



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월30일

(11) 등록번호 10-2071237

(24) 등록일자 2020년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 127/16 (2006.01) *C09D 101/08* (2006.01)
C09D 103/04 (2006.01) *C09D 105/08* (2006.01)
C09D 129/04 (2006.01) *C09D 5/24* (2006.01)
C09D 7/00 (2018.01) *C09D 7/40* (2018.01)
H01G 11/28 (2013.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09D 127/16 (2013.01)
C09D 101/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7007834

(22) 출원일자(국제) 2015년08월11일

심사청구일자 2017년03월22일

(85) 번역문제출일자 2017년03월22일

(65) 공개번호 10-2017-0044185

(43) 공개일자 2017년04월24일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/072769

(87) 국제공개번호 WO 2016/031562

국제공개일자 2016년03월03일

(30) 우선권주장

JP-P-2014-171188 2014년08월26일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2014095081 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 도공액, 도공막, 및 복합 재료

(57) 요약

현저한 비점착성을 나타내는 PVDF를 함유하면서도, 금속, 유리, 및 수지 등의 기재의 표면에, 밀착성이 우수한 것과 함께, 비점착성, 방오성, 내약품성, 슬라이딩성, 발수성, 도전성, 향진균성/항균성, 및 방취성 등의 소망으로 하는 여러 가지의 기능성을 발휘할 수 있는 도공막을 형성하는 것이 가능한 도공액을 제공한다. N,N-디메틸포름아미드나 N-메틸-2-피롤리돈 등의 극성 용매와, 키토산 유도체나 셀룰로오스 유도체 등의 친수성 폴리머와, 폴리불화비닐리덴을 함유하는 도공액이다.

(52) CPC특허분류

C09D 103/04 (2013.01)
C09D 105/08 (2013.01)
C09D 129/04 (2013.01)
C09D 5/24 (2013.01)
C09D 7/20 (2018.01)
C09D 7/61 (2018.01)
H01G 11/28 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/66 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP5454725 B1*
JP2009116393 A
JP2013153916 A
KR1020110015038 A*
JP2010144291 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

극성 용매와, 친수성 폴리머와, 폴리불화비닐리덴(polyvinyliden fluoride)을 함유하는 도공액으로서,

상기 친수성 폴리머가, 하이드록시에틸키토산, 하이드록시프로필키토산, 하이드록시부틸키토산, 및 디하이드록시프로필키토산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 하이드록시알킬키토산인 것을 특징으로 하는 도공액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 극성 용매가, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 및 β-알콕시프로피온아미드류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 도공액.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

다염기산을 더 함유하는 도공액.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연, 퍼니스(furnace) 블랙, 단층 카본 나노파이버, 다층 카본 나노파이버, 단층 카본 나노튜브, 다층 카본 나노튜브, 및 그래핀(graphene)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 도전성 재료를 더 함유하는 도공액.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연, 퍼니스(furnace) 블랙, 단층 카본 나노파이버, 다층 카본 나노파이버, 단층 카본 나노튜브, 다층 카본 나노튜브, 및 그래핀(graphene)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 도전성 재료를 더 함유하는 도공액.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중의 어느 한 항에 기재된 도공액을 이용하여 형성되는 도공막.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

JIS R3257에 준거하여 측정되는 접촉각이 70° 이상인 도공막.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중의 어느 한 항에 기재된 도공액을 80℃ 이상으로 가열하는 공정을 포함하는 도공막의 형성 방법.

청구항 9

기재(基材)와, 상기 기재 상에 일체적으로 배치된, 제 6 항에 기재된 도공막을 구비하는 복합 재료.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 기재가, 금속, 유리, 천연 수지, 합성 수지, 세라믹스, 목재, 종이, 섬유, 부직포, 직포, 및 피혁으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 복합 재료.

청구항 11

집전체와, 상기 집전체의 표면 상에 배치된, 제 4 항 또는 제 5 항에 기재된 도공액으로 이루어지는 도공막을 구비하는 전극판용 부재.

청구항 12

제 11 항에 기재된 전극판용 부재와,

상기 전극판용 부재를 구성하는 상기 도공막의 표면 상에 배치된 전극층을 구비하는 축전 장치용 전극판.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 전극판용 부재를 구성하는 상기 집전체가 알루미늄박이며,

상기 전극층이 양극 활물질을 함유하는 축전 장치용 전극판.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 전극판용 부재를 구성하는 상기 집전체가 구리박이며,

상기 전극층이 음극 활물질을 함유하는 축전 장치용 전극판.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 전극판용 부재를 구성하는 상기 집전체가 알루미늄박이며,

상기 전극층이 분극성 전극인 축전 장치용 전극판.

청구항 16

제 4 항 또는 제 5 항에 기재된 도공액을 집전체의 표면에 도포하여 도공막을 형성한 후, 상기 도공막의 표면 상에 전극층을 형성하는 공정을 가지는 축전 장치용 전극판의 제조 방법.

청구항 17

제 12 항에 기재된 축전 장치용 전극판을 구비하는 축전 장치.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

2차 전지 또는 캐패시터인 축전 장치.

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 금속, 유리, 수지 등의 기재의 표면에 밀착성 등이 우수한 도공막을 형성하는 것이 가능한 도공액, 이 도공액을 이용하여 형성되는 도공막 및 그 형성 방법, 복합 재료, 전극판용 부재, 축전 장치용 전극판 및 그

[0001]

제조 방법, 및 축전 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근, 불소 수지를 이용한 표면 처리 기술이 활발히 이용되고 있다. 불소 수지는, 그 특징적인 구조로부터, 비점착성, 내열성, 내산화성, 내후성(耐侯性), 내약품성, 슬라이딩성, 발수·발유성, 및 전기 특성 등의 여러가지 특성을 나타낸다. 이들의 특성을 발휘시킬 수 있도록, 불소 수지를 함유하는 용액, 슬러리, 또는 페이스트 등(이하, 합쳐서 「슬러리」라고도 기재한다)의 기능성 도공액을 이용하여 형성한 도공막의 각종 기능성을 이용하는 것이, 도료, 잉크, 코트제, 피복제, 건축재, 주방용품, 가정용품, OA 기기, 자동차, 의료, 전자 재료, 반도체, 액정, 가전품, 및 축전 장치 등의 여러가지 분야에서 검토되고 있다.
- [0003] 도공액이나 코팅제로 이용되는 불소 수지로서는, 도공 적성 등을 고려하여, 폴리불화비닐리덴(polyvinyliden fluoride)(이하, 「PVDF」라고도 기재한다)이 범용되고 있다. 도공막이 구비해야 할 특성의 하나로서, 기재에 대한 우수한 밀착성을 들 수 있다. 이것은, 도공막의 기능성은, 기재에 대한 밀착성이 우수한 것으로써 처음으로 충분히 발휘되기 때문이다. 그러나, PVDF는 일반적인 기재에 대해서 비점착성을 나타내기 때문에, PVDF를 단순히 함유하는 도공액을 이용해도, 형성되는 도공막의 기재와의 밀착성은 불충분하게 된다. 따라서, PVDF를 함유하는 도공막의 기재에 대한 밀착성을 개선하는 여러 가지의 제안이 이루어지고 있다.
- [0004] 예를 들면, 외장 건축재용 도료의 분야에 있어서, PVDF에 아크릴 수지를 배합하여 형성한 도막 위에, 필름이나 다른 도막을 더 적층하는 제안이 이루어지고 있다(특허문헌 1 및 2). 또한, 밀착성의 향상 효과가 기대되는 관능기나 변성 물질을 기본이 되는 반복 단위에 도입한 변성 불소 수지를 이용하는 것이 제안되고 있다(특허문헌 3 및 4).
- [0005] 한편, 전지 분야에 있어서는, PVDF는 리튬 이온 전지의 활물질을 결합시키는 바인더로서 넓게 사용되고 있고, PVDF를 NMP 용액에 용해시켜서 얻어지는 바인더 용액이 분산매로서 범용되고 있다. PVDF는, 그 비정부(非晶部)가 전해액 중의 극성 용매나 전해질의 매트릭스로서 적합하게 기능하고, 리튬 이온의 확산을 완전하게는 저해하지 않는다(비특허문헌 1). 그러나, PVDF를 NMP 용액에 용해시켜서 얻어지는 바인더 용액을 이용하여 전극을 제작하면, 활물질의 결합력이 부족한 경우가 있다. 이 때문에, 활물질의 결합력을 개선하기 위한 방법이 여러 가지 검토되고 있다.
- [0006] 예를 들면, 양극 활물질의 1차 입자를 수용성 고분자 바인더로 결합시키는 것과 함께, 2차 입자끼리나, 2차 입자와 집전체를 불소 수지계 바인더 또는 고무계 바인더로 결합시켜서 얻은 전극이 제안되고 있다(특허문헌 5). 또한, 알칼리에 의해 부분적으로 탈불화수소 처리한 후, 또한 산화제로 산화 처리하여 얻은 변성 PVDF를 이용하는 것이 제안되고 있다(특허문헌 6 및 7).

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2000-280402호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2005-246923호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평10-329280호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2004-067716호
(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2007-234277호
(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2004-071517호
(특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 2004-071518호

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) 카츠라오 타쿠미, 쿠리하라 아즈사, 나가이 아이 작; 「PVDF계 전지 재료」 전지 기술, 제12권, 제108페이지, 2000년

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 상기의 특허문헌 등에서 제안된 수법이라도, 해결해야 할 여러 가지의 과제를 가지고 있었다. 예를 들면, 특허문헌 1 및 2에서 제안된 수법의 경우, 가열 용융 공정이 필수가 되기 때문에, 금속 베이킹의 공장 도장으로 용도가 한정된다고 하는 문제가 있었다. 또한, 특허문헌 3 및 4에서 제안된 수법에서는, 도공액을 도포하는 공정의 전 단계인 소재 조제 공정이 번잡하게 된다고 하는 문제가 있었다. 또한, 특허문헌 5 ~ 7에서 제안된 수법에서는 처리 공정이 많아지기 때문에, 전극의 제작 과정이 번잡하게 된다고 하는 문제가 있었다.

[0010] 본 발명은, 이러한 종래 기술이 가지는 문제점에 비추어서 이루어진 것으로, 그 과제로 하는 것은, 현저한 비점착성을 나타내는 PVDF를 함유하면서도, 금속, 유리, 및 수지 등의 기재의 표면에, 밀착성이 우수한 것과 함께, 비점착성, 방오성(防汚性), 내약품성, 슬라이딩성, 발수성, 도전성, 항진균성/항균성, 및 방취성 등의 소망으로 하는 여러 가지의 기능성을 발휘할 수 있는 도공막을 형성하는 것이 가능한 도공액을 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 과제로 하는 것은, 이 도공액을 이용하여 형성되는 도공막, 및 그 형성 방법, 복합 재료, 전극 판용 부재, 축전 장치용 전극판 및 그 제조 방법, 및 축전 장치를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 즉, 본 발명에 의하면, 이하에 나타내는 도공액이 제공된다.

[0012] [1] 극성 용매와, 친수성 폴리머와, 폴리불화비닐리텐을 함유하는 도공액.

[0013] [2] 상기 극성 용매가, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 및 β -알콕시프로피온아미드류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 상기 [1]에 기재된 도공액.

[0014] [3] 상기 친수성 폴리머가, 키토산 유도체, 셀룰로오스 유도체, 전분 유도체, 미변성 폴리비닐알코올, 및 변성 폴리비닐알코올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 도공액.

