



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0032017
(43) 공개일자 2016년03월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/34 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
C08G 18/0823 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7035515
(22) 출원일자(국제) 2014년07월01일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년12월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/067562
(87) 국제공개번호 WO 2015/008619
국제공개일자 2015년01월22일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-149042 2013년07월18일 일본(JP)
- (71) 출원인
다이이치 고교 세이야쿠 가부시카이가이사
일본 교토후 교토시 시모교쿠 니시시치조 히가시
쿠보초 55반치
(72) 발명자
다카하시 가츠오
일본 교토후 교토시 시모교쿠 니시시치조 히가시
쿠보초 55반치 다이이치 고교 세이야쿠 가부시카
가이사 나이
미야무라 다케시
일본 교토후 교토시 시모교쿠 니시시치조 히가시
쿠보초 55반치 다이이치 고교 세이야쿠 가부시카
가이사 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지의 전극용 결합제

(57) 요약

본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 부극 활물질에 규소를 단독 또는 복합화시킨 전극층의 형성에 있어서, 충방 전시에, 활물질의 체적 팽창 및 수축에 대해 결합성을 지속시킬 수 있는 결합제를 제공하는 것이다. 폴리우레탄 수분산체를 함유하는 리튬 이차 전지의 전극용 결합제로서, 상기 폴리우레탄 수분산체가, 적어도 (A) 유기 폴리이소시아네이트 및 (B) 1 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물을 사용하여 얻어지는 친수기 함유 폴리우레탄을 함유하고, (A)의 함유량이 상기 친수기 함유 폴리우레탄에 대해 50 질량% 이상 80 질량% 이하이고, 또한 상기 (B) 1 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물이, (B1) 2 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물 및 (B2) 1 개 이상의 활성 수소기와 1 개 이상의 이온성 친수기를 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지의 전극용 결합제에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/3206 (2013.01)

C08G 18/3215 (2013.01)

C08G 18/348 (2013.01)

C08G 18/6659 (2013.01)

C08G 18/722 (2013.01)

C08G 18/755 (2013.01)

C08G 18/758 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리우레탄 수분산체를 함유하는 리튬 이차 전지의 전극용 결합체로서,

상기 폴리우레탄 수분산체가, 적어도 (A) 유기 폴리이소시아네이트 및 (B) 1 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물을 사용하여 얻어지는 친수기 함유 폴리우레탄을 함유하고,

상기 (A) 유기 폴리이소시아네이트의 함유량이 상기 친수기 함유 폴리우레탄에 대해 50 질량% 이상 80 질량% 이하이고, 또한

상기 (B) 1 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물이, (B1) 2 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물 및 (B2) 1 개 이상의 활성 수소기와 1 개 이상의 이온성 친수기를 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지의 전극용 결합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (B) 1 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물의 평균 수산기(價)가 300 mgKOH/g 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지의 전극용 결합체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 친수기 함유 폴리우레탄이, 방향환 구조 또는 지환 구조를 포함하고, 또한 방향환 구조 또는 지환 구조의 함유 비율의 합계가 40 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지의 전극용 결합체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 친수기 함유 폴리우레탄이, 그 폴리우레탄의 분자량 1000 당 0.3 이상 1.0 이하의 가교 밀도인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지의 전극용 결합체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 친수기 함유 폴리우레탄으로 형성된 피막을 전해액에 60 ℃ 조건하 3 일간 침지 후의 피막의 중량 증가율이 50 % 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지의 전극용 결합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 친수기 함유 폴리우레탄으로 형성된 피막을 전해액에 60 ℃ 조건하 3 일간 침지시킨 후의 팽윤 피막이, 60 ℃ 에 있어서의 탄성률이 10 MPa 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지의 전극용 결합체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 친수기 함유 폴리우레탄으로 형성된 피막을 전해액에 60 ℃ 조건하 3 일간 침지시킨 피막을, 80 ℃ 에서 24 시간 감압 건조시킨 후의 피막의 중량 감소율이 10 % 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지의 전극용 결합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용의 활물질용 결합제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 휴대 전화, 노트북 PC, 휴대 정보 단말 (PDA), 비디오 카메라, 디지털 카메라 등, 휴대용 전자 기기가 많이 보급되어, 이러한 전자 기기의 소형화, 경량화가 한층 더 요구됨에 따라, 구동 전원인 전지의 소형화, 경량화, 박형화 및 고용량화에 대한 요구가 높아지고 있어 본 과제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 리튬 전지는, 고전압 및 양호한 에너지 밀도를 가지며, 또한 Ni-Cd 전지 등에 비해 향상된 안전성을 갖고 있어 휴대용 전자 기기의 전원으로서 널리 사용되어 왔다. 그러나, 소형, 경량화된 디스플레이 산업의 발전과 함께, 더 소형화되고 경량화된 전지가 요구됨으로써, 종래의 리튬 전지에 비해 더 높은 구동 전압, 연장된 수명 및 높은 에너지 밀도 등, 향상된 전지 특성이 요구된다. 또한 최근에는, 차재용, 산업용 등의 중형 혹은 대형 리튬 전지의 개발이 진행되고 있어 고용량·고출력화 향상의 개발에 기대가 모아지고 있다. 따라서, 이러한 요구를 충족시키기 위해서, 리튬 전지의 각종 구성 요소의 성능을 향상시키는 노력이 계속되고 있다.

[0003] 전지의 특성은, 사용되는 전극, 전해질 및 기타 전지 재료에 따라 크게 좌우되는데, 특히, 전극인 경우에는, 전극 활물질, 집전체 및 그것들 사이에 접착력을 부여하는 결합제에 따라 특성이 결정된다. 예를 들어, 사용되는 활물질의 양 및 종류가, 활물질과 결합될 수 있는 리튬 이온의 양을 결정하기 때문에, 활물질의 양이 많을수록, 그리고 고유 용량이 큰 활물질을 사용할수록, 고용량 전지를 얻을 수 있다. 또, 결합제가 상기 활물질 사이, 및 활물질과 집전체 사이에서 우수한 접착력을 갖는 경우, 전극내에서 전자 및 리튬 이온의 이동이 원활하게 이루어져 전극의 내부 저항이 감소되므로, 고효율 충방전이 가능해진다. 그리고, 고용량 전지의 경우에는, 부극 활물질로서 카본 및 흑연, 카본 및 규소와 같은 복합계 전극이 필요해지므로, 충방전시에, 활물질의 체적 팽창 및 수축이 크게 일어나기 때문에, 상기 결합제는, 우수한 접착력 이외에도 우수한 탄성을 가져, 전극 체적이 상당한 팽창 및 수축을 반복함에도 불구하고, 본래의 접착력 및 복원력을 유지할 수 있어야 한다.

[0004] 이와 같은 전극을 얻기 위한 결합제로서는, 유기 용제 중에 폴리테트라플루오로에틸렌이나 폴리불화비닐리덴 등의 불소 수지가 용해되어 이루어지는 것이 알려져 있다. 그런데, 불소 수지는, 집전체를 구성하는 금속과의 밀착성이 충분히 높은 것은 아닌 데다, 유연성이 충분히 높은 것은 아니기 때문에, 특히 권회형 전지를 제조하는 경우에는, 얻어지는 전극층에 크랙이 발생하거나 얻어지는 전극층과 집전체의 박리가 발생하거나 한다는 문제가 있다. 충분한 접착력을 유지하기 위해서는, 투입량이 많아져야 하므로, 소형화에는 한계가 있고, 또한 유기 용매와 혼합해서 사용하기 때문에, 제조가 복잡하다는 단점이 있다. 한편, 집전체를 구성하는 금속과의 밀착성이 높고, 또한 유연성이 높은 전극층을 형성할 수 있는 결합제로서, 스티렌-부타디엔계 라텍스 (SBR) 로 이루어지는 것이 알려져 있다 (특허문헌 1, 2, 3). SBR 은 탄성 특성은 우수하지만, 전극층과 집전체의 접착력이 충분치 않아, 충방전이 반복됨에 따라 전극의 구조를 유지할 수 없어 전지의 수명이 충분하다고는 할 수 없다. 또한, 전지의 고용량화를 위해 부극 활물질에 규소를 복합화시킨 경우에는, 충방전시에, 활물질의 체적 팽창 및 수축에 결합제가 추종할 수 없어 전지의 수명이 대폭 저하되는 것이 문제가 된다.

