

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)****(11) 공개번호** 10-2022-0078615  
**(43) 공개일자** 2022년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/62* (2006.01) *C08F 220/06* (2006.01)  
*C08F 220/26* (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)  
*H01M 4/13* (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)

(52) CPC특허분류  
*H01M 4/622* (2013.01)  
*C08F 220/06* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7012852  
(22) 출원일자(국제) 2022년10월02일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2022년04월18일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/037497  
(87) 국제공개번호 WO 2021/070738  
국제공개일자 2021년04월15일

(30) 우선권주장  
JP-P-2019-187584 2019년10월11일 일본(JP)

(71) 출원인  
**도아고세이가부시키가이샤**  
일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1초메 14반 1코

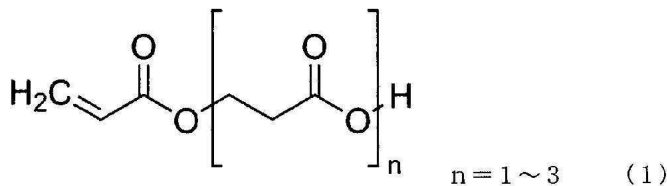
(72) 발명자  
**사이토 나오히코**  
일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 쇼와쵸 8 도 아고세이가부시키가이샤 나이  
**나카노 토모코**  
일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 쇼와쵸 8 도 아고세이가부시키가이샤 나이  
**히가사야마 아야노**  
일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 쇼와쵸 8 도 아고세이가부시키가이샤 나이

(74) 대리인  
**하영욱**

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **이차전지 전극용 바인더, 이차전지 전극 합제층용 조성물, 이차전지 전극 및 이차전지****(57) 요약**

본 발명은, 종래보다 우수한 결합성을 발휘할 수 있음과 아울러, 전극 합제층용 조성물 중의 활물질 농도가 높은 경우에도 전극 슬러리 점도의 저감이 가능한 이차전지 전극용 바인더를 제공한다. 또한 아울러, 상기 바인더를 이용하여 얻어지는 이차전지 전극 합제층용 조성물, 이차전지 전극 및 이차전지도 제공한다. 본 발명은, 카르복실기 함유 중합체 또는 그 염을 함유하는 이차전지 전극용 바인더로서, 상기 카르복실기 함유 중합체 또는 그 염은, 일반식(1)으로 나타내어지는 단량체로부터 유래하는 구조단위 및 상기 일반식(1)과는 상이한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로부터 유래하는 구조단위를 포함하고, 상기 카르복실기 함유 중합체 또는 그 염의 전체 구조단위에 대하여, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 단량체로부터 유래하는 구조단위를 0.1질량% 이상 20질량% 이하 포함하는 이차전지 전극용 바인더에 관한다.



(52) CPC특허분류

*C08F 220/26* (2013.01)

*H01M 4/13* (2013.01)

*H01M 4/139* (2013.01)

*H01M 2004/027* (2013.01)

---



제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 이차전지 전극용 바인더, 활물질 및 물을 포함하는 이차전지 전극 합제층용 조성물.

**청구항 9**

집전체 표면에, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 이차전지 전극용 바인더를 함유하는 전극 합제층을 구비하는 이차전지 전극.

**청구항 10**

제 9 항에 기재된 이차전지 전극을 구비하는 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 이차전지 전극용 바인더, 이차전지 전극 합제층용 조성물, 이차전지 전극 및 이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 이차전지로서, 니켈 수소 이차전지, 리튬 이온 이차전지, 전기 이중층 커패시터 등의 다양한 축전 디바이스가 실용화되고 있다. 이들의 이차전지에 사용되는 전극은, 활물질 및 바인더 등을 포함하는 전극 합제층을 형성하기 위한 조성물을 집전체 상에 도포·건조 등 함으로써 제작된다. 예를 들면, 리튬 이온 이차전지에서는 부극 합제층용 조성물에 사용되는 바인더로서, 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 라텍스 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 포함하는 수계의 바인더가 사용되고 있다. 한편, 정극 합제층에 사용되는 바인더로서는 폴리불화비닐리덴(PVDF)의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용액이 널리 사용되고 있다.