[0015] [4] 상기 키토산 유도체가, 하이드록시에틸키토산, 하이드록시프로필키토산, 하이드록시부틸키토산, 및 디하이드록시프로필키토산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 하이드록시알킬키토산이며, 상기 셀룰로오스 유도체가, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸메틸셀룰로오스, 및 하이드록시프로필메틸셀룰로오스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기 전분 유도체가, 하이드록시에틸 전분, 하이드록시프로필 전분, 및 하이드록시부틸 전분으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기 미변성 폴리비닐알코올의 비누화도가, 98 몰% 이하이며, 상기 변성 폴리비닐알코올이, 카복실기 변성 폴리비닐알코올, 카보닐기 변성 폴리비닐알코올, 실라놀기 변성 폴리비닐알코올, 아미노기 변성 폴리비닐알코올, 양이온 변성 폴리비닐알코올, 설포산기 변성 폴리비닐알코올, 및 아세트아세틸기 변성 폴리비닐알코올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 상기 [3]에 기재된 도공액.

[0016] [5] 다염기산을 더 함유하는 상기 [1] ~ [4]의 어느 하나에 기재된 도공액.

[0017] [6] 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연, 퍼니스 블랙, 단층 카본 나노파이버, 다층 카본 나노파이버, 단층 카본 나노튜브, 다층 카본 나노튜브, 및 그래핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 도전성 재료를 더 함유하는 상기 [1] ~ [5]의 어느 하나에 기재된 도공액.

[0018] 또한, 본 발명에 의하면, 이하에 나타내는 도공막 및 그 형성 방법이 제공된다.

[0019] [7] 상기 [1] ~ [6]의 어느 하나에 기재된 도공액을 이용하여 형성되는 도공막.

[0020] [8] JIS R3257에 준거하여 측정되는 접촉각이 70° 이상인 상기 [7]에 기재된 도공막.

[0021] [9] 상기 [1] ~ [6]의 어느 하나에 기재된 도공액을 80°C 이상으로 가열하는 공정을 포함하는 도공막의 형성 방법.

[0022] 또한, 본 발명에 의하면, 이하에 나타내는 복합 재료가 제공된다.

[0023] [10] 기재와, 상기 기재 상에 일체적으로 배치된, 상기 [7] 또는 [8]에 기재된 도공막을 구비하는 복합 재료.

- [0024] [11] 상기 기재가, 금속, 유리, 천연 수지, 합성 수지, 세라믹스, 목재, 종이, 섬유, 부직포, 직포, 및 피혁으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 상기 [10]에 기재된 복합 재료.
- [0025] 또한, 본 발명에 의하면, 이하에 나타내는 전극판용 부재가 제공된다.
- [0026] [12] 집전체와, 상기 집전체의 표면 상에 배치된, 상기 [6]에 기재된 도공액으로 이루어지는 도공막을 구비하는 전극판용 부재.
- [0027] 또한, 본 발명에 의하면, 이하에 나타내는 축전 장치용 전극판 및 그 제조 방법, 및 축전 장치가 제공된다.
- [0028] [13] 상기 [12]에 기재된 전극판용 부재와, 상기 전극판용 부재를 구성하는 상기 도공막의 표면 상에 배치된 전극층을 구비하는 축전 장치용 전극판.
- [0029] [14] 상기 전극판용 부재를 구성하는 상기 집전체가 알루미늄박이며, 상기 전극층이 양극 활물질을 함유하는 상기 [13]에 기재된 축전 장치용 전극판.
- [0030] [15] 상기 전극판용 부재를 구성하는 상기 집전체가 구리박이며, 상기 전극층이 음극 활물질을 함유하는 상기 [13]에 기재된 축전 장치용 전극판.
- [0031] [16] 상기 전극판용 부재를 구성하는 상기 집전체가 알루미늄박이며, 상기 전극층이 분극성 전극인 상기 [13]에 기재된 축전 장치용 전극판.
- [0032] [17] 상기 [6]에 기재된 도공액을 집전체의 표면에 도포하여 도공막을 형성한 후, 상기 도공막의 표면 상에 전극층을 형성하는 공정을 가지는 축전 장치용 전극판의 제조 방법.
- [0033] [18] 상기 [13] ~ [16]의 어느 하나에 기재된 축전 장치용 전극판을 구비하는 축전 장치.
- [0034] [19] 2차 전지 또는 캐패시터인 상기 [18]에 기재된 축전 장치.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 의하면, 현저한 비점착성을 나타내는 PVDF를 함유하면서도, 금속, 유리, 및 수지 등의 기재의 표면에, 밀착성이 우수한 것과 함께, 비점착성, 방오성, 내약품성, 슬라이딩성, 발수성, 도전성, 항진균성/항균성, 및 방취성 등의 소망으로 하는 여러 가지의 기능성을 발휘할 수 있는 도공막을 형성하는 것이 가능한 도공액을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 이 도공액을 이용하여 형성되는 도공막, 및 그 형성 방법, 복합 재료, 전극판용 부재, 축전 장치용 전극판 및 그 제조 방법, 및 축전 장치를 제공할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 도공액을 이용하면, 도전성이나 발수성 등의 여러 가지의 기능이 부여된 도공막, 및 이러한 기능이 부여된 도공막을 구비한 복합 재료를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 도공액은, 장기간 보존해도 적절한 점도가 유지됨과 함께, 도전성 재료 등의 필러를 함유시켰을 경우라도 필러가 침강 분리되기 어렵다. 이 때문에, 본 발명의 도공액을 이용하면, 알루미늄박이나 구리박 등의 집전체와 전극층의 사이에, 밀착성 및 내전해액성이 우수함과 함께, 집전체와의 접촉 저항도 개량된 언더코트층이 되는 도전성 도공막(박막)을 형성할 수도 있다. 따라서, 본 발명의 도공액을 이용하면, 각종 특성이 우수한 전지나 캐패시터 등의 축전 장치용 전극판, 및 이 축전 장치용 전극판을 구비한 축전 장치를 제공할 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명의 도공액은 상기와 같은 축전 장치 등에 한정하지 않고, 예를 들면, 전자 재료용의 도료, 잉크, 토너, 고무, 플라스틱, 세라믹, 자성체, 접착제, 및 액정 컬러 필터 등의 많은 산업분야에서의 이용이 기대된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] <도공액>
- [0039] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 극성 용매 중에 친수성 폴리머와 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 함유시키는 것으로, 비점착성 및 발수성 등의 불소 수지로부터 유래하는 기능성과, 기재에의 밀착성을 확보할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명의 도공액은, 극성 용매와 도전성 재료 등의 필러에 대한 결착성 및 분산성과 함께 친수성을 가지는 친수성 폴리머와 PVDF를 함유하는 것이다.
- [0040] 본 발명의 도공액을 이용하여 형성되는 도공막 중에는, 각 성분의 농도 구배가 발생한다. 구체적으로는, 도공막

중의 하층(기재와 접하는 층)에서는 친수성 폴리머의 존재 비율이 상대적으로 많아지고, 기재와의 밀착성이 발휘된다. 또한, 도공층 중의 상층(표면층(기재와 반대측의 층))에서는 PVDF의 존재 비율이 상대적으로 많아지고, 비점착성, 발수성, 및 내약품성 등이 발휘된다. 게다가, 친수성 폴리머 및 PVDF의 2성분의 농도 구배가 모두 연속적이기 때문에, 2성분의 사이에 계면이 생기는 일이 없고, 계면 박리가 발생할 가능성은 극히 낮다.

[0041] (친수성 폴리머)

[0042] 본 발명의 도공액은 친수성 폴리머를 함유한다. 친수성 폴리머는, 수산기나 카복실기 등의 친수성의 관능기를 그 분자 구조 중에 가지는 폴리머(고분자)이다. 친수성 폴리머의 구체적인 예로서는, 키토산 유도체, 셀룰로오스 유도체, 전분 유도체, 미변성 폴리비닐알코올, 및 변성 폴리비닐알코올을 들 수 있다.

[0043] 키토산 유도체는, 유기용매에 대한 용해성이 양호하기 때문에 바람직하다. 키토산 유도체는, 시장에서 입수한 것을 그대로 이용할 수 있다. 키토산 유도체의 구체적인 예로서는, 하이드록시알킬키토산, 카르복시알킬키토산, 카르복시아실키토산, 숙시닐키토산, 양이온화 키토산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 하이드록시알킬키토산, 카르복시알킬키토산, 및 카르복시아실키토산이 바람직하다.

[0044] 하이드록시알킬키토산은, 생물로부터 유래된 천연계 폴리머이며, 환경에 대한 부하가 적은 것이다. 하이드록시알킬키토산으로서는, 하이드록시에틸키토산, 하이드록시프로필키토산, 하이드록시부틸키토산, 하이드록시부틸하이드록시프로필키토산, 및 디하이드록시프로필키토산이 바람직하다.

[0045] 하이드록시알킬키토산은, 예를 들면, 키토산의 아미노기에 알킬렌옥사이드 또는 옥시란메탄올을 반응시켜서 제조할 수 있다. 단, 다른 방법으로 제조된 하이드록시알킬키토산을 이용할 수도 있다. 또한, 알킬렌옥사이드나 옥시란메탄올을 혼합하여 반응시킨 것이라도 좋다.

[0046] 예를 들면, 함수(含水) 이소프로필알코올 등의 매체에 키토산을 교반 분산시킨 후, 수산화나트륨 및 부틸렌옥사이드를 첨가하고, 다음에 가열 교반하면, 하이드록시부틸키토산을 얻을 수 있다. 또한, 함수 이소프로필알코올 등의 매체에 키토산을 교반 분산시킨 후, 옥시란메탄올을 첨가하고, 다음에 가열 교반하면 디하이드록시프로필키토산을 얻을 수 있다.

[0047] 본 발명의 도공액이 필러인 도전성 재료를 더 함유하는 경우, 하이드록시알킬키토산의 하이드록시알킬화도는 0.5 ~ 4인 것이 바람직하다. 하이드록시알킬화도가 상기의 범위 내인 하이드록시알킬키토산을 이용하는 것으로, 도전성 재료의 분산성을 향상시킬 수 있다. 하이드록시알킬키토산의 하이드록시알킬화도가 0.5 미만이면, 필러의 분산성이나 슬러리(도공액)의 안정성이 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 필러 분산성은 하이드록시알킬키토산의 하이드록시알킬화도가 4를 초과하는 경우에도 변하지 않기 때문에, 비경제적으로 되는 경향이 있다.

[0048] 「하이드록시알킬화도(단위 없음)」는, 키토산에의 알킬렌옥사이드 또는 옥시란메탄올의 부가율을 의미한다. 즉, 「하이드록시알킬화도가 0.5 ~ 4」는, 키토산을 구성하는 피라노오스환 1개(1 몰)당, 0.5 ~ 4 몰의 알킬렌옥사이드 또는 옥시란메탄올이 부가되어 있는 것을 의미한다. 하이드록시알킬화도가 상기의 범위 내인 하이드록시알킬키토산을 얻기 위해서는, 키토산에 대해서, 키토산을 구성하는 피라노오스환 1개(1 몰) 당, 0.6 ~ 10 몰의 알킬렌옥사이드 또는 옥시란메탄올을 반응시키면 좋다.

[0049] 하이드록시알킬키토산의 중량 평균 분자량은, 2,000 ~ 350,000인 것이 바람직하고, 5,000 ~ 250,000인 것이 더 바람직하다. 하이드록시알킬키토산의 중량 평균 분자량이 2,000 미만이면, 도공막의 강도가 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 하이드록시알킬키토산의 중량 평균 분자량이 350,000을 초과하면, 도공액의 점도가 상승 되기 쉽고, 도전성 재료 등의 필러의 고형분 농도를 높이기 어려워지는 경향이 있다.