[0005] 최근 전지 고용량화의 요청 때문에, 부극 활물질에 규소를 단독 또는 복합화시킨 전지의 개발이 적극적으로 행해지고 있고, 충방전시의 활물질의 체적 팽창 및 수축에 대해 결합성을 지속시킬 수 있는 결합제의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평5-21068호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평11-7948호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2001-210318호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 이상과 같은 사정에 기초하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 부극 활물질에 규소를 단독 또는 복합화시킨 전극층의 형성에 있어서, 충방전시에, 활물질의 체적 팽창 및 수축에 대해 결착성을 지속시킬 수 있는 결착제를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은, 상기 종래 기술의 과제점을 극복하기 위해 검토하여 본 발명에 이르렀다.
- [0009] 1) 폴리우레탄 수분산체를 함유하는 리튬 이차 전지의 전극용 결착제로서, 상기 폴리우레탄 수분산체가, 적어도 (A) 유기 폴리이소시아네이트 및 (B) 1 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물을 사용하여 얻어지는 친수기 함유 폴리우레탄을 함유하고, 상기 (A) 유기 폴리이소시아네이트의 함유량이, 상기 친수기 함유 폴리우레탄에 대해 50 질량% 이상 80 질량% 이하이고, 또한 상기 (B) 1 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물이, (B1) 2 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물 및 (B2) 1 개 이상의 활성 수소기와 1 개 이상의 이온성 친수기를 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지의 전극용 결착제를 제공한다.
- [0010] 2) 상기 1) 에 기재된 폴리우레탄 수지 수분산체는, 상기 (B) 의 평균 수산기가(價)가 300 mgKOH/g 이상인 것이 바람직하다.
- [0011] 3) 상기 1) 에 기재된 폴리우레탄 수지 수분산체는, 방향환 구조 또는 지환 구조를 포함하고, 또한 방향환 구조 또는 지환 구조의 함유 비율의 합계가 40 질량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0012] 4) 상기 1) 에 기재된 폴리우레탄 수지 수분산체는, 그 폴리우레탄의 분자량 1000 당의 가교 밀도가 0.3 ~ 1.0 의 범위인 것이 바람직하다.
- [0013] 5) 상기 1) 에 기재된 폴리우레탄 수지 수분산체로 형성된 피막을 전해액에 60 ℃ 조건하 3 일간 침지 후의 피막의 중량 증가율이 50 % 이하인 것이 바람직하다.
- [0014] 6) 상기 1) 에 기재된 폴리우레탄 수지 수분산체로 형성된 피막을 전해액에 60 ℃ 조건하 3 일간 침지 후의 팽윤 피막이, 60 ℃ 에 있어서의 탄성률이 10 MPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0015] 7) 상기 1) 에 기재된 폴리우레탄 수지 수분산체로 형성된 피막을 전해액에 60 ℃ 조건하 3 일간 침지시킨 피막을, 80 ℃ 에서 24 시간 감압 건조시킨 후의 피막의 중량 감소율이 10 wt% 이하인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 폴리우레탄 수지 수분산체로 형성된 피막은, 전해액에 대한 팽윤율이 낮고 전해액에 침지 후에도 높은 탄성률을 갖는 것이 특징이고, 본 발명의 폴리우레탄 수지 수분산체를 리튬 이차 전지의 전극용 결착제로서 사용한 전극은, 부극 활물질에 규소를 단독 또는 복합화시킨 전극층의 형성에 있어서도 활물질의 체적 팽창 및 수축에 대해 결착성을 지속시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명의 리튬 이차 전지의 전극용 결착제는 폴리우레탄 수분산체를 함유한다. 또한, 폴리우레탄 수분산체가, (A) 유기 폴리이소시아네이트 및 (B) 1 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물을 적어도 사용하여 얻어지는 친수기 함유 폴리우레탄을 함유하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 리튬 이차 전지의 전극용 결착제의 폴리우레탄 수지 수분산체 조성물의 조제에 사용되는 (A) 유기 폴리이소시아네이트로서는, 특별히 한정되지 않고 당해 기술 분야에서 일반적으로 사용되는 이소시아네이트를 사용할 수 있다. 예를 들어 지방족 폴리이소시아네이트, 지환족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트, 방향 지방족 폴리이소시아네이트를 들 수 있다.
- [0019] 상기 지방족 폴리이소시아네이트로서는, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 도데카메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 2-메틸펜탄-1,5-디이소시아네이트, 3-메틸펜탄-1,5-디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 지환족 폴리이소시아네이트로서는, 이소포론디이소시아네이트, 수소 첨가 자일렌렌디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트,

2,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 2,2'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 메틸시클로헥실렌디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0020] 상기 방향족 폴리이소시아네이트로서는, 톨릴렌디이소시아네이트, 2,2'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 (MDI), 4,4'-디벤질디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌디이소시아네이트, 자일릴렌디이소시아네이트, 1,3-페닐렌디이소시아네이트, 1,4-페닐렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0021] 상기 방향 지방족 폴리이소시아네이트로서는, 디알킬디페닐메탄디이소시아네이트, 테트라알킬디페닐메탄디이소시아네이트, α, α, α, α-테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0022] 또한, 이들 유기 폴리이소시아네이트의 2 량체, 3 량체나 뷰렛화 이소시아네이트 등의 변성체를 들 수 있다. 또, 이것들은, 단독으로 또는 2 종 이상을 병용해서 사용할 수도 있다. 또한, 유기 폴리이소시아네이트로서는, 결합성 및 내전해액성 면에서 지환족계 및/또는 방향족계 이소시아네이트가 바람직하고, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산이 특히 바람직하다.

[0023] 본 발명의 리튬 이차 전지의 전극용 결합체의 폴리우레탄 수지 수분산체 조성물을 얻기 위해서는, 상기 (A) 유기 폴리이소시아네이트의 함유량이 폴리우레탄 수분산체 중의 폴리우레탄에 대해 50 질량% 이상 80 질량% 이하인 것이 바람직하고, 50 질량% 이상 75 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 유기 폴리이소시아네이트의 함유량이 50 질량% 이상이면 내전해액성이 양호해지고, 80 질량% 이하이면 폴리우레탄 수지의 유화 특성이 양호하여 안정적인 폴리우레탄 수분산체를 얻을 수 있다.

[0024] 본 발명에 있어서의 (B) 1 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물은, 1 개 이상의 하이드록실기, 아미노기 또는 메르캡토기를 갖는 화합물이다. 활성 수소기는, 분자 말단, 분자 내 또는 이들 양방 어느 것에 갖는 것이어도 된다.

[0025] 상기 (B) 1 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물은 (B1) 2 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물 및 (B2) 1 개 이상의 활성 수소기와 1 개 이상의 이온성 친수기를 갖는 화합물이다.

[0026] 상기 (B1) 2 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물은, 일반적으로 공지된 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리에테르에스테르, 폴리카보네이트, 폴리티오에테르, 폴리아세탈, 폴리올레핀, 폴리실록산, 불소계, 식물유계 등을 예시할 수 있고, 바람직한 것은, 분자 말단에 2 개 이상의 하이드록실기를 갖는 화합물이다. 이들 활성 수소기를 2 개 이상 갖는 화합물의 분자량은, 작업성 관점에서 50 ~ 5000 의 범위인 것이 바람직하다. 예를 들어, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 프로판디올, 부탄디올, 펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 헥산디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 수소 첨가 비스페놀 A, 디브로모비스페놀 A, 1,4-시클로헥산디메탄올, 디하이드록시에틸테레프탈레이트, 하이드로퀴논디하이드록시에틸에테르, 트리메틸올프로판, 글리세린, 펜타에리트리톨 등의 다가 알코올, 그들의 옥시알킬렌 유도체 또는 그들의 다가 알코올 및 옥시알킬렌 유도체와 다가 카르복실산, 다가 카르복실산 무수물, 혹은 다가 카르복실산 에스테르로부터의 에스테르 화합물, 폴리카보네이트폴리올, 폴리카프로락톤폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리티오에테르폴리올, 폴리아세탈폴리올, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리부타디엔폴리올, 피마자유 폴리올, 대두유 폴리올, 불소 폴리올, 실리콘폴리올 등의 폴리올 화합물이나 그 변성체를 들 수 있다. 알킬렌옥사이드로서는, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드 등을 들 수 있다. 이들 2 개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 기를 갖는 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0027] 상기 (B2) 1 개 이상의 활성 수소기와 1 개 이상의 이온성 친수기를 갖는 화합물에 있어서의 이온성이란, 아니온 또는 카티온을 말한다. 이온성 친수기로서는, 예를 들어, 카르복실기, 술폰산기 및 그 염을 갖는 화합물, 제3급 또는 제4급 암모늄염을 들 수 있다. 이들 중에서, 집전체와의 밀착성 면에서 카르복실기를 함유하고 있는 것이 바람직하다.

