



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098289
(43) 공개일자 2018년09월03일

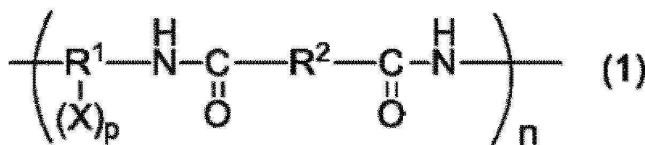
- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 75/02 (2006.01) C08G 12/06 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) C08G 69/26 (2006.01)
C08L 61/22 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
H01G 11/38 (2013.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08L 75/02 (2013.01)
C08G 12/06 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7019520</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년12월19일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2018년07월09일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/087712</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2017/110710
국제공개일자 2017년06월29일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2015-253478 2015년12월25일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
도레이 카부시카이가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1-1</p> <p>(72) 발명자
차야마, 나츠코
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시카이가이샤 시가 지교쵸 내
유마, 도모유키
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시카이가이샤 시가 지교쵸 내
스기사키, 유마
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시카이가이샤 시가 지교쵸 내</p> <p>(74) 대리인
장수길, 박보현</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 16 항

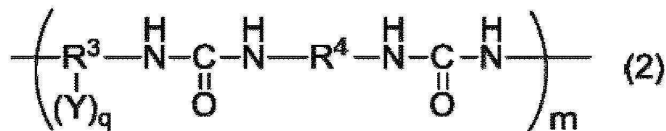
(54) 발명의 명칭 수치 조성물

(57) 요약

본 발명은, 수계 결합제로서 사용 가능하며, 충분한 결합성을 갖는 수지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, a) 하기 일반식 (1) 내지 (3) 중 어느 것으로 표시되는 구조를 갖는 중합체 및/또는 그들 구조의 공중합체를 포함하는 수치, b) 염기성 화합물을 함유하는 수치 조성물.



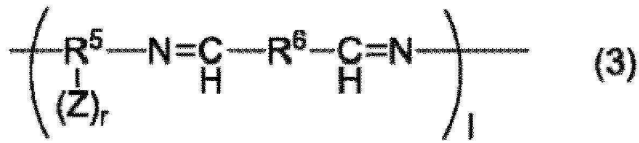
(상기 일반식 (1) 중, R¹은 탄소수 4 내지 30의 2가 내지 6가의 유기기를 나타낸다. R²는 탄소수 4 내지 30의 2가의 유기기를 나타낸다. X는 술폰산기, 수산기 또는 카르복실기를 나타낸다. p는 1 내지 4의 정수를 나타낸다. n은 2 내지 100,000의 범위를 나타낸다.)



(상기 일반식 (2) 중, R³은 탄소수 4 내지 30의 2가 내지 6가의 유기기를 나타낸다. R⁴는 탄소수 4 내지 30의 2가의 유기기를 나타낸다. Y는 술폰산기, 수산기 또는 카르복실기를 나타낸다. q는 1 내지 4의 정수를 나타낸다.)

(뒷면에 계속)

나타낸다. m은 2 내지 100,000의 범위를 나타낸다.)



(상기 일반식 (3) 중, R⁵는 탄소수 4 내지 30의 2가 내지 6가의 유기기를 나타낸다. R⁶은 탄소수 4 내지 30의 2가의 유기기를 나타낸다. Z는 술폰산기, 수산기 또는 카르복실기를 나타낸다. r은 1 내지 4의 정수를 나타낸다. 1은 2 내지 100,000의 범위를 나타낸다.)

(52) CPC특허분류

C08G 18/3225 (2013.01)

C08G 69/26 (2013.01)

C08L 61/22 (2013.01)

C08L 77/06 (2013.01)

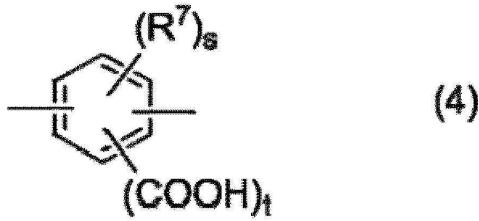
H01G 11/38 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

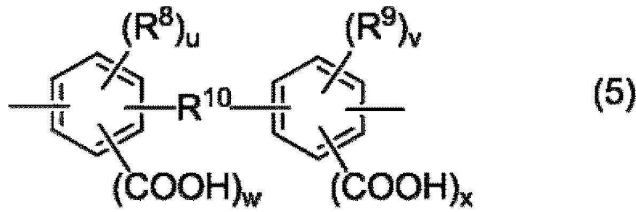
H01M 10/0585 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)



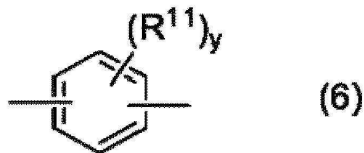
(상기 일반식 (4) 중, R^7 은 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 1가의 유기기를 나타낸다. s 는 0 내지 3의 정수를 나타낸다. t 는 1 또는 2를 나타낸다.)



(상기 일반식 (5) 중, R^8 내지 R^9 는 각각 독립적으로 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 1가의 유기기를 나타낸다. u , v 는 0 내지 3의 정수를 나타낸다. w 및 x 는 각각 독립적으로 1 또는 2를 나타낸다. R^{10} 은 단결합, O, S, NH, SO_2 , CO 혹은 탄소수 1 내지 3의 2가의 유기기 또는 그들이 2 이상 연결되어 이루어지는 2가의 가교 구조이다.)

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일반식 (1) 중의 R^2 , 일반식 (2) 중의 R^4 및 일반식 (3) 중의 R^6 중 20몰% 이상이 하기 일반식 (6)으로 표시되는 구조를 갖는, 수지 조성물.



(상기 일반식 (6) 중, R^{11} 은 각각 독립적으로 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 1가의 유기기를 나타낸다. y 는 0 내지 4의 정수를 나타낸다.)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물이 용매에 용해 또는 분산되어 있는 결합제 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 용매가 물을 주성분으로 하는, 결합제 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물, 및 필러를 포함하는 슬러리.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 필러가 탄소, 망간, 코발트, 니켈, 철, 실리콘, 티타늄, 주석 및 게르마늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는, 슬러리.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 필터가 규소 및 산화규소를 합계로 필터 전체를 100질량%로 하여 10질량% 이상 포함하는, 슬러리.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 필터가 티타늄산리튬을 포함하는, 슬러리.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 필터가 물 또는 수용성의 용매에 분산되어 있는, 슬러리.

청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물 및 제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 필터를 함유하는, 필터 함유 수지막.

청구항 13

제12항에 기재된 필터 함유 수지막이 정극 및 부극 중 적어도 어느 것에 배치되어 있는, 2차 전지용 전극 또는 캐패시터용 전극.

청구항 14

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 슬러리를 지지 기판 상의 편면 또는 양면에 도포하여 도포막을 형성하는 공정, 및 상기 도포막을 건조하는 공정을 포함하는, 필터 함유 수지막의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 기재된 방법에 의해 제조된 필터 함유 수지막을, 정극 및 부극 중 적어도 어느 것에 형성하는 공정을 포함하는, 2차 전지용 전극 또는 캐패시터용 전극의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 기재된 방법에 의해 제조된 정극 및 부극이, 세퍼레이터를 개재하여 교대로 복수 적층되어 있는, 2차 전지 또는 캐패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 수지 조성물에 관한 것이다. 상세하게는, 축전 디바이스 전극용 수계 결합체에 바람직하게 적용할 수 있는 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 전지는 충전 가능한 고용량 전지로서, 전자 기기의 고기능화, 장시간 동작을 가능하게 하였다. 또한 자동차 등에 탑재되며, 하이브리드 차, 전기 자동차의 전지로서 유력시되고 있다. 현재 널리 사용되고 있는 리튬 이온 전지는, 코발트산리튬 등의 활물질과 폴리불화비닐리덴(PVDF) 등의 결합체를 포함하는 슬러리를 알루미늄박 상에 도포하여 형성되는 정극과, 탄소계의 활물질과 PVDF나 스티렌·부타디엔·고무(SBR) 등의 결합체를 포함하는 슬러리를 구리박 상에 도포하여 형성되는 부극을 갖는다.