[0050] 도공액 중의 키토산 유도체의 함유량은, 도공액의 전량(全量)을 100질량부로 했을 경우에, 0.1 ~ 40질량부인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 20질량부인 것이 더 바람직하다.

[0051] 셀룰로오스 유도체는, 안전성이 우수한 친수성 폴리머이기 때문에 바람직하다. 셀룰로오스 유도체는, 시장으로부터 입수한 것을 그대로 이용할 수 있고, 단독이라도 혼합물이라도 좋다. 셀룰로오스 유도체의 구체적인 예로서는, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 부틸셀룰로오스, 카르복실메틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 하이드록시에틸메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 초산셀룰로오스, 알칼리셀룰로오스, 비스코스(viscose), 황산셀룰로오스, 지방산셀룰로오스, 양이온화셀룰로오스 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸메틸셀룰로오스, 및 하이드록시프로필메틸셀룰로오스가 바람직하다.

[0052] 도공액 중의 셀룰로오스 유도체의 함유량은, 도공액의 전량을 100질량부로 했을 경우에, 0.1 ~ 40질량부인 것이

바람직하고, 0.5 ~ 20질량부인 것이 더 바람직하다.

- [0053] 전분 유도체는, 안전성이 우수한 친수성 폴리머이기 때문에 바람직하다. 전분 유도체는, 시장으로부터 입수한 것을 그대로 이용할 수 있고, 단독이라도 혼합물이라도 좋다. 전분 유도체의 구체적인 예로서는, 하이드록시에틸 전분, 하이드록시프로필 전분, 하이드록시부틸 전분, 카복실메틸 전분, 양이온화 전분 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 하이드록시에틸 전분, 하이드록시프로필 전분, 및 하이드록시부틸 전분이 바람직하다.
- [0054] 도공액 중의 전분 유도체의 함유량은, 도공액의 전량을 100질량부로 했을 경우에, 0.1 ~ 40질량부인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 20질량부인 것이 더 바람직하다.
- [0055] 폴리비닐알코올(이하, 「PVA」라고도 적는다)은, 미변성 PVA이라도 변성 PVA이라도 좋다. PVA는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. PVA는, 환경에 대한 부하가 적은 친수성 폴리머이기 때문에 바람직하다.
- [0056] 미변성 PVA는, 폴리 초산 비닐을 비누화하여 얻어지는 공지의 수지이다. 미변성 PVA의 비누화도는, 98% 이하인 것이 바람직하고, 70 ~ 98%인 것이 더 바람직하다. 또한, 비누화도가 98%를 초과하고 100% 이하의 미변성 PVA는, 극성 용매에 균일하게 용해되기 어려운 경향이 있다. 또한, 미변성 PVA는, 중합도가 300 ~ 5,000인 것과 함께, 비누화도가 70 ~ 98%인 것이 바람직하다. 이러한 미변성 PVA로서는, 예를 들면, 상품명 「구라레이 포발(KURARAY POVAL)」(구라레이사(Kuraray CO.,LTD.)제), 상품명 「고세놀」(니혼고세이카가쿠교사(日本合成化学工業社)제), 상품명 「덴카 포발(DENKA POVAL)」(덴키카가쿠교사(電気化学工業社)제), 상품명 「J-포발(J-POVAL)」(니혼스비포발사(Japan VAM & POVAL CO.,LTD.)제) 등의 시판품을 시장으로부터 입수하여 사용할 수 있다.
- [0057] 변성 PVA는, 상기의 미변성 PVA에 수산기 및 초산기 이외의 관능기를 도입한 친수성 폴리머이다. 변성 PVA의 구체적인 예로서는, 카복실기 변성 PVA, 카보닐기 변성 PVA, 실라놀기 변성 PVA, 아미노기 변성 PVA, 양이온 변성 PVA, 설포산기 변성 PVA, 및 아세트아세틸기 변성 PVA 등을 들 수 있다.
- [0058] 변성 PVA로서는, 예를 들면, 상품명 「고세란」(설포산기 변성 PVA), 상품명 「고세파이버 K」(양이온 변성 PVA), 상품명 「고세파이버 Z」(아세트아세틸기 변성 PVA), 상품명 「고세날」(카복실기 변성 PVA)(이상, 니혼고세이카가쿠교사제); 상품명 「D 폴리머」(카보닐기 변성 PVA), 상품명 「A 시리즈」(카복실기 변성 PVA)(이상, 니혼스비포발사제); 상품명 「구라레이 C 폴리머」(양이온 변성 PVA), 상품명 「구라레이 R 폴리머」(실라놀 변성 PVA)(이상, 구라레이사제) 등의 시판품을 시장으로부터 입수하여 사용할 수 있다.
- [0059] 도공액 중의 PVA의 함유량은, 도공액의 전량을 100질량부로 했을 경우에, 1 ~ 40질량부인 것이 바람직하고, 1 ~ 20질량부인 것이 더 바람직하다.
- [0060] 본 발명의 도공액은, 사용 분야에 대응하여 적절한 기능을 가지는 친수성 폴리머를 선택하여 함유시키는 것으로, 기재에 대한 밀착성이 우수한 것과 함께, 비점착성, 내약품성, 내열성, 및 내후성 등의 불소 수지 특유의 기능성이 발휘되는 도공막을 형성할 수 있는 도공액으로서, 예를 들면, 도료, 잉크, 자성체, 세라믹스, 축전 장치, 접착제, 전자 재료, 액정 컬러 필터, 의약품, 화장품, 향료, 및 건축재등 여러가지 분야에서의 이용이 기대된다. 또한, 카본 블랙 등의 도전성 재료를 함유시키는 것으로, 리튬 이온 2차 전지나 캐패시터 등의 축전 장치를 구성하는 집전체의 언더코트층이나 전극층을 형성할 수 있는 도전성 도공액으로서 이용할 수 있다.
- [0061] (폴리불화비닐리덴(PVDF))
- [0062] 본 발명의 도공액은 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 함유한다. PVDF는, 불화 비닐리덴의 유화 중합이나 현탁 중합에 의해서 얻어지는 불소계 수지이다. PVDF로서는, 상품명 「KF 폴리머」(구레하사(KUREHA CORPORATION)제), 상품명 「kynar」(아르케마사(ARKEMA K.K.)제) 등의 여러 가지의 그레이드의 것을 시장으로부터 입수하여 사용할 수 있다.
- [0063] 도공액 중의 PVDF의 함유량은, 도공액의 전량을 100질량부로 했을 경우에, 0.02 ~ 40질량부인 것이 바람직하고, 0.02 ~ 20질량부인 것이 더 바람직하다.
- [0064] (극성 용매)
- [0065] 본 발명의 도공액은 극성 용매를 함유한다. 극성 용매의 구체적인 예로서는, 포름아미드, N-메틸포름아미드, N-에틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 비닐포름아미드, 비닐아세트아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N-에틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N-메틸-2-피

롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 비닐피롤리돈, 피페리돈, N-메틸피페리돈, N-에틸피페리돈, 헥사메틸포스포리크트리아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 메틸옥사졸리디논, 에틸옥사졸리디논, β -알콕시프로피온아미드류 등의 아미드류; 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, 프로필알코올, 부틸알코올 등의 알코올류; 에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등의 카보네이트류; 디메틸술폰 등 술폰시드류; 테트라메틸렌설폰 등의 설폰류를 들 수 있다.

[0066] 상기의 극성 용매 중에서도, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, β -알콕시프로피온아미드류 등의 비양성자성 극성 용매가 바람직하다. 이들의 극성 용매는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 또한, 극성 용매는, 시판품을 그대로 이용해도 좋고, 필요에 대응하여 정제한 것을 이용해도 좋다.

[0067] (다염기산)

[0068] 본 발명의 도공액은, 다염기산을 더 함유하는 것이 바람직하다. 다염기산으로서는, 다염기산 그 자체 외에, 산 무수물, 일부 또는 전부의 카복실기의 염, 알킬에스테르, 아미드, 이미드, 아미드이미드 등을 이용할 수 있다. 카복실기의 염으로서는, 암모늄염이나 아민염 등이 있다. 또한, 다염기산의 일부 또는 전부의 카복실기를 N-하이드록시석신이미드, N-하이드록시설포석신이미드, 또는 이들의 유도체에 의해서 수식한 유도체 등을 다염기산으로서 이용할 수도 있다. 또한, 다염기산의 유도체로서는, 도공막을 형성할 때의 가열시에 다염기산을 생성하는 화합물인 것이 바람직하다.

[0069] 다염기산의 구체적인 예로서는, 이하에 나타내는 2 염기산, 3 염기산, 4 염기산, 및 6 염기산을 들 수 있다. 또한, 이하에 나타내는 다염기산의 유도체, 특히 산무수물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0070] [2 염기산] 옥살산, 말론산, 호박산, 메틸호박산, 글루타르산, 메틸글루타르산, 아디핀산, 피멜린산, 수베린산, 아젤라인산, 세바신산, 말레산, 메틸말레산, 푸말산, 메틸푸말산, 이타콘산, 무콘산, 시트라콘산, 글루타콘산, 아세틸렌디카복실산, 주석산, 사과산, 스피쿨리스포르산, 글루타민산, 글루타민산, 아스파라긴산, 시스틴, 아세틸시스틴, 디글리콜산, 이미노디초산, 하이드록시에틸이미노디초산, 티오디글리콜산, 티오닐디글리콜산, 설포닐디글리콜산, 폴리에틸렌옥시디디글리콜산(PEG산), 피리딘디카복실산, 피라진디카복실산, 에폭시호박산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라클로로프탈산, 나프탈렌디카복실산, 테트라히드로프탈산, 메틸테트라히드로프탈산, 시클로헥산디카복실산, 디페닐설폰디카복실산, 디페닐메탄디카복실산.

[0071] [3 염기산] 구연산, 1,2,3-프로판트리카복실산, 1,2,4-부탄트리카복실산, 2-포스포노-1,2,4-부탄트리카복실산, 트리멜리트산, 1,2,4-시클로헥산트리카복실산.

[0072] [4 염기산] 에틸렌디아민테트라초산, 1,2,3,4-부탄테트라카복실산, 피로멜리트산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카복실산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산.

[0073] [6 염기산] 1,2,3,4,5,6-시클로헥산헥사카복실산.

[0074] 또한, 이하에 나타내는 「그 외의 다염기산」을 상기의 다염기산과 병용해도 좋다. 즉, 「그 외의 다염기산」의 구체적인 예로서는, 이소구연산, 아코니트산, 니트리로삼초산, 하이드록시에틸에틸렌디아민삼초산, 카복실에틸티오호박산, 트리메신산 등의 3 염기산; 에틸렌디아민 N,N'-호박산; 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산; 펜텐테트라카복실산; 헥센테트라카복실산; 글루타민산이초산; 마레인화메틸시클로헥센테트라카복실산, 푸란테트라카복실산, 벤조페논테트라카복실산, 프탈로시아닌테트라카복실산, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카복실산, 시클로펜탄테트라카복실산 등의 단환식 테트라카복실산; 비시클로[2,2,1]헵탄-2,3,5,6-테트라카복실산, 비시클로[2,2,2]옥탄-2,3,5,6-테트라카복실산 등의 비시클로환, 노보네인환, 또는 테트라시클로환을 가지는 다환식 테트라카복실산류 등의 4 염기산; 디에틸렌트리아민오초산 등의 5 염기산; 프탈로시아닌폴리카복실산, 피틴산, 헥사메타린산, 폴리인산, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리이타콘산, 폴리마레인산 및 이들의 공중합체; 스티렌·말레산 공중합체, 이소부틸렌·말레산 공중합체, 비닐에테르·말레산 공중합체, 펙틴산, 폴리글루타민산, 폴리사과산, 폴리아스파라긴산, 아크릴산·말레산·비닐알코올 공중합체 등을 들 수 있다.

