사용량은, 반응물의 총 질량에 대하여 통상 0.001mol% 이상 30mol% 이하이다.
- [0186] 상기 용매로서는, 통상 이 분야에서 이용되는 것이면 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는 예를 들면 물, 메탄올, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 톨루엔, 1,4-다이옥세인, 테트라하이드로퓨란, 아이소프로판올, 메틸에틸케톤, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트 등을 들 수 있으며, 그중에서도 물이 바람직하다. 이들은 1종만 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 그 용매의 사용량은, 반응물의 총 질량에 대하여 1배(등량) 이상 20배 이하이다.
- [0187] 상기 중합 반응 후에 얻어진 생성물에 대하여, 필요에 따라, 통상 이 분야에서 행해지는 일반적인 후처리 조작 및 정제 조작을 행해도 된다. 구체적으로는 예를 들면, 여과, 세정, 추출, 감압 농축, 재결정, 증류, 칼럼 크로마토그래피 등을 행해도 된다.
- [0188] 제1 발명에 관한 중합체를 중화하는 경우, 상기 중합 반응에 의하여 얻어진 제1 발명에 관한 중합체에 대하여, 자체 공지의 방법에 준하여 중화를 행하면 된다. 구체적으로는 예를 들면, 제1 발명에 관한 중합체가 원하는 중화도가 되는 양의 상기 중화제를 첨가하여 중화를 행하면 된다. 중화를 행할 때에 이용되는 용매로서는, 상기 중합 반응에 있어서 이용되는 용매와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0189] 제1 발명에 관한 중합체 또는 그 염은, 구체적으로는 이하와 같이 제조된다.
- [0190] 즉, 몰비 5:95~95:5의 (i)의 단량체 및 (ii)의 단량체와, 필요하면 (i)의 단량체 및 (ii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량에 대하여 0.01mol% 이상 5mol% 이하의 (iii)의 단량체 및/또는 그 외의 단량체의 사용량을, 반응물의 총 질량에 대하여 0.001mol% 이상 30mol% 이하의 2,2'-아조비스(아이소뷰티로나이트릴) 등의 중합 개시제의 존재하, 반응물의 총 질량에 대하여 등량 이상 20배 이하의 물 등의 용매에, 용해 또는 분산시킨다. 그 후, 30℃ 이상 200℃ 이하로 0.1시간 이상 24시간 이하 중합 반응을 행하여, 제1 발명에 관한 중합체를 제조한다. 또, 필요하면, 얻어진 제1 발명에 관한 중합체가 원하는 중화도가 되는 양의 상기 중화제를 첨가하여, 제1 발명에 관한 중합체의 염으로 해도 된다.
- [0191] [바인더 용액]
- [0192] 제1 발명의 결합제는, 용매에 용해된 형태로, 후술하는 제1 발명의 슬러리 조성물이나 제1 발명의 전극에 포함되어 있어도 된다. 제1 발명에서는, 결합제를 용매에 용해한 것을 "바인더 용액"이라고 부르고, 특히 제1 발명의 결합제를 용매에 용해한 것을 "제1 발명에 관한 바인더 용액"이라고 부르는 것으로 한다.
- [0193] 제1 발명에 관한 바인더 용액에 있어서의 용매로서는, 통상 이 분야에서 이용되는 것이면 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는 예를 들면, 물, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 다이메틸폼아마이드, 다이메틸아세트아마이드, 메틸폼아마이드, 다이메틸설포사이드, 아세토나이트릴, 테트라하이드로퓨란, γ-뷰티로락톤, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 아세트산 에틸, 다이옥세인 등을 들 수 있으며, 그중에서도 물이 바람직하다. 이들은 1종만 단독으로 이용해도 되며, 2종 이상을 조합하여 이용해도 되고, 1종만 단독으로 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 그 용매가 물인 경우에는, 이것을 "제1 발명에 관한 바인더 수용액"이라고 불러도 된다.
- [0194] 제1 발명에 관한 바인더 용액에 있어서의 제1 발명의 결합제의 함유량(고형분의 질량)은, 원하는 제1 발명에 관한 바인더 용액의 농도에 맞추어 적절히 설정하면 되고, 통상 1질량% 이상 70질량% 이하이며, 바람직하게는 5질량% 이상 50질량% 이하이다.
- [0195] 제1 발명에 관한 바인더 용액은, 제1 발명의 결합제 및 용매 이외에도, 통상 이 분야에서 일반적으로 사용되는

다양한 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 예를 들면, 분산제, 증점제, 금속 결착제(예를 들면 아미노트라이아졸 등), 환원제(예를 들면 아스코브산 등), 방부제(예를 들면 염화 세틸피리디늄 등), 방청제, 방미제(防黴劑), 향균제, 소취제, 레벨링제, 소포제, 블리스터 방지제, 황변 방지제, 정전 방지제, 대전 조정제, 전해액 분해 억제제, 산화 방지제, 노화 방지제, 광안정제, 자외선 흡수제, 틱소화제, 동결 안정제, pH 조정제, 윤활제, 레올로지 컨트롤제, 성막 조제 등을 들 수 있다. 이들은 목적에 따라, 1종만 단독으로 이용해도 되며, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 제1 발명에 관한 바인더 용액에 있어서의 다양한 첨가제의 함유량은, 제1 발명의 결착제의 함유량에 대하여, 통상 10질량% 이하이며, 바람직하게는 5질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 1질량% 이하이다.

[0196] [제1 발명의 슬러리 조성물]

[0197] 제1 발명의 슬러리 조성물은, 제1 발명의 결착제를 포함하는, 축전 디바이스용의 전극 제작을 위한 조성물이다. 보다 상세하게는, 제1 발명의 결착제(또는 제1 발명에 관한 바인더 용액) 외에, 활물질과 용매, 및 필요하면 도전 조제를 포함하는 조성물이다. 제1 발명의 슬러리 조성물은, 정극 제작용이어도 되고 부극 제작용이어도 되지만, 부극 제작용인 것이 바람직하다.

[0198] 제1 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 제1 발명의 결착제의 함유량은, 용매를 포함하지 않는 제1 발명의 슬러리 조성물의 총 질량에 대하여, 통상 0.1질량% 이상 30질량% 이하이며, 바람직하게는 0.5질량% 이상 20질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 1질량% 이상 10질량% 이하이다.

[0199] 제1 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 활물질로서는, 통상 이 분야에서 이용되는 것이면 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는 예를 들면, 탄소, 실리콘, 저마늄, 주석, 납, 아연, 알루미늄, 인듐, 안티모니, 비스무트, 나트륨, 마그네슘, 타이타늄, 이들을 원소로서 포함하는 화합물(산화물 등) 등을 들 수 있으며, 그중에서도 탄소, 실리콘 또는 실리콘을 원소로서 포함하는 화합물이 바람직하다. 이들은 1종만 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0200] 상기 탄소로서는, 예를 들면, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 등의 흑연계 탄소 재료(흑연), 카본 블랙, 활성탄, 탄소 섬유, 코크스, 소프트 카본, 하드 카본 등을 들 수 있다. 이들 구체예 중에서도, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 등의 흑연이 바람직하다. 그 천연 흑연으로서, 인편상(鱗片狀) 흑연, 괴상(塊狀) 흑연 등을 들 수 있다. 그 인조 흑연으로서, 괴상 흑연, 기상 성장 흑연, 인편상 흑연, 섬유상 흑연 등을 들 수 있다.

[0201] 상기 실리콘 또는 실리콘을 원소로서 포함하는 화합물로서는, 실리콘 외에, SiO, SiO₂ 등의 실리콘 산화물, 금속과 결합한 실리콘 SiM(M은, 마그네슘, 철, 칼슘, 코발트, 니켈, 붕소, 구리, 망가니즈, 은, 바나듐, 세륨, 아연 등의 금속을 나타낸다) 등을 들 수 있으며, 그중에서도 실리콘, 실리콘 산화물이 바람직하고, 실리콘이 보다 바람직하다. 또, 실리콘 표면의 일부 또는 전부에 탄소를 피복(코팅)한 것이어도 되고, 예를 들면, 탄소 코팅된 실리콘, 실리콘 산화물, 금속과 결합한 실리콘 등을 들 수 있으며, 그중에서도 탄소 코팅된 실리콘, 실리콘 산화물이 바람직하고, 탄소 코팅된 실리콘 산화물이 보다 바람직하다.

[0202] 제1 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 활물질로서는, 상기 탄소를 1종 이상 및/또는 상기 실리콘 또는 실리콘을 원소로서 포함하는 화합물을 1종 이상 함유하는 것이 바람직하고, 상기 탄소를 1종 이상 및 상기 실리콘 또는 실리콘을 원소로서 포함하는 화합물을 1종 이상 함유하는 것이 보다 바람직하다. 보다 구체적으로는, 천연 흑연, 인조 흑연 또는 팽창 흑연으로부터 선택되는 적어도 1종과, 실리콘, 실리콘 산화물, 탄소 코팅된 실리콘 또는 탄소 코팅된 실리콘 산화물로부터 선택되는 적어도 1종을 혼합한 것을 함유하는 활물질을 들 수 있으며, 천연 흑연과 탄소 코팅된 실리콘 산화물을 함유하는 활물질이 바람직하다.