[0003] 한편, 각종 이차전지의 용도가 확대됨에 따라서, 에너지 밀도, 신뢰성 및 내구성 향상에의 요구가 강해지는 경향이 있다. 예를 들면, 리튬 이온 이차전지의 전기 용량을 높이는 목적으로, 부극용 활물질로서 실리콘계의 활물질을 사용하는 수단이 증가되고 있다. 그러나, 실리콘계 활물질은 충방전시의 체적 변화가 큰 것이 알려져 있으며, 반복 사용함에 따라서 전극 합제층의 박리 또는 탈락 등이 생기고, 그 결과, 전지의 용량이 저하되어 사이클 특성(내구성)이 악화된다는 문제가 있었다. 이러한 불량을 억제하기 위해서는, 일반적으로는 바인더에 의해 활물질 사이를 견고하게 결합시키는 것(결착성)이 유효하며, 내구성을 개선하는 목적으로, 바인더의 결착성 향상에 관한 검토가 행해지고 있다.

[0004] 그러한 가운데, 실리콘계 활물질을 사용한 부극 합제층에 사용하는 바인더로서 아크릴산계 중합체가 유효한 것이 최근 보고되어 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 리튬 이온 이차전지의 부극 도막을 형성하는 결합체로서 특정 가교제에 의해 가교한 아크릴산 중합체가 개시되어 있다. 특허문헌 2에는, 에틸렌성 불포화 카르복실산염 단량체 유래의 구조단위 및 비닐알콜 단량체 유래의 구조단위를 포함하는 수용성 고분자를 함유하는 이차전지용 수계 전극 바인더가 개시되어 있다. 특허문헌 3에는, 에틸렌성 불포화 카르복실산염 단량체 유래의 구조단위 및 카르복실산을 포함하지 않는 친수성이 높은 에틸렌성 불포화 단량체 유래의 구조단위를 포함하는 수용성 고분자를 함유하는 이차전지용 수계 전극 바인더가 개시되어 있다. 특허문헌 4에는, 1% NaCl 수용액 중에서 특정 입경을 갖는 가교한 아크릴산 중합체가 개시되어 있다

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2014/065407호
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2014/207967호
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제2016/067633호
- (특허문헌 0004) 국제 공개 제2017/073589호



[0018] [8] [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 이차전지 전극용 바인더, 활물질 및 물을 포함하는 이차전지 전극 합제층용 조성물.

[0019] [9] 집전체 표면에, [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 이차전지 전극용 바인더를 함유하는 전극 합제층을 구비하는 이차전지 전극.

[0020] [10] [9] 에 기재된 이차전지 전극을 구비하는 이차전지.

**발명의 효과**

[0021] 본 발명의 이차전지 전극용 바인더에 의하면, 우수한 결합성을 발휘할 수 있음과 아울러, 전극 합제층용 조성물 중의 활물질 농도가 높은 경우에도 전극 슬러리 점도를 저감할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0022] 도 1은 카르복실기 함유 중합체 또는 그 염의 수팽윤도의 측정에 사용하는 장치를 나타내는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0023] 본 발명의 이차전지 전극용 바인더는, 카르복실기 함유 중합체 또는 그 염을 함유하는 것이며, 활물질 및 물과 혼합함으로써 이차전지 전극 합제층용 조성물로 할 수 있다. 상기의 조성물은, 집전체에의 도공이 가능한 슬러리 상태의 전극 슬러리인 것이, 본 발명의 효과를 나타내는 점에서 바람직하지만, 습분 상태로서 조제하여, 집전체 표면에의 프레스 가공에 대응할 수 있도록 해도 좋다. 동박 또는 알루미늄박 등의 집전체 표면에 상기 조성물로 형성되는 전극 합제층을 형성함으로써, 본 발명의 이차전지 전극이 얻어진다.

[0024] 이하에, 본 발명의 이차전지 전극용 바인더, 상기 바인더를 이용하여 얻어지는 이차전지 전극 합제층용 조성물, 이차전지 전극 및 이차전지의 각각에 대해서 상세하게 설명한다.

[0025] 또한 본 명세서에 있어서, 「(메타)아크릴」이란 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미하고, 「(메타)아크릴레이트」란 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 의미한다. 또한, 「(메타)아크릴로일기」란 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기를 의미한다.