[0003] 리튬 이온 전지의 용량을 더욱 크게 하기 위해, 부극 활물질로서 실리콘, 게르마늄 또는 주석을 사용하는 것이 검토되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조). 실리콘, 게르마늄, 주석 등을 사용한 부극 활물질은, 리튬 이온을 대량으로 수취할 수 있기 때문에, 충분히 충전이 행해졌을 때와 충분히 방전이 행해졌을 때의 부피의 변화가 크고, PVDF, SBR 등의 결합제에서는 활물질의 부피 변화에 추종할 수 없어, 보다 기계 특성이 우수한 폴리이미드계의 수지를 부극의 결합제로 하는 검토가 이루어지고 있다(예를 들어 특허문헌 2 참조). 그러나, 이들 수지는 N-메틸피롤리돈이나 N,N'-디메틸아세트아미드 등의 유기 용제에밖에 용해되지 않고, 환경 부하가 높다는 문

제가 있다. 이로 인해, 수지를 수계의 용매에 혼화하여, 수계 결합제로서 사용하는 검토가 진행되고 있다.

[0004] 폴리아미드계의 수지의 수용액에 관해서는, 폴리아미드 전구체에 아민을 부가시킨 수용액이나(예를 들어, 특허 문헌 3 내지 4 참조), 측쇄에 수산기, 카르복실기 및 술폰산기를 도입한 폴리아미드와, 알칼리 금속의 수산화물을 혼합시킨 수용액이 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 5, 비특허문헌 1 참조).

[0005] 폴리아미드계의 수지의 수용액에 관해서는, 아민 성분보다 산 성분을 과잉으로 사용하여 중합시킨 폴리아미드 수지와, 암모니아 또는 유기 아민을 포함하는 수지의 수용액이 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 6 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2009-199761호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2009-245773호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평8-3445호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2002-226582호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2011-137063호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공고 평7-78122호 공보

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) Macromol Symposia, 1996, 106, p.345-351

발명의 내용

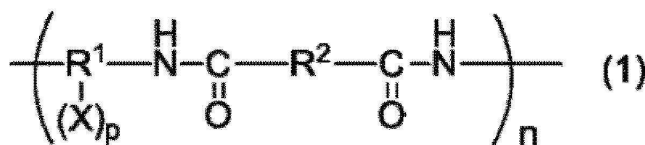
해결하려는 과제

[0008] 그러나, 폴리아미드 전구체의 수용액은 가수분해를 받기 쉽기 때문에 용액으로서의 안정성이 불충분하였다. 폴리아미드 수지 수용액은 용해성이 낮기 때문에 용액으로서의 안정성이 불충분하며, 또한 측쇄가 이온화됨으로써 측쇄에 의한 수소 결합이 저해되기 때문에, 기재와의 밀착성이 불충분하다는 과제가 있었다. 산 성분을 아민 성분보다 과잉으로 사용한 폴리아미드 수지 수용액은, 그의 구조의 특징으로부터 수지의 분자량이 낮아지기 때문에, 결합성이 불충분하였다.

[0009] 본 발명은, 상기 과제를 감안하여, 수계 결합제로서 사용했을 때의 용액 안정성이 높고, 충분한 기재와의 밀착성과 결합성을 갖는 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

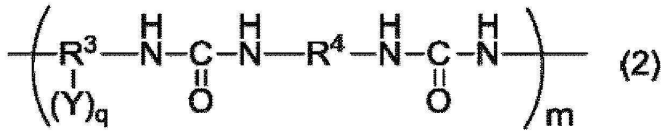
과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은, a) 하기 일반식 (1) 내지 (3) 중 적어도 어느 것의 구조를 갖는 중합체 및/또는 그들 구조의 공중합체를 포함하는 수지, b) 염기성 화합물을 함유하는 수지 조성물이다.



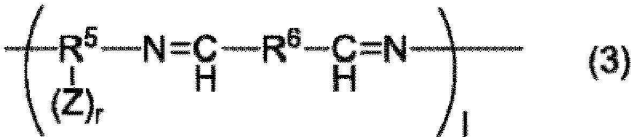
[0011]

[0012] (상기 일반식 (1) 중, R¹은 탄소수 4 내지 30의 2 내지 6가의 유기기를 나타낸다. R²는 탄소수 4 내지 30의 2가의 유기기를 나타낸다. X는 술폰산기, 수산기 또는 카르복실기를 나타낸다. p는 0 내지 4의 정수를 나타낸다. n은 2 내지 100,000의 범위를 나타낸다.)



[0013]

[0014] (상기 일반식 (2) 중, R³은 탄소수 4 내지 30의 2 내지 6개의 유기기를 나타낸다. R⁴는 탄소수 4 내지 30의 2개의 유기기를 나타낸다. Y는 술폰산기, 수산기 또는 카르복실기를 나타낸다. q는 0 내지 4의 정수를 나타낸다. m은 2 내지 100,000의 범위를 나타낸다.)



[0015]

[0016] (상기 일반식 (3) 중, R⁵는 탄소수 4 내지 30의 2 내지 6개의 유기기를 나타낸다. R⁶은 탄소수 4 내지 30의 2개의 유기기를 나타낸다. Z는 술폰산기, 수산기 또는 카르복실기를 나타낸다. r은 0 내지 4의 정수를 나타낸다. 1은 2 내지 100,000의 범위를 나타낸다.)

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의해, 수계 겔합제로서의 사용했을 때의 용액 안정성이 높고, 충분한 기재와의 밀착성과 겔착성을 갖는 수지 조성물을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은, a) 상기 일반식 (1) 내지 (3) 중 적어도 어느 것의 구조를 갖는 중합체 및/또는 그들 구조의 공중합체를 포함하는 수지, b) 염기성 화합물을 함유하는 수지 조성물이다.

[0019] 상기 일반식 (1) 내지 (3)으로 표시되는 구조는, 술폰산기, 수산기 또는 카르복실기를 측쇄에 갖는다. 이들 산성 관능기를 측쇄에 가짐으로써, 수용성의 용매 또는 수중에서의 분산성이 우수한 수지를 얻는 것이 가능하게 된다. 상기 일반식 (1) 내지 (3)으로 표시되는 어느 것의 구조를 적어도 1종류 포함하는 수지이면, 그의 공중합비나 배열은 특별히 한정되지 않지만, 그 구조가 전체 반복 단위 중 50몰% 이상인 것이 수용성 용매에 대한 용해성·분산성을 향상시키는 데 있어서 바람직하다. 70몰% 이상이 보다 바람직하고, 90몰% 이상이 더욱 바람직하다. 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조를 포함하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 중합체의 각 중합체쇄에 있어서는, 일반식 (1) 내지 (3) 중의 1, m 및 n은 모두 정수이지만, 중합체 전체의 분석에 의해 구해지는 1, m 및 n은 정수가 되지 않는 경우가 있다.

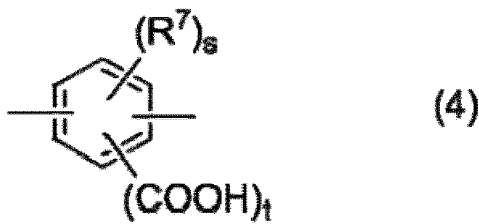
[0020] 이하, 각 구조를 포함하는 수지에 대하여 설명한다.