[0203] 제1 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 활물질의 평균 입자경은, 사용하는 활물질의 종류에 따라 다르지만, 통상 0.001 μ m 이상 100 μ m 이하이며, 바람직하게는 0.01 μ m 이상 50 μ m 이하이고, 보다 바람직하게는 0.1 μ m 이상 30 μ m 이하이다.

[0204] 제1 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 활물질의 함유량은, 용매를 포함하지 않는 제1 발명의 슬러리 조성물의 총 질량에 대하여, 통상 30질량% 이상 99.9질량% 이하이며, 바람직하게는 40질량% 이상 99질량% 이하이고, 바람직하게는 50질량% 이상 98질량% 이하이다.

[0205] 제1 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 도전 조제는, 통상 이 분야에서 이용되는 것이면 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는 예를 들면, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 퍼니스 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙; 카본 나노 튜브, 카본 나노혼 등의 나노 카본 등을 들 수 있으며, 그중에서도 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙이 바람직하고, 아세틸렌

블랙이 보다 바람직하다. 이들은 1종만 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

- [0206] 제1 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 도전 조제의 평균 입자경은, 사용하는 도전 조제의 종류에 따라 다르지만, 통상 0.001 μm 이상 50 μm 이하이며, 바람직하게는 0.01 μm 이상 10 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 0.02 μm 이상 1 μm 이하이다.
- [0207] 제1 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 도전 조제의 함유량은, 용매를 포함하지 않는 제1 발명의 슬러리 조성물의 총 질량에 대하여, 통상 0.1질량% 이상 40질량% 이하이며, 바람직하게는 0.5질량% 이상 30질량% 이하이고, 바람직하게는 1질량% 이상 20질량% 이하이다.
- [0208] 제1 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 용매로서는, 통상 이 분야에서 이용되는 것이면 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는 예를 들면, 물, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 다이메틸폼아마이드, 다이메틸아세트아마이드, 메틸폼아마이드, 다이메틸설폭사이드, 아세트나이트릴, 테트라하이드로퓨란, γ -부티로락톤, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 아세트산 에틸, 다이옥세인 등을 들 수 있으며, 그중에서도 물이 바람직하다. 이들은 1종만 단독으로 이용해도 되며, 2종 이상을 조합하여 이용해도 되고, 1종만 단독으로 이용하는 것이 바람직하다. 또, 제1 발명의 결합제가 바인더 용액의 형태로 제1 발명의 슬러리 조성물에 포함되어 있는 경우, 제1 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 용매는, 제1 발명에 관한 바인더 용액에 있어서의 용매와 동일한 것이 바람직하다.
- [0209] 제1 발명의 슬러리 조성물은, 제1 발명의 결합제, 활물질, 도전 조제 및 용매 이외에도, 통상 이 분야에서 일반적으로 사용되는 지지염, 첨가제 등을 포함하고 있어도 된다.
- [0210] 그 지지염으로서, 예를 들면 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}(\text{LiBETI})$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 등을 들 수 있다. 그 첨가제로서는, 분산제, 증점제, 금속 결합제, 환원제, 방부제, 방청제, 방미제, 항균제, 소취제, 레벨링제, 소포제, 블리스터 방지제, 황변 방지제, 정전 방지제, 대전 조정제, 전해액 분해 억제제, 산화 방지제, 노화 방지제, 광안정제, 자외선 흡수제, 텍소화제, 동결 안정제, pH 조정제, 윤활제, 레올로지 컨트롤제, 성막 조제 등을 들 수 있다. 이들은 목적에 따라, 1종만 단독으로 이용해도 되며, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 그 지지염 및 그 첨가제의 함유량은, 통상 이 분야에서 이용되는 양에 준하여 적절히 설정하면 된다.
- [0211] 제1 발명의 슬러리 조성물은 자체 공지의 방법에 준하여 조제하면 되고, 구체적으로는 예를 들면, 원하는 슬러리 조성물에 맞추어, 제1 발명의 결합제, 활물질, 및 필요하면 도전 조제, 지지염 및/또는 첨가제를, 용매 중에서 상기 함유량이 되도록 적절히 혼합함으로써 조제할 수 있다.
- [0212] [제1 발명의 전극]
- [0213] 제1 발명의 전극은, 제1 발명의 슬러리 조성물로 이루어지는, 축전 디바이스용의 전극이다. 보다 상세하게는, 제1 발명의 결합제(또는 제1 발명에 관한 바인더 용액), 활물질, 용매, 및 필요하면 도전 조제, 지지염 및/또는 첨가제를 포함하는 제1 발명의 슬러리 조성물 유래의 전극 합재층과, 집전체를 갖는 것이다. 제1 발명의 전극은, 부극으로서도 정극으로서도 이용할 수 있지만, 정극으로서 이용하는 것이 바람직하다.
- [0214] 제1 발명의 전극에 있어서의 집전체는, 통상 이 분야에서 이용되는 것이면 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는 예를 들면, 백금, 구리, 스테인리스(SUS), 하스텔로이, 알루미늄, 철, 크로뮴, 니켈, 타이타늄, 인코넬, 폴리브데넘, 그래파이트, 카본 등의 도전성의 재료로 구성되며, 판, 박(시트, 페이퍼), 메시, 익스팬드 그리드(익스팬드 메탈), 펀치드 메탈 등의 형상을 갖는 집전체를 들 수 있다. 그 집전체의 메시의 눈 크기, 선 직경, 메시수 등은 특별히 제한되지 않고, 종래 공지의 것을 사용할 수 있다. 그 집전체의 두께는, 통상 1 μm 이상 300 μm 이하이며, 바람직하게는 5 μm 이상 30 μm 이하이다. 그 집전체의 크기는, 전지의 사용 용도에 따라 결정된다. 대형의 전지에 이용되는 대형의 전극을 제작한다면, 면적이 큰 집전체가 이용되고, 소형의 전극을 제작한다면, 면적이 작은 집전체가 이용된다.
- [0215] 제1 발명의 전극은 자체 공지의 방법에 준하여 제조하면 되고, 구체적으로는 예를 들면, 제1 발명의 슬러리 조성물을 집전체 상에 도포 또는 압착하여, 이것을 건조시켜 집전체 상에 전극 합재층을 형성시킴으로써 제작할 수 있다. 그 전극 합재층의 두께는, 통상 1 μm 이상 1000 μm 이하이며, 바람직하게는 1 μm 이상 500 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 1 μm 이상 300 μm 이하이다.
- [0216] 제1 발명의 전극의 제조에 있어서, 제1 발명의 슬러리 조성물의 사용량은, 건조 후에 전극 합재층의 두께가 상기 범위가 되도록 적절히 설정하면 된다.
- [0217] 제1 발명의 전극의 제조에 있어서, 제1 발명의 슬러리 조성물의 집전체 상으로의 도포 또는 압착은, 자체 공지

의 방법에 준하여 이루어지면 되고, 구체적인 도포·압착 방법으로는 예를 들면, 자주형 코터, 잉크젯법, 독터 블레이드법, 스프레이법, 다이 코트법, 또는 이들의 조합을 이용할 수 있다. 이들 구체에 중에서도, 얇은 층을 형성할 수 있는 독터 블레이드법, 잉크젯법, 다이 코트법이 바람직하고, 독터 블레이드법, 다이 코트법이 보다 바람직하다.

[0218] 제1 발명의 전극의 제조에 있어서, 제1 발명의 슬러리 조성물의 건조는, 자체 공지의 방법에 준하여 이루어지면 되고, 통상 가열 처리에 의하여 이루어진다. 가열 시의 건조 조건(진공의 필요 여부, 건조 시간, 건조 온도)은, 제1 발명의 슬러리 조성물의 도포량이나 제1 발명의 슬러리 조성물 중의 용매의 휘발 속도에 따라 적절히 설정하면 된다. 구체적인 건조 방법으로는 예를 들면, 공기 중 또는 진공 중에서, 통상 50℃ 이상 400℃ 이하, 바람직하게는 70℃ 이상 200℃ 이하이며, 통상 1시간 이상 20시간 이하, 바람직하게는 3시간 이상 15시간 이하 건조시키면 된다. 또, 건조 조건을 바꾸어 2회 이상 가열 처리를 행해도 된다.

[0219] 제1 발명의 전극의 제조에 있어서, 필요하면 상기 건조 전후에 프레스 처리를 행해도 된다. 그 프레스 처리는 자체 공지의 방법에 준하여 이루어지면 되고, 구체적인 프레스 처리의 방법으로는 예를 들면, 캘린더 롤법, 평판 프레스 등을 들 수 있으며, 캘린더 롤법이 바람직하다.

[0220] [제1 발명의 축전 디바이스]

[0221] 제1 발명의 축전 디바이스는, 제1 발명의 전극을 갖고, 화학적, 물리적 또는 물리 화학적으로 전기를 비축할 수 있는 장치 또는 소자 등을 가리키며, 구체적으로는 예를 들면, 마그네슘 이온 등의 다가 이온 이차 전지; 리튬 이온 이차 전지; 나트륨 이온 이차 전지; 칼륨 이온 이차 전지; 니켈 수소 축전지; 니켈 카드뮴 축전지; 납 축전지 등의 이차 전지(축전지), 리튬 이온 커패시터 등의 전기 이중층 커패시터(전기 이중층 콘덴서) 등, 충방전 가능한 디바이스를 들 수 있다. 이들 구체에 중에서도, 리튬 이온 커패시터나 리튬 이온 이차 전지 등의 리튬 이온을 이용한 축전 디바이스가 바람직하고, 리튬 이온 이차 전지가 보다 바람직하다.