[0026] <바인더>

[0027] 본 발명의 바인더는 카르복실기 함유 중합체 또는 그 염을 포함하고, 상기 카르복실기 함유 중합체는 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 단량체로부터 유래하는 구조단위, 및 상기 일반식(1)과는 상이한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로부터 유래하는 구조단위를 갖는다.

[0028] <카르복실기 함유 중합체의 구조단위>

[0029] <일반식(1)으로 나타내어지는 단량체로부터 유래하는 구조단위>

[0030] 카르복실기 함유 중합체(이하, 「본 중합체」라고 함)는 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 단량체로부터 유래하는 구조단위(이하, 「(a)성분」이라고 함)를 포함하고, 상기 카르복실기 함유 중합체 또는 그 염의 전체 구조단위에 대하여, 상기 (a)성분을 0.1질량% 이상 20질량% 이하 포함한다.

[0031] 본 중합체가 이러한 범위에서 (a)성분을 함유함으로써 전극 합제층용 조성물 중의 활물질 농도가 높은 경우에도 전극 슬러리 점도를 저감해서 양호한 도공성을 확보함과 아울러, 본 중합체를 포함하는 바인더가 우수한 결합성을 발휘하여, 집전체에 대한 우수한 접착성을 용이하게 확보할 수 있다. 하한은 예를 들면 0.15질량% 이상이며, 또한 예를 들면 0.2질량% 이상이며, 또한 예를 들면 0.25질량% 이상이며, 또한 예를 들면 0.3질량% 이상이다. 하한이 0.1질량% 이상인 경우, 전극 슬러리의 도공성, 결합성 및 전지로서의 내구성이 양호하게 되는 점에서 바람직하다. 또한, 상한은 예를 들면 19질량% 이하이며, 또한 예를 들면 18질량% 이하이며, 또한 예를 들면 17질량% 이하이며, 또한 예를 들면 16질량% 이하이다. 범위로서는, 이러한 하한 및 상한을 적당히 조합시킨 범위로 할 수 있다.

[0032] <일반식(1)과는 상이한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로부터 유래하는 구조단위>

[0033] 본 중합체는, (a)성분 이외에, 상기 일반식(1)과는 상이한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로부터 유래하는 구조단위(이하, 「(b)성분」이라고 함)를 갖는다.

[0034] 본 중합체가 (b)성분을 가짐으로써, 집전체에의 접착성이 향상함과 아울러, 리튬 이온의 탈용매화 효과 및 이온

전도성이 우수하기 때문에, 저항이 작고 하이 레이트 특성이 우수한 전극이 얻어진다. 또한, 수평운성이 부여되기 때문에, 전극 합체층용 조성물 중에 있어서의 활물질 등의 분산 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0035] 상기 (b)성분은, 예를 들면 상기 일반식(1)과는 상이한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체를 포함하는 단량체를 중합함으로써, 본 중합체에 도입할 수 있다. 그 밖에도, (메타)아크릴산 에스테르 단량체를 (공)중합한 후, 가수분해함으로써 얻어진다. 또한, (메타)아크릴아미드 및 (메타)아크릴로니트릴 등을 중합한 후, 강 알칼리로 처리해도 좋고, 수산기를 갖는 중합체에 산무수물을 반응시키는 방법이어도 좋다.

[0036] 상기 일반식(1)과는 상이한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로서는, (메타)아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸말산; (메타)아크릴아미드 핵산산 및 (메타)아크릴아미드 도데칸산 등의 (메타)아크릴아미드 알킬 카르복실산; 숙신산 모노히드록시 에틸(메타)아크릴레이트,  $\omega$ -카르복시-카프로락톤 모노(메타)아크릴레이트 등의 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 또는 그들의 (부분)알칼리 중화물을 들 수 있고, 이들 내의 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합시켜 사용해도 좋다. 상기 중에서도, 중합 속도가 크기 때문에 1차 쇠 길이가 긴 중합체가 얻어지고, 바인더의 결합력이 양호하게 되는 점에서 중합성 관능기로서 아크릴로일기를 갖는 화합물이 바람직하고, 특히 바람직하게는 아크릴산이다. 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로서 아크릴산을 사용한 경우, 카르복실기 함유량이 높은 중합체를 얻을 수 있다.