[0028] 상기 카르복실기를 함유하는 화합물로서는, 예를 들어, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부티르산, 2,2-디메틸올발레르산, 디옥시말레산, 2,6-디옥시벤조산, 3,4-디아미노벤조산 등의 카르복실산 함유 화합물 및 이들 유도체 그리고 그들 염에 더하여, 이것들을 사용하여 얻어지는 폴리에스테르폴리올을 들 수 있다. 또한, 알라닌, 아미노부티르산, 아미노카프로산, 글리신, 글루타민산, 아스파르트산, 히스티딘 등의 아미노산류,

숙신산, 아디프산, 무수 말레산, 프탈산, 무수 트리멜리트산 등의 카르복실산류도 들 수 있다.

[0029] 상기 술폰산기 함유 화합물로서는, 예를 들어, 2-옥시에탄술폰산, 페놀술폰산, 술폰벤조산, 술폰숙신산, 5-술폰 이소프탈산, 술폰닐산, 1,3-페닐렌디아민-4,6-디술폰산, 2,4-디아미노톨루엔-5-술폰산 등의 술폰산 함유 화합물 및 이들 유도체, 그리고 이것들을 공중합시켜 얻어지는 폴리에스테르폴리올, 폴리아미드폴리올, 폴리아미드폴리에스테르폴리올 등을 들 수 있다.

[0030] 상기 카르복실기 또는 술폰산기는, 중화시켜 염으로 함으로써, 최종적으로 얻어지는 폴리우레탄 수지를 수분산성으로 할 수 있다. 이 경우의 중화제로서는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 불휘발성 염기, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 3급 아민류, 암모니아 등의 휘발성 염기 등을 들 수 있다. 중화는, 우레탄화 반응 전, 반응 중 또는 반응 후 어느 경우에도 실시할 수 있다.

[0031] 상기 제4급 암모늄염의 경우에는, 상기 서술한 바와 같이 할로젠화알킬, 디알킬황산과의 반응에 의해 4급화시킴으로써 도입된다. 카티온성 관능기 도입을 위해서는, 먼저, 디메틸아미노에탄올, 메틸디에탄올아민 등의 알칸올아민이 도입된다. 다음으로, 중화 염기를 도입하는 경우에는, 포름산, 아세트산 등의 유기 카르복실산, 염산, 황산 등의 무기산이 첨가되고, 제4급 암모늄염을 도입하는 경우에는, 4급화 시약으로서 염화메틸, 브롬화메틸 등의 할로젠화알킬, 디메틸황산 등의 디알킬황산이 사용된다. 유화 용이성의 관점에서, 바람직한 것은 메틸디에탄올아민과 유기 카르복실산의 조합, 또는 메틸디에탄올아민과 디메틸황산의 조합이다.

[0032] 상기 (B2) 1 개 이상의 활성 수소기와 1 개 이상의 이온성 친수기를 갖는 화합물로서는, 상기 화합물을 각각 단독으로 사용해도 되고, 조합해서 사용해도 된다. 상기 (B2) 1 개 이상의 활성 수소기와 1 개 이상의 이온성 친수기를 갖는 화합물의 함유량은, 최종적으로 얻어지는 폴리우레탄 수지 고형분 100 중량부당 적어도 0.005 ~ 0.2 당량인 것이 바람직하고, 0.01 ~ 0.1 당량인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위이면, 유화 특성이 양호한 것이 된다.

[0033] 상기 (B2) 1 개 이상의 활성 수소기와 1 개 이상의 이온성 친수기를 갖는 화합물에 더하여, 1 개 이상의 활성 수소기와 1 개 이상의 논이온성 친수기를 갖는 화합물을 병용할 수도 있다. 분자 내에 적어도 1 개의 활성 수소 원자를 가지며 또한 에틸렌옥사이드의 반복 단위로 이루어지는 기, 에틸렌옥사이드의 반복 단위와 그 밖의 알킬렌옥사이드의 반복 단위로 이루어지는 기를 함유하는 논이온성 화합물 등을 들 수 있다. 상기 논이온성기 함유 화합물로서는, 에틸렌옥사이드의 반복 단위를 적어도 30 중량% 이상 함유하고, 분자 중에 적어도 1 개 이상의 활성 수소를 함유하는 분자량 300 ~ 20,000 의 화합물이 바람직하고, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌글리콜 또는 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 공중합체 글리콜, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시부틸렌 공중합체 글리콜, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시알킬렌 공중합체 글리콜 또는 그 모노알킬에테르 등의 논이온성기 함유 화합물 또는 이것들을 공중합시켜 얻어지는 폴리에스테르폴리에테르폴리올을 들 수 있다. 논이온성기 함유 화합물을 사용하는 경우에는, 최종적으로 얻어지는 폴리우레탄 수지 고형분 100 중량부당 적어도 그 화합물을 1 ~ 30 중량부당 하고, 특히 5 ~ 20 중량부 사용한 것인 것이 바람직하다.

[0034] 본 발명의 리튬 이차 전지의 전극용 폴리우레탄계 결합제의 폴리우레탄 수지 수분산체 조성물을 얻기 위해서는, 상기 (B) 1 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물의 평균 수산기가가 300 mgKOH/g 이상 2000 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 350 mgKOH/g 이상 2000 mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 400 mgKOH/g 이상 2000 mgKOH/g 이하인 것이 가장 바람직하다. 상기 범위이면, 내전해액성이 양호한 것이 된다.

[0035] 상기 (B) 1 개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물로서 사슬 신장제를 병용 하는 것도 바람직한 형태이다. 사슬 신장제로서는 디아민이나, 내부 가교 구조를 도입하는 기능도 하는 폴리아민이 사용된다. 디아민으로는, 에틸렌디아민, 트리메틸렌디아민, 피페라진, 이소프로판디아민, 자일릴렌디아민, 4,4'-비페닐디아민, 4,4'-메틸렌디아닐린, 4,4'-옥시디아닐린 등을 예시할 수 있고, 폴리아민으로는, 디에틸렌트리아민, 디프로필렌트리아민, 트리에틸렌테트라민을 예시할 수 있다. 사슬 신장제를 사용함으로써, 폴리우레탄 수지의 분자량을 증대시킬 수 있고, 얻어지는 우레탄 수지 수분산체의 내전해액성이 향상된다는 효과가 얻어지므로 바람직하다.

[0036] 폴리우레탄 수분산체 조제시에, 친수기 함유 폴리우레탄을 분산시키기 위해서, 계면활성제를 사용해도 된다. 계면활성제로서는, 논이온성 계면활성제가 바람직하게 사용된다. 단, 계면활성제를 사용함으로써, 카보네이트계 용매에 침지시켰을 때의 피막의 중량 감소율이 커지기 때문에, 최대한 사용하지 않는 것이 바람직하다.

[0037] 폴리우레탄 수분산체에 있어서의 친수기 함유 폴리우레탄의 분자량은, 분기 구조나 내부 가교 구조를 도입하여 가능한 한 크게 하는 것이 바람직하고, 중량 평균 분자량 50,000 이상인 것이 바람직하다. 분자량을 크게

하여 용제에 불용으로 하는 편이, 내전해액성이 우수한 도막이 얻어지기 때문이다.