[0021] 일반식 (1)로 표시되는 구조를 포함하는 수지는, 구조 중에 술폰산기, 수산기 또는 카르복실기를 갖는 디아민과, 디카르복실산을 용매 중에서 중축합함으로써 얻을 수 있다. 일반식 (1) 중의 R¹은 디아민 잔기, R²는 디카르복실산 잔기를 나타낸다.

[0022] 디아민의 예로서는, 파라페닐렌디아민, 메타페닐렌디아민, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰피드, 4,4'-디아미노디페닐술폰피드, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 9,9'-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 헥사메틸렌디아민, 1,3-비스(3-아미노프로필테트라메틸디실록산) 등 또는 이들 화합물의 수소 원자 1 내지 4개를 수산기, 카르복실기, 혹은 술폰산기로 치환한 것을 들 수 있다.

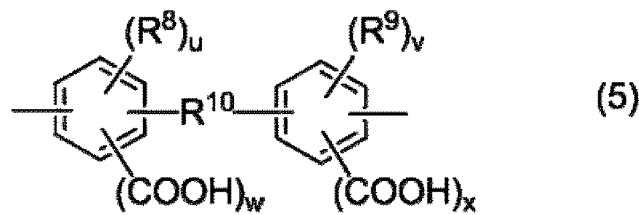
[0023] 또한, 본 발명의 수지는, 유기 용매 및 수용성의 용매에 대한 용해성을 양립시키기 위해, 상기 일반식 (1) 중의 R¹-(X)_p, 일반식 (2) 중의 R³-(Y)_q, 일반식 (3) 중의 R⁵-(Z)_r의 각각 20몰% 이상, 나아가 50% 이상, 특히 80몰% 이상이 하기 일반식 (4) 및 (5) 중 적어도 어느 것으로 표시되는 디아민 잔기인 것이 바람직하다. 이들 잔

기를 많이 포함할수록, 유기 용매와 수용성의 용매 양쪽에 대한 용해성을 확보할 수 있다.



[0024]

[0025] (R^7 은 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 1가의 유기기를 나타낸다. s 는 0 내지 3의 정수를 나타낸다. t 는 1 또는 2의 정수를 나타낸다.)



[0026]

[0027] (R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 1가의 유기기를 나타낸다. u, v 는 각각 0 내지 3의 정수를 나타낸다. w, x 는 각각 1 또는 2의 정수를 나타낸다. R^{10} 은 단결합, O, S, NH, SO_2 , CO 혹은 탄소수 1 내지 3의 2가의 유기기 또는 그들이 2 이상 연결되어 이루어지는 2가의 가교 구조이다.)

[0028]

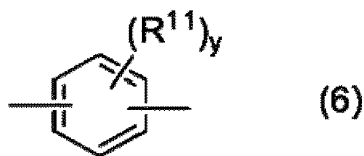
상기 일반식 (4) 또는 (5)로 표시되는 디아민 잔기를 갖는 디아민으로서는, 3,5-디아미노벤조산, 3,4-디아미노벤조산, 5,5'-메틸렌비스(2-아미노벤조산), 비스(3-아미노-4-카르복시페닐)술폰, 2,2-비스(3-아미노-4-카르복시페닐)프로판, 2,2-비스(3-아미노-5-카르복시페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노-3-카르복시페닐)프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-아미노-5-카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노-3-카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 비스(3-아미노-4-카르복시페닐)에테르 등을 들 수 있다.

[0029]

일반식 (4)로 표시되는 디아민 잔기의 비율이 높은 수지는 결합제로서의 결합성이 높고, 일반식 (5)로 표시되는 디아민 잔기의 비율이 높은 수지는 용제에 대한 용해성이 높아진다. 결합성과 용해성을 양립하는 데 있어서는, 일반식 (4)와 (5)의 몰비는, 일반식 (5)로 표시되는 디아민 잔기의 100에 대하여 일반식 (4)로 표시되는 디아민 잔기의 비율이 0.1 내지 100,000이 바람직하고, 1 내지 10,000이 보다 바람직하다.

[0030]

디카르복실산의 예로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 디페닐에테르디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 디페닐술폰디카르복실산 등을 들 수 있다. 이들을 2종류 이상 사용해도 된다. 수용성 용매에 대한 용해성·분산성을 향상시키기 위해, 하기 일반식 (6)으로 표시되는 디카르복실산 잔기를 갖는 디카르복실산을 전체 디카르복실산 중의 20몰% 이상 사용하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 일반식 (1) 중의 R^2 의 20몰% 이상, 나아가 50몰% 이상, 특히 80몰% 이상이 하기 일반식 (6)으로 표시되는 구조를 갖는 수지를 얻을 수 있다.



[0031]

[0032] (상기 일반식 (6) 중, R^{11} 은 각각 독립적으로 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 1가의 유기기를 나타낸다. y 는 0 내지 4의 정수를 나타낸다.)

[0033]

통상의 중축합 반응과 마찬가지로, 디아민과 디카르복실산의 투입 비율(몰비)이 1:1에 가까울수록 생성되는 중합체의 중합도는 커지고, 중량 평균 분자량이 증가한다. 본 발명에 있어서는, 중량 평균 분자량 10,000 이상 150,000 이하인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량은, GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의한 폴리스티렌 환산

으로 10,000 이상으로 함으로써, 결합제로서 충분한 결합성을 갖게 할 수 있다. 한편, 중량 평균 분자량을 150,000 이하로 함으로써, 용매에 대한 높은 용해성을 유지할 수 있다. 상기한 중량 평균 분자량을 갖는 중합체를 얻기 위해서는, 디아민과 디카르복실산의 투입 비율(몰비)은 100:50 내지 150인 것이 바람직하다.