[0037] 본 중합체에 있어서의 (b)성분의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 본 중합체의 전체 구조 단위에 대하여 10질량% 이상, 99.9질량% 이하 포함할 수 있다. 이러한 범위에서 (b)성분을 함유함으로써 전극 슬러리 점도를 저감해서 양호한 도공성을 확보함과 아울러 집전체에 대한 우수한 접촉성을 용이하게 확보할 수 있다. 하한은, 예를 들면 20질량% 이상이며, 또한 예를 들면 30질량% 이상이며, 또한 예를 들면 40질량% 이상이다. 하한이 10질량% 이상인 경우, 전극 슬러리의 도공성, 결합성 및 전지로서의 내구성이 양호하게 되는 점에서 바람직하다. 하한은, 50질량% 이상이어도 좋고, 60질량% 이상이어도 좋고, 70질량% 이상이어도 좋고, 80질량% 이상이어도 좋다. 또한, 상한은 예를 들면 99질량% 이하이며, 또한 예를 들면 98질량% 이하이며, 또한 예를 들면 95질량% 이하이며, 또한 예를 들면 90질량% 이하이다. 범위로서는, 이러한 하한 및 상한을 적당히 조합시킨 범위로 할 수 있다.

[0038] <기타 구조단위>

[0039] 본 중합체는 (a)성분 및 (b)성분 이외에, 이들과 공중합가능한 다른 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유래하는 구조단위(이하, 「(c)성분」이라고 함)를 포함할 수 있다. (c)성분으로서, (a)성분 및 (b)성분 이외의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단량체로부터 유래하는 구조단위이며, 예를 들면 술폰산기 및 인산기 등의 카르복실기 이외의 음이온성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 화합물, 또는 비이온성의 에틸렌성 불포화 단량체 등에 유래하는 구조단위를 들 수 있다. 이들의 구조단위는, 술폰산기 및 인산기 등의 카르복실기 이외의 음이온성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 화합물, 또는 비이온성의 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 단량체를 공중합 함으로써 도입할 수 있다.

[0040] (c)성분의 비율은, 본 중합체의 전체 구조단위에 대하여 0질량% 이상, 89.9질량% 이하로 할 수 있다. (c)성분의 비율은, 0.5질량% 이상, 70질량% 이하이어도 좋고, 1질량% 이상, 60질량% 이하이어도 좋고, 2질량% 이상, 50질량% 이하이어도 좋고, 5질량% 이상, 40질량% 이하이어도 좋고, 10질량% 이상, 30질량% 이하이어도 좋다. 범위로서는, 이러한 하한 및 상한을 적당히 조합시킨 범위로 할 수 있다. 여기에서, 본 중합체의 전체 구조단위에 대하여 (c)성분을 1질량% 이상 포함하는 경우, 전해액의 친화성이 향상하기 때문에, 리튬 이온 전도성이 향상하는 효과도 기대할 수 있다.

[0041] (c)성분으로서, 상기한 중에서도, 내굴곡성이 양호한 전극이 얻어지는 관점에서 비이온성의 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유래하는 구조단위가 바람직하고, 비이온성의 에틸렌성 불포화 단량체로서는 (메타)아크릴아미드 및 그 유도체, 지환 구조 함유 에틸렌성 불포화 단량체, 수산기 함유 에틸렌성 불포화 단량체 등을 들 수 있다.

[0042] (메타)아크릴아미드 유도체로서는, 예를 들면 이소프로필 (메타)아크릴아미드, t-부틸 (메타)아크릴아미드 등의 N-알킬 (메타)아크릴아미드 화합물; N-n-부톡시메틸 (메타)아크릴아미드, N-이소부톡시메틸 (메타)아크릴아미드 등의 N-알콕시알킬 (메타)아크릴아미드 화합물; 디메틸 (메타)아크릴아미드, 디에틸 (메타)아크릴아미드 등의 N,N-디알킬 (메타)아크릴아미드 화합물을 들 수 있고, 이들 내의 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합시켜 사용해도 좋다.