[0075] 다염기산을 함유하는 도공액을 사용하여 가열 건조하여 도공막을 형성하면, 가열 건조시에 다염기산이 친수성 폴리머, PVDF, 및 임의로 첨가되는 그 외의 수지 성분의 가교체로서 작용한다. 이 때문에, 금속재료 표면이나 축전 장치를 구성하는 집전체에 대해서 매우 우수한 밀착성 및 내용제성을 가지는 도공막을 형성할 수 있다.

[0076] 도공액 중의 다염기산의 함유량은, 도공액의 전량을 100질량부로 했을 경우에, 0.01 ~ 40질량부인 것이 바람직하고, 0.01 ~ 20질량부인 것이 더 바람직하다.

- [0077] (도전성 재료)
- [0078] 본 발명의 도공액은, 도전성 재료를 더 함유하는 것이 바람직하다. 도전성 재료의 구체적인 예로서는, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연, 퍼니스 블랙, 단층 카본 나노파이버, 다층 카본 나노파이버, 단층 카본 나노튜브, 다층 카본 나노튜브, 및 그래핀 등을 들 수 있다. 이들의 도전성 재료를 함유시키는 것으로, 리튬 2차 전지나 캐패시터 등의 축전 장치를 구성하는 집전체의 표면에 형성되는 도공막(언더코트층)의 전기적인 접촉성이 한층 더 향상된다. 즉, 도공막의 도전성이 확보되기 때문에, 전극층의 내부 저항이 작아짐과 함께, 용량 밀도가 높아진다.
- [0079] 도공액 중의 도전성 재료의 함유량은, 도공액의 전량을 100질량부로 했을 경우에, 0.1 ~ 30질량부인 것이 바람직하고, 1 ~ 20질량부인 것이 더 바람직하다.
- [0080] (각 성분의 함유량)
- [0081] 본 발명의 도공액에 포함되는 각 성분의 양은, 도공액의 전량을 100질량부로 했을 경우에, 각각 이하에 나타내는 범위인 것이 바람직하다. 즉, 친수성 폴리머의 함유량은, 0.1 ~ 40질량부인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 20질량부인 것이 더 바람직하다. PVDF의 함유량은, 0.02 ~ 40질량부인 것이 바람직하고, 0.02 ~ 20질량부인 것이 더 바람직하다. 다염기산의 함유량은, 0.01 ~ 40질량부인 것이 바람직하고, 0.01 ~ 20질량부인 것이 더 바람직하다. 도전성 재료의 함유량은, 0.1 ~ 30질량부인 것이 바람직하고, 1 ~ 20질량부인 것이 더 바람직하다. 또한, 도공액 중의 고형분의 함유량은, 1 ~ 35 질량%인 것이 바람직하다.
- [0082] 친수성 폴리머의 함유량이 0.1질량부 미만이면, 형성되는 도공막의 강도나 밀착성이 부족하고, 도공막으로부터 도공막 중의 성분이 탈락되기 쉬워진다. 한편, 친수성 폴리머의 함유량이 40질량부를 초과하면, 균일한 용액이 얻어지지 않게 된다. PVDF의 함유량이 0.02질량부 미만이면, 형성되는 도공막 표면의 비점착성이나 내약품성 등의 각종 기능성이 불충분해진다. 한편, PVDF의 함유량이 40질량부를 초과하면, 균일한 용액이 얻어지지 않게 된다.
- [0083] 다염기산의 함유량이 0.01질량부 미만이면, 가교의 정도가 불충분해지기 쉽고, 형성되는 도공막의 가교 밀도가 낮아지는 경우가 있다. 이 때문에, 기재에 대한 밀착성이 저하됨과 함께, 용매에 대한 불용해성이 저하되고, 비팽윤성도 저하되는 경향이 있다. 한편, 다염기산의 함유량이 40질량부를 초과하면, 형성되는 도공막의 가교성이 저하되는 경향이 있음과 함께, 경제성의 면에서 불리하게 되는 경우가 있다. 도전성 재료의 함유량이 0.1질량부 미만이면, 형성되는 도공막의 도전성이 부족한 경우가 있다. 한편, 도전성 재료의 함유량이 30질량부를 초과하면, 다른 성분이 상대적으로 부족해져 버려서, 형성되는 도공막의 성능이 저하되는 경우가 있다.
- [0084] 본 발명의 도공액을 집전체 표면의 도전성 도공막을 형성하기 위한 도공액으로서 이용하는 경우, 도공액의 전량 100질량부에 대해서, 친수성 폴리머의 함유량이 1 ~ 15질량부, PVDF의 함유량이 0.1 ~ 10질량부, 다염기산의 함유량이 1 ~ 10질량부, 및 도전성 재료의 함유량이 1 ~ 20질량부인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 도공액을 세라믹스나 금속재료의 표면에 마련하는 방오용 발수성 도공막을 형성하기 위한 도공액으로서 이용하는 경우, 도공액의 전량 100질량부에 대해서, 친수성 폴리머의 함유량이 0.1 ~ 15질량부, PVDF의 함유량이 0.1 ~ 20질량부, 및 다염기산의 함유량이 0.1 ~ 10질량부인 것이 바람직하다.
- [0085] (그 외의 수지 성분)
- [0086] 물리적 강도, 내구성, 내마모성, 및 기재에 대한 접착성 등의 특성을 형성되는 도공막에 더 부여하고 싶은 경우에는, 도공액에, 친수성 폴리머 이외의 수지 (그 외의 수지 성분)를 바인더로서 첨가하는 것이 바람직하다. 그 외의 수지 성분의 구체적인 예로서는, 폴리비닐아세탈, 함불소 고분자(PVDF를 제외한다), 스티렌계 중합체, 폴리아미드, 폴리이미드, 및 폴리아미드이미드 등의 종래 공지의 수지를 들 수 있다. 이들의 수지 성분은, 시장으로부터 입수한 것을 그대로 사용해도 좋고, 용매에의 용해성이나 분산매에의 분산성 등을 고려하여 유도체로 한 것을 이용하는 것도 바람직하다.
- [0087] 도공액 중의 그 외의 수지 성분의 함유량은, 친수성 폴리머 100질량부에 대해서, 10 ~ 2,000질량부인 것이 바람직하고, 10 ~ 1,000질량부인 것이 더 바람직하다. 또한, 도공액 중의 그 외의 수지 성분의 함유량은, 도공액의 전량을 100질량부로 했을 경우에, 1 ~ 40질량부인 것이 바람직하고, 5 ~ 20질량부인 것이 더 바람직하다. 그 외의 수지 성분의 함유량이, 도공액의 전량을 100질량부로 했을 경우에 1질량부 미만이면, 형성되는 도공막의 강도나 기재에 대한 접착성이 부족해지기 쉽고, 도공막으로부터 각 성분이 탈락되기 쉬워지는 경우가 있다. 한편, 그 외의 수지 성분의 함유량이, 도공액의 전량을 100질량부로 했을 경우에 40질량부를 초과하면, 균일한 용액을 얻는 것이 곤란하게 되는 경우가 있다. 또한, 그 외의 수지 성분의 함유량이, 도공액의 전량을 100질량부로 했

을 경우에 40질량부를 초과함과 함께, 도전성 재료를 함유할 때에는, 도공액의 유동성이 저하됨과 함께, 도전성 재료가 그 외의 수지 성분에 덮여서 가려져 버리고, 도전성 재료의 도전성이 충분히 발휘되지 않게 되는 경향이 있다.

[0088] 상기의 그 외의 수지 성분을 함유하는 도공액을 이용하여 도공막을 형성하면, 가열 건조시에 다염기산이, 친수성 폴리머, PVDF, 및 그 외의 수지 성분의 가교제로서 작용한다. 이 때문에, 금속재료 등의 기재의 표면에 대한 우수한 접착성, 내용제성, 및 내수성을 가지는 도공막을 형성할 수 있다.

[0089] 상기의 그 외의 수지 성분을 함유하는 경우에 있어서, 도공액 중의 다염기산의 함유량은, 그 외의 수지 성분 100질량부 당 1 ~ 150질량부인 것이 바람직하고, 2 ~ 100질량부인 것이 더 바람직하다. 다염기산의 함유량이 그 외의 수지 성분 100질량부 당 1질량부 미만이면, 형성되는 가교 폴리머의 가교 밀도가 낮아지고, 기재에 대한 도공막의 밀착성이 부족한 경향이 있다. 또한, 전지에 이용하는 경우, 다염기산의 함유량이 그 외의 수지 성분 100질량부 당 1질량부 미만이면, 형성되는 가교 폴리머의 전해액에 대한 불용해성, 비팽윤성, 및 전기화학적 안정성 등이 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 다염기산의 함유량이 그 외의 수지 성분 100질량부 당 150질량부를 초과하면, 형성되는 도공막의 가요성이 저하되는 경우가 있음과 함께, 경제성의 면에서 불리해지는 경향이 있다.

[0090] (가교제)

[0091] 본 발명의 도공액에는, 가교제(다염기산을 제외한다)를 함유시킬 수 있다. 가교제의 구체적인 예로서는, 에틸렌 글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 글리세롤폴리글리시딜에테르 등의 에폭시 화합물; 톨루일렌 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 페닐 디이소시아네이트 등의 이소시아네이트 화합물; 상기 이소시아네이트 화합물을 페놀류, 알코올류, 활성 메틸렌류, 메르캅탄류, 산아미드류, 이미드류, 아민류, 이미다졸류, 요소류, 카르바민산류, 이민류, 옥심류, 아황산류 등의 블록킹제로 블록킹시킨 블록킹된 이소시아네이트 화합물; 글리옥살, 글루타르알데히드, 디알데히드 전분 등의 알데히드 화합물; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 헥산디올디아크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트 화합물; 메틸올멜라민, 디메틸올요소 등의 메틸올 화합물; 초산지르코닐, 탄산지르코닐, 젖산 티탄 등의 유기산 금속염; 알루미늄트리메톡시드, 알루미늄트리부톡시드, 티타늄테트라에톡시드, 티타늄테트라부톡시드, 지르코늄테트라부톡시드, 알루미늄디프로폭시드아세틸아세트네이트, 티타늄디메톡시드비스(아세틸아세트네이트), 티타늄디부톡시드비스(에틸아세트아세테이트) 등의 금속 알콕시드 화합물; 비닐메톡시실란, 비닐에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 이미다졸실란 등의 실란커플링제; 메틸트리메톡시실란, 테트라에톡시실란, 메틸트리에톡시실란 등의 실란 화합물; 카르보다이미드 화합물을 들 수 있다.

[0092] 도공액 중의 가교제의 함유량은, 친수성 폴리머, PVDF, 및 그 외의 수지 성분의 합계에 대해서, 0.01 ~ 200 질량%인 것이 바람직하다.

[0093] (도공액의 조제 방법)

[0094] 본 발명의 도공액이 도전성 재료를 함유하지 않는 용액인 경우는, 친수성 폴리머, PVDF, 및 필요에 대응하여 첨가하는 다염기산 등을 극성 용매에 첨가하여 용해시키면, 본 발명의 도공액을 조제할 수 있다. 각 성분을 극성 용매에 용해시킬 때에는, 각 성분을 극성 용매에 첨가하는 순서는 어떻게 해도 좋다. 또한, 실은 조건하에서 교반하면 충분하지만, 필요에 대응하여 가열 조건하에서 교반해도 좋다.