- [0034] 상기 중축합 반응에 사용되는 용매로서는, 생성된 수지가 용해되는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술포시드, γ -부티로락톤, 디메틸이미다졸린 등의 비프로톤성 극성 용매, 페놀, m-크레졸, 클로로페놀, 니트로페놀 등의 페놀계 용매, 폴리인산, 인산에 5산화인을 가한 인계 용매 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0035] 일반적으로는, 이들 용매 중에서 디카르복실산의 산 염화물 또는 활성 에스테르와 디아민을 30℃ 이하의 온도에서 반응시킴으로써 중합체를 얻는다. 또한 반응시에, 트리에틸아민, 피리딘 등의 염기류를 촉매로서 첨가할 수 있다. 그 후, 물 등에 투입하여 수지를 석출시키고, 건조시킴으로써 중합체를 고체로서 얻을 수 있다.
- [0036] 상기 일반식 (2)로 표시되는 구조를 포함하는 수지는, 구조 중에 술포산기, 수산기 또는 카르복실기를 갖는 디아민과, 디이소시아네이트를 용매 중에서 중축합함으로써 얻을 수 있다. 상기 일반식 (2) 중의 R³은 디아민 잔기, R⁴는 디이소시아네이트 잔기를 나타낸다.
- [0037] 디아민의 예로서는, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조를 포함하는 수지에 있어서의 디아민으로서 예시한 것들을 들 수 있다.
- [0038] 디이소시아네이트의 예로서는, 1,3-페닐렌디이소시아네이트, 1,4-페닐렌디이소시아네이트, 2,4-톨루엔디이소시아네이트, 2,6-톨루엔디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 1,5-디이소시아네이트나프탈렌 등을 들 수 있다. 수용성 용매에 대한 용해성·분산성을 향상시키기 위해, 일반식 (6)으로 표시되는 디이소시아네이트 잔기를 갖는 디이소시아네이트를 전체 디이소시아네이트 중의 20몰% 이상 사용하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 일반식 (2) 중의 R⁴의 20몰% 이상, 나아가 50몰% 이상, 특히 80몰% 이상이 일반식 (6)으로 표시되는 구조를 갖는 수지를 얻을 수 있다. 일반식 (6)으로 표시되는 디이소시아네이트 잔기의 비율이 높을수록, 수계 결합제로 했을 때의 용액 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0039] 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조를 포함하는 수지의 경우와 마찬가지로, 디아민과 디이소시아네이트의 투입 비율(몰비)은, 디아민 100에 대하여 디이소시아네이트가 50 내지 150의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0040] 상기 중축합 반응에 사용되는 용매로서는, 상기 수지의 중축합 반응에 사용되는 용매로서 예시한 것들을 들 수 있다.
- [0041] 일반적으로는, 이들 용매 중에서 디아민과 디이소시아네이트를 30℃ 이하의 온도에서 반응시킴으로써 중합체를 얻는다. 반응시에, 트리에틸아민, 피리딘 등의 염기류를 촉매로서 첨가할 수 있다. 그 후, 물 등에 투입하여 수지를 석출시키고, 건조시킴으로써 중합체를 고체로서 얻을 수 있다.
- [0042] 상기 일반식 (3)으로 표시되는 구조를 포함하는 수지는, 구조 중에 술포산기, 수산기 또는 카르복실기를 갖는 디아민과, 디알데히드를 용매 중에서 중축합함으로써 얻을 수 있다. 상기 일반식 (3) 중의 R⁵는 디아민 잔기, R⁶은 디알데히드 잔기를 나타낸다.
- [0043] 디아민의 예로서는, 상기 폴리아미드 수지에 있어서의 디아민으로서 예시한 것들을 들 수 있다.
- [0044] 디알데히드의 예로서는, 이소프탈알데히드, 프탈디알데히드, 4,4'-비페닐디카르복시알데히드, 2,2'-옥시디벤즈알데히드 등을 들 수 있다. 수용성 용매에 대한 용해성·분산성을 향상시키기 위해, 상기 일반식 (6)으로 표시되는 디알데히드 잔기를 갖는 디알데히드를 전체 디알데히드 중의 20몰% 이상 사용하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 일반식 (3) 중의 R⁶의 20몰% 이상, 나아가 50몰% 이상, 특히 80몰% 이상이 일반식 (6)으로 표시되는 구조를 갖는 수지를 얻을 수 있다. 일반식 (6)으로 표시되는 디알데히드 잔기의 비율이 높을수록, 수계 결합제로 했을 때의 용액 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0045] 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조를 포함하는 수지의 경우와 마찬가지로, 디아민과 디알데히드의 투입 비율(몰비)은, 디아민 100에 대하여 디알데히드가 50 내지 150의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 중축합 반응에 사용되는 용매로서는, 상기 수지의 중축합 반응에 사용되는 용매로서 예시한 것들을 들 수 있다.

- [0047] 일반적으로는, 이들 용매 중에서 디아민과 디알데히드를 30℃ 이하의 온도에서 반응시킴으로써 중합체를 얻는다. 반응시에, 트리에틸아민, 피리딘 등의 염기류를 촉매로서 첨가할 수 있다. 그 후, 물 등에 투입하여 수지를 석출시키고, 건조시킴으로써 중합체를 고체로서 얻을 수 있다.
- [0048] 상기 일반식 (1) 내지 (3) 중 어느 것으로 표시되는 구조를 갖는 중합체 및/또는 그들 구조의 공중합체를 포함하는 수지와 염기성 화합물을 포함함으로써, 구조에 포함되는 술폰산기, 수산기 또는 카르복실기와 염기성 화합물이 염을 형성하여, 물에 대한 용해성·분산 안정성이 높은 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0049] 염기성 화합물로서는, 알칼리 금속의 수산화물, 탄산염, 유기 아민류 등을 들 수 있다.
- [0050] 알칼리 금속의 수산화물의 예로서는, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화루비듐, 수산화세슘 등을 들 수 있다. 이들을 2종류 이상 함유해도 된다. 용해성, 안정성을 향상시키는 관점에서, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨이 바람직하다.
- [0051] 알칼리 금속의 탄산염의 예로서는, 탄산리튬, 탄산수소리튬, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소루비듐, 탄산세슘, 탄산수소세슘, 탄산나트륨칼륨을 들 수 있다. 이들을 2종류 이상 함유해도 된다. 용해성, 안정성 등의 관점에서, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 탄산나트륨칼륨이 바람직하다.
- [0052] 유기 아민류로서는, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트라이소프로필아민, 트리부틸아민, 트리에탄올아민, N-메틸에탄올 아민 등의 지방족 3급 아민이나, 피리딘, N,N-디메틸아미노피리딘, 루티딘 등의 방향족 아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드 등의 4급 암모늄염 등을 들 수 있다. 이들을 2종류 이상 사용해도 된다.
- [0053] 본 발명의 수지를 수용액으로서 사용하는 경우, 염기성 화합물의 함유량은 상기 수지 중의 산성 관능기에 대하여 수지를 충분히 용해할 수 있다는 점에서, 0.2몰 당량 이상이 바람직하고, 0.5몰 당량 이상이 보다 바람직하다. 또한, 수지의 분해나 도막으로 했을 때의 크랙의 발생을 방지할 수 있다는 점에서, 4몰 당량 이하가 바람직하고, 3몰 당량 이하가 보다 바람직하다.
- [0054] 본 발명의 수지 조성물은 임의의 용매 및 첨가제를 가하여 사용할 수 있으며, 본 발명의 수지 조성물을 용매에 용해시키거나, 또는 분산시켜, 결합제 조성물로서 사용할 수 있다.
- [0055] 결합제 사용시의 환경 부하를 낮출 수 있다는 관점에서, 용매는 물을 주성분으로서 사용하는 것이 바람직하고, 또한 조성물의 보존 안정성을 향상시킨다는 관점에서 수용액으로 하는 것이 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 수지 조성물을 사용한 수용액 또는 수분산액은, 상기 수지 100질량부에 대하여 물 50 내지 1,000,000 질량부를 함유하는 것이 바람직하다. 일반적으로 도포성의 관점에서는, 상기 수지 100질량부에 대하여 겔화를 억제할 수 있는 점에서 물 50질량부 이상이 바람직하고, 100질량부 이상이 보다 바람직하다. 분해를 억제할 수 있다는 점에서, 상기 수지 100질량부에 대하여 물 100,000질량부 이하가 바람직하고, 3,000 질량부 이하가 보다 바람직하다.
- [0057] 또한, 수용액의 점도는, 작업성의 관점에서 25℃에서 1mPa·s 내지 100Pa·s의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0058] 상기 수용액 및 수분산액은 계면활성제 등을 함유해도 되어, 도포성을 향상시킬 수 있다. 또한, 에탄올이나 이소프로필알코올 등의 저급 알코올, 에틸렌글리콜이나 프로필렌글리콜 등의 다가 알코올과 같은 용제를 함유해도 된다. 용제의 함유량은, 수용액 전체의 50질량% 이하가 바람직하고, 10질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0059] 상기 수용액 및 수분산액을 제작할 때의 방법에 특별히 제한은 없지만, 소정량의 염기성 화합물을 물에 용해시킨 후에, 수지 분말을 조금씩 용해시키는 것이 안전성의 관점에서 바람직하다. 중화 반응이 느린 경우에는, 30 내지 110℃ 정도의 수욕이나 유욕에서 가온해도 되고, 초음파 처리해도 된다. 용해한 후에, 추가로 물을 가하거나, 농축하거나 하여 소정의 점도로 조정해도 된다.
- [0060] 본 발명의 수지 조성물은, 필러를 첨가하여 슬러리로써도 사용할 수 있다. 필러를 첨가함으로써, 기계 강도나 내열성의 향상을 기대할 수 있다. 또한, 도전성의 입자나 고굴절 필러 또는 저굴절 필러의 첨가에 의해, 전자 재료나 광학 재료에 이용하는 것도 가능하다.
- [0061] 본 발명의 수지 조성물에 첨가하는 필러로서는, 탄소, 규소, 주석, 게르마늄, 티타늄, 철, 코발트, 니켈, 망간 등의 원자를 포함하는 화합물을 들 수 있다. 이들 화합물을 필러로서 사용하면, 필러가 활물질로서의 역할을 한다. 이로 인해, 본 발명의 수지에 필러를 첨가하고, 슬러리로 함으로써, 이차 전지나 캐패시터의 전극용 슬

러리로서 사용할 수 있다.