[0222] 제1 발명의 축전 디바이스의 구성은, 통상 이 분야에서 이용되는 일반적인 축전 디바이스와 동일한 구성이면 되고, 구체적으로는 예를 들면, 정극 및 부극을 세퍼레이터를 개재하여 대향 배치하며, 필요하면 전해액을 함침시킨 것이다. 제1 발명의 축전 디바이스는, 그 정극 및/또는 부극으로서 제1 발명의 전극을 구비하고 있는 것이면 되고, 제1 발명의 전극 이외에 제1 발명의 축전 디바이스를 구성하는 부재로서는, 통상 이 분야에서 일반적으로 사용되는 부재를 적절히 채용할 수 있다.

[0223] 제1 발명의 축전 디바이스에 있어서의 세퍼레이터로서는, 정극과 부극을 전기적으로 절연하는 한편 이온이 투과 가능한 것이면 되고, 예를 들면, 유리 섬유(글라스 파이버), 다공성 폴리올레핀 등의 미다공성 고분자 등을 들 수 있다. 그 다공성 폴리올레핀의 구체예로서는, 예를 들면, 다공성 폴리에틸렌, 다공성 폴리프로필렌, 다공성 폴리에틸렌과 다공성 폴리프로필렌을 중첩하여 복층으로 한 것 등을 들 수 있다.

[0224] 제1 발명의 축전 디바이스에 있어서의 전해액으로서, 전해질, 유기 용매 및 첨가제를 포함하는 비수 전해액이 바람직하다. 그 전해질은 원하는 축전 디바이스에 따라 다르지만, 예를 들면 리튬 이온 이차 전지의 경우, LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiCl , LiBr , LiClO_4 , LiBrO_4 , LiIO_4 , LiCH_3SO_3 , LiCF_3SO_3 등의 리튬염을 들 수 있으며, 그중에서도 LiPF_6 이 바람직하다. 이들은 1종만 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 비수 전해액 중의 전해질의 함유량은, 통상 0.05mol/L 이상 15mol/L 이하이며, 바람직하게는 0.1mol/L 이상 5mol/L 이하이다.

[0225] 상기 비수 전해액 중의 유기 용매로서는, 구체적으로는 예를 들면, 에틸렌카보네이트, 다이메틸카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, γ -부티로락톤(락톤류), 설포레인 등을 들 수 있으며, 그중에서도 에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 다이메틸카보네이트가 바람직하다. 이들은 1종만 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0226] 상기 비수 전해액 중의 첨가제로서는, 구체적으로는 예를 들면, 바이닐렌카보네이트, 플루오로바이닐렌카보네이트, 메틸바이닐렌카보네이트, 플루오로메틸바이닐렌카보네이트, 에틸바이닐렌카보네이트, 프로필바이닐렌카보네이트, 뷰틸바이닐렌카보네이트, 다이프로필바이닐렌카보네이트, 4,5-다이메틸바이닐렌카보네이트, 4,5-다이에틸바이닐렌카보네이트, 바이닐에틸렌카보네이트, 다이바이닐에틸렌카보네이트, 페닐에틸렌카보네이트, 다이알릴카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 카테콜카보네이트, 1,3-프로페인설통, 뷰테인설통 등을 들 수 있고, 그중에서도 바이닐렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트가 바람직하다. 이들은 1종만 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 비수 전해액 중의 첨가제의 함유량은, 통상 0.05질량% 이상 15질량% 이하

며, 바람직하게는 0.1질량% 이상 5질량% 이하이다.

- [0227] 제1 발명의 축전 디바이스에 있어서의 비수 전해액은, 전해질 및 유기 용매 외에, 통상 이 분야에서 이용되는 피막 형성제, 과충전 방지제, 탈산소제, 탈수제, 난연제 등의 첨가제, 및 크라운 에터 등의 배위성의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.
- [0228] 제1 발명의 축전 디바이스는, 그 형상에 특별히 제한은 없고, 내부 형상으로서 권회형, 적층형 등, 외부 형상으로서 코인형, 래미네이팅형(파우치형), 각형(角型), 원통형 등, 통상 이 분야에서 일반적으로 사용되는 형상을 적절히 채용할 수 있다.
- [0229] [제2 발명의 결착제]
- [0230] 제2 발명에 관한 결착제는, (i) 에틸렌성 불포화 카복실산 단량체, 및 (ii) 하이드록시기, 다이알킬아미노기, 아세틸기, 설포기, 인산기 및 사이아노기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 에틸렌성 불포화 단량체에서 유래하는 구조 단위를 포함하고, 또한, 모노아민, 아민가가 21 미만인 다가 아민 및/또는 오늄하이드록사이드로 중화된 중합체의 염(이하, 제2 발명에 관한 중합체로 약기하는 경우가 있다.)을 함유하는 것이다.
- [0231] 제2 발명에 관한 중합체에 있어서의 (i)의 단량체 및 (ii)의 단량체의 구체예로서는, 제1 발명에 관한 중합체에 있어서의 (i)의 단량체 및 (ii)의 단량체의 구체예와 각각 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다. 또, 제2 발명에 관한 중합체에 있어서의, (i)의 단량체에서 유래하는 구조 단위와 (ii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율(몰비)은, 제1 발명에 관한 중합체에 있어서의 함유 비율과 동일하다.
- [0232] 제2 발명에 관한 중합체는, (i)의 단량체 및 (ii)의 단량체 외에, (iii) 중합성 불포화기를 2개 이상 갖는 단량체에서 유래하는 구조 단위를 더 포함하는 것이어도 된다. 제2 발명에 관한 중합체에 있어서의 (iii)의 단량체의 구체예로서는, 제1 발명에 관한 중합체에 있어서의 (iii)의 단량체의 구체예와 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다. 또, 제2 발명에 관한 중합체가 (iii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 경우, 그 함유량은, 제1 발명에 관한 중합체가 (iii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 경우의 (iii)의 단량체의 함유량과 동일하다.
- [0233] 제2 발명에 관한 중합체는, (i)의 단량체, (ii)의 단량체, 및 (iii)의 단량체 이외에도, 통상 이 분야에서 일반적으로 사용되는 단량체에서 유래하는 구조 단위를 적절히 포함하고 있어도 된다. 당해 단량체는, 제1 발명에 관한 중합체에 있어서의 그 외의 단량체와 동일하고, 그 함유량도, 제1 발명에 관한 중합체가 그 외의 단량체에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 경우의 그 외의 단량체의 함유량과 동일하다.
- [0234] 또, 제2 발명에 관한 중합체는, (i)의 단량체, (ii)의 단량체, 및 (iii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위를, 각각 2종 이상 포함하고 있어도 된다.
- [0235] 제2 발명에 관한 중합체의 구체예로서는, 제1 발명에 관한 중합체의 구체예와 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다.
- [0236] 제2 발명에 관한 중합체는, 모노아민, 아민가가 21 미만인 다가 아민 및/또는 오늄하이드록사이드(이하, 제2 발명에 관한 중화제로 약기하는 경우가 있다.)로 중화된 중합체의 염이다. 제2 발명에 관한 중합체는, 제2 발명에 관한 중화제에 의하여, (i)의 단량체에서 유래하는 구조 단위 중의 카복시기 및/또는 (ii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위 중의 설포기 혹은 인산기의 일부 또는 전부가 중화된 것이 바람직하다.
- [0237] 제2 발명에 관한 중화제에 있어서의 모노아민이란, 염기성 관능기를 1개만 갖는 단가(單價)의 아민이다. 구체적으로는 예를 들면, tert-부틸아민, 아밀아민(펜틸아민), 옥틸아민, 다이아이소프로필에틸아민, 다이부틸아민, 트라이에틸아민, 벤질아민, 아닐린, 모노에탄올아민, N,N-다이에틸에탄올아민, 비스(2-사이아노에틸)아민, 트리스(2-사이아노에틸)아민, 3-아미노프로피오나이트릴, 3-메톡시프로필아민, 3-아미노트라이아졸, 3-아미노프로필 트라이메톡시실레인 등의 아미노기를 1개 갖는 모노아민 또는 그 유도체; 다이아자바이사이클로노넨 등의 아미디노기(아미딘 구조)를 1개 갖는 모노아민 또는 그 유도체; 테트라메틸구아니딘, 다이아자바이사이클로노넨 등의 구아니디노기(구아니딘 구조)를 1개 갖는 모노아민 또는 그 유도체; 피리딘 등의 피리디노기(피리딘 구조)를 1개 갖는 모노아민 또는 그 유도체; 핵사플루오로사이클로트라이포스파젠, 핵사클로로사이클로트라이포스파젠 등의 포스파제노기(포스파젠 구조)를 1개 갖는 모노아민 또는 그 유도체 등을 들 수 있다. 이들 구체예 중에서도, 모노에탄올아민, N,N-다이에틸에탄올아민, 3-메톡시프로필아민, 3-아미노트라이아졸이 바람직하고, 3-메톡시프로필아민, 3-아미노트라이아졸이 특히 바람직하다.
- [0238] 제2 발명에 관한 중화제에 있어서의 아민가가 21 미만인 다가 아민이란, 염기성 관능기를 2개 이상 갖는 다가의