- [0038] 폴리우레탄 수분산체의 제조 방법은 특별히 한정되지는 않지만, 일반적으로는, 폴리올, 친수성 관능기 도입 재료, 단사슬 폴리올 및 사슬 신장제에 함유되는 이소시아네이트기와 반응성을 갖는 관능기의 합계로부터, 화학량론적으로 과잉된 폴리이소시아네이트 (이소시아네이트기와 반응성 관능기의 당량비 1 : 0.5 ~ 0.98) 를 용제 없이, 또는 활성 수소를 갖지 않는 유기 용매 중에서 반응시켜 이소시아네이트 말단의 우레탄프리폴리머를 합성한 후, 친수성 관능기를 중화시켜 수중에 분산 유화를 실시한다. 그 후, 잔존하는 이소시아네이트기보다 적은 당량의 사슬 신장제 (이소시아네이트기와 사슬 신장제의 당량비 1 : 0.5 ~ 0.95) 를 첨가하여 유화 미셀 중의 이소시아네이트기와 사슬 신장제의 폴리아민을 계면 중합 반응시켜 우레아 결합을 생성시킨다. 이로써 유화 미셀 내의 가교 밀도가 향상되고, 삼차원 가교 구조가 형성된다. 이와 같이 삼차원 가교 구조의 형성에 의해, 우수한 내전해액성을 보이는 도막이 얻어진다. 그 후, 필요에 따라 사용한 용제를 제거함으로써, 폴리우레탄 수분산체를 얻을 수 있다.
- [0039] 본 발명의 폴리우레탄 수분산체는, 내전해액성이나 60 ℃ 에 있어서의 탄성률을 향상시키기 위해서, 친수기 함유 폴리우레탄 중의 방향환 구조 또는 지환 구조의 함유 비율의 합계가 상기 폴리우레탄 중의 40 질량% 이상인 것이 바람직하고, 43 질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0040] 본 발명의 폴리우레탄 수지 수분산체는, 그 카르복실기 함유량을 나타내는 산가가 3 mgKOH/g 이상인 것이 바람직하다. 산가가 3 mgKOH/g 이상이면, 물에 대한 분산성이 양호하다. 산가는 JIS K 1557 에 준거하여 측정하였다.
- [0041] 우레탄프리폴리머의 합성에 있어서는, 이소시아네이트기와 불활성이고, 또한 생성되는 우레탄프리폴리머를 용해시킬 수 있는 용제를 사용해도 된다. 이들 용제로서 디옥산, 메틸에틸케톤, 디메틸포름아미드, 테트라하이드로푸란, N-메틸-2-피롤리돈, 톨루엔, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등을 들 수 있다. 반응에서 사용한 이들 친수성 유기 용제는 최종적으로 제거하는 것이 바람직하다.
- [0042] 본 발명의 친수기 함유 폴리우레탄의 가교 밀도는, 그 폴리우레탄 수지 수분산체의 1000 분자량당 0.3 이상 1.0 이하인 것이 바람직하다. 여기서 말하는 가교 밀도란 수학적 식 1 에 나타내는 식에 의해 계산함으로써 구할 수 있다. 즉, 분자량 MW_{A1} , 관능기수 F_{A1} 의 유기 폴리이소시아네이트 (A) 를 $W_{A1}g$ 과, 분자량 MW_{A2} 및 관능기수 F_{A2} 의 유기 폴리이소시아네이트 (A) 를 $W_{A2}g$ 과, 분자량 MW_{Aj} 및 관능기수 F_{Aj} 의 유기 폴리이소시아네이트 (A) 를 $W_{Aj}g$ (j 는 1 이상의 정수) 과, 분자량 MW_{B1} 및 관능기수 F_{B1} 의 1 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물 (B) 를 $W_{B1}g$ 과, 분자량 MW_{B2} 및 관능기수 F_{B2} 의 1 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물 (B) 를 $W_{B2}g$ 과, 분자량 MW_{Bk} 및 관능기수 F_{Bk} 의 1 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물 (B) 를 $W_{Bk}g$ (k 는 1 이상의 정수) 을 반응시켜 얻어진 폴리우레탄 수분산체에 함유되는 수지 고형분의 1000 분자량당의 가교 밀도는, 하기 수학적 식 1 에 의해 계산으로 구할 수 있다. 가교 밀도가 0.3 이상에서는 가교 밀도가 높기 때문에 내전해액성이나 60 ℃ 에 있어서의 탄성률이 양호하고, 1.0 이하이면 전극층 제조시에 균열을 잘 발생시키지 않기 때문에, 최적의 전극층을 얻는 것이 용이해진다.

수학적 식 1

$$\text{가교밀도} = \left\{ \frac{\{W_{A1}(F_{A1}-2)/MW_{A1}\} + \{W_{A2}(F_{A2}-2)/MW_{A2}\} + \dots + \{W_{Aj}(F_{Aj}-2)/MW_{Aj}\}}{(W_{A1} + W_{A2} + \dots + W_{Aj}) + (W_{B1} + W_{B2} + \dots + W_{Bk})} + \frac{\{W_{B1}(F_{B1}-2)/MW_{B1}\} + \{W_{B2}(F_{B2}-2)/MW_{B2}\} + \dots + \{W_{Bk}(F_{Bk}-2)/MW_{Bk}\}}{(W_{A1} + W_{A2} + \dots + W_{Aj}) + (W_{B1} + W_{B2} + \dots + W_{Bk})} \right\} \times 1000$$

- [0043]
- [0044] 본 발명의 폴리우레탄 수분산체의 내전해액성을 평가하는 방법으로는, 상기 폴리우레탄 수분산체로 형성된 피막을, 전해액에 특정 온도 조건하, 특정 시간 침지시키고 침지 후의 중량 증가율이나, 침지 후의 피막을 감압 건조 후, 중량 감소율을 측정함으로써 평가할 수 있다.

- [0045] 상기 전해액으로는, 통상적인 리튬 이차 전지의 비수 전해액에 사용되는 유기 용매이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 카보네이트 화합물, 락톤 화합물, 에테르 화합물, 술포란 화합물, 디옥소란 화합물, 케톤 화합물, 니트릴 화합물, 할로젠화 탄화수소 화합물 등을 들 수 있다. 상세하게는, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌글리콜디메틸카보네이트, 프로필렌글리콜디메틸카보네이트, 에틸렌글리콜디에틸카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 카보네이트류, γ -부틸락톤 등의 락톤류, 디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 1,4-디옥산 등의 에테르류, 술포란, 3-메틸술포란 등의 술포란류, 1,3-디옥소란 등의 디옥소란류, 4-메틸-2-펜타논 등의 케톤류, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 발레로니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴류, 1,2-디클로로에탄 등의 할로젠화 탄화수소류, 그 밖의 메틸포르메이트, 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸술포사이드, 이미다졸륨염, 4급 암모늄염 등의 이온성 액체 등을 들 수 있다. 또한 이것들의 혼합물이어도 된다. 이들 유기 용매 중, 특히, 카보네이트류로 이루어지는 군에서 선택된 비수용매를 1 종류 이상 함유하는 것이, 전해질의 용해성, 유전율 및 점도에 있어서 우수하므로 바람직하다.
- [0046] 본 발명의 폴리우레탄 수분산체는, 내전해액성이 상기 친수기 함유 폴리우레탄으로 형성된 피막을 카보네이트계의 혼합 용매로서, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트의 5 종류로 이루어지는 혼합 용매 (중량비로 1 : 1 : 1 : 1 : 1 이 되는 조성) 에 60 ℃ 조건하 3 일간 침지 후의 피막의 중량 증가율이 50 wt% 이하인 것이 바람직하고, 40 wt% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 카보네이트계의 혼합 용매로서, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트의 5 종류로 이루어지는 혼합 용매 (중량비로 1 : 1 : 1 : 1 : 1 이 되는 조성) 에 60 ℃ 조건하 3 일간 침지 후의 팽윤 피막의 60 ℃ 에 있어서의 탄성률이 10 MPa 이상인 것이 바람직하고, 100 MPa 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 팽윤 피막의 60 ℃ 에 있어서의 탄성률은 UBM 사 제조 Rheogel-E4000 을 사용하여, -20 ℃ ~ 150 ℃ 의 온도 범위에서 동적 점탄성의 측정 결과의 값을 사용하였다.
- [0047] 나아가서는, 카보네이트계의 혼합 용매로서, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트의 5 종류로 이루어지는 혼합 용매 (중량비로 1 : 1 : 1 : 1 : 1 이 되는 조성) 에 60 ℃ 조건하 3 일간 침지시킨 피막을, 80 ℃ 에서 24 시간 감압 건조시킨 후의 피막의 중량 감소율이 10 % 이하인 것이 바람직하고, 5 % 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0048] 60 ℃ 조건하에서 3 일간 침지 후의 피막의 중량 증가율이 50 wt% 를 초과하는 경우, 전해액에 의해 피막의 팽윤이 커져, 충방전시의 활물질의 체적 팽창 및 수축에 결착체가 추종할 수 없어, 전극층과 집전체의 박리가 발생하여 전지의 수명이 대폭 저하되는 것이 문제가 된다. 60 ℃ 조건하에서 3 일간 침지 후의 팽윤 피막의 60 ℃ 에 있어서의 탄성률이 10 MPa 를 하회하는 경우도 마찬가지로, 충방전시의 활물질의 체적 팽창 및 수축에 결착체가 추종할 수 없어, 전극층과 집전체의 박리가 발생하여 전지의 수명이 대폭 저하되는 것이 문제가 된다. 또한, 60 ℃ 조건하 3 일간 침지시킨 피막을 80 ℃ 에서 24 시간 감압 건조시킨 후의 피막의 중량 감소율이 10 % 를 초과하는 경우에는, 피막의 성분이 전해액에 용출되어 있는 것이 되고, 전해액을 통해서 정극측으로 이행된 성분이 산가 열화됨으로써, 전지 성능을 저하시킬 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0049] 본 발명의 폴리우레탄 수분산체를 사용하는 리튬 이차 전지는, 정극과 부극, 이 정극과 부극 사이에 형성되며 양자를 격리시키는 세퍼레이터와, 리튬 이온을 전도하기 위한 용매에 지지 전해질로서 리튬염을 용해시킨 비수 전해액이나 폴리머 또는 고분자 겔 전해질을 함유하는 전해질층으로 구성된다.
- [0050] 본 발명의 폴리우레탄 수분산체를 사용하는 리튬 이차 전지에 사용되는 정극 및 부극은, 전극 활물질, 도전제, 전극 활물질의 집전체 및 전극 활물질 그리고 도전제를 집전체에 결착시키는 결착체로 구성된다.
- [0051] 본 발명의 폴리우레탄 수분산체를 사용하는 리튬 이차 전지는, 상기 폴리우레탄 수분산체를 상기 결착체로서 이용하여 제조된 전극으로 구성되는 것이다. 상기 결착체로서 본 발명의 폴리우레탄 수분산체를 정극과 부극 중 어느 것이라도 이용 가능하지만, 특히 부극용 결착체로서의 이용이 바람직하다.
- [0052] 본 발명의 폴리우레탄 수지 수분산체를 사용하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 폴리우레탄 수분산체를 사용하지 않는 쪽의 정극 혹은 부극용 결착체로서는, 폴리불화비닐렌 (PVDF), PVDF 와 헥사플루오로프로필렌 (HFP) 이나 퍼플루오로 메틸비닐에테르 (PFMV) 및 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 의 공중합체 등의 PVDF 공중합체 수지, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 불소 고무 등의 불소계 수지나, 스티렌-부타디엔 고무 (SBR), 에틸렌-프로필렌 고무 (EPDM), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 등의 폴리머가 사용 가능하지만, 이것에 한정되는 것이 아니라, 또한 상기 폴리우레탄 수분산체와의 혼합이 가능한 폴리머이면 병용해서 사용할 수도 있다.