- [0062] 정극용의 필터의 예로서는, 인산철리튬, 코발트산리튬, 니켈산리튬, 망간산리튬, 황성탄, 카본 나노 튜브 등을 들 수 있다.
- [0063] 부극용의 필터의 예로서는, 규소, 산화규소, 탄화규소, 주석, 산화주석, 게르마늄, 티타늄산리튬, 하드 카본, 소프트 카본, 황성탄, 카본 나노 튜브 등을 들 수 있다. 특히, 규소 및 산화규소를 합계로 필터 전체를 100질량%로 하여 10질량% 이상 포함하는 필터를 사용하는 경우, 충전시에 활물질의 부피 팽창이 크기 때문에, 상기 수지와 같은 기계 강도가 높은 수지를 결합제로서 사용하는 것이 활물질의 미분화를 방지하는 데 있어서 바람직하다. 또한, 필터가 티타늄산리튬인 경우에는, 레이트 특성이 우수한 이차 전지나 캐패시터를 얻을 수 있다.
- [0064] 본 발명의 슬러리에 있어서의 필터의 함유량은, 상기 수지 100질량부에 대하여 기계 강도나 내열성을 향상시킬 수 있다는 점에서 0.01질량부 이상이 바람직하고, 0.1질량부 이상이 보다 바람직하다. 또한, 도막 강도를 유지할 수 있다는 점에서 100,000질량부 이하가 바람직하고, 10,000질량부 이하가 보다 바람직하다.
- [0065] 상기 슬러리는, 예를 들어 수지를 물 또는 용제에 용해 혹은 분산시킨 것에 필터와, 필요에 따라 그 밖의 성분을 첨가하여 균일하게 혼합함으로써 얻을 수 있다. 혼합에는, 플라네티리 믹서, 자전 공전식 믹서, 3축 물, 볼 밀, 메커니컬 스테러, 박막 선회형 믹서 등을 사용하는 방법을 들 수 있다.
- [0066] 상기 슬러리를 지지 기관의 편면 또는 양면에 도포하고, 건조시킴으로써 필터 함유 수지막을 얻을 수 있다. 지지 기관으로서는, 구리박, 알루미늄박, 스테인리스박 등의 금속박이나, 실리콘 기관, 유리 기관, 플라스틱 필름 등이 바람직하게 사용된다. 도포 방법으로는, 롤 코터, 슬릿 다이 코터, 바 코터, 콤파 코터, 스핀 코터 등을 사용하는 방법을 들 수 있다. 건조 온도는, 물을 완전히 제거하는 데 있어서 30℃ 이상이 바람직하고, 50℃ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 전극의 크랙을 방지하는 관점에서 500℃ 이하가 바람직하고, 200℃ 이하가 보다 바람직하다.
- [0067] 또한, 전극용 슬러리로 하는 경우에 있어서는, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본 나노 튜브 등의 도전 보조제를 함유해도 된다. 이들 도전 보조제를 함유함으로써, 충방전 레이트를 향상시킬 수 있다.
- [0068] 도전 보조제의 함유량은, 도전성과 용량을 양립하는 데 있어서 활물질 100질량부에 대하여 0.1 내지 20질량부가 바람직하다. 또한, 점도 조정을 위해, 카르복시메틸셀룰로오스의 나트륨염 수용액을 함유해도 된다. 이들 함유량은, 용량을 유지하는 관점에서 활물질 100질량부에 대하여 50질량부 이하가 바람직하다.
- [0069] 상기 전극용 슬러리를 구리박, 알루미늄박, 스테인리스박 등의 집전체의 편면 또는 양면에 도포하고, 건조시킴으로써 2차 전지용 전극 또는 캐패시터용 전극을 얻을 수 있다. 이와 같이 하여 얻은 정극 및 부극에 대하여, 세퍼레이터를 개재하여 복수 적층시킨 것을 전해액과 함께 금속 케이스 등의 외장재에 넣고, 밀봉함으로써, 2차 전지나 캐패시터와 같은 축전 디바이스를 얻을 수 있다. 세퍼레이터의 예로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀이나, 셀룰로오스, 폴리페닐렌술퍼드, 아라미드, 폴리이미드 등의 미다공 필름이나 부직포 등을 들 수 있다. 내열성을 높이기 위해, 세퍼레이터의 표면에 세라믹 등의 코팅을 해도 된다. 전해액의 용제로서는, 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 비닐렌카르보네이트 등의 카르보네이트계 화합물이나, 아세토니트릴, 술폴란, γ -부티로락톤 등을 사용할 수 있다. 이들을 2종류 이상 사용해도 된다. 전해질의 예로서는, 헥사플루오로인산리튬, 붕불화리튬, 과염소산리튬 등의 리튬염, 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트, 트리에틸메틸암모늄테트라플루오로보레이트 등의 암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0070] **실시예**
- [0071] 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기 위해 실시예를 이하에 들지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 하등 제한되는 것은 아니다. 각 실시예 및 비교예에 있어서의 수지의 중량 평균 분자량 측정, 용해성, 보존 안정성 및 도포막의 평가는 이하의 방법으로 행하였다.
- [0072] <수지의 중량 평균 분자량 측정>
- [0073] 수지의 분자량은, GPC(겔 투과 크로마토그래피) 장치 Waters 2690-996(닛본 워터스(주)제)을 사용하고, 전개 용매를 N-메틸-2-피롤리돈(이하, NMP라 칭함)으로 해서 측정하고, 폴리스티렌 환산으로 중량 평균 분자량(Mw)을 계산하였다.
- [0074] <용해성·분산성 및 보존 안정성의 평가>

[0075] 각 실시예 및 비교예에서 제작한 수용액 또는 수분산액을 눈으로 봐서 관찰하고, 초기 용해성·분산성을 확인하였다. 수용액이 된 것을 용해, 안정된 수분산액이 된 것을 균일 분산, 용기의 바닥에 고체가 침강된 것을 침강으로 해서, 상태를 기재하였다. 또한, 용해된 것과 균일 분산된 것에 대해서는 실온(25℃) 및 냉장고 내(4℃)에서 1개월 보존하여, 보존 안정성을 평가하였다. 석출, 겔화, 점도 저하, 침강이 모두 인정되지 않는 것을 ○, 어떤 변화가 있었던 것은 일어난 변화를 기재하였다.

[0076] <도포막의 평가(결착성의 평가)>

[0077] 각 실시예 및 비교예에서 제작한 수지 수용액 또는 수분산액 중, 수분산액에는 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스((주)다이셀제, #2200)를 용액 100중량부에 대하여 2중량부 첨가하였다. 이들 수용액 또는 카르복시메틸셀룰로오스 첨가 수분산액을 알루미늄박 상에 바 코터로 도포하였다. 도포 후, 50℃에서 30분간 건조하고, 그 후 150℃까지 30분에 걸쳐서 승온하고, 150℃에서 1시간 열 처리한 후, 50℃ 이하로 냉각한 시점에 취출하였다. 취출한 후, 도포막을 눈으로 봐서 관찰하여, 크랙이 없이 형성될 수 있는 최대의 막 두께를 평가의 지표로 하였다.