아민 중, 그 구조 중에서 차지하는 염기성 관능기의 양을 나타내는 아민가가 21 미만인 것이다. 당해 다가 아민 중에서도 저분자의 것이 바람직하고, 구체적으로는 당해 다가 아민의 분자량이 600 이하인 것이 바람직하다. 구체적으로는 예를 들면, 3,5-다이아미노트라이아졸, 4-다이메틸아미노피리딘, 폴리(프로필렌글라이콜)비스(2-아미노프로필에터)(JEFFAMINE(등록 상표) D-400), 0,0'-비스(2-아미노프로필)폴리프로필렌글라이코-블록-폴리에틸렌글라이콜-블록-폴리프로필렌글라이콜(JEFFAMINE(등록 상표) ED-600) 등을 들 수 있다. 이들 구체에 중에서도, 3,5-다이아미노트라이아졸, 폴리(프로필렌글라이콜)비스(2-아미노프로필에터), 0,0'-비스(2-아미노프로필)폴리프로필렌글라이코-블록-폴리에틸렌글라이콜-블록-폴리프로필렌글라이콜이 바람직하고, 3,5-다이아미노트라이아졸, 0,0'-비스(2-아미노프로필)폴리프로필렌글라이코-블록-폴리에틸렌글라이콜-블록-폴리프로필렌글라이콜이 특히 바람직하다.

[0239] 제2 발명에 관한 중화제에 있어서의 오늄하이드록사이드로서는, 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄하이드록사이드, 포스포늄하이드록사이드, 셀포늄하이드록사이드 등을 들 수 있다. 구체적으로는 예를 들면, 벤질트라이메틸암모늄하이드록사이드, 테트라뷰틸암모늄하이드록사이드 등의 암모늄하이드록사이드; 테트라뷰틸포스포늄하이드록사이드 등의 포스포늄하이드록사이드; 트라이메틸셀포늄하이드록사이드 등의 셀포늄하이드록사이드 등을 들 수 있다. 이들 구체에 중에서도, 암모늄하이드록사이드가 바람직하고, 벤질트라이메틸암모늄하이드록사이드, 테트라뷰틸암모늄하이드록사이드가 특히 바람직하다.

[0240] 제2 발명에 관한 중화제의 구체에 중에서도, 3-메톡시프로필아민, 3-아미노트라이아졸, 3,5-다이아미노트라이아졸, 폴리(프로필렌글라이콜)비스(2-아미노프로필에터)(JEFFAMINE(등록 상표) D-400), 0,0'-비스(2-아미노프로필)폴리프로필렌글라이코-블록-폴리에틸렌글라이콜-블록-폴리프로필렌글라이콜(JEFFAMINE(등록 상표) ED-600), 테트라뷰틸암모늄하이드록사이드가 바람직하고, 3-메톡시프로필아민, 3-아미노트라이아졸, 3,5-다이아미노트라이아졸, 폴리(프로필렌글라이콜)비스(2-아미노프로필에터)(JEFFAMINE(등록 상표) D-400), 0,0'-비스(2-아미노프로필)폴리프로필렌글라이코-블록-폴리에틸렌글라이콜-블록-폴리프로필렌글라이콜(JEFFAMINE(등록 상표) ED-600)이 보다 바람직하며, 3,5-다이아미노트라이아졸, 0,0'-비스(2-아미노프로필)폴리프로필렌글라이코-블록-폴리에틸렌글라이콜-블록-폴리프로필렌글라이콜(JEFFAMINE(등록 상표) ED-600)이 특히 바람직하다. 제2 발명에 관한 중화제는 1종만 단독으로 이용해도 되며, 2종 이상을 조합하여 이용해도 되고, 1종만 단독으로 이용하는 것이 바람직하다.

[0241] 또, 제2 발명에 관한 중화제 외에도, 종래 공지의 중화제를 병용해도 된다. 병용하는 중화제로서는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물, 탄산염, 탄산 수소염 등의 무기 염기를 들 수 있다. 구체적으로는 예를 들면, 수산화 나트륨, 수산화 리튬, 수산화 칼륨 등의 알칼리 금속의 수산화물; 탄산 나트륨, 탄산 리튬, 탄산 칼륨 등의 알칼리 금속의 탄산염; 탄산 수소 리튬, 탄산 수소 나트륨, 탄산 수소 칼륨 등의 알칼리 금속의 탄산 수소염; 수산화 마그네슘, 수산화 칼슘 등의 알칼리 토류 금속의 수산화물; 탄산 마그네슘, 탄산 칼슘 등의 알칼리 토류 금속의 탄산염 등을 들 수 있다. 이들 구체에 중에서도, 알칼리 금속의 수산화물이 바람직하고, 수산화 나트륨이 특히 바람직하다. 병용하는 중화제는, 1종만을 제2 발명에 관한 중화제와 병용해도 되며, 2종 이상을 조합하여 제2 발명에 관한 중화제와 병용해도 되고, 1종만을 제2 발명에 관한 중화제와 병용하는 것이 바람직하다. 특히, 알칼리 금속의 수산화물 1종만을 제2 발명에 관한 중화제와 병용하는 것이 바람직하다.

[0242] 제2 발명에 관한 중합체의 중화도는, 통상 50% 이상 300% 이하이며, 바람직하게는 60% 이상 200% 이하이고, 보다 바람직하게는 70% 이상 150% 이하이다. 또한, 여기에서 말하는 중화도란, 제2 발명에 관한 중합체에 포함되어 있는 카복시기, 설포기 및 인산기의 합계 몰수에 대한, 제2 발명에 관한 중화제의 합계 몰수의 비율을 나타내는 것으로 한다. 제2 발명의 결착제는, 제2 발명에 관한 중합체를 함유함으로써 제조하는 전극의 유연성이 향상되어, 권회성이 우수한 전극의 제조가 가능해진다.

[0243] 제2 발명에 관한 중합체는, 자체 공지의 방법에 준하여 중합 반응 및 중화를 행하여, 제조하면 된다. 구체적으로는 예를 들면, 제1 발명에 관한 중합체와 동일한 중합 반응을 행하고, 당해 중합 반응에 의하여 얻어진 중합체에 대하여, 원하는 중화도가 되는 양의 제2 발명에 관한 중화제를 첨가하여 중화를 행하면 된다. 중화를 행할 때에 이용되는 용매로서는, 제1 발명에 관한 중합체의 중합 반응에 있어서 이용되는 용매와 동일한 것을 들 수 있다.

[0244] [바인더 용액]

[0245] 제2 발명의 결착제는, 용매에 용해된 형태로, 후술하는 제2 발명의 슬러리 조성물이나 제2 발명의 전극에 포함되어 있어도 된다. 제2 발명에서는, 결착제를 용매에 용해한 것을 "바인더 용액"이라고 부르고, 특히 제2 발명의 결착제를 용매에 용해한 것을 "제2 발명에 관한 바인더 용액"이라고 부르는 것으로 한다.