- [0053] 본 발명의 폴리우레탄 수분산체를 사용하는 리튬 이차 전지의 정극에 사용하는 정극 활물질로서는, 리튬 이온의 삽입, 탈리가 가능한 것이면, 특별히 제한되지는 않는다. 예로서는, CuO , Cu_2O , MnO_2 , MoO_3 , V_2O_5 , CrO_3 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , CoO_3 등의 금속 산화물, Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, LiFePO_4 등의 리튬과 전이 금속의 복합 산화물이나, TiS_2 , MoS_2 , NbSe_3 등의 금속 칼코겐화물, 폴리아센, 폴리파라페닐렌, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 상기 중에서도, 일반적으로 고전압계로 불리는, 코발트, 니켈, 망간 등의 전이 금속에서 선택되는 1 종 이상과 리튬의 복합 산화물이 리튬 이온의 방출성이나, 고전압이 얻어지기 쉬운 점에서 바람직하다. 코발트, 니켈, 망간과 리튬의 복합 산화물의 구체예로서는, LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$ ($a+b+c=1$) 등을 들 수 있다.
- [0054] 또한, 이들 리튬 복합 산화물에, 소량의 불소, 붕소, 알루미늄, 크롬, 지르코늄, 몰리브덴, 철 등의 원소를 도프한 것이나, 리튬 복합 산화물의 입자 표면을, 탄소, MgO , Al_2O_3 , SiO_2 등으로 표면 처리한 것도 사용할 수 있다. 상기 정극 활물질은 2 종류 이상을 병용할 수도 있다.
- [0055] 본 발명의 폴리우레탄 수분산체를 사용하는 리튬 이차 전지의 부극에 사용하는 부극 활물질로서는, 금속 리튬 또는 리튬 이온을 삽입/탈리할 수 있는 것이면 공지된 활물질을 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 난(難)흑연화 탄소, 이(易)흑연화 탄소 등의 탄소 재료를 사용할 수 있다. 또, 금속 리튬이나 합금, 주석 화합물 등의 금속 재료, 리튬 전이 금속 질화물, 결정성 금속 산화물, 비정질 금속 산화물, 규소 화합물, 도전성 폴리머 등을 사용할 수도 할 수 있고, 구체예로서는, $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$, NiSi_2C_6 , SiC , SiO_2 및 Si 결정립을 함유하는 실리콘옥사이드 분말 SiO_x (x 는 $0.5 \leq x \leq 1.5$) 등을 들 수 있다.
- [0056] 본 발명의 폴리우레탄 수분산체를 사용하는 리튬 이차 전지의 정극 및 부극에는 도전체가 사용된다. 도전체로서는, 전지 성능에 악영향을 미치지 않는 전자 전도성 재료이면 사용할 수 있다. 통상, 아세틸렌 블랙이나 케첸 블랙 등의 카본 블랙이 사용되지만, 천연 흑연 (인상(鱗狀) 흑연, 인편상 흑연, 토상(土狀) 흑연 등), 인조 흑연, 카본 위스커, 탄소 섬유나 금속 (구리, 니켈, 알루미늄, 은, 금 등) 분말, 금속 섬유, 도전성 세라믹스 재료 등의 도전성 재료여도 된다. 이것들은 2 종류 이상의 혼합물로서 함유시킬 수 있다. 그 첨가량은 활물질량에 대해 0.1 ~ 30 중량% 가 바람직하고, 특히 0.2 ~ 20 중량% 가 바람직하다.
- [0057] 전극 활물질의 집전체로서는, 구성된 전지에 있어서 악영향을 미치지 않는 전자 전도체이면 어느 것이나 사용 가능하다. 예를 들어, 정극용 집전체로서는, 알루미늄, 티탄, 스테인리스강, 니켈, 소성 탄소, 도전성 고분자, 도전성 유리 등 이외에, 접착성, 도전성, 내산화성 향상의 목적에서, 알루미늄이나 구리 등의 표면을, 카본, 니켈, 티탄이나 은 등으로 처리한 것을 사용할 수 있다. 또한, 부극용 집전체로서는, 구리, 스테인리스강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 소성 탄소, 도전성 고분자, 도전성 유리, Al-Cd 합금 등 이외에, 접착성, 도전성, 내산화성 향상의 목적에서 구리 등의 표면을 카본, 니켈, 티탄이나 은 등으로 처리한 것을 사용할 수 있다.
- [0058] 이들 집전체 재료는 표면을 산화 처리할 수도 있다. 또한, 그 형상에 대해서는, 포일상 이외에, 필름상, 시트상, 네트상, 펀치 또는 익스펜드된 것, 라스체, 다공질체, 발포체 등의 성형체도 사용된다. 두께는 특별히 한정되지는 않지만, 1 ~ 100 μm 의 것이 통상적으로 사용된다.
- [0059] 세퍼레이터에 대해서도, 통상적인 리튬 이차 전지에 사용되는 세퍼레이터를 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있고, 그 예로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리올레핀, 폴리테트라플루오로에틸렌 등으로 이루어지는 다공질 수지, 세라믹, 부직포 등을 들 수 있다. 전해액은 통상적인 리튬 이차 전지에 사용되는 전해액이면 되고, 유기 전해액 및 이온 액체 등의 일반적인 것을 포함시킨다.
- [0060] 전해질염으로는, 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCl , LiBr , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiI , LiAlCl_4 , NaClO_4 , NaBF_4 , NaI 등을 들 수 있고, 특히, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 등의 무기 리튬염, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 로 나타내는 유기 리튬염을 들 수 있다. 여기서, x 및 y 는 0 또는 1 ~ 4 의 정수를 나타내고, 또한 $x+y$ 는 2 ~ 8 이다. 유기 리튬염으로는, 구체적으로는, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 등을 들 수 있다. 그 중에서도, LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 등을 전해질에 사용하면, 전기 특성이 우수하므로 바람직하다. 상기 전해질염은 1 종류 사용해도 되고, 2 종류 이상 사용해도 된다. 이와 같은 리튬염은, 통상, 0.1 ~ 2.0 몰/리터, 바람직하게는 0.3 ~ 1.5 몰/리

터의 농도로 전해액에 함유되어 있는 것이 바람직하다.