[0078] <밀착성의 평가>

[0079] 실리콘 웨이퍼 상에 구리를 스퍼터링하고, 각각 200nm의 두께로 형성된 금속 재료층을 표면에 갖는 기판(구리 스퍼터 기판)을 준비하였다. 이 기판 상에 각 실시예 및 비교예에서 제작한 수지 수용액, 또는 상기 도포막의 평가에서 제작한 카르복시메틸셀룰로오스 첨가 수분산액을 스피너(미카사(주)제)를 사용하여 도포하고, 120℃로 설정한 핫 플레이트에서 3분 건조시켜, 두께 8 내지 10 μ m의 박막 구비 웨이퍼를 제작하였다. 박막의 두께는 막 두께 측정기(다이니폰 스크린 세이조(주)제, 람다에이스 ST-M602J)로 측정하였다. 얻어진 박막 구비 웨이퍼를 이너트 오븐(고요 서모 시스템제, INH-9)에서 산소 농도 20ppm 이하가 되도록 질소를 흘리면서, 50℃에서 30분 가열한 후, 매분 3.5℃의 속도로 150℃까지 승온하고, 150℃에서 1시간 열 처리하였다. 큐어 후의 막에 한쪽 날을 사용하여 2mm 간격으로 10행 10열의 바둑판 눈금 형상의 칼집을 넣었다. 이 중 한쪽의 샘플 기판을 사용하여, 셀로판 테이프(등록 상표)에 의한 박리에 의해 100칸 중 몇 칸 남았는지를 계수하여, 금속 재료/수지 경화막간의 밀착 특성의 평가를 행하였다.

[0080] 합성예 1: 수지 A의 합성

[0081] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 131.79g에 3,3'-디카르복시-4,4'-디아미노디페닐메탄(와카야마 세이카 고교(주)제, 상품명 「MBAA」) 28.63g(100mmol)을 질소 분위기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 플라스크를 냉각하고, NMP 15.00g에 용해시킨 이소프탈로일클로라이드(도료 가세이 고교(주)제, 이하, IPC) 20.30g(100mmol)을 용액의 온도를 30℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 전량을 넣은 후 30℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조를 갖고, 일반식 (1) 중의 R¹-(X)_p의 100몰%가 상기 일반식 (5)로 표시되는 구조이며, 일반식 (1) 중의 R²의 100몰%가 상기 일반식 (6)으로 표시되는 구조인 수지 A의 고체를 얻었다. 수지 A의 중량 평균 분자량은 75000이었다.

[0082] 합성예 2: 수지 B의 합성

[0083] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 97.55g에 3,5-디아미노벤조산(도료 가세이 고교(주)제, 상품명 「3,5-Diaminobenzoic acid」, 이하, 3,5-DAB) 7.61g(50mmol)과 4,4'-디아미노디페닐에테르(와카야마 세이카 고교(주)제, 상품명 「코우 DA」, 이하, 4,4'-DAE) 10.01g(50mmol)을 질소 분위기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 플라스크를 냉각하고, NMP 15.00g에 용해시킨 IPC 19.90g(98mmol)을 용액의 온도를 30℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 전량을 넣은 후 30℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조를 갖고, 일반식 (1) 중의 R¹-(X)_p의 50몰%가 상기 일반식 (4)로 표시되는 구조이며, 일반식 (1) 중의 R²의 100몰%가 상기 일반식 (6)으로 표시되는 구조인 수지 B의 고체를 얻었다. 수지 B의 중량 평균 분자량은 56000이었다.

[0084] 합성예 3: 수지 C의 합성

[0085] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 149.36g에 2,2-비스(3-아미노-4-카르복시페닐)헥사플루오로프로판(AZ 일

렉트로닉 머티리얼즈(주)제, 상품명 「AZ6F-AP」, 이하, 6FAP) 32.96g(90mmol)과 3,5-DAB 1.52g(10mmol)을 질소 분위기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 플라스크를 냉각하고, NMP 15.00g에 용해시킨 테레프탈산클로라이드(도쿄 가세이 고교(주)제, 이하, TPC) 20.30g(100mmol)을 용액의 온도를 30℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 전량을 넣은 후 30℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조를 갖고, 일반식 (1) 중의 R²의 100몰%가 상기 일반식 (6)으로 표시되는 구조인 수지 C의 고체를 얻었다. 수지 C의 중량 평균 분자량은 80000이었다.

[0086] 합성예 4: 수지 D의 합성

[0087] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 140.44g에 MBAA 22.90g(80mmol)과 4,4'-DAE 3.60g(18mmol)을 질소 분위기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 플라스크를 냉각하고, NMP 15.00g에 용해시킨 2,6-나프탈렌디카르복실산클로라이드(이하라 닷케 가가꾸 고교(주)제, 상품명 「26NADOC」, 이하, NDCC) 25.31g(100mmol)을 용액의 온도를 30℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 전량을 넣은 후 30℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조를 갖고, 일반식 (1) 중의 R¹-(X)_p의 82몰%가 상기 일반식 (5)로 표시되는 구조인 수지 D의 고체를 얻었다. 수지 D의 중량 평균 분자량은 52000이었다.

[0088] 합성예 5: 수지 E의 합성

[0089] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 170.42g에 6FAP 36.63g(100mmol)을 질소 분위기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 플라스크를 냉각하고, NMP 15.00g에 용해시킨 NDCC 25.18g(99.5mmol)을 용액의 온도를 30℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 전량을 넣은 후 30℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조를 갖는 수지 E의 고체를 얻었다. 수지 E의 중량 평균 분자량은 61000이었다.

[0090] 합성예 6: 수지 F의 합성

[0091] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 78.35g에 4,4'-DAE 20.02g(100mmol)을 질소 분위기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 플라스크를 냉각하고, NMP 15.00g에 용해시킨 IPC 20.30g(100mmol)을 용액의 온도를 30℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 전량을 넣은 후 30℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조를 포함하지 않는 수지 F의 고체를 얻었다. 수지 F의 중량 평균 분자량은 77000이었다.

[0092] 합성예 7: 수지 G의 합성

[0093] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 122.88g에 MBAA 28.63g(100mmol)을 질소 분위기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 플라스크를 냉각하고, NMP 15.00g에 용해시킨 디이소시아나톨루엔(도쿄 가세이 고교(주)제, 이하, TDI) 17.33g(99.5mmol)을 용액의 온도를 30℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 전량을 넣은 후 30℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 상기 일반식 (2)로 표시되는 구조를 갖고, 일반식 (2) 중의 R²-(Y)_q의 100몰%가 상기 일반식 (5)로 표시되는 구조이며, 일반식 (2) 중의 R²의 100몰%가 상기 일반식 (6)으로 표시되는 구조인 수지 G의 고체를 얻었다. 수지 G의 중량 평균 분자량은 66000이었다.

[0094] 합성예 8: 수지 H의 합성

[0095] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 112.79g에 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시디페닐술포(AZ 일렉트로닉 머티리얼즈(주)제, 상품명 「DABS」) 23.83g(85mmol)과 1,4-페닐렌디아민(도쿄 가세이 고교(주)제, 상품명 「PDA」) 1.35g(12.5mmol)을 질소 분위기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 플라스크를 냉각하고, NMP 15.00g에 용해시킨 TDI 17.42g(100mmol)을 용액의 온도를 30℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 전량을 넣은 후 30℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 상기 일반식 (2)로 표시되는 구조를 갖고, 일반식 (2) 중의 R²의 100몰%가 상기 일반식 (6)으로 표시되는 구조인 수지 H의 고체를 얻었다. 수지 H의 중량 평균 분자

량은 45000이었다.