[0043] 지환 구조 함유 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 예를 들면 (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 메틸시클로헥실, (메타)아크릴산 t-부틸시클로헥실, (메타)아크릴산 시클로데실 및

(메타)아크릴산 시클로 도데실 등의 지방족 치환기를 갖고 있어도 좋은 (메타)아크릴산 시클로알킬에스테르; (메타)아크릴산 이소보르닐, (메타)아크릴산 아다만틸, (메타)아크릴산 디시클로펜테닐, (메타)아크릴산 디시클로펜테닐옥시에틸, (메타)아크릴산 디시클로펜타닐, 및 시클로hex산디메탄올 모노(메타)아크릴레이트 및 시클로데칸디메탄올 모노(메타)아크릴레이트 등의 시클로알킬폴리알콜 모노(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 이들 내의 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합시켜 사용해도 좋다.

[0044] 수산기 함유 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 예를 들면 (메타)아크릴산 히드록시에틸, (메타)아크릴산 히드록시프로필 및 (메타)아크릴산 히드록시부틸 등을 들 수 있고, 이들 내의 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합시켜 사용해도 좋다.

[0045] 기타 비이온성의 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 예를 들면 (메타)아크릴산 에스테르를 사용해도 좋다. (메타)아크릴산 에스테르로서는, 예를 들면 (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 부틸, (메타)아크릴산 이소부틸, (메타)아크릴산 2-에틸헥실 등의 (메타)아크릴산 알킬에스테르 화합물;

[0046] (메타)아크릴산 페닐, (메타)아크릴산 페닐메틸, (메타)아크릴산 페닐에틸 등의 (메타)아크릴산 아랄킬 에스테르 화합물;

[0047] (메타)아크릴산 2-메톡시에틸, (메타)아크릴산 에톡시에틸 등의 (메타)아크릴산 알콕시알킬에스테르 화합물 등을 들 수 있고, 이들 내의 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합시켜 사용해도 좋다.

[0048] 본 중합체 또는 그 염은, 바인더의 결합성이 우수한 점에서, (메타)아크릴아미드 및 그 유도체, 지환 구조 함유 에틸렌성 불포화 단량체 등에 유래하는 구조단위를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, (c)성분으로서 수중에서의 용해성이 1g/100ml 이하인 소수성의 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유래하는 구조단위를 도입한 경우, 전극 재료와 강한 상호 작용을 나타낼 수 있고, 활물질에 대하여 양호한 결합성을 발휘할 수 있다. 이에 따라, 견고하고 일체성이 양호한 전극 합체층을 얻을 수 있기 때문에, 상기한 「수중에서의 용해성이 1g/100ml 이하인 소수성의 에틸렌성 불포화 단량체」로서는 특히 지환 구조 함유 에틸렌성 불포화 단량체가 바람직하다.

[0049] 본 중합체 또는 그 염은, 얻어지는 이차전지의 사이클 특성이 향상하는 점에서, 수산기 함유 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유래하는 구조단위를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 구조단위를 0.5질량% 이상, 70질량% 이하 포함하는 것이 바람직하고, 2.0질량% 이상, 50질량% 이하 포함하는 것이 보다 바람직하고, 10.0질량% 이상, 50질량% 이하 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0050] 비이온성의 에틸렌성 불포화 단량체 중에서도, 중합 속도가 빠르기 때문에 1차 쇠 길이가 긴 중합체가 얻어지고, 바인더의 결합력이 양호하게 되는 점에서 아크릴로일기를 갖는 화합물이 바람직하다.

[0051] 본 중합체는 염이어도 좋다. 염의 종류로서는 특별히 한정되지 않지만, 리튬염, 나트륨염 및 칼륨염 등의 알칼리 금속염; 마그네슘염, 칼슘염 및 바륨염 등의 알칼리 토류 금속염; 알루미늄염 등의 기타 금속염; 암모늄염 및 유기 아민염 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 전지 특성에의 악영향이 생기기 어려운 점에서 알칼리 금속염 및 마그네슘염이 바람직하고, 알칼리 금속염이 보다 바람직하다. 또한, 저항이 낮은 전지가 얻어지는 관점에서, 리튬염이 특히 바람직하다.