- [0246] 제2 발명에 관한 바인더 용액에 있어서의 용매로서는, 제2 발명에 관한 바인더 용액에 있어서의 용매와 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다. 또한, 그 용매가 물인 경우에는, 이것을 "제2 발명에 관한 바인더 수용액"이라고 불러도 된다.
- [0247] 제2 발명에 관한 바인더 용액에 있어서의 제2 발명의 결착제의 함유량(고형분의 질량)은, 원하는 제2 발명에 관한 바인더 용액의 농도에 맞추어 적절히 설정하면 되고, 통상 1질량% 이상 70질량% 이하이며, 바람직하게는 5질량% 이상 50질량% 이하이다.
- [0248] 제2 발명에 관한 바인더 용액은, 제2 발명의 결착제 및 용매 이외에도, 통상 이 분야에서 일반적으로 사용되는 다양한 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 그 첨가제는, 제1 발명에 관한 바인더 용액에 있어서의 다양한 첨가제와 동일한 것을 들 수 있으며, 그 함유량도, 제1 발명에 관한 바인더 용액이 다양한 첨가제를 포함하는 경우의 첨가제의 함유량과 동일하다.
- [0249] [제2 발명의 슬러리 조성물]
- [0250] 제2 발명의 슬러리 조성물은, 제2 발명의 결착제를 포함하는, 축전 디바이스용의 전극 제작을 위한 조성물이다. 보다 상세하게는, 제2 발명의 결착제(또는 제2 발명에 관한 바인더 용액) 외에, 활물질 및 용매, 및 필요하면 도전 조제를 포함하는 조성물이다. 제2 발명의 슬러리 조성물은, 정극 제작용이어도 되고 부극 제작용이어도 되지만, 부극 제작용인 것이 바람직하다.
- [0251] 제2 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 제2 발명의 결착제의 함유량은, 용매를 포함하지 않는 제2 발명의 슬러리 조성물의 총 질량에 대하여, 통상 0.1질량% 이상 30질량% 이하이며, 바람직하게는 0.5질량% 이상 20질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 1질량% 이상 10질량% 이하이다.
- [0252] 제2 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 활물질, 도전 조제 및 용매로서는, 제1 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 활물질, 도전 조제 및 용매와 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다. 또, 제2 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 활물질, 도전 조제 및 용매의 함유량은, 제1 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 활물질, 도전 조제 및 용매의 함유량과 동일하다.
- [0253] 제2 발명의 슬러리 조성물은, 제2 발명의 결착제, 활물질, 도전 조제 및 용매 이외에도, 통상 이 분야에서 일반적으로 사용되는 지지염, 첨가제 등을 포함하고 있어도 된다. 그 지지염 및 그 첨가제는, 제1 발명의 슬러리 조성물에 있어서의 지지염 및 첨가제와 동일한 것을 들 수 있으며, 그 함유량은, 통상 이 분야에서 이용되는 양에 준하여 적절히 설정하면 된다.
- [0254] 제2 발명의 슬러리 조성물은 자체 공지의 방법에 준하여 조제하면 되고, 구체적으로는 예를 들면, 원하는 슬러리 조성물에 맞추어, 제2 발명의 결착제, 활물질, 및 필요하면 도전 조제, 지지염 및/또는 첨가제를, 용매 중에서 상기 함유량이 되도록 적절히 혼합함으로써 조제할 수 있다.
- [0255] [제2 발명의 전극]
- [0256] 제2 발명의 전극은, 제2 발명의 슬러리 조성물로 이루어지는, 축전 디바이스용의 전극이다. 보다 상세하게는, 제2 발명의 결착제(또는 제2 발명에 관한 바인더 용액), 활물질, 용매, 및 필요하면 도전 조제, 지지염 및/또는 첨가제를 포함하는 제2 발명의 슬러리 조성물 유래의 전극 합재층과, 집전체를 갖는 것이다. 제2 발명의 전극은, 부극으로서도 정극으로서도 이용할 수 있지만, 정극으로서 이용하는 것이 바람직하다.
- [0257] 제2 발명의 전극에 있어서의 집전체로서는, 제1 발명의 전극에 있어서의 집전체와 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다.
- [0258] 제2 발명의 전극은, 제1 발명의 전극과 동일한 제조 방법으로 제조하면 된다.
- [0259] 제2 발명의 전극의 제조에 있어서, 제2 발명의 슬러리 조성물의 사용량은, 건조 후에 전극 합재층의 두께가 원하는 두께가 되도록 적절히 설정하면 된다.
- [0260] 제2 발명의 전극의 제조에 있어서, 제2 발명의 슬러리 조성물의 집전체 상으로의 도포 또는 압착은, 제1 발명의 슬러리 조성물의 집전체 상으로의 도포 또는 압착과 동일하게 행하면 된다.
- [0261] 제2 발명의 전극의 제조에 있어서, 제2 발명의 슬러리 조성물의 건조는, 제1 발명의 슬러리 조성물의 건조와 동일하게 행하면 된다.
- [0262] 제2 발명의 전극의 제조에 있어서, 필요하면 상기 건조 전후에 프레스 처리를 행해도 된다. 그 프레스 처리는,

제1 발명의 전극의 제조에 있어서의 프레스 처리와 동일하게 행하면 된다.

[0263] [제2 발명의 축전 디바이스]

[0264] 제2 발명의 축전 디바이스는, 제2 발명의 전극을 갖고, 화학적, 물리적 또는 물리 화학적으로 전기를 비축할 수 있는 장치 또는 소자 등을 가리킨다. 구체적으로는 예를 들면, 제1 발명의 축전 디바이스와 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다.

[0265] 제2 발명의 축전 디바이스의 구성은, 제1 발명의 축전 디바이스와 동일한 것을 들 수 있다. 또, 제2 발명의 전극 이외에 제2 발명의 축전 디바이스를 구성하는 부재로서는, 제1 발명의 전극 이외에 제1 발명의 축전 디바이스를 구성하는 부재와 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다.

[0266] 제2 발명의 축전 디바이스는, 그 형상에 특별히 제한은 없고, 내부 형상으로서 권회형, 적층형 등, 외부 형상으로서 코인형, 래미네이팅형(파우치형), 각형, 원통형 등, 통상 이 분야에서 일반적으로 사용되는 형상을 적절히 채용할 수 있다.

[0267] 이하에 실시예 및 비교예를 들어 본 발명(제1 발명 및 제2 발명)을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 의하여 결코 한정되는 것은 아니다.

[0268] 실시예

[0269] (실시예 1)

[0270] 교반 장치, 냉각관, 온도계, 질소 도입관을 구비한 1000mL의 셰퍼러블 플라스크에, 이온 교환수 435질량부, 아크릴산 22질량부(0.31mol)(도아 고세이(주)제), 2-하이드록시에틸아크릴레이트 22질량부(0.19mol)(오사카 유키가가쿠 고교(주)제), 및 N,N-메틸렌비스아크릴아마이드 0.21질량부(0.0014mol)(후지필름 와코 준야쿠(주)제)를 넣어, 질소 기류하에서 내온이 77℃가 될 때까지 가열했다. 이어서, 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘] 사수화물 0.34질량부(상품명: VA-057, 후지필름 와코 준야쿠(주)제)를 더하여, 얻어진 용액을 77℃에서 4시간 반응시켰다. 반응 후, 실온까지 냉각하고, 48% 수산화 나트륨 수용액 20질량부(도아 고세이(주)제)를 더하여, 바인더 수용액 1(고형분 10%)을 얻었다.

[0271] (실시예 2)

[0272] 이온 교환수를 435질량부 대신에 461질량부, 아크릴산을 22질량부 대신에 5.0질량부(0.069mol), 2-하이드록시에틸아크릴레이트를 22질량부 대신에 45질량부(0.39mol), N,N-메틸렌비스아크릴아마이드를 0.21질량부 대신에 0.20질량부(0.0013mol), 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘] 사수화물을 0.34질량부 대신에 0.31질량부, 48% 수산화 나트륨 수용액을 20질량부 대신에 4.6질량부 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법에 의하여 바인더 수용액 2(고형분 10%)을 얻었다.

[0273] (실시예 3)

[0274] 이온 교환수를 435질량부 대신에 521질량부, 아크릴산을 22질량부 대신에 11질량부(0.15mol), 2-하이드록시에틸아크릴레이트를 22질량부 대신에 44질량부(0.38mol), N,N-메틸렌비스아크릴아마이드를 0.21질량부 대신에 0.27질량부(0.0018mol), 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘] 사수화물을 0.34질량부 대신에 0.42질량부, 48% 수산화 나트륨 수용액을 20질량부 대신에 4.9질량부 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법에 의하여 바인더 수용액 3(고형분 10%)을 얻었다.

[0275] (실시예 4)

[0276] 교반 장치, 냉각관, 온도계, 질소 도입관을 구비한 1000mL의 셰퍼러블 플라스크에, 이온 교환수 460질량부, 아크릴산 36질량부(0.50mol), 4-하이드록시뷰틸아크릴레이트 9질량부(0.11mol)(오사카 유키가가쿠 고교(주)제), 및 펜타에리트리톨트라이알릴에터 0.20질량부(0.00078mol)(후지필름 와코 준야쿠(주)제)를 넣어, 질소 기류하에서 내온이 77℃가 될 때까지 가열했다. 이어서, 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘] 사수화물 0.084질량부를 더하여, 얻어진 용액을 77℃에서 4시간 반응시켰다. 반응 후, 실온까지 냉각하고, 50% 수산화 나트륨 수용액 32질량부(도아 고세이(주)제)를 더하여, 바인더 수용액 4(고형분 10%)을 얻었다.

[0277] (실시예 5)

[0278] 이온 교환수를 435질량부 대신에 400질량부, 아크릴산을 22질량부 대신에 5.0질량부(0.069mol), 2-하이드록시에틸아크릴레이트를 22질량부 대신에 45질량부(0.39mol), 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]

사수화물을 0.34질량부 대신에 0.38질량부, 48% 수산화 나트륨 수용액을 20질량부 대신에 4.6질량부 이용하고, 또한 N,N-메틸렌비스아크릴아마이드를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법에 의하여 바인더 수용액 5(고형분 10%)를 얻었다.

[0279] (실시예 6)

[0280] 교반 장치, 냉각관, 온도계, 질소 도입관을 구비한 1000mL의 세퍼러블 플라스크에, 이온 교환수 720질량부, 아크릴산 9.0질량부(0.12mol), 및 2-하이드록시에틸아크릴레이트 81질량부(0.70mol)를 넣어, 질소 기류하에서 내온이 77℃가 될 때까지 가열했다. 이어서, 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘] 사수화물 0.69질량부를 더하여, 얻어진 용액을 77℃에서 4시간 반응시켰다. 반응 후, 실온까지 냉각하고, 48% 수산화 나트륨 수용액 7.3질량부 및 폴리에틸렌이민 수용액 0.43질량부(분자량 약 10,000, 후지필름 와코 준야쿠(주)제)를 더하여, 바인더 수용액 6(고형분 11%)을 얻었다.