- [0096] 합성예 9: 수지 I의 합성
- [0097] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 110.29g에 3,5-DAB 10.65g(70mmol)과 4,4'-DAE 6.01g(30mmol)을 질소 분위기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 플라스크를 냉각하고, NMP 15.00g에 용해시킨 4,4'-디이소시아나토-3,3'-디메틸비페닐(도료 가세이 고교(주)제, 이하, TODI) 25.11g(95mmol)을 용액의 온도를 30℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 전량을 넣은 후 30℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 상기 일반식 (2)로 표시되는 구조를 갖고, 일반식 (2) 중의 $R^2-(Y)_q$ 의 70몰%가 상기 일반식 (4)로 표시되는 구조인 수지 I의 고체를 얻었다. 수지 I의 중량 평균 분자량은 32000이었다.
- [0098] 합성예 10: 수지 J의 합성
- [0099] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 95.24g에 4,4'-DAE 20.02g(100mmol)을 질소 분위기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 플라스크를 냉각하고, NMP 15.00g에 용해시킨 TDI 16.72g(96mmol)을 용액의 온도를 30℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 전량을 넣은 후 30℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 상기 일반식 (2)로 표시되는 구조를 갖고 있지 않은 수지 J의 고체를 얻었다. 수지 J의 중량 평균 분자량은 40000이었다.
- [0100] 합성예 11: 수지 K의 합성
- [0101] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 91.00g에 3,5'-DAB 7.61g(50mmol)과 MBAA 14.31g(50mmol)을 질소 분위기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 플라스크를 냉각하고, NMP 15.00g에 용해시킨 이소프탈알데히드(도료 가세이 고교(주)제), 이하, IPA) 13.41g(100mmol)을 용액의 온도를 30℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 전량을 넣은 후 30℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 상기 일반식 (3)으로 표시되는 구조를 갖고, 일반식 (3) 중의 $R^3-(Z)_r$ 의 50몰%가 상기 일반식 (4)로 표시되는 구조, 50몰%가 상기 일반식 (5)로 표시되는 구조이며, 일반식 (3) 중의 R^3 의 100몰%가 상기 일반식 (6)으로 표시되는 구조인 수지 K의 고체를 얻었다. 수지 K의 중량 평균 분자량은 76000이었다.
- [0102] 합성예 12: 수지 L의 합성
- [0103] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 91.07g에 3,3'-디히드록시벤지딘(이하, HAB) 16.22g(75mmol)과 MBAA 5.73g(20mmol)을 질소 분위기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 플라스크를 냉각하고, NMP 15.00g에 용해시킨 IPA 13.41g(100mmol)을 용액의 온도를 30℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 전량을 넣은 후 30℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 상기 일반식 (3)으로 표시되는 구조를 갖고, 일반식 (3) 중의 $R^3-(Z)_r$ 의 20몰%가 상기 일반식 (5)로 표시되는 구조이며, 일반식 (3) 중의 R^3 의 100몰%가 상기 일반식 (6)으로 표시되는 구조인 수지 L의 고체를 얻었다. 수지 L의 중량 평균 분자량은 82000이었다.
- [0104] 합성예 13: 수지 M의 합성
- [0105] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 152.71g에 MBAA 12.88g(45mmol)과 6FAP 19.59g(53.5mmol)을 질소 분위기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 플라스크를 냉각하고, NMP 15.00g에 용해시킨 안트라센-9,10-디카르복시알데히드(도료 가세이 고교(주)제, 이하, ADCA) 23.43g(100mmol)을 용액의 온도를 30℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 전량을 넣은 후 30℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 상기 일반식 (3)으로 표시되는 구조를 갖고, 일반식 (3) 중의 $R^3-(Z)_r$ 의 46몰%가 상기 일반식 (5)로 표시되는 구조인 수지 M의 고체를 얻었다. 수지 M의 중량 평균 분자량은 57000이었다.
- [0106] 합성예 14: 수지 N의 합성
- [0107] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 70.29g에 4,4'-DAE 10.012g(50mmol)과 PDA 5.41g(50mmol)을 질소 분위

기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 플라스크를 냉각하고, NMP 15.00g에 용해시킨 IPA 13.01g(97mmol)을 용액의 온도를 30℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 전량을 넣은 후 30℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 수지 N의 고체를 얻었다. 상기 일반식 (3)으로 표시되는 구조를 갖지 않는 수지 N의 중량 평균 분자량은 43000이었다.

[0108] 합성예 15: 수지 O의 합성

[0109] 잘 건조시킨 4구 플라스크 중에서, NMP 178.06g에 MBAA 28.63g(100mmol)을 질소 분위기하에 교반하면서 용해시켰다. 그 후, 무수 피로멜리트산(도료 가세이 고교(주)제, 이하, PMDA) 21.59g(99mmol)을 투입하고, 40℃에서 2시간 반응시켰다. 그 후, 180℃로 승온하고, 6시간 더 반응시켰다. 이 용액을 물 3L에 투입하고, 얻어진 침전을 여과 분별하고, 물 1.5L로 3회 세정하였다. 세정 후의 고체를 50℃의 통풍 오븐에서 3일간 건조시켜, 수지 O의 고체를 얻었다. 수지 N의 중량 평균 분자량은 51000이었다.

[0110] 합성예 1 내지 15의 수지의 조성 및 분자량을 표 1에 나타낸다.

표 1

합성예 1	수지A	수지에 포함되는 구조 단위	디아민 1	디아민1의 당량	디아민 2	디아민2의 당량	산염화물	산염화물의 당량	중량 평균 분자량
합성예 2	수지B	일반식(1)	3,5-DAB	50mmol	4,4'-DAE	50mmol	IPC	98mmol	56000
합성예 3	수지C	일반식(1)	6FAP	90mmol	3,5-DAB	10mmol	TPC	100mmol	80000
합성예 4	수지D	일반식(1)	MBAA	80mmol	4,4'-DAE	18mmol	NDCC	100mmol	52000
합성예 5	수지E	일반식(1)	6FAP	100mmol	—	—	NDCC	99.5mmol	61000
합성예 6	수지F	—	4,4'-DAE	100mmol	—	—	IPC	100mmol	77000
		수지에 포함되는 구조 단위	디아민 1	디아민1의 당량	디아민 2	디아민2의 당량	다이소시아네이트	다이소시아네이트의 당량	중량 평균 분자량
합성예 7	수지G	일반식(2)	MBAA	100mmol	—	—	TDI	99.5mmol	66000
합성예 8	수지H	일반식(2)	DABS	85mmol	PDA	12.5mmol	TDI	100mmol	45000
합성예 9	수지I	일반식(2)	3,5-DAB	70mmol	4,4'-DAE	30mmol	TODI	95mmol	32000
합성예 10	수지J	—	4,4'-DAE	100mmol	—	—	TDI	96mmol	40000
		수지에 포함되는 구조 단위	디아민 1	디아민1의 당량	디아민 2	디아민2의 당량	디아말테히드	디아말테히드의 당량	중량 평균 분자량
합성예 11	수지K	일반식(3)	3,5-DAB	50mmol	MBAA	50mmol	IPA	100mmol	78000
합성예 12	수지L	일반식(3)	HAB	75mmol	MBAA	20mmol	IPA	100mmol	82000
합성예 13	수지M	일반식(3)	MBAA	45mmol	6FAP	53.5mmol	ADCA	100mmol	57000
합성예 14	수지N	—	4,4'-DAE	50mmol	PDA	50mmol	IPA	97mmol	43000
합성예 15	수지O	수지에 포함되는 구조 단위	디아민 1	디아민1의 당량	디아민 2	디아민2의 당량	산이무수물	산이무수물의 당량	중량 평균 분자량
		—	MBAA	100mmol	—	—	PMDA	99mmol	51000