[0095] 본 발명의 도공액이 도전성 재료를 함유하는 분산 도공액인 경우는, 친수성 폴리머, PVDF, 도전성 재료, 및 필요에 대응하여 첨가하는 다염기산 등을 극성 용매(분산매)에 첨가한 후, 혼합기를 이용하여 혼합 분산시키면, 본 발명의 도공액을 조제할 수 있다. 혼합기로서는, 볼 밀, 샌드 밀, 안료 분산기, 미트 밀(meat mill), 초음파 분산기, 호모지나이저, 플라네타리 믹서, 호버트 믹서 등을 이용할 수 있다. 또한, 도전성 재료를 미트 밀, 플라네타리 믹서, 헨셀 믹서, 옴니 믹서(omni-mixer) 등의 혼합기를 이용하여 미리 혼합해 두고, 그 후, 친수성 폴리머, PVDF, 및 그 외의 임의 성분을 첨가하여 균일하게 혼합하는 것도 바람직하다. 이들의 방법에 의해서, 균일한 도공액을 용이하게 조제할 수 있다.

[0096] <도공막 및 그 형성 방법>

[0097] 본 발명의 도공막은, 상술의 도공액을 이용하여 형성된다. 예를 들면, 기재의 표면에 도공액을 도포하여 형성한 도막을 건조하는 것에 의해서, 도공막을 형성할 수 있다. 도공액을 기재의 표면에 도포할 때의 도포량은 특별히

한정되지 않지만, 형성되는 도공막의 두께가, 통상, 0.05 ~ 100 μm , 바람직하게는 0.1 ~ 50 μm 가 되는 양이면 좋다. 기재로서는, 알루미늄, 구리, 니켈, 스테인리스 등의 금속, 유리, 천연 수지, 합성 수지, 세라믹스, 목재, 종이, 섬유, 부직포, 직포, 피혁 등을 들 수 있다. 축전 장치를 구성하는 전극판용 부재를 제조하는 경우에는, 알루미늄박, 구리박, 및 스테인리스박 등의 집전체를 기재로서 이용하는 것이 바람직하다.

[0098] 도공액은, 예를 들면, 그라비아 코트, 그라비아 리버스 코트(gravure reverse coating), 롤 코트, 메이어 바 코트(Meyer bar coating), 블레이드 코트, 나이프 코트, 에어 나이프 코트(air knife coating), 콤마 코트(comma coating), 슬롯다이 코트, 슬라이드 다이 코트(slide die coating), 딥 코트, 익스트루전 코트(extrusion coating), 스프레이 코트, 브러시 코트 등의 각종 도공 방법에 따라서 기재의 표면에 도포할 수 있다. 건조 두께가, 바람직하게는 0.1 ~ 100 μm , 더 바람직하게는 0.1 ~ 50 μm , 특히 바람직하게는 0.1 ~ 20 μm 가 되도록 도공액을 도포한 후, 가열 건조 등을 하면, 도공막을 형성할 수 있다. 또한, 건조 후의 막 두께가 0.1 μm 미만인 되도록 균일하게 도포하는 것은 곤란한 경우가 많다. 한편, 건조 후의 막 두께가 100 μm 를 초과하면 도공막의 가요성이 저하되는 경우가 있다.

[0099] 기재의 표면에 형성한 도막을 가열 건조 등을 하면, 도공막을 형성할 수 있다. 가열 건조는, 바람직하게는 80℃ 이상에서 1초 이상, 더 바람직하게는 80 ~ 250℃에서 1초 ~ 60분으로 하는 것이 바람직하다. 이러한 가열 건조의 조건이면, 도공액 중의 친수성 폴리머나 PVDF 등의 폴리머류를 충분히 가교시킬 수 있음과 함께, 형성되는 도공막의 기재에 대한 밀착성 및 도공막의 전기화학적 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 가열 건조의 조건이 80℃ 미만 또는 1초 미만이면, 도공막의 기재에 대한 밀착성 및 도공막의 전기화학적 안정성이 불충분해지는 경우가 있다.

[0100] 도전성 재료를 함유하는 본 발명의 도공액은, 2차 전지나 캐패시터 등의 축전 장치를 구성하는 전극판용의 도전성 도공막의 형성 재료로서 유용하다. 도전성 도공막을 형성하는 경우에는, 먼저, 도전성 재료를 함유하는 본 발명의 도공액을 집전체의 표면에 도포하여 도공막을 형성한다. 도공막의 막 두께는, 0.1 ~ 10 μm 로 하는 것이 바람직하고, 0.1 ~ 5 μm 로 하는 것이 더 바람직하고, 0.1 ~ 2 μm 로 하는 것이 특히 바람직하다. 형성한 도공막의 표면 상에, 전지용의 양극 전극층, 전지용의 음극 전극층, 또는 캐패시터용의 분극성 전극 등의 전극층을 형성하면, 전극층-집전체간의 전기 저항이 작고, 또한, 환경 부하가 적은 축전 장치용 전극판을 제조할 수 있다.

[0101] 본 발명의 도공액을 물품 등의 표면에 도포하면, 물품 등의 표면에 도공막을 형성할 수 있다. 이 때문에, 본 발명의 도공액은, 알루미늄제의 물품 등의 표면에 배치하는 발수성 도공막을 형성하기 위한 재료로서 유용하다. 건조 막 두께가, 예를 들면 0.1 ~ 200 μm , 바람직하게는 0.5 ~ 100 μm , 더 바람직하게는 1 ~ 50 μm 가 되도록 물품 등의 표면에 도공액을 도포하여 가열 건조하면, 내수성이 우수한 발수성 도공막을 형성할 수 있다. 80℃ 이상의 온도에서 가열 건조하면, 물품 등의 표면에 강고하게 밀착된 발수성 도공막을 형성할 수 있다.

[0102] 물품 표면의 습윤성 제어는, 매우 중요한 기술이다. 구체적으로는, 물품 표면에 발수성을 부여하는 것으로, 방담성(防曇性), 드레인성(drain 性), 착상·제상성(着霜·除霜性) 등의 많은 기능성이 발현된다. 예를 들면, 구조물 표면의 발수성을 높이면 빗물 등의 부착을 억제할 수 있기 때문에, 방오성을 발현시킬 수 있다.

[0103] 발수성을 평가하는 일반적인 지표로서는, 물에 대한 접촉각이 이용된다. 접촉각이 클수록 표면 자유에너지가 작아지고, 발수성이 높아진다. 예를 들면, 건물 외벽 표면의 물에 대한 접촉각이 클수록 발수성이 높아지므로, 빗물 등이 부착되기 어려워진다. 이 때문에, 건물의 미관의 유지나 청소 빈도의 저감 등이 용이해진다.

[0104] JIS R3257에 준거하여 측정되는 본 발명의 도공막의 접촉각은, 바람직하게는 70° 이상이며, 높은 발수성을 발휘한다. 또한, 유리나 금속 등의 친수성 기재의 표면에 발수성이 높은 본 발명의 도공막을 프라이머층으로서 미리 형성해 두면, 불소 수지 등의 소수성 폴리머를 도포하는 경우에, 소수성 폴리머의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

[0105] 도공막의 접촉각은, 이하에 나타내는 방법에 따라서 측정할 수 있다. 먼저, 알루미늄판 상에 도공액을 도포한 후, 200℃에서 10초간 건조하고, 도공막(건조막 두께 0.7 μm)을 형성한다. 그리고, 형성한 도공막 표면의 물에 대한 접촉각을 JIS R3257에 준거한 정적법(靜滴法)에 따라서 측정 및 산출한다. 본 발명에 있어서는, 교와카이 덴카가쿠샤(協和界面科學社)제의 접촉각계(상품명 「Drop Master 100」)를 사용하고, 25℃, 상대습도 60%의 조건하에서 접촉각을 측정했다.

[0106] <복합 재료, 전극판용 부재>

[0107] 본 발명의 복합 재료는, 기재와 기재 상에 일체적으로 배치된 상술의 도공막을 구비한다. 기재로서는, 금속, 유리, 천연 수지, 합성 수지, 세라믹스, 목재, 종이, 섬유, 부직포, 직포, 및 피혁을 이용할 수 있다. 즉, 본 발명의 도공액을 이용하면, 상기의 기재와 형성되는 도공막이 일체화되고, 발수성, 비점착성, 내약품성, 슬라이딩

성, 도전성, 항균·방취성, 감촉, 방담성, 지력(紙力, 종이의 내구성(durability of paper)), 염색성, 내수성, 및 방오염성 등이 우수한 복합 재료가 제공된다. 특히, 알루미늄, 구리, 니켈, 및 스테인리스 등의 금속제의 기재 상에 도공막을 형성한 복합 재료는, 축전 장치를 구성하는 전극판용 부재로서 유용하다.

[0108] <축전 장치용 전극판 및 그 제조 방법>

[0109] 본 발명의 축전 장치용 전극판은, 상술의 전극판용 부재와, 이 전극판용 부재를 구성하는 도공막의 표면 상에 배치된 전극층을 구비한다. 축전 장치용 전극판의 구체적인 예로서는, 전극층이 양극 활물질을 함유하는 양극판, 전극층이 음극 활물질을 함유하는 음극판, 및 전극층이 분극성 전극인 캐패시터용의 전극판 등을 들 수 있다.

[0110] 전극판용 부재를 구성하는 집전체 중, 양극 집전체로서는, 알루미늄, 탄탈, 니오브, 티탄, 하프늄, 지르코늄, 스테인리스, 아연, 텅스텐, 비스무트, 안티몬 등의 금속박을 들 수 있다. 그 중에서도, 양극 집전체로서는, 전해액에 대해서 우수한 내식성을 가짐과 함께, 경량으로 기계 가공이 용이한 알루미늄박이 바람직하다. 음극 집전체로서는, 구리, 스테인리스, 알루미늄 등의 금속박을 들 수 있다. 금속박 등의 집전체의 두께는, 5 ~ 30 μm 인 것이 바람직하고, 8 ~ 25 μm 인 것이 더 바람직하다. 집전체의 표면은, 실란계, 티타네이트계, 알루미늄계 등의 커플링제에 의해 미리 처리해 두어도 좋다.

[0111] 본 발명의 축전 장치용 전극판을 제조하기 위해서는, 먼저, 집전체의 표면에 도공액을 도포한 후, 가열 건조 등을 하여 도공막을 형성한다. 도공막의 막 두께(건조 두께)는, 0.1 ~ 10 μm 로 하는 것이 바람직하고, 0.1 ~ 5 μm 로 하는 것이 더 바람직하고, 0.1 ~ 2 μm 로 하는 것이 특히 바람직하다. 도공막의 막 두께가 0.1 μm 미만이면, 균일하게 도공하는 것이 곤란한 경우가 있다. 한편, 도공막의 막 두께가 10 μm 를 초과하면, 도공막의 가요성이 저하되는 경우가 있다. 도공액을 집전체의 표면에 도포하기 위해서는, 그라비아 코트, 그라비아 리버스 코트, 롤 코트, 메이어 바 코트, 블레이드 코트, 나이프 코트, 에어 나이프 코트, 컴머 코트, 슬롯다이 코트, 슬라이드다이 코트, 딥 코트 등을 이용할 수 있다.