[0052] <본 중합체의 바람직한 형태>

[0053] 본 발명의 카르복실기 함유 중합체는, 상기 중합체를 포함하는 바인더가 높은 활물질 농도에 있어서도 양호한 전극 슬러리의 도공성을 확보함과 아울러 양호한 결합 성능을 보다 한층 발휘할 수 있는 점에서, 가교 중합체 (이하, 간단히 「가교 중합체」라고 함)인 것이 바람직하다. 가교 중합체에 있어서의 가교 방법은 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들면 이하의 방법에 의한 형태가 예시된다.

[0054] 1) 가교성 단량체의 공중합

[0055] 2) 라디칼 중합시의 폴리머쇄로의 연쇄 이동을 이용

[0056] 3) 반응성 관능기를 갖는 중합체를 합성 후, 필요에 따라서 가교제를 첨가해서 후가교

[0057] 중합체가 가교 구조를 가짐으로써, 상기 중합체 또는 그 염을 포함하는 바인더는 우수한 결합력을 가질 수 있다. 상기 내에서도, 조작이 간편하고 가교의 정도를 제어하기 쉬운 점에서 가교성 단량체의 공중합에 의한 방법이 바람직하다.

[0058] <가교성 단량체>

- [0059] 가교성 단량체로서는 2개 이상의 중합성 불포화기를 갖는 다관능 중합성 단량체, 및 가수분해성 실릴기 등의 자기 가교가능한 가교성 관능기를 갖는 단량체 등을 들 수 있다.
- [0060] 상기 다관능 중합성 단량체는 (메타)아크릴로일기, 알케닐기 등의 중합성 관능기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물이며, 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물, 다관능 알케닐 화합물, (메타)아크릴로일기 및 알케닐기의 양방을 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 1종 만을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합시켜 사용해도 좋다. 이들 내에서도, 균일한 가교 구조를 얻기 쉬운 점에서 다관능 알케닐 화합물이 바람직하고, 분자 내에 2개 이상의 알릴에테르기를 갖는 다관능 알릴에테르 화합물이 특히 바람직하다.
- [0061] 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물로서는 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트 등의 2가 알콜의 디(메타)아크릴레이트류; 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에틸렌옥사이드 변성체의 트리(메타)아크릴레이트, 글리세린 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트 등의 3가 이상의 다가알콜의 트리(메타)아크릴레이트, 테트라(메타)아크릴레이트 등의 폴리(메타)아크릴레이트; 메틸렌 비스아크릴아미드, 히드록시에틸렌비스아크릴아미드 등의 비스아미드류 등을 들 수 있다.
- [0062] 다관능 알케닐 화합물로서는, 트리메틸올프로판디아릴에테르, 트리메틸올프로판트리알릴에테르, 펜타에리스리톨디아릴에테르, 펜타에리스리톨트리알릴에테르, 테트라아릴옥시에탄, 폴리알릴사카로오스 등의 다관능 알릴에테르 화합물; 디아릴프탈레이트 등의 다관능 아릴 화합물; 디비닐벤젠 등의 다관능 비닐 화합물 등을 들 수 있다.
- [0063] (메타)아크릴로일기 및 알케닐기의 양방을 갖는 화합물로서는 (메타)아크릴산 알릴, (메타)아크릴산 이소프로페닐, (메타)아크릴산 부테닐, (메타)아크릴산 펜테닐, (메타)아크릴산 2-(2-비닐옥시에톡시)에틸 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 자기 가교가능한 가교성 관능기를 갖는 단량체의 구체적인 예로서는 가수분해성 실릴기 함유 비닐 단량체, N-메틸올(메타)아크릴아미드, N-메톡시알킬(메타)아크릴아미드 등을 들 수 있다. 이들의 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.
- [0065] 가수분해성 실릴기 함유 비닐 단량체로서는 가수분해성 실릴기를 적어도 1개 갖는 비닐 단량체이면, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐디메틸메톡시실란 등의 비닐실란류; 아크릴산 트리메톡시실릴프로필, 아크릴산 트리에톡시실릴프로필, 아크릴산 메틸디메톡시실릴프로필 등의 실릴기 함유 아크릴산 에스테르류; 메타크릴산 트리메톡시실릴프로필, 메타크릴산 트리에톡시실릴프로필, 메타크릴산 메틸디메톡시실릴프로필, 메타크릴산 디메틸메톡시실릴프로필 등의 실릴기 함유 메타크릴산 에스테르류; 트리메톡시실릴프로필 비닐에테르 등의 실릴기 함유 비닐에테르류; 트리메톡시실릴 운데칸산 비닐 등의 실릴기 함유 비닐에스테르류 등을 들 수 있다.
- [0066] 가교 중합체가 가교성 단량체에 의해 가교된 것인 경우, 상기 가교성 단량체의 사용량은 가교성 단량체 이외의 단량체(비가교성 단량체)의 총량에 대하여 0.010~3.0몰%인 것이 바람직하고, 0.050~2.0몰%인 것이 보다 바람직하고, 0.10~1.5몰%인 것이 더욱 바람직하고, 0.20~1.0몰%인 것이 한층 더 바람직하다. 가교성 단량체의 사용량이 0.010몰% 이상이면 결착성 및 전극 슬러리의 안정성이 보다 양호하게 되는 점에서 바람직하다. 3.0몰% 이하이면, 결착성이 양호하게 되는 점에서 바람직하다.
- [0067] 또한, 가교성 단량체의 사용량은 가교 중합체의 전체 구성 단량체 중, 바람직하게는 0.05~5.0질량%이며, 보다 바람직하게는 0.10~3.0질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.20~2.5질량%이며, 한층 더 바람직하게는 0.30~2.0질량%이다.
- [0068] <가교 중합체의 졸 분율>
- [0069] 가교 중합체 또는 그 염의 졸 분율은, 40질량% 미만인 것이 바람직하다. 졸 분율이 상기인 경우, 우수한 결착성을 나타내는 전극이 얻어짐과 아울러, 상기 전극을 포함하는 이차전지의 사이클 특성 향상에 대해서도 우수한 효과를 나타낸다. 졸 분율의 하한값은 0.1질량% 이상이어도 좋고, 0.2질량% 이상이어도 좋고, 0.5질량% 이상이어도 좋고, 1.0질량% 이상이어도 좋다. 졸 분율의 상한값은 35질량% 이하이어도 좋고, 30질량% 이하이어도 좋고, 25질량% 이하이어도 좋고, 20질량% 이하이어도 좋고, 15질량% 이하이어도 좋다.
- [0070] 본 명세서에 있어서의 졸분은, 주로 삼차원 가교 구조를 갖지 않는 중합체로 구성되는 것이며, 가교 중합체 또는 그 염에 포함되는 졸 분율은, 공지의 방법에 의해 조정할 수 있다. 즉, 가교제의 종류 및 그 사용량, 중합체