[0111]

- [0112] [실시예 1]
- [0113] 플라스크 내에서 수산화나트륨 2.45g과 물 49.81g을 혼합하고, 여기에 수지 A 10.00g을 가하고, 40℃에서 교반하여 수지 수용액을 얻었다.
- [0114] [실시예 2]
- [0115] 수산화나트륨 2.45g을 탄산나트륨 13.00g으로, 물의 첨가량을 206.97g으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 수지 수용액을 얻었다.
- [0116] [실시예 3]
- [0117] 수산화나트륨 2.45g을 트리에틸아민 1.04g으로, 물의 첨가량을 20.50g으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 수지 수용액을 얻었다.
- [0118] [실시예 4]
- [0119] 수산화나트륨의 첨가량을 0.245g으로, 물의 첨가량을 75.13g으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 수지 수용액을 얻었다.
- [0120] [실시예 5]
- [0121] 수산화나트륨 2.45g을 탄산나트륨 15.17g으로, 물의 첨가량을 94.68g으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 수지 수용액을 얻었다.
- [0122] [실시예 6]
- [0123] 수산화나트륨의 첨가량을 32.70g으로, 물의 첨가량을 313.13g으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 수지 수용액을 얻었다.
- [0124] [실시예 7]
- [0125] 수지 A 10.00g을 수지 B 10.00g으로, 수산화나트륨 2.45g을 탄산나트륨 2.12g으로, 물의 첨가량을 68.67g으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 수지 수용액을 얻었다.
- [0126] [실시예 8]
- [0127] 수지 A 10.00g을 수지 C 10.00g으로, 수산화나트륨 2.45g을 트리에틸아민 3.69g으로, 물의 첨가량을 41.08g으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 수지 수용액을 얻었다.
- [0128] [실시예 9]
- [0129] 수지 A 10.00g을 수지 D 10.00g으로, 수산화나트륨의 첨가량을 2.47g으로, 물의 첨가량을 49.88g으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 수지 수용액을 얻었다.
- [0130] [실시예 10]
- [0131] 수지 A 10.00g을 수지 E 10.00g으로, 수산화나트륨 2.45g을 수산화칼륨 2.27g으로, 물의 첨가량을 22.79g으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 수지 수용액을 얻었다.
- [0132] [비교예 1]
- [0133] 수지 A 10.00g을 물 56.67g과 혼합하여 수지 수용액의 제작을 시도했지만, 수지는 용해되지 않고, 균일한 분산액을 얻었다.
- [0134] [실시예 11 내지 16 및 비교예 2 내지 7]
- [0135] 수지, 염기성 화합물, 수첨가량을 표 2와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 수지 수용액을 얻었다.
- [0136] 실시예 1 내지 16 및 비교예 1 내지 7의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

시료명	종류	수지 포함되는 구조 단위	첨가량	종류	염기성 화합물 수지의 산성기에 대한 당량	첨가량	수첨가량	농도	용해성 분산성	보존 안정성		형성 가능 부 두께 (μm)	밀착 시험
										철분 보존	경장 보존		
실시예1	수지A	일반식(1)	10.00g	NaOH	1.5몰 당량	2.45g	49.81g	20%	용해	○	○	20	85
실시예2	수지A	일반식(1)	10.00g	Na ₂ CO ₃	3.0몰 당량	13.00g	206.97g	10%	용해	○	○	20	87
실시예3	수지A	일반식(1)	10.00g	NEt ₃	0.25몰 당량	1.04g	20.50g	35%	용해	○	○	16	81
실시예4	수지A	일반식(1)	10.00g	NaOH	0.15몰 당량	0.245g	75.13g	12%	용해	○	○	12	84
실시예5	수지A	일반식(1)	10.00g	Na ₂ CO ₃	3.50몰 당량	13.17g	94.88g	21%	용해	○	○	8	82
실시예6	수지A	일반식(1)	10.00g	NaOH	2.00몰 당량	32.70g	313.15g	12%	용해	○	○	4	79
비교예1	수지A	일반식(1)	10.00g	없음	-	-	56.67g	15%	균일 분산	○	○	12	76
실시예7	수지B	일반식(1)	10.00g	Na ₂ CO ₃	1.5몰 당량	2.12g	68.67g	15%	용해	○	○	16	81
실시예8	수지C	일반식(1)	10.00g	NEt ₃	2.0몰 당량	3.69g	41.08g	25%	용해	○	○	16	82
실시예9	수지D	일반식(1)	10.00g	NaOH	2.0몰 당량	2.47g	49.88g	20%	용해	○	○	16	87
실시예10	수지E	일반식(1)	10.00g	KOH	2.5몰 당량	2.27g	22.79g	35%	용해	○	○	12	89
비교예2	수지F	일반식(1)	10.00g	NaOH	-	2.45g	49.81g	20%	침강	-	-	-	-
실시예11	수지G	일반식(2)	10.00g	Na ₂ CO ₃	2.0몰 당량	9.22g	108.94g	15%	용해	○	○	20	83
비교예3	수지G	일반식(2)	10.00g	없음	-	-	56.67g	15%	균일 분산	○	○	10	72
실시예12	수지H	일반식(2)	10.00g	NaOH	3.0몰 당량	4.73g	34.51g	30%	용해	○	○	16	82
실시예13	수지I	일반식(2)	10.00g	Na ₂ CO ₃	2.0몰 당량	3.55g	54.21g	20%	용해	○	○	16	86
비교예4	수지J	일반식(2)	10.00g	피리딘	-	11.00g	49.81g	20%	침강	-	-	-	-
실시예14	수지K	일반식(3)	10.00g	NaOH	1.5몰 당량	2.55g	37.64g	25%	용해	○	○	20	66
비교예5	수지K	일반식(3)	10.00g	없음	-	-	40.00g	20%	균일 분산	○	○	11	56
실시예15	수지L	일반식(3)	10.00g	NaOH	2.0몰 당량	4.30g	57.21g	20%	용해	○	○	16	61
실시예16	수지M	일반식(3)	10.00g	Na ₂ CO ₃	2.5몰 당량	9.34g	174.04g	10%	용해	○	○	16	68
비교예6	수지N		10.00g	NaHCO ₃	-	2.45g	49.81g	20%	침강	-	-	-	-
비교예7	수지O		10.00g	NaOH	2.5몰 당량	4.23g	80.97g	15%	용해	○	○	15	38

[0137]

[0138]

[실시예 17]

[0139]

실시예 1에서 얻은 수지 수용액 50.00g에 아세틸렌 블랙(덴끼 가가꾸 고교(주)제) 10.00g을 첨가하고, 호모 디스퍼로 교반하였다. 또한, 산화 실리콘 분말(시그마 알드리치 재팬 고도 가이샤제) 180.00g을 첨가하고, 물 260g을 조금씩 가하면서 교반하여 부극 페이스트를 얻었다. 이 부극 페이스트를 구리박(후쿠다 긴조쿠 하쿠호 고교(주)제)에 닥터 블레이드로 도포하였다. 부극 페이스트를 도포한 구리박을 이너트 오븐(고요 서모 시스템 제, INH-9)에서 산소 농도 20ppm 이하가 되도록 질소를 흘리면서, 50℃에서 30분 가열 후, 매분 3.5℃의 속도로 150℃까지 승온하고, 150℃에서 1시간 열 처리하였다. 그 후, 오븐 내의 온도가 80℃ 이하가 된 시점에 취출하여, 부극을 얻었다.