[0281] (실시예 7)

[0282] 교반 장치, 냉각관, 온도계, 질소 도입관을 구비한 1000mL의 세퍼러블 플라스크에, 이온 교환수 350질량부, 아크릴산 5.0질량부(0.069mol), 2-하이드록시에틸아크릴레이트 40질량부(0.34mol), 및 4-하이드록시뷰틸아크릴레이트 5.0질량부(0.035mol)를 넣어, 질소 기류하에서 내온이 77℃가 될 때까지 가열했다. 이어서, 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘] 사수화물 0.38질량부를 더하여, 얻어진 용액을 77℃에서 4시간 반응시켰다. 반응 후, 실온까지 냉각하고, 48% 수산화 나트륨 수용액 4.5질량부를 더하여, 바인더 수용액 7(고형분 11%)을 얻었다.

[0283] (실시예 8)

[0284] 교반 장치, 냉각관, 온도계, 질소 도입관을 구비한 1000mL의 세퍼러블 플라스크에, 이온 교환수 320질량부, 아크릴산 4.0질량부(0.056mol), 2-하이드록시에틸아크릴레이트 32질량부(0.28mol), 및 4-하이드록시뷰틸아크릴레이트 4.0질량부(0.028mol)를 넣어, 질소 기류하에서 내온이 77℃가 될 때까지 가열했다. 이어서, 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘] 사수화물 0.31질량부를 더하여, 얻어진 용액을 77℃에서 4시간 반응시켰다. 반응 후, 실온까지 냉각하고, 48% 수산화 나트륨 수용액 4.5질량부 및 폴리에틸렌이민 수용액 0.19질량부(분자량 약 10,000)를 더하여, 바인더 수용액 8(고형분 11%)을 얻었다.

[0285] (비교예 1)

[0286] 교반 장치, 냉각관, 온도계, 질소 도입관을 구비한 1000mL의 세퍼러블 플라스크에, 이온 교환수 420질량부, 아크릴산 40질량부(0.59mol), 및 N,N-메틸렌비스아크릴아마이드 0.24질량부(0.0016mol)를 넣어, 질소 기류하에서 내온이 77℃가 될 때까지 가열했다. 이어서, 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘] 사수화물 0.30질량부를 더하여, 얻어진 용액을 77℃에서 4시간 반응시켰다. 반응 후, 실온까지 냉각하고, 48% 수산화 나트륨 수용액 37질량부를 더하여, 바인더 수용액 101(고형분 10%)을 얻었다.

[0287] (비교예 2)

[0288] 교반 장치, 냉각관, 온도계, 질소 도입관을 구비한 200mL의 세퍼러블 플라스크에, 이온 교환수 135질량부, 및 2-하이드록시에틸아크릴레이트 15질량부(0.13mol)를 넣어, 질소 기류하에서 내온이 75℃가 될 때까지 가열했다. 이어서, 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘] 사수화물 0.054질량부를 더하여, 얻어진 용액을 75℃에서 4시간 반응시켰다. 반응 후, 실온까지 냉각하고, 바인더 수용액 102(고형분 10%)를 얻었다.

[0289] (비교예 3)

[0290] 교반 장치, 냉각관, 온도계, 질소 도입관을 구비한 1000mL의 세퍼러블 플라스크에, 이온 교환수 575질량부, 아크릴산 45질량부(0.62mol), 2-아크릴로일옥시에틸 애시드 포스페이트 11질량부(0.056mol)(상품명: 라이트 아크릴레이트 P-1A(N), 교에이샤 가가쿠(주)제), 및 다이에틸렌글라이콜다이알릴에터 0.18질량부(0.00097mol)(후지필름 와코 준야쿠(주)제)를 넣어, 질소 기류하에서 내온이 77℃가 될 때까지 가열했다. 이어서, 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘] 사수화물 0.10질량부를 더하여, 얻어진 용액을 77℃에서 4시간 반응시켰다. 반응 후, 실온까지 냉각하고, 48% 수산화 나트륨 수용액 41질량부를 더하여, 바인더 수용액 103(고형분 10%)을 얻었다.

[0291] 실시예 1~8에서 얻어진 바인더 수용액 1~8, 및 비교예 1~3에서 얻어진 바인더 수용액 101~103에 대하여, 각 바인더 수용액 중의 결합제에 있어서의 "(i)의 단량체에 해당하는 결합제 구성 성분", "(ii)의 단량체에 해당하는

결착제 구성 성분", "(i)의 단량체에서 유래하는 구조 단위와 (ii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율(몰비)", "(iii)의 단량체에 해당하는 결착제 구성 성분" 및 "(i)의 단량체 및 (ii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위의 합계 함유량에 대한 (iii)의 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량(mol%)"을, 표 1에 나타낸다. 또, 각 바인더 수용액 중의 결착제에 대한 "중화제의 구성 성분" 및 "당해 중화제에 의한 중화도(%)"도, 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	{i}의 단량체	{ii}의 단량체		함유 비율 {i}:{ii} (몰비)	{iii}의 단량체	{iii}의 단량체 의 함유량	중화제			
		{ii}-1	{ii}-2				중화제 1	중화제 1의 중화도	중화제 2	중화제 2의 중화도
바인더 수용액 1(실시예 1)	AA	2HEA	-	62:38	MBAA	0.28mol%	NaOH	80%	-	-
바인더 수용액 2(실시예 2)	AA	2HEA	-	15:85	MBAA	0.28mol%	NaOH	80%	-	-
바인더 수용액 3(실시예 3)	AA	2HEA	-	28:72	MBAA	0.34mol%	NaOH	80%	-	-
바인더 수용액 4(실시예 4)	AA	4HBA	-	82:18	PETE	0.13mol%	NaOH	80%	-	-
바인더 수용액 5(실시예 5)	AA	2HEA	-	15:85	-	-	NaOH	80%	-	-
바인더 수용액 6(실시예 6)	AA	2HEA	-	15:85	-	-	NaOH	72%	PEI	8%
바인더 수용액 7(실시예 7)	AA	2HEA	4HBA	16:84	-	-	NaOH	80%	-	-
바인더 수용액 8(실시예 8)	AA	2HEA	4HBA	16:84	-	-	NaOH	72%	PEI	8%
바인더 수용액 101(비교예 1)	AA	-	-	100:0	MBAA	0.27mol%	NaOH	80%	-	-
바인더 수용액 102(비교예 2)	-	2HEA	-	0:100	-	-	-	-	-	-
바인더 수용액 103(비교예 3)	AA	2AOEP	-	92:8	DGDA	0.14mol%	NaOH	80%	-	-

AA: 아크릴산, 2HEA: 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 4HBA: 4-하이드록시뷰틸아크릴레이트

MBAA: N,N-메틸렌비스아크릴아마이드, PETE: 펜타에리트리톨트라이알릴에터

PFI: 폴리에틸렌이민

2AOEP: 2-(아크릴로일옥시)에틸 에시드 포스페이트, DGDA: 다이에틸렌글라이콜다이알릴에터

(실험예 1)

(1) 샘플 조제

도전 조제로서 아세틸렌 블랙 0.92질량부(상품명: 덴카 블랙(등록 상표) 분상품, 평균 입경: 35nm, 비표면적: 68m²/g, 덴카(주)제)와, 실시예 1에서 얻어진 바인더 수용액 1(고형분 10%) 1.0질량부와, 용매로서 물 18.1질량부를, 자공전식 믹서(제품명: 아와토리 렌타로, 형식 ARE-310, (주)싱키제)를 이용하여 혼합 교반했다. 얻어진 도전 조제 및 결착제의 수분산액을 측정용 슬러리라고 부른다.

(2) 손실 탄젠트 tan δ의 측정 방법

얻어진 측정용 슬러리를 샘플대(臺)에 세팅하여, 패럴렐 플레이트(PP50)로 측정용 슬러리를 두께 1mm로 조정 한 후, 레오 미터(제품명: MCR 102, Anton Paar사제)를 이용하여 측정 온도 25℃, 주파수 1Hz, 변형량 10⁻²~10³%의 범위에서 변형 분산 측정을 행했다. 얻어진 저장 탄성률 G' 및 손실 탄성률 G''의 값으로부터, 측정용 슬러리의 선형 영역에서의 손실 탄젠트 tan δ(손실 탄성률 G''/저장 탄성률 G')를 산출했다.

(실험예 2~8)

바인더 수용액 1 대신에, 실시예 2~8에서 얻어진 바인더 수용액 2~8을 각각 이용한 것 이외에는, 실험예 1과 동일하게 하여 측정용 슬러리를 제작하여, 손실 탄젠트 tan δ를 산출했다.

(비교 실험예 1~3)

바인더 수용액 1 대신에, 비교예 1~3에서 얻어진 바인더 수용액 101~103을 각각 이용한 것 이외에는, 실험예 1과 동일하게 하여 측정용 슬러리를 제작하여, 손실 탄젠트 tan δ를 산출했다.

(실험예 9)

(1) 슬러리 조성물의 제작

탄소 코팅된 SiO 분말 2.1g(입자 사이즈: 5 μm, 오사카 타이타늄사제), 천연 흑연 5.0g(입자 사이즈: 20 μm, 히

타치 가세이 고교사제), 아세틸렌 블랙 0.50g(상품명: 덴카 블랙(등록 상표) 분상품, 덴카(주)제), 및 실시예 1에서 얻어진 바인더 수용액 1(고형분 10%) 4.0g을 칭량하고, 추가로 물 8.6g을 더하여, 자공전식 믹서(제품명 아와토리 렌타로, 형식 ARE-310, (주)싱키제)를 이용하여 회전 속도 2000rpm으로 30분 혼합 교반했다. 얻어진 혼합물을 슬러리 조성물로 했다.