[0112] 도공액을 집전체의 표면에 도포한 후는, 도공액 중의 극성 용매를 가열하여 제거한 후, 또는 제거하면서 가열 건조하는 것이 바람직하다. 가열 건조의 조건은, 100 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$, 1초 ~ 60분으로 하는 것이 바람직하다. 이 조건으로 가열 건조하는 것으로, 바인더인 친수성 폴리머 및 PVDF가 충분히 가교되고, 형성되는 도공막의 집전체에 대한 밀착성 및 전해액에 대한 전기화학적 안정성을 향상시킬 수 있다. 가열 건조의 조건이 100 $^{\circ}\text{C}$ 미만 또는 1초 미만이면, 집전체에 대한 도공막의 밀착성 및 전해액에 대한 전기화학적 안정성이 불충분해지는 경우가 있다.

[0113] 형성된 도공막의 표면 상에 전극층을 형성하면, 축전 장치용 전극판을 얻을 수 있다. 형성되는 전극층의 균질성을 향상시키기 위해서, 금속 물, 가열 물, 시트 프레스기 등을 이용하여 전극층을 프레스 처리하는 것도 바람직하다. 프레스 처리의 조건은, 500 ~ 7,500 kgf/cm^2 로 하는 것이 바람직하다. 500 kgf/cm^2 미만이면, 전극층의 균일성이 향상되기 어려운 경우가 있다. 한편, 7,500 kgf/cm^2 를 초과하면, 집전체를 포함한 전극판 자체에 파손이 생기기 쉬워지는 경향이 있다.

[0114] <축전 장치>

[0115] 본 발명의 축전 장치는, 상술의 축전 장치용 전극판을 구비하는 것이며, 2차 전지나 캐패시터로서 유용하다.

[0116] (2차 전지)

[0117] 본 발명의 축전 장치 중, 2차 전지는, 상술의 축전 장치용 전극판(양극판 및 음극판)을 이용하여 제작되는 비수(非水) 전해액 2차 전지이다. 리튬계의 비수 리튬 이온 전지를 제작하는 경우에는, 용질(溶質)의 리튬염을 유기 용제나 이온 액체에 용해하여 얻어지는 비수 전해액이 이용된다. 비수 전해액에 함유되는 리튬염의 구체적인 예로서는, LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCl , LiBr 등의 무기 리튬염; $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$, $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{LiOSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$, $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$, $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$, $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 등의 유기 리튬염을 들 수 있다.

[0118] 유기 용제의 구체적인 예로서는, 환상 에스테르류, 쇄상(鎖狀) 에스테르류, 환상 에테르류, 쇄상 에테르류 등을 들 수 있다. 환상 에스테르류의 구체적인 예로서는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, γ -부틸로락톤, 비닐렌카보네이트, 2-메틸- γ -부틸로락톤, 아세틸 γ -부틸로락톤, γ -발레로락톤 등을 들 수 있다.

- [0119] 쇠상 에스테르류의 구체적인 예로서는, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸부틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸부틸카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 부틸프로필카보네이트, 프로피온산알킬에스테르, 말론산디알킬에스테르, 초산알킬에스테르 등을 들 수 있다.
- [0120] 환상 에테르류의 구체적인 예로서는, 테트라히드로푸란, 알킬테트라히드로푸란, 디알킬알킬테트라히드로푸란, 알콕시테트라히드로푸란, 디알콕시테트라히드로푸란, 1,3-디옥소란, 알킬-1,3-디옥소란, 1,4-디옥소란 등을 들 수 있다. 쇠상 에테르류의 구체적인 예로서는, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜디알킬에테르, 디에틸렌글리콜디알킬에테르, 트리에틸렌글리콜디알킬에테르, 테트라에틸렌글리콜디알킬에테르 등을 들 수 있다.
- [0121] 이온 액체는, 유기 양이온과 음이온과의 조합에 의한, 이온만으로 이루어지는 액체이다. 유기 양이온의 구체적인 예로서는, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 이온 등의 디알킬이미다졸륨 양이온, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨 이온 등의 트리알킬이미다졸륨 양이온, 디메틸에틸메톡시아모늄 이온 등의 테트라알킬암모늄 이온, 1-부틸피리디늄 이온 등의 알킬피리디늄 이온, 메틸프로필피롤리디늄 이온 등의 디알킬피롤리디늄 이온, 메틸프로필피페리디늄 이온 등을 들 수 있다.
- [0122] 유기 양이온의 **반대 이온**인 음이온의 구체적인 예로서는, AlCl_4^- , PF_6^- , $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$, $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3^-$, BF_4^- , $\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2^-$, $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$, CF_3SO_3^- (TfO; 트리플레이트 음이온), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI; 트리플루오로메탄설포닐), $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ (FSI; 플루오로설포닐), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ (TFSM) 등을 들 수 있다.
- [0123] (캐패시터)
- [0124] 본 발명의 축전 장치 중 캐패시터의 구체적인 예로서는, 전기 2중층 캐패시터, 리튬 이온 캐패시터 등을 들 수 있다. 캐패시터용의 전극판을 구성하는 도공막의 형성에 이용하는 도공액 중의 친수성 폴리머의 함유량은, 도공액의 전량 100질량부에 대해서, 1 ~ 40질량부인 것이 바람직하고, 1 ~ 20질량부인 것이 더 바람직하고, 2 ~ 10질량부인 것이 특히 바람직하다. 친수성 폴리머의 양이 너무 적으면, 도공막으로부터 도공막 성분이 탈락되기 쉬워지는 경우가 있다. 한편, 친수성 폴리머의 양이 너무 많으면, 도전성 재료가 친수성 폴리머에 의해서 완전히 덮여 버리고, 전극판의 내부 저항이 증대되는 경향이 있다.
- [0125] 또한, 도공액 중의 PVDF의 함유량은, 도공액의 전량 100질량부에 대해서, 0.02 ~ 20질량부인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 15질량부인 것이 더 바람직하고, 0.1 ~ 10질량부인 것이 특히 바람직하다. PVDF의 양이 너무 적으면, 도공막과 전극층과의 밀착성이 저하되기 쉬워진다. 한편, PVDF의 양이 너무 많으면, 전극판의 내부 저항이 증대되는 경향이 있다.
- [0126] 다염기산은, 바인더로서 이용되는 친수성 폴리머의 가교성의 면으로부터, 상술의 3가 이상의 다염기산 및 그 산무수물이 바람직하다. 도공액 중의 다염기산의 함유량은, 친수성 폴리머와 PVDF의 합계 100질량부에 대해서, 1 ~ 300질량부인 것이 바람직하고, 10 ~ 200질량부인 것이 더 바람직하다. 다염기산의 함유량이, 친수성 폴리머와 PVDF의 합계 100질량부에 대해서 1질량부 미만이면, 형성되는 가교 폴리머의 가교 밀도가 낮아진다. 이 때문에, 형성되는 도공막의 집진체에 대한 밀착성 및 전해액에 대한 불용해성, 비팽윤성, 전기적 화학 안정성이 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 다염기산의 함유량이, 친수성 폴리머와 PVDF의 합계 100질량부에 대해서 300질량부를 초과하면, 형성되는 도공막층의 가교성이 저하됨과 함께, 경제성의 면에서 불리해지는 경우가 있다.
- [0127] 도전성 재료로서는, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본 블랙, 카본 나노파이버, 카본 나노튜브, 그래핀 등의 도전성 카본을 이용하는 것이 바람직하다. 도전성 카본을 도전성 재료로서 이용하는 것으로, 도공막의 전기적 접촉이 한층 더 향상된다. 이 때문에, 얻어지는 캐패시터의 내부 저항이 낮아짐과 함께, 용량 밀도를 높일 수 있다. 도공액 중의 도전성 재료의 함유량은, 도공액의 전량 100질량부에 대해서, 통상 0.1 ~ 20질량부, 바람직하게는 2 ~ 15질량부이다.
- [0128] 도공액은, 필요에 대응하여 도공 전에, 물리적 가공 수단에 의해서 가공 처리해 두는 것이 바람직하다. 물리적 가공 수단으로서, 비드 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 안료 분산기, 미트 밀, 초음파 분산기, 호모지나이저, 플라네타리 믹서, 호버트 믹서 등을 이용한 가공 수단을 들 수 있다. 또한, 도전성 재료를 미트 밀, 플라네타리 믹서, 헨셀 믹서, 옴니 믹서 등의 혼합기를 이용하여 미리 혼합해 두고, 그 후, 바인더인 친수성 폴리머의 용액을 첨가하여 균일하게 혼합하는 것도 바람직하다. 이것에 의해, 균일한 도공액을 용이하게 조제할 수 있음과 함께,

보다 양호한 캐패시터용의 전극판을 제조할 수 있다.

- [0129] 캐패시터용의 전극판을 구성하는 집전체는, 도전성을 가짐과 함께, 전기화학적인 내구성을 가지는 재료가 이용된다. 내열성의 관점으로부터, 알루미늄, 티탄, 탄탈, 스테인리스강, 금, 백금 등의 금속재료가 바람직하고, 알루미늄 및 백금이 더 바람직하다. 집전체의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 통상, 두께 0.001 ~ 0.5 mm 정도의 시트 형상의 것을 이용한다.
- [0130] 도공막을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 도공액을 집전체에 도포한 후, 건조하면, 도공막을 형성할 수 있다. 도공액의 도포 방법으로서, 예를 들면, 닥터 블레이드 법, 딥법, 리버스 롤 법, 다이렉트 롤 법, 그라비아 법, 익스트루전 법, 브러시 코트법, 스프레이 코트법 등을 들 수 있다.
- [0131] 도공액의 점도는, 사용하는 도공기의 종류나 도공 라인의 형상에 따라서 다르지만, 통상 10 ~ 100,000 mPa·s, 바람직하게는, 50 ~ 50,000 mPa·s, 더 바람직하게는 100 ~ 20,000 mPa·s이다. 도포하는 도공액의 양은, 형성되는 도공막의 막 두께가, 통상 0.05 ~ 100 μm, 바람직하게는 0.1 ~ 10 μm가 되는 양이다.
- [0132] 상기의 전극판을 가지는 본 발명의 캐패시터는, 상기의 전극판, 전해액, 세퍼레이터 등의 부품을 이용하여, 통상의 방법에 따라서 전기 2중층 캐패시터나 리튬 이온 캐패시터를 제조할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 세퍼레이터를 개재하여 전극판을 중첩하고, 이것을 캐패시터 형상에 대응하여 감거나, 접는 등 하여 용기에 넣고, 용기에 전해액을 주입하여 밀봉하여 제조할 수 있다.
- [0133] 전해액으로서, 전해질을 유기용매에 용해시켜서 얻어지는 비수 전해액을 이용하는 것이 바람직하다. 전기 2중층 캐패시터용의 전해질로서, 예를 들면, 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트, 트리에틸모노메틸암모늄테트라플루오로보레이트, 테트라에틸암모늄헥사플루오로포스페이트 등을 들 수 있다. 리튬 이온 캐패시터용의 전해질로서, 예를 들면, LiI, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiPF₆ 등의 리튬염을 들 수 있다.
- [0134] 전해질을 용해시키는 유기용매로서는, 예를 들면, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등의 카보네이트류; γ-부티로락톤 등의 락톤류; 설폴란류; 아세트니트릴 등의 니트릴류를 들 수 있다. 그 중에서도, 내전압이 높은 카보네이트류가 바람직하다. 비수 전해액 중의 전해질의 농도는, 통상 0.5 몰/L 이상, 바람직하게는 0.8 몰/L 이상이다.
- [0135] 세퍼레이터로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀제의 미세구멍막 또는 부직포; 일반적으로 전해콘덴서지(紙)로 칭해지는 펄프를 주원료로 하는 다공질막; 등을 이용할 수 있다. 또한, 무기 세라믹 분말과 수지 바인더를 용제에 분산시킨 것을 전극층 상에 도포 및 건조하여 세퍼레이터를 형성해도 좋다. 또한, 세퍼레이터 대신에, 고체 전해질 또는 겔 전해질을 이용해도 좋다.
- [0136] [실시예]
- [0137] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예, 비교예 중의 「부」 및 「%」는, 특별히 한정하지 않는 한 질량 기준이다.
- [0138] <도공액의 조제>
- [0139] (예 I-1)
- [0140] N-메틸-2-피롤리돈 88부에, 하이드록시프로필키토산 5부 및 PVDF(상품명 「kynar741」, 아르케마사제) 5부를 분산시켜서 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액에 피로멜리트산 2부를 더한 후, 50℃에서 2시간 교반하여 도공액을 조제했다.
- [0141] (예 I-2 ~ I-22)
- [0142] 친수성 폴리머의 종류 및 양(미변성 폴리비닐알코올 및 변성 폴리비닐알코올에 대해서는 비누화도), PVDF의 양, 다염기산의 종류 및 양, 및 극성 용매의 종류 및 양을 표 I-1에 나타내는 바와 같이 한 것 외에는, 상술의 예 I-1과 마찬가지로 하여 도공액을 조제했다. 또한 표 I-1 중의 약어의 의미를 이하에 나타낸다.
- [0143] NMP: N-메틸-2-피롤리돈
- [0144] NEP: N-에틸-2-피롤리돈
- [0145] DMF: N,N-디메틸포름아미드
- [0146] DMAc: N,N-디메틸아세트아미드