[0061] 전해질염을 용해시키는 유기 용매로서는, 통상적인 리튬 이차 전지의 비수 전해액에 사용되는 유기 용매이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 카보네이트 화합물, 락톤 화합물, 에테르 화합물, 술포란 화합물, 디옥소란 화합물, 케톤 화합물, 니트릴 화합물, 할로젠화 탄화수소 화합물 등을 들 수 있다. 상세하게는, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌글리콜디메틸카보네이트, 프로필렌글리콜디메틸카보네이트, 에틸렌글리콜디에틸카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 카보네이트류, γ -부틸락톤 등의 락톤류, 디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 1,4-디옥산 등의 에테르류, 술포란, 3-메틸술포란 등의 술포란류, 1,3-디옥소란 등의 디옥소란류, 4-메틸-2-펜타논 등의 케톤류, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 발레로니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴류, 1,2-디클로로에탄 등의 할로젠화 탄화수소류, 기타 메틸포름에이트, 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸술포사이드, 이미다졸류, 4급 암모늄염 등의 이온성 액체 등을 들 수 있다. 또한 이것들의 혼합물이어도 된다. 이들 유기 용매 중, 특히, 카보네이트류로 이루어지는 군에서 선택된 비수용매를 1 종류 이상 함유하는 것이, 전해질의 용해성, 유전율 및 점도에 있어서 우수하므로 바람직하다.

[0062] 폴리머 전해질 또는 고분자 겔 전해질에 사용하는 고분자 화합물은, 에테르, 에스테르, 실록산, 아크릴로니트릴, 비닐리덴폴로라이드, 헥사플루오로프로필렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스티렌, 아세트산비닐, 염화비닐, 옥세탄 등의 중합체 또는 그 공중합체 구조를 갖는 고분자 또는 그 가교체 등을 들 수 있고, 고분자는 1 종류여도 되고 2 종류 이상이어도 된다. 고분자 구조는 특별히 한정되지는 않지만, 폴리에틸렌옥사이드 등의 에테르 구조를 갖는 고분자가 특히 바람직하다.

[0063] 액체의 전지는 전해액, 겔체의 전지는 폴리머를 전해액에 용해시킨 프리커서 용액, 고체 전해질 전지는 전해질염을 용해시킨 가교 전의 폴리머를 전지 용기 내에 수용한다.

[0064] 본 발명의 폴리우레탄 수지 수분산체를 사용하는 리튬 이차 전지의 전극을 제조하기 위해서는, 상기 각 성분을 혼합하여 페이스트상의 전극 재료를 조제하고, 집전체가 되는 알루미늄박 혹은 동박 등에 도포하여 분산매를 휘발시키면 된다.

[0065] 전극 재료의 페이스트화의 점성 조정제로서 수용성 고분자 등의 증점제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 하이드록시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스류; 폴리아크릴산, 폴리아크릴산 소다 등의 폴리카르복실산계 화합물; 폴리비닐피롤리돈 등의 비닐피롤리돈 구조를 갖는 화합물; 폴리아크릴아마이드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알코올, 알긴산소다, 잔탄검, 카라기난, 구아검, 한천, 전분 등에서 선택된 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있고, 그 중에서도 카르복시메틸셀룰로오스염이 바람직하다. 상기 각 성분의 혼합 방법·순서 등은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 활물질과 도전제는 미리 혼합해서 사용할 수 있고, 그 경우의 혼합에는, 막자 사발, 밀 믹서, 유성형 볼 밀 또는 셰이커형 볼 밀 등의 볼 밀, 메카노 풀젠 등을 사용할 수 있다.

[0066] 본 발명의 폴리우레탄 수분산체를 사용하는 리튬 이차 전지는, 원통형, 코인형, 각형(角形), 기타 임의의 형상으로 형성할 수 있고, 전지의 기본 구성은 형상에 따라 다르지 않고 동일하며, 목적에 따라 설계 변경해서 실시할 수 있다. 예를 들어, 원통형에서는, 부극 집전체에 부극 활물질을 도포하여 이루어지는 부극과, 정극 집전체에 정극 활물질을 도포하여 이루어지는 정극을, 세퍼레이터를 통해 권회한 권회체를 전지캔에 수납하고, 비수 전해액을 주입하여 상하에 절연판을 재치(載置)한 상태에서 밀봉하여 얻어진다. 또한, 코인형 리튬 이차 전지에 적용하는 경우에는, 원반상 부극, 세퍼레이터, 원반상 정극 및 스테인리스 판이 적층된 상태에서 코인형 전지캔에 수납되고, 비수 전해액이 주입되어 밀봉된다.

[0067] 이하, 폴리우레탄 수지 수분산체의 실시예에 의해 본 발명을 더 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 실시예 1

[0069] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4 구 플라스크에 쿠라레 폴리올 P-520 (상품명, 쿠라레사 제조, 평균 수산기가 224 mgKOH/g, 활성 수소 원자수 2) 34.0 중량부, 트리메틸올프로판 (활성 수소 원자수 3) 3.0 중량부, 디메틸올프로피온산 (활성 수소 원자수 2) 4.8 중량부, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 54.2 중량부, 메틸에틸케톤 60 중량부를 첨가하고, 75 °C 에서 4 시간 반응시켜, 불휘발분에 대한 유리(遊離)된 이소시아네이트기 함유량 6.0 % 인 우레탄프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이 용액을 45 °C 까지

냉각시키고, 트리에틸아민을 3.6 중량부 첨가하여 중화 후, 물 300 중량부를 서서히 첨가하고 호모게나이저를 사용하여 유화 분산시켰다. 계속해서, 디에틸렌트리아민 (활성 수소 원자수 3) 4.0 중량부를 물 30 중량부로 희석한 아민 수용액을 첨가하고, 1 시간 사슬 신장 반응을 실시하였다. 이것을 감압, 50 °C 하, 탈용제를 실시하여, 불휘발분 약 30 %의 폴리우레탄 수분산체를 얻었다 (가교 밀도 : 0.64).

[0070]

얻어진 폴리우레탄 수분산체 20 중량부에 대해 에틸셀룰로즈 20 중량부를 첨가하고, 건조 막두께가 약 200 μm 가 되도록 테플론 (등록상표) 가공판 상에 흘려보내어, 60 °C에서 4 시간, 또한 80 °C에서 2 시간, 추가로 130 °C에서 2 시간 건조시켜 시험편을 제작하였다. 내전해액성을 판단하기 위한 구체적인 방법으로는, 카보네이트계의 혼합 용매로서, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로펠렌카보네이트의 5 종류로 이루어지는 혼합 용매 (중량비로 1 : 1 : 1 : 1 : 1이 되는 조성)를 사용하여 시험을 실시하였다. 본 발명의 폴리우레탄 수분산체는, 내전해액성이 상기 폴리우레탄 수분산체로 형성된 피막을 상기 혼합 용매에 60 °C 조건하에서 3 일간 침지 후의 피막의 중량 증가율을 측정하였다. 또, 60 °C 조건하에서 3 일간 침지 후의 팽윤 피막의 60 °C에 있어서의 탄성률을 측정하였다. 또한, 60 °C 조건하 3 일간 침지시킨 피막을, 80 °C에서 24 시간 감압 건조시킨 후의 피막의 중량 감소율을 측정하였다.

[0071]

이하의 실시예 2 ~ 비교예 4에 대해서도 동일하게 평가하였다.

[0072]

실시예 2

[0073]

교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4 구 플라스크에 쿠라레 폴리올 P-520 (상품명, 쿠라레사 제조, 평균 수산기가 224 mgKOH/g, 활성 수소 원자수 2) 27.0 중량부, 트리메틸올프로판 (활성 수소 원자수 3) 5.2 중량부, 디메틸올프로피온산 (활성 수소 원자수 2) 4.8 중량부, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 28.0 중량부, 이소포론디이소시아네이트 28.0 중량부, 메틸에틸케톤 60 중량부를 첨가하고, 75 °C에서 4 시간 반응시켜, 불휘발분에 대한 유리된 이소시아네이트기 함유량 7.6 %인 우레탄프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이 용액을 45 °C까지 냉각시키고, 트리에틸아민을 3.6 중량부 첨가하여 중화 후, 물 300 중량부를 서서히 첨가하고 호모게나이저를 사용하여 유화 분산시켰다. 계속해서, 피페라진·6 수화물 (활성 수소 원자수 2) 15.8 중량부를 온수 70 중량부로 희석한 아민 수용액을 첨가하고, 1 시간 사슬 신장 반응을 실시하였다. 이것을 감압, 50 °C 하, 탈용제를 실시하여, 불휘발분 약 30 %의 폴리우레탄 수분산체를 얻었다 (가교 밀도 : 0.42).