[0306] (2) 리튬 이차 전지용 전극의 제조

[0307] (1)에서 얻어진 슬러리 조성물을, 독터 블레이드를 이용하여 구리 집전체 상에 두께 75 μ m가 되도록 도포했다. 그 후, 공기 중에서 80℃에서 1차 건조하고, 이어서 건조 후의 전극을 롤 프레스기로 체적 밀도 1.5g/cm³가 되도록 프레스했다. 프레스 후의 전극을 진공하에서 150℃에서 12시간 건조했다.

[0308] (3) 코인형 전지의 제조

[0309] 코인형 전지를, 아르곤으로 채운 글로브 박스 내에서 제조했다. 여기에서는, (2)에서 얻어진 전극, 리튬박 전극, 1M의 LiPF₆을 포함하는 탄산 에틸렌(EC)/탄산 다이메틸(DMC)(체적비 1:1)에 바이닐렌카보네이트(VC)를 2질량% 첨가한 용액, 및 세퍼레이터로 이루어지는 코인형 전지를 조립했다.

[0310] (4) 충방전 시험

[0311] (3)에서 제조한 코인형 전지를 이용하여, 하기 조건으로 충방전 시험을 행했다.

[0312] · 상대 전극: 리튬박

[0313] · 전해액: 1M LiPF₆ EC/DMC 혼합 용액(체적비 1:1)+VC 2질량%

[0314] · 측정 장치: ABE1024-5V 0.1A-4 충방전 시험 장치(일렉트로 필드사제)

[0315] · 충방전 조건

[0316] 초회(初回) 사이클

[0317] 충전 정전류 정전압 0.1C 0.02V 15시간 종료

[0318] 방전 정전류 0.1C 1.5V 종료

[0319] 2사이클째 이후

[0320] 충전 정전류 정전압 0.5C 0.02V 3시간 종료

[0321] 방전 정전류 0.5C 1.5V 종료

[0322] 초회 충방전 및 20사이클 후의 부극((2)에서 얻어진 전극)의 방전 용량의 값으로부터, 하기 식을 이용하여 20사이클 후의 용량 유지율(%)을 산출했다.

[0323] 용량 유지율(%)=20사이클 후의 방전 용량÷초회의 방전 용량×100

[0324] (실험예 10~16)

[0325] 바인더 수용액 1 대신에, 실시예 2~8에서 얻어진 바인더 수용액 2~8을 각각 이용한 것 이외에는, 실험예 9와 동일하게 하여 코인형 전지를 제조하여, 충방전 시험으로 20사이클 후의 용량 유지율(%)을 산출했다.

[0326] (비교 실험예 4~6)

[0327] 바인더 수용액 1 대신에, 비교예 1~3에서 얻어진 바인더 수용액 101~103을 각각 이용한 것 이외에는, 실험예 9와 동일하게 하여 코인형 전지를 제조하여, 충방전 시험으로 20사이클 후의 용량 유지율(%)을 산출했다.

[0328] 실험예 1~8 및 비교 실험예 1~3에서 얻어진 tan δ , 및 실험예 9~16 및 비교 실험예 4~6에서 얻어진 용량 유지율을, 표 2에 나타낸다.

[0329] [표 2]

실험예	바인더 수용액(실시예)	$\tan\delta$	용량 유지율(%)
실험예 1·9	바인더 수용액 1(실시예 1)	1.83	84
실험예 2·10	바인더 수용액 2(실시예 2)	1.20	84
실험예 3·11	바인더 수용액 3(실시예 3)	1.05	83
실험예 4·12	바인더 수용액 4(실시예 4)	1.40	84
실험예 5·13	바인더 수용액 5(실시예 5)	1.50	89
실험예 6·14	바인더 수용액 6(실시예 6)	1.30	94
실험예 7·15	바인더 수용액 7(실시예 7)	1.71	94
실험예 8·16	바인더 수용액 8(실시예 8)	2.18	94
비교 실험예 1·4	바인더 수용액 101(비교예 1)	0.054	72
비교 실험예 2·5	바인더 수용액 102(비교예 2)	0.15	49
비교 실험예 3·6	바인더 수용액 103(비교예 3)	0.83	58

[0330]

[0331]

표 2로부터, 실시예 1~8에서 얻어진 바인더 수용액 1~8은, 측정용 슬러리의 $\tan\delta$ 가 1보다 큰 값을 나타내고, 충방전 시험에 있어서의 용량 유지율이 80% 이상이 되었다. 이것은, 제1 발명에 있어서의 측정 조건하에서 $\tan\delta > 1$ 이 되는 결착제가 도전 조제의 분산성이 우수했기 때문에, 이 결착제를 이용한 전지는 충방전을 20사이클 행한 후에도 양호한 전지 특성을 유지할 수 있었다고 생각된다.

[0332]

한편, 비교예 1~3에서 얻어진 바인더 수용액 101~103은, 측정용 슬러리의 $\tan\delta$ 가 1 이하가 되고, 충방전 시험에 있어서의 용량 유지율이 80% 미만이 되었다. 이것은, 제1 발명에 있어서의 측정 조건하에서 $\tan\delta \leq 1$ 이 되는 결착제에서는 도전 조제의 분산성이 불충분하고, 이 결착제를 이용한 전지에서는 전자를 충분히 전달할 수 없었기 때문이라고 생각된다.

[0333]

(실시예 9)

[0334]

교반 장치, 냉각관, 온도계, 질소 도입관을 구비한 1000mL의 세퍼러블 플라스크에, 이온 교환수 280질량부, 아크릴산 4질량부(0.06mol)(도아 고세이(주)제), 및 2-하이드록시에틸아크릴레이트 36질량부(0.76mol)(오사카 유 키 가가쿠 고교(주)제)를 넣어, 질소 기류하에서 내온이 77℃가 될 때까지 가열했다. 이어서, 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘] 사수화물 0.31질량부(상품명: VA-057, 후지필름 와코 준야쿠(주)제)를 더하여, 얻어진 용액을 77℃에서 4시간 반응시켰다. 반응 후, 실온까지 냉각하고, 펜틸아민 4.6질량부(후지필름 와코 준야쿠(주)제)에 이온 교환수 40질량부를 더한 수용액을 적하하여, 바인더 수용액 9(고형분 14%)를 얻었다.

[0335]

(실시예 10~34)

[0336]

펜틸아민 4.6질량부 대신에, 하기 표 3에 기재된 아민을 각각 이용한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 하여 바인더 수용액 10~34를 얻었다.

[0337] [표 3]

실시예	아민명	사용량 (질량부)	중화도 (%)	분자량	염기성 관능기의 수	아민가 (meq./g)
실시예 9	펜틸아민	4.60	95	87.16	1	11.5
실시예 10	옥틸아민	6.82	95	129.24	1	7.7
실시예 11	다이뷰틸아민	6.82	95	129.24	1	7.7
실시예 12	벤질아민	5.65	95	107.15	1	9.3
실시예 13	아닐린	4.91	95	93.13	1	10.7
실시예 14	에탄올아민	3.22	95	61.08	1	16.4
실시예 15	N,N-다이에틸에탄올아민	6.18	95	117.19	1	8.5
실시예 16	벤질 트라이메틸암모늄하이드록사이드	8.82	95	167.25	1	6.0
실시예 17	테트라뷰틸암모늄하이드록사이드	13.68	95	259.47	1	3.9
실시예 18	테트라뷰틸포스포늄하이드록사이드	14.58	95	276.44	1	3.6
실시예 19	다이아자바이사이클로헥세논	8.03	95	152.24	1	6.6
실시예 20	다이아미소프로필에틸아민	6.82	95	129.30	1	7.7
실시예 21	트리스(2-사이아노에틸)아민	9.29	95	176.22	1	5.7
실시예 22	비스(2-사이아노에틸)아민	6.49	95	123.16	1	8.1
실시예 23	3-아미노프로피오나이트릴	3.70	95	70.09	1	14.3
실시예 24	3-메톡시프로필아민	4.70	95	89.14	1	11.2
실시예 25	3-아미노트라이아졸	4.43	95	84.08	1	11.9
실시예 26	3,5-다이아미노트라이아졸	5.23	95	99.10	2	20.2
실시예 27	4-다이메틸아미노피리딘	6.44	95	122.17	2	16.4
실시예 28	JEFFAMINE® D-400	11.80	95	(400)	2	4.5
실시예 29	JEFFAMINE® ED-600	16.13	95	(600)	2	3.3
실시예 30	폴리에틸렌아민	2.27	95	43.07 ※모노머 단위당	1	23.2
실시예 31	에틸렌다이아민	1.58	95	60.10	2	33.3
실시예 32	1,2-프로판다이아민	1.95	95	74.12	2	27.0
실시예 33	N-메틸-1,3-프로판다이아민	2.32	95	88.15	2	22.7
실시예 34	트리스(2-아미노에틸)아민	1.93	95	146.23	4	27.4

[0338]

[0339] (실시예 35)

[0340] 교반 장치, 냉각관, 온도계, 질소 도입관을 구비한 1000mL의 세퍼러를 플라스크에, 이온 교환수 320질량부, 아크릴산 20질량부(0.28mol)(도아 고세이(주)제), 2-하이드록시에틸아크릴레이트 20질량부(0.43mol)(오사카 유키가가쿠 고교(주)제), 및 N,N-메틸렌비스아크릴아마이드 0.19질량부(0.0013mol)(후지필름 와코 준야쿠(주)제)를 넣어, 질소 기류하에서 내온이 77℃가 될 때까지 가열했다. 이어서, 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘] 사수화물 0.31질량부(상품명: VA-057, 후지필름 와코 준야쿠(주)제)를 더하여, 얻어진 용액을 77℃에서 4시간 반응시켰다. 반응 후, 실온까지 냉각하고, 48% 수산화 나트륨 수용액 18.5질량부(도아 고세이(주)제)에 이온 교환수 40질량부를 더한 수용액을 적하하며, 펜틸아민 3.6질량부(후지필름 와코 준야쿠(주)제)에 이온 교환수 40질량부를 더한 수용액을 적하하여, 바인더 수용액 35(고형분 11%)를 얻었다.