[0147] DMMPA: N,N-디메틸-β-메톡시프로피온아미드

[0148] DMBPA: N,N-디메틸-β-부톡시프로피온아미드

[0149] [표 I-1]

	친수성 폴리머			PVDF	다열기산		극성 용매	
	종류	비누화도 (물%)	부	부	종류	부	종류	부
예I-1	하이드록시프로필키토산	—	5	5	피로멜리트산	2	NMP	88
예I-2	하이드록시부틸키토산	—	8	2	피로멜리트산	5	NEP	85
예I-3	하이드록시부틸하이드록시프로필키토산	—	5	5	—	—	DMF	90
예I-4	디하이드록시프로필키토산	—	1	9	피로멜리트산	1	NMP	89
예I-5	디하이드록시프로필키토산	—	5	5	피로멜리트산	5	NMP	85
예I-6	디하이드록시프로필키토산	—	9	1	피로멜리트산	6	NMP	84
예I-7	디하이드록시프로필키토산	—	9.9	0.1	피로멜리트산	5	NMP	85
예I-8	하이드록시에틸셀룰로오스	—	8	2	피로멜리트산	4	DMAc	86
예I-9	하이드록시프로필셀룰로오스	—	15	5	트리멜리트산	5	DMAc	75
예I-10	하이드록시에틸메틸셀룰로오스	—	5	5	—	—	DMAc	90
예I-11	하이드록시에틸 전분	—	5	5	피로멜리트산	4	DMMPA	86
예I-12	하이드록시프로필 전분	—	5	5	트리멜리트산	4	DMBPA	86
예I-13	미변성 폴리비닐알코올	93	5	5	—	—	NMP	90
예I-14	미변성 폴리비닐알코올	88	7	3	피로멜리트산	2	NMP	88
예I-15	미변성 폴리비닐알코올	80	9	1	피로멜리트산	3	NMP	87
예I-16	양이온 변성 폴리비닐알코올	87	9	1	피로멜리트산	3	NMP	87
예I-17	아세트아세틸기 변성 폴리비닐알코올	93	9	1	피로멜리트산	3	NMP	87
예I-18	카복실기 변성 폴리비닐알코올	94	9	1	피로멜리트산	3	NMP	87
예I-19	설퐜산기 변성 폴리비닐알코올	47	9	1	피로멜리트산	3	NMP	87
예I-20	실라놀 변성 폴리비닐알코올	98	9	1	피로멜리트산	3	NMP	87
예I-21	하이드록시에틸셀룰로오스	—	5	—	피로멜리트산	3	NMP	92
예I-22	—	—	—	10	—	—	NMP	90

[0150]

[0151] <도전성 도공액 및 도전성 도공막의 제작·평가>

[0152] (실시예 1)

[0153] (1) 도전성 도공액

[0154] 아세틸렌 블랙 6부 및 예 I-1의 도공액 94부를 배합하고, 플라네타리 믹서를 사용하여, 회전수 60 rpm으로 120 분간 교반 혼합하여 도전성 도공액을 조제했다.

[0155] (2) 도전성 도공막

[0156] 컵머 물 코터를 사용하고, 조제한 도전성 도공액을 두께 20 μm의 알루미늄박(집전체)의 한쪽 면에 도포했다. 110℃의 오븐에서 2분간 가열 건조한 후, 180℃의 오븐에서 2분간 가열 건조하여, 막 두께 1 μm의 도전성 도공막을 집전체의 한쪽 면 상에 형성했다.

[0157] (3) 밀착성

[0158] 형성한 도전성 도공막에 커터를 이용하여 직교하는 가로 세로 11개씩의 평행선을 1 mm의 간격으로 긋고, 1 cm²의 범위 내에 100개의 칸(square)을 형성했다. 칸을 형성한 도전성 도공막의 표면에 멘딩 테이프를 붙였다. 멘딩(mending) 테이프를 박리하고, 박리되지 않았던 칸의 개수(10회의 평균치)를 구하고, 집전체에 대한 도전성 도공막의 밀착성의 지표로 했다. 결과를 표 I-2에 나타낸다.

[0159] (4) 표면 저항율

[0160] 컵머 물 코터를 사용하고, 조제한 도전성 도공액을 PET 필름 상에 도포한 후, 180℃의 오븐에서 5분간 건조하여, 도전성 도공막(건조 막 두께 4 μm)을 PET 필름 상에 형성했다. 형성한 도전성 도공막의 표면 저항율을, JIS K7194에 준거한 4탐침법에 의해 측정했다. 결과를 표 I-2에 나타낸다. 또한, 4탐침법에 의한 표면 저항율의 측정에는, 상품명 「로레스타 GP, MCP-T610」(미츠비시카가쿠에닐리텍사(Mitsubishi Chemical Analytech

Co.,Ltd.)제)을 사용하고, 25℃, 상대습도 60%의 조건하에서 측정했다.

[0161] (실시예 2 ~ 20, 비교예 1 ~ 2)

[0162] 도공액의 종류 및 양, 및 필터(도전성 재료)의 종류 및 양을 표 I-2에 나타내는 바와 같이 한 것 외에는, 상술의 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 도공액을 조제함과 함께, 도전성 도공막을 형성했다. 또한, 상술의 실시예 1과 마찬가지로 하여 밀착성의 평가 및 표면 저항율의 측정을 행했다. 결과를 표 I-2에 나타낸다. 또한, 표 I-2 중의 약칭 기호의 의미를 이하에 나타낸다.

[0163] AB: 아세틸렌 블랙(상품명 「덴카블랙 HS-100」, 덴키카가쿠고교샤(電氣化學工業社)제)

[0164] KB: 케첸 블랙(상품명 「ECP600JD」, 라이온사(Lion-sha Corporation)제)

[0165] FB: 퍼니스 블랙(상품명 「토카 블랙#4500」, 토카이카본사(Tokai Carbon Co., LTD.)제)

[0166] CNT: 카본 나노튜브(도쿄카세이고교샤(東京化成工業社)제, 다층형, 직경 40 ~ 60 nm, 길이 1 ~ 2 μm)

[0167] [표 I-2]

	도공액		필터 (도전성 재료)		밀착성 (개(평균치))	표면저항률 (Ω / □)
	종류	부	종류	부		
실시예1	예I-1	94	AB	6	99.9	1040
실시예2	예I-2	95	AB	5	100	1850
실시예3	예I-3	93	AB	7	98.5	840
실시예4	예I-4	95	AB	5	90.2	1260
실시예5	예I-5	94	AB	6	100	1510
실시예6	예I-6	95	AB	5	99.2	2120
실시예7	예I-7	95	AB	5	100	1990
실시예8	예I-8	92	AB	8	98.7	1130
실시예9	예I-9	93	AB	7	100	1880
실시예10	예I-10	90	AB	10	97.4	620
실시예11	예I-11	94	AB	6	99.1	1470
실시예12	예I-12	95	AB	5	100	1750
실시예13	예I-13	94	AB	6	96.8	1070
실시예14	예I-14	96	KB	4	100	990
실시예15	예I-15	93	FB	7	96.5	1240
실시예16	예I-16	98	CNT	2	100	1120
실시예17	예I-17	95	AB	5	99.3	1610
실시예18	예I-18	95	AB	5	100	1380
실시예19	예I-19	95	AB	5	100	1450
실시예20	예I-20	95	AB	5	100	1290
비교예1	예I-21	95	AB	5	97.1	1070
비교예2	예I-22	95	AB	5	45.5	1210

[0168]

<전지예의 응용>

[0169]

(실시예 21)

[0170]

(1) 양극 전극판

[0171]

[0172] 컵머 롤 코터를 사용하고, 실시예 1의 도전성 도공액을 두께 20 μm의 알루미늄박(집전체)의 한쪽 면에 도포했다. 110℃의 오븐에서 2분간 가열 건조한 후, 180℃의 오븐에서 2분간 가열 건조하여, 막 두께 1 μm의 도전성 도공막을 집전체의 한쪽 면 상에 형성했다.

[0173] LiCoO₂ 분말(입경 1 ~ 100 μm) 90부, 아세틸렌 블랙 5부, 및 PVDF의 5% NMP 용액(PVDF 용액) 50부를 혼합했다.

플라네타리 믹서를 이용하여 회전수 60 rpm으로 120분간 교반 혼합하고, 양극 활물질층을 함유하는 슬러리 형상의 양극액을 얻었다. 컵머 롤 코터를 사용하고, 얻어진 양극액을 도전성 도공막의 표면에 도포한 후, 110℃의 오븐에서 2분간 건조 처리했다. 또한, 180℃의 오븐에서 2분간 건조하여 용매를 제거하고, 건조 막 두께가 100 μm의 전극층(양극 활물질층)을 도전성 도공막 상에 형성했다. 5,000 kgf/cm²의 압력으로 프레스하여 막 두께를 균일하게 한 후, 80℃의 진공 오븐 중에서 48시간 에이징하여 휘발분(물이나 용제 등)을 충분히 제거하고, 양극 전

극판을 얻었다.

(2) 음극 전극판

컴머 롤 코터를 사용하고, 실시예 1의 도전성 도공액을 구리박(집전체)의 한쪽 면에 도포했다. 110℃의 오븐에서 2분간 가열 건조한 후, 180℃의 오븐에서 2분간 가열 건조하여, 막 두께가 1 μm의 도전성 도공막을 집전체의 한쪽 면 상에 형성했다.

석탄 코크스를 1200℃로 열분해하여 얻은 카본 분말 90부, 아세틸렌 블랙 5부, 및 PVDF의 5% NMP 용액(PVDF 용액) 50부를 혼합했다. 플라네타리 믹서를 이용하여 회전수 60 rpm으로 120분간 교반 혼합하고, 음극 활물질을 함유하는 슬러리 형상의 음극액을 얻었다. 컴머 롤 코터를 사용하고, 얻어진 음극액을 도전성 도공막의 표면에 도포한 후, 110℃의 오븐에서 2분간 건조 처리했다. 또한, 180℃의 오븐에서 2분간 건조하여 용매를 제거하고, 건조 막 두께가 100 μm의 전극층(음극 활물질층)을 도전성 도공막 상에 형성했다. 5,000 kgf/cm²의 압력으로 프레스하여 막 두께를 균일하게 한 후, 80℃의 진공 오븐 중에서 48시간 에이징하여 휘발분(물이나 용제 등)을 충분히 제거하고, 음극 전극판을 얻었다.