[0074]

실시예 3

[0075]

교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4 구 플라스크에 ETERNACOLL UH-50 (상품명, 우베코산사 제조, 평균 수산기가 224 mgKOH/g, 활성 수소 원자수 2) 22.4 중량부, 트리메틸올프로판 (활성 수소 원자수 3) 5.2 중량부, 디메틸올프로피온산 (활성 수소 원자수 2) 4.8 중량부, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 60.6 중량부, 메틸에틸케톤 60 중량부를 첨가하고 75 °C에서 4 시간 반응시켜, 불휘발분에 대한 유리된 이소시아네이트기 함유량 8.3 %인 우레탄프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이 용액을 45 °C까지 냉각시키고, 트리에틸아민을 3.6 중량부 첨가하여 중화 후, 물 300 중량부를 서서히 첨가하고 호모게나이저를 사용하여 유화 분산시켰다. 계속해서, 피페라진·6 수화물 (활성 수소 원자수 2) 15.8 중량부를 온수 70 중량부로 희석한 아민 수용액을 첨가하고, 1 시간 사슬 신장 반응을 실시하였다. 이것을 감압, 50 °C 하, 탈용제를 실시하여, 불휘발분 약 30 %의 폴리우레탄 수분산체를 얻었다 (가교 밀도 : 0.42).

[0076]

실시예 4

[0077]

교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4 구 플라스크에 뉴폴 BPE-20NK (상품명, 산요 카세이사 제조, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물, 평균 수산기가 360 mgKOH/g, 활성 수소 원자수 2) 22.3 중량부, 트리메틸올프로판 (활성 수소 원자수 3) 5.0 중량부, 디메틸올프로피온산 (활성 수소 원자수 2) 4.8 중량부, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 56.9 중량부, 메틸에틸케톤 60 중량부를 첨가하고 75 °C에서 4 시간 반응시켜, 불휘발분에 대한 유리된 이소시아네이트기 함유량 5.8 %인 우레탄프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이 용액을 45 °C까지 냉각시키고, 트리에틸아민을 3.6 중량부 첨가하여 중화 후, 물 300 중량부를 서서히 첨가하고 호모게나이저를 사용하여 유화 분산시켰다. 계속해서, 메틸렌디아닐린 (활성 수소 원자수 2) 11.0 중량부를 메틸에틸케톤 70 중량부로 희석한 아민 수용액을 첨가하고, 1 시간 사슬 신장 반응을 실시하였다. 이것을 감압, 50 °C 하, 탈용제를 실시하여, 불휘발분 약 30 %의 폴리우레탄 수분산체를 얻었다 (가교 밀도 : 0.41).

[0078]

실시예 5

[0079] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4 구 플라스크에 뉴폴 BPE-20NK (상품명, 산요 카세이사 제조, 비스페놀 A 의 에틸렌옥사이드 부가물, 평균 수산기가 360 mgKOH/g, 활성 수소 원자수 2) 9.0 중량부, 트리메틸올프로판 (활성 수소 원자수 3) 7.1 중량부, 디메틸올프로피온산 (활성 수소 원자수 2) 4.8 중량부, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 62.7 중량부, 메틸에틸케톤 60 중량부를 첨가하고 75 ℃ 에서 4 시간 반응시켜, 불휘발분에 대한 유리된 이소시아네이트기 함유량 9.9 % 인 우레탄프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다.

이 용액을 45 ℃ 까지 냉각시키고, 트리에틸아민을 3.6 중량부 첨가하여 중화 후, 물 300 중량부를 서서히 첨가하고 호모게나이저를 사용하여 유화 분산시켰다. 계속해서, 메틸렌디아민 (활성 수소 원자수 2) 16.4 중량부를 메틸에틸케톤 90 중량부로 희석한 아민 수용액을 첨가하고, 1 시간 사슬 신장 반응을 실시하였다.

이것을 감압, 50 ℃ 하, 탈용제를 실시하여, 불휘발분 약 30 % 의 폴리우레탄 수분산체를 얻었다 (가교 밀도 : 0.56).

[0080] 실시예 6

[0081] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4 구 플라스크에 아데카 폴리에테르 BPX-11 (상품명, ADEKA 사 제조, 비스페놀 A 의 프로필렌옥사이드 부가물, 평균 수산기가 312 mgKOH/g, 활성 수소 원자수 2) 25.0 중량부, 트리메틸올프로판 (활성 수소 원자수 3) 5.0 중량부, 디메틸올프로피온산 (활성 수소 원자수 2) 4.8 중량부, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 58.0 중량부, 메틸에틸케톤 60 중량부를 첨가하고 75 ℃ 에서 4 시간 반응시켜, 불휘발분에 대한 유리된 이소시아네이트기 함유량 5.4 % 인 우레탄프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다.

이 용액을 45 ℃ 까지 냉각시키고, 트리에틸아민을 3.6 중량부 첨가하여 중화 후, 물 300 중량부를 서서히 첨가하고 호모게나이저를 사용하여 유화 분산시켰다. 계속해서, 자일렌디아민 (활성 수소 원자수 2) 7.2 중량부를 물 80 중량부로 희석한 아민 수용액을 첨가하고, 1 시간 사슬 신장 반응을 실시하였다.

이것을 감압, 50 ℃ 하, 탈용제를 실시하여, 불휘발분 약 30 % 의 폴리우레탄 수분산체를 얻었다 (가교 밀도 : 0.41).

[0082] 실시예 7

[0083] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4 구 플라스크에 1,4-시클로헥산디메탄올 (활성 수소 원자수 2) 6.4 중량부, 트리메틸올프로판 (활성 수소 원자수 3) 7.1 중량부, 디메틸올프로피온산 (활성 수소 원자수 2) 7.8 중량부, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 72.0 중량부, 메틸에틸케톤 60 중량부를 첨가하고 75 ℃ 에서 4 시간 반응시켜, 불휘발분에 대한 유리된 이소시아네이트기 함유량 8.4 % 인 우레탄프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다.

이 용액을 45 ℃ 까지 냉각시키고, 트리에틸아민을 5.9 중량부 첨가하여 중화 후, 물 300 중량부를 서서히 첨가하고 호모게나이저를 사용하여 유화 분산시켰다. 계속해서, 에틸렌디아민 (활성 수소 원자수 2) 6.7 중량부를 물 70 중량부로 희석한 아민 수용액을 첨가하고, 1 시간 사슬 신장 반응을 실시하였다.

이것을 감압, 50 ℃ 하, 탈용제를 실시하여, 불휘발분 약 30 % 의 폴리우레탄 수분산체를 얻었다 (가교 밀도 : 0.56).

[0084] 실시예 8

[0085] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4 구 플라스크에 1,4-시클로헥산디메탄올 (활성 수소 원자수 2) 6.4 중량부, 트리메틸올프로판 (활성 수소 원자수 3) 7.1 중량부, 디메틸올프로피온산 (활성 수소 원자수 2) 7.8 중량부, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 72.0 중량부, 메틸에틸케톤 60 중량부를 첨가하고 75 ℃ 에서 4 시간 반응시켜, 불휘발분에 대한 유리된 이소시아네이트기 함유량 8.4 % 인 우레탄프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다.

이 용액을 45 ℃ 까지 냉각시키고, 물 300 중량부에 수산화나트륨 2.3 중량부를 용해시킨 수용액을 서서히 첨가하고 호모게나이저를 사용하여 유화 분산시켰다. 계속해서, 에틸렌디아민 (활성 수소 원자수 2) 6.7 중량부를 물 70 중량부로 희석한 아민 수용액을 첨가하고, 1 시간 사슬 신장 반응을 실시하였다.

이것을 감압, 50 ℃ 하, 탈용제를 실시하여, 불휘발분 약 30 % 의 폴리우레탄 수분산체를 얻었다 (가교 밀도 : 0.56).

[0086] 비교예 1

[0087] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4 구 플라스크에 ETERNACOLL UH-100 (상품명, 우베 코산 사 제조, 평균 수산기가 112 mgKOH/g, 활성 수소 원자수 2) 41.0 중량부, 트리메틸올프로판 (활성 수소 원자수 3) 4.5 중량부, 디메틸올프로피온산 (활성 수소 원자수 2) 4.8 중량부, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 46.0 중량부, 메틸에틸케톤 60 중량부를 첨가하고 75 ℃ 에서 4 시간 반응시켜, 불휘발분에 대한 유리된 이소시아네이트기 함유량 6.0 % 인 우레탄프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다.