[0341] (실시예 36~39)

[0342] 펜틸아민 3.6질량부 대신에, 하기 표 4에 기재된 아민을 각각 이용한 것 이외에는, 실시예 35와 동일하게 하여 바인더 수용액 36~39를 얻었다.

[0343] [표 4]

실시예	병용 아민명	사용량 (질량부)	중화도(%)		분자량	염기성 관능기의 수	아민가 (meq./g)
			아민	NaOH			
실시예 35	펜틸아민	0.73	15	80	87.16	1	11.5
실시예 36	3-메톡시프로필아민	0.74	15	80	89.14	1	11.2
실시예 37	3-아미노트라이아졸	0.70	15	80	84.08	1	11.9
실시예 38	3,5-다이아미노트라이아졸	0.83	15	80	99.10	2	20.2
실시예 39	JEFFAMINE® ED-600	2.55	15	80	(600)	2	3.3

[0344]

[0345] (실시예 17)

[0346] (1) 슬러리 조성물의 제작 및 리튬 이차 전지용 전극의 제조

[0347] 바인더 수용액 1 대신에, 실시예 9에서 얻어진 바인더 수용액 9를 이용한 것 이외에는, 실시예 9의 (1) 슬러리 조성물의 제작 및 (2) 리튬 이차 전지용 전극의 제조와 동일하게 하여, 리튬 이차 전지용 전극을 제조했다.

[0348] (2) 내굴곡성 시험

[0349] (1)에서 제조한 전극을 10mm×100mm의 크기로 잘라내고, 맨드릴 시험기(BEVS1603 원통 굽힘 테스트)에 세팅하여, 전극을 권취하는 맨드릴봉의 직경을 32mm로부터 서서히 작게 해 가, 전극에 크랙이 발생하는 직경(맨

드릴 직경)을 측정했다. 맨드릴 직경이 2mm~6mm인 경우를 A, 7mm~9mm인 경우를 B, 10mm~12mm인 경우를 C, 13mm 이상인 경우를 D로서 평가했다.

[0350] (3) 코인형 전지의 제조

[0351] 코인형 전지를, 아르곤으로 채운 글로브 박스 내에서 제조했다. 여기에서는, (1)에서 얻어진 전극, 리튬박 전극, 1M의 LiPF_6 을 포함하는 탄산 에틸렌(EC)/탄산 다이메틸(DMC)(체적비 1:1)에 바이닐렌카보네이트(VC)를 2 질량% 첨가한 용액, 및 세퍼레이터로 이루어지는 코인형 전지를 조립했다.

[0352] (4) 충방전 시험

[0353] (3)에서 제조한 코인형 전지를 이용하여, 실험예 9의 (4) 충방전 시험에 기재된 조건과 동일한 조건으로 충방전 시험을 행했다.

[0354] (실험예 18~42)

[0355] 바인더 수용액 9 대신에, 실시예 10~34에서 얻어진 바인더 수용액 10~34를 각각 이용한 것 이외에는, 실험예 17 과 동일하게 하여 내굴곡성 시험 및 충방전 시험을 행했다.

[0356] 실험예 17~42에 있어서의 내굴곡성 시험에서 얻어진 평가 결과, 및 실험예 17~42에 있어서의 충방전 시험에서 얻어진 용량 유지율을, 표 4에 나타낸다.

[0357] [표 5]

실험예	실시예	아민명	아민가 (meq./g)	맨드릴 직경 평가	용량 유지율 (%)
실험예 17	실시예 9	펜틸아민	9.9	B	94
실험예 18	실시예 10	옥틸아민	7.7	B	92
실험예 19	실시예 11	다이뷰틸아민	7.7	B	91
실험예 20	실시예 12	펜틸아민	9.3	B	90
실험예 21	실시예 13	아닐린	10.7	B	89
실험예 22	실시예 14	에탄올아민	16.4	A	91
실험예 23	실시예 15	N,N-다이에틸에탄올아민	8.5	A	91
실험예 24	실시예 16	벤질트라이메틸암모늄하이드록사이드	6.0	A	85
실험예 25	실시예 17	테트라뷰틸암모늄하이드록사이드	3.9	A	84
실험예 26	실시예 18	테트라뷰틸포스포늄하이드록사이드	3.6	A	82
실험예 27	실시예 19	다이아자바이사이클로헥센	6.6	B	90
실험예 28	실시예 20	다이아미소프로필에틸아민	7.7	A	92
실험예 29	실시예 21	트리스(2-사이아노에틸)아민	5.7	B	97
실험예 30	실시예 22	비스(2-사이아노에틸)아민	8.1	B	97
실험예 31	실시예 23	3-아미노프로피오나이트릴	14.3	C	98
실험예 32	실시예 24	3-메톡시프로필아민	11.2	A	93
실험예 33	실시예 25	3-아미노트라이아졸	11.9	A	97
실험예 34	실시예 26	3,5-다이아미노트라이아졸	20.2	A	98
실험예 35	실시예 27	4-다이메틸아미노피리딘	16.4	B	90
실험예 36	실시예 28	JEFFAMINE D-400	4.5	A	96
실험예 37	실시예 29	JEFFAMINE ED-600	3.3	A	87
실험예 38	실시예 30	폴리에틸렌이민	23.2	D	95
실험예 39	실시예 31	에틸렌다이아민	33.3	D	86
실험예 40	실시예 32	1,2-프로페인다이아민	27.0	D	86
실험예 41	실시예 33	N-메틸-1,3-프로페인다이아민	22.7	D	84
실험예 42	실시예 34	트리스(2-아미노에틸)아민	27.4	D	86

[0358] (실험예 43~47)

[0360] 바인더 수용액 9 대신에, 실시예 35~39에서 얻어진 바인더 수용액 35~39를 각각 이용한 것 이외에는, 실험예 17 과 동일하게 하여 내굴곡성 시험 및 충방전 시험을 행했다.

[0361] 실험예 43~47에 있어서의 내굴곡성 시험에서 얻어진 평가 결과, 및 실험예 43~47에 있어서의 충방전 시험에서 얻어진 용량 유지율을, 표 6에 나타낸다.

[0362] [표 6]

실험예	실시예	병용 아민명	아민가 (meq./g)	맨드릴 직경 평가	용량 유지율 (%)
실험예 43	실시예 35	펜틸아민	11.5	B	94
실험예 44	실시예 36	3-메톡시프로필아민	11.2	A	93
실험예 45	실시예 37	3-아미노트라이아졸	11.9	A	92
실험예 46	실시예 38	3,5-다이아미노트라이아졸	20.2	A	93
실험예 47	실시예 39	JEFFAMINE® ED-600	3.3	A	86

- [0364] 표 5로부터, 실시예 9~29에서 얻어진 바인더 수용액 9~29를 이용한 전극(실험예 17~34)에서는, 맨드릴 직경 평가가 A~C가 되어, 내굴곡성이 높고, 용량 유지율이 80% 이상이 되었다. 중화에 이용한 아민을 갖는 소수성기에 의하여, 바인더의 유리 전이점이 내려가고, 바인더가 유연화됨으로써, 내굴곡성이 높아졌다고 생각된다. 또, 제 1 발명과 유사한 구조이기 때문에, 양호한 전지 특성을 유지하고 있다고 생각된다.
- [0365] 또, 표 6으로부터, 실시예 35~39에서 얻어진 바인더 수용액 35~39를 이용한 전극(실험예 43~47)에서는, 맨드릴 직경이 A~B가 되어, 내굴곡성이 높고, 또한 용량 유지율도 85% 이상이 되었다. 따라서, (i)의 단량체와 (ii)의 단량체의 몰비나 가교 구조의 유무가 달라도, 실험예 17~34의 전극과 동일하게 바인더의 유리 전이점의 저감 효과가 발현됨으로써, 내굴곡성이 높아졌다고 생각된다.
- [0366] 한편, 실시예 30~34에서 얻어진 바인더 수용액 30~34를 이용한 전극(실험예 38~42)에서는, 맨드릴 직경 평가가 D가 되어, 내굴곡성이 나빠졌다. 아민가가 높은 다가 아민에서는, 중화 아민 간의 거리가 짧기 때문에, 바인더가 강직하게 되어, 전극도 단단해져, 내굴곡성이 나빠졌다고 생각된다.