(3) 전지

얻어진 양극 전극판 및 음극 전극판을, 3차원 공공(空孔) 구조(해면상(海綿狀))를 가지는, 양극 전극판보다 폭이 넓은 폴리올레핀계(폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 이들의 공중합체)의 다공성 필름으로 이루어지는 세퍼레이터를 개재하여 소용돌이 형상으로 권회하여 전극체를 제작했다. 제작한 전극체를, 음극 단자를 겸한 바닥을 가지는 원통 형상의 스테인리스 용기 내에 삽입했다. EC(에틸렌카보네이트):PC(프로필렌카보네이트):DME(디메톡시에탄) = 1:1:2(체적비)로 전량 1리터가 되도록 조제한 혼합 용매에, 지지염(支持鹽)으로서 1 몰의 LiPF₆를 용해하여 얻은 전해액을 주액하여, AA 사이즈로 정격 용량 500 mAh의 전지를 제작했다.

(4) 충방전 용량 유지율

충방전 측정 장치를 사용하여, 25℃의 온도 조건으로 제작한 전지의 충방전 용량 유지율을 측정 및 산출했다. 20 셀씩, 충전 전류 0.2 CA의 전류치로, 충전 방향에서 전지 전압 4.1 V가 될 때까지 충전했다. 10분간 중지한 후, 동일 전류로 2.75 V가 될 때까지 방전했다. 10분간 중지한 후, 이하 동일 조건에서 100 사이클의 충방전을 반복하여 충방전 특성을 평가했다. 1 사이클제의 충방전 용량치를 100%로 했을 경우에 있어서의, 100번째의 충방전 용량치(충방전 용량 유지율)는 98%였다.

(실시예 22 ~ 26, 비교예 3 ~ 4)

표 I-3에 나타내는 도전성 도공액을 이용한 것 외에는, 상술의 실시예 21과 마찬가지로 하여 양극 전극판 및 음극 전극판과 전지를 제작했다. 또한, 상술의 실시예 21과 마찬가지로 하여 충방전 용량 유지율을 측정 및 산출했다. 결과를 표 I-3에 나타낸다.

[표 I-3]

	전극판 제작에 이용한 도전성 도공액의 종류		충방전 용량 유지율 (%)
	양극전극판	음극전극판	
실시예21	실시예1	실시예1	98
실시예22	실시예2	실시예2	98
실시예23	실시예3	실시예3	97
실시예24	실시예5	실시예5	99
실시예25	실시예9	실시예9	97
실시예26	실시예14	실시예14	98
비교예3	비교예1	비교예1	92
비교예4	비교예2	비교예2	83

<캐패시터에의 응용>

(실시예 27)

컴머 롤 코터를 사용하고, 실시예 1의 도전성 도공액을 두께 20 μm의 알루미늄박(집전체)의 한쪽 면에 도포했다. 110℃의 오븐에서 2분 가열 건조한 후, 180℃의 오븐에서 2분간 가열 건조하여, 막 두께 0.5 μm의 도

전성 도공막을 집전체의 한쪽 면 상에 형성했다.

[0188] 비표면적 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$, 평균 입경 $10 \mu\text{m}$ 의 고순도 활성탄 분말 100부, 및 아세틸렌 블랙 8부를 플라네타리 믹서에 넣었다. PVDF의 5% NMP 용액(PVDF 용액)을, 고형분 농도가 45%가 되도록 더하여 60분간 혼합했다. 고형분 농도가 42%가 되도록 NMP로 희석하고, 또한 10분간 혼합하여 전극액을 얻었다. 닥터 블레이드를 이용하여 얻어진 전극액을 도전성 도공막 상에 도포한 후, 송풍 건조기를 사용하여 80°C 에서 30분간 건조했다. 그 후, 롤 프레스기를 이용하여 프레스하고, 두께 $80 \mu\text{m}$, 밀도 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 의 캐패시터용의 분극성 전극판을 얻었다.

[0189] 얻어진 분극성 전극판을 직경 15 mm의 원형으로 잘라낸 것을 2매 제작하고, 200°C 에서 20시간 건조시켰다. 2매의 분극성 전극판의 전극충면을 대향시키고, 그 사이에 직경 18 mm, 두께 $40 \mu\text{m}$ 의 원형 셀룰로오스제 세퍼레이터를 협지하고, 폴리프로필렌제의 패키징을 설치한 스테인리스강제의 코인형 외장 용기(직경 20 mm, 높이 1.8 mm, 스테인리스강의 두께 0.25 mm) 내에 수납했다. 코인형 외장 용기 내에 공기가 남지 않도록 전해액을 주입한 후, 패키징을 개재하여 외장 용기에 두께 0.2 mm의 스테인리스강의 캡을 씌워서 고정하고, 용기를 밀봉하여, 직경 20 mm, 두께 약 2 mm의 캐패시터를 제작했다. 또한, 전해액으로서는, 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트를 프로필렌카보네이트에 1 몰/리터의 농도로 용해시켜서 얻은 용액을 이용했다. 제작한 캐패시터의 정전 용량 및 내부 저항을 전류 밀도 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 측정하고, 이하에 나타내는 평가 기준에 따라서 평가했다. 결과를 표 I-4에 나타낸다.

[0190] [정전 용량의 평가 기준]

[0191] A: 비교예 5보다 정전 용량이 20% 이상 크다.

[0192] B: 비교예 5보다 정전 용량이 10% 이상 20% 미만 크다.

[0193] C: 정전 용량이 비교예 5와 동등하거나 그 이하이다.

[0194] [내부 저항의 평가 기준]

[0195] A: 비교예 5보다 내부 저항이 20% 이상 작다.

[0196] B: 비교예 5보다 내부 저항이 10% 이상 20% 미만 작다.

[0197] C: 내부 저항이 비교예 5와 동등하거나 그 이하이다.

[0198] (실시예 28 ~ 32)

[0199] 표 I-4에 나타내는 도전성 도공액을 이용한 것 외에는, 상술의 실시예 27과 마찬가지로 하여 캐패시터를 제작했다. 또한, 상술의 실시예 27과 마찬가지로 하여 정전 용량 및 내부 저항을 측정하고 및 평가했다. 결과를 표 I-4에 나타낸다.

[0200] (비교예 5)

[0201] 표 I-4에 나타내는 도전성 도공액을 이용한 것 외에는, 상술의 실시예 27과 마찬가지로 하여 캐패시터를 제작했다. 또한, 상술의 실시예 27과 마찬가지로 하여 정전 용량 및 내부 저항을 측정하고, 실시예 27 ~ 32의 캐패시터의 정전 용량 및 내부 저항을 평가하는 기준으로 했다.

[0202] [표 I-4]

	분극성 전극판의 제작에 이용한 도전성 도공액의 종류	정전용량	내부저항
실시예27	실시예1	A	A
실시예28	실시예4	B	B
실시예29	실시예8	A	A
실시예30	실시예10	A	A
실시예31	실시예15	B	B
실시예32	실시예20	A	A
비교예5	비교예2	—	—

[0203]

[0204] <친수성 기재에 대한 소수성 표면 개질에의 응용>

[0205] (실시예 33)

[0206] (1) 도공막의 형성

[0207] 바 코터(No. 12)를 이용하여, 판 두께 1 mm의 유리판(100 mm×100 mm)의 표면에 예 I-1의 도공액을 4 g/m²의 건조막량이 되도록 도포했다. 표 II-1에 나타내는 건조 조건으로 도공액을 도포한 유리판을 가열 건조하고, 유리판 상에 도공막이 형성된 공시재(供試材)를 얻었다.

[0208] (2) 밀착성

[0209] 형성한 도공막에 커터를 이용하여 직교하는 가로 세로 11개씩의 평행선을 1 mm의 간격으로 긋고, 1 cm²의 범위 내에 100개의 칸을 형성했다. 칸을 형성한 도공막의 표면에 멘딩 테이프를 붙였다. 멘딩 테이프를 박리하고, 박리되지 않은 칸의 개수(10회의 평균치)를 구하고, 친수성 기재에 대한 도공막의 밀착성의 지표로 했다. 결과를 표 II-1에 나타낸다.

[0210] (3) 접촉각

[0211] 수평 상태로 한 공시재의 도공막의 표면에 순수 2 μL를 적하했다. 접촉각계(상품명 「Drop Master 100」, 교와카이덴카가쿠사제)를 사용하고, JIS R3257에 준거하여 물방울의 접촉각을 측정했다. 결과를 표 II-1에 나타낸다.

[0212] (실시예 34 ~ 52, 비교예 6 ~ 7, 참고예 1)

[0213] 표 II-1에 나타내는 도공액을 이용한 것 외에는, 상술의 실시예 33과 마찬가지로 하여 도공막을 형성했다. 또한, 상술의 실시예 33과 마찬가지로 하여 밀착성의 평가 및 접촉각의 측정을 행했다. 결과를 표 II-1에 나타낸다.

[0214] [표 II-1]

	도공액	건조조건		밀착성 (개(평균치))	접촉각 (°)
		온도(℃)	시간(분)		
실시예33	예I-1	200	1	100	87
실시예34	예I-2	200	1	100	77
실시예35	예I-3	200	1	99.3	87
실시예36	예I-4	200	1	92.5	89
실시예37	예I-5	200	1	100	86
실시예38	예I-6	180	3	100	75
실시예39	예I-7	180	3	100	71
실시예40	예I-8	180	3	100	78
실시예41	예I-9	180	3	100	79
실시예42	예I-10	180	3	98.9	85
실시예43	예I-11	150	5	100	84
실시예44	예I-12	150	5	100	86
실시예45	예I-13	150	5	98.6	85
실시예46	예I-14	130	10	100	82
실시예47	예I-15	130	10	100	77
실시예48	예I-16	130	10	100	75
실시예49	예I-17	100	30	100	74
실시예50	예I-18	100	30	100	76
실시예51	예I-19	80	60	100	77
실시예52	예I-20	80	60	100	80
비교예6	예I-21	180	3	100	37
비교예7	예I-22	180	3	34.5	90
참고예1	예I-5	60	60	68.1	87

[0215]

[0216] 표 II-1에 나타내는 바와 같이, 실시예 33 ~ 52의 도공막은, 친수성 기재인 유리판과의 밀착성이 양호함과 함께, 그 표면의 소수성도 충분히 높은 것이었다. 이것에 비하여, 비교예 6의 도공막은, 유리판과의 밀착성은 양호했지만, 그 표면의 소수성은 불충분했다. 또한, 비교예 7의 도공막은, 그 표면의 소수성은 충분히 높은 것이었지만, 유리판과의 밀착성이 불충분했다. 또한, 참고예 1의 도공막은, 유리판과의 밀착성이 불충분했다.

[0217] [산업상 이용가능성]

[0218] 본 발명의 도공액은, 도전성이나 발수성 등의 여러 가지의 기능이 부여된 도공막, 이러한 기능이 부여된 도공막을 구비한 복합 재료, 각종 특성이 우수한 전지나 캐패시터 등의 축전 장치용 전극판, 및 이 축전 장치용 전극판을 구비한 축전 장치를 제조하기 위한 재료로서 유용하다.