이 용액을 45 ℃ 까지 냉각시키

고, 트리에틸아민을 3.6 중량부 첨가하여 중화 후, 물 300 중량부를 서서히 첨가하고 호모게나이저를 사용하여 유화 분산시켰다. 계속해서, 피페라진·6 수화물 (활성 수소 원자수 2) 8.3 중량부를 온수 40 중량부로 희석한 아민 수용액을 첨가하고, 1 시간 사슬 신장 반응을 실시하였다. 이것을 감압, 50 ℃ 하, 탈용제를 실시하여, 불휘발분 약 30 %의 폴리우레탄 수분산체를 얻었다 (가교 밀도 : 0.34).

[0088] 비교예 2

[0089] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4 구 플라스크에 쿠라레 폴리올 P-1020 (상품명, 쿠라레사 제조, 평균 수산기가 112 mgKOH/g, 활성 수소 원자수 2) 41.0 중량부, 트리메틸올프로판 (활성 수소 원자수 3) 4.5 중량부, 디메틸올프로피온산 (활성 수소 원자수 2) 4.8 중량부, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 46.0 중량부, 메틸에틸케톤 60 중량부를 첨가하고 75 ℃에서 4 시간 반응시켜, 불휘발분에 대한 유리된 이소시아네이트기 함유량 6.0 %인 우레탄프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이 용액을 45 ℃까지 냉각시키고, 트리에틸아민을 3.6 중량부 첨가하여 중화 후, 물 300 중량부를 서서히 첨가하고 호모게나이저를 사용하여 유화 분산시켰다. 계속해서, 피페라진·6 수화물 (활성 수소 원자수 2) 8.3 중량부를 온수 40 중량부로 희석한 아민 수용액을 첨가하고, 1 시간 사슬 신장 반응을 실시하였다. 이것을 감압, 50 ℃하, 탈용제를 실시하여, 불휘발분 약 30 %의 폴리우레탄 수분산체를 얻었다 (가교 밀도 : 0.34).

[0090] 비교예 3

[0091] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4 구 플라스크에 ETERNACOLL UH-50 (상품명, 우베코산사 제조, 평균 수산기가 224 mgKOH/g, 활성 수소 원자수 2) 27.0 중량부, 트리메틸올프로판 (활성 수소 원자수 3) 5.2 중량부, 디메틸올프로피온산 (활성 수소 원자수 2) 4.8 중량부, 이소포론디이소시아네이트 55.2 중량부, 메틸에틸케톤 60 중량부를 첨가하고 75 ℃에서 4 시간 반응시켜, 불휘발분에 대한 유리된 이소시아네이트기 함유량 9.1 %인 우레탄프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이 용액을 45 ℃까지 냉각시키고, 트리에틸아민을 3.6 중량부 첨가하여 중화 후, 물 300 중량부를 서서히 첨가하고 호모게나이저를 사용하여 유화 분산시켰다. 계속해서, 피페라진·6 수화물 (활성 수소 원자수 2) 17.6 중량부를 온수 80 중량부로 희석한 아민 수용액을 첨가하고, 1 시간 사슬 신장 반응을 실시하였다. 이것을 감압, 50 ℃하, 탈용제를 실시하여, 불휘발분 약 30 %의 폴리우레탄 수분산체를 얻었다 (가교 밀도 : 0.42).

[0092] 비교예 4

[0093] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4 구 플라스크에 쿠라레 폴리올 P-520 (상품명, 쿠라레사 제조, 평균 수산기가 224 mgKOH/g, 활성 수소 원자수 2) 34.0 중량부, 트리메틸올프로판 (활성 수소 원자수 3) 3.0 중량부, 디메틸올프로피온산 (활성 수소 원자수 2) 4.8 중량부, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 54.5 중량부, 메틸에틸케톤 60 중량부를 첨가하고 75 ℃에서 4 시간 반응시켜, 불휘발분에 대한 유리된 이소시아네이트기 함유량 6.0 %인 우레탄프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이 용액을 45 ℃까지 냉각시키고, 트리에틸아민을 3.6 중량부 첨가하여 중화 후, 물 300 중량부를 서서히 첨가하고 호모게나이저를 사용하여 유화 분산시켰다. 계속해서, 에틸렌디아민 (활성 수소 원자수 2) 3.7 중량부를 물 40 중량부로 희석한 아민 수용액을 첨가하고, 1 시간 사슬 신장 반응을 실시하였다. 이것을 감압, 50 ℃하, 탈용제를 실시하여, 불휘발분 약 30 %의 폴리우레탄 수분산체를 얻었다 (가교 밀도 : 0.23).

[0094] 얻어진 수성 폴리우레탄 수지 조성물에 관한 각 측정시에는, 하기 방법을 이용하였다.

[0095] [유리된 이소시아네이트기 함유량] JIS K 7301에 준하여 측정하였다.

[0096] [수성 폴리우레탄 수지 분산체 중의 불휘발분의 중량] JIS K 6828에 준하여 측정하였다.

[0097] [수성 폴리우레탄 수지 조성물의 수지 고형분 중의 가교 밀도] 수학식 1의 식으로부터 산출하였다.

[0098] [방향환 구조의 함유 비율, 지환 구조의 함유 비율, 방향환 구조 또는 지환 구조의 함유 비율의 합계] 친수기 함유 폴리우레탄을 구성하는 분자 구조에 있어서의 방향환 구조, 지환 구조의 질량%로부터 산출하였다.

[0099] [산가] JIS K 1557에 준하여 측정하였다.

丑 1

[illegible]

실시예 3 의 ETERNACOLL UH-50 을 ETERNACOLL UH-100 으로 치환한 비교예 1 은, 유기 폴리이소시아네이트의 함유량이 폴리우레탄에 대해 낮아지기 때문에, 또한 방향족 또는 지환족을 갖는 구조체의 함유량이 폴리우레탄에 대해 낮아지기 때문에, 카보네이트계 용매에 60 °C 조건하 3 일간 침지 후의 피막의 중량 증가율이 커져 내전해액성이 열등하다. 또한, 카보네이트계 용매에 60 °C 조건하 3 일간 침지 후의 팽윤 피막의 60 °C 에 있어서의 탄성률이 열등하다.

실시예 2 의 쿠라레 폴리올 P-520 을 쿠라레 폴리올 P-1020 으로 치환한 비교예 2 는, 유기 폴리이소시아네이트의 함유량이 폴리우레탄에 대해 낮아지기 때문에, 카보네이트계 용매에 60 ℃ 조건하 3 일간 침지 후의 피막의 중량 증가율이 커져 내전해액성이 열등하다. 또한, 카보네이트계 용매에 60 ℃ 조건하 3 일간 침지 후의 팽윤 피막의 60 ℃ 에 있어서의 탄성률이 열등하다.

실시에 3 의 ETERNACOLL UH-50 을 ETERNACOLL UH-100 으로 치환한 비교예 3 은, 방향족 또는 지환족을 갖는 구조체의 함유량이 폴리에탄에 대해 낮아지기 때문에, 카보네이트계 용매에 60 ℃ 조건하 3 일간 침지 후의 피

막의 중량 증가율이 커져 내전해액성이 열등하다. 또한, 카보네이트계 용매에 60 ℃ 조건하 3 일간 침지 후의 팽윤 피막의 60 ℃ 에 있어서의 탄성률이 열등하다.

[0104] 실시예 1 의 디에틸렌트리아민을 에틸렌디아민으로 치환한 비교예 4 는, 폴리우레탄의 수지 분자량 1000 당의 가교 밀도가 낮아져, 카보네이트계 용매에 60 ℃ 조건하 3 일간 침지시킨 피막을, 80 ℃ 에서 24 시간 감압 건조시킨 후의 피막의 중량 감소율이 커진다.

[0105] 산업상 이용가능성

[0106] 본 발명의 결착제는, 리튬 이차 전지용 전극의 결착제로서 이용할 수 있고, 당해 결착제를 이용하여 제조된 전극은 충방전 특성을 향상시킬 수 있는 점에서 각종 리튬 이차 전지의 제조에 사용된다. 얻어진 리튬 이차 전지는, 휴대 전화, 노트북 PC, 휴대 정보 단말 (PDA), 비디오 카메라, 디지털 카메라 등의 각종 휴대형 기기나, 나아가서는 산업용이나 전동 자전거, 전기 자동차 등에 탑재하는 중형 또는 대형 리튬 이차 전지에 사용할 수 있다.