의 1차 쇠 길이 등을 조정함으로써, 졸 분율을 소망의 범위로 설정할 수 있다. 예를 들면, 가교제 사용량의 증량이나, 1차 쇠 길이를 증대시킴으로써 졸 분율은 일반적으로 감소한다.

- [0071] <가교 중합체의 졸 분의 중량 평균 분자량>
- [0072] 가교 중합체 또는 그 염의 졸분의 중량 평균 분자량은, 폴리에틸렌옥사이드/폴리에틸렌글리콜 환산의 값으로서 300,000 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 200,000 이하이며, 더욱 바람직하게는 150,000 이하이며, 한층 더 바람직하게는 100,000 이하이다. 졸분의 중량 평균 분자량이 상기인 경우, 전극 슬러리의 도공성이 우수하고, 우수한 결착성을 나타내는 전극이 얻어짐과 아울러, 상기 전극을 포함하는 이차전지의 사이클 특성 향상에 대해서도 우수한 효과를 나타낸다. 졸분의 중량 평균 분자량의 하한값은 1,000 이상이어도 좋고, 2,000 이상이어도 좋고, 3,000 이상이어도 좋고, 5,000 이상이어도 좋고, 10,000 이상이어도 좋다.
- [0073] 또한, 상기 가교 중합체의 졸분의 중량 평균 분자량은 폴리에틸렌옥사이드/폴리에틸렌글리콜 환산의 값이다.
- [0074] <가교 중합체의 입자직경>
- [0075] 전극 합제층용 조성물에 있어서, 가교 중합체가 대입경의 덩어리(2차 응집체)로서 존재하지 않고, 적당한 입경을 갖는 수팽윤 입자로서 양호하게 분산되어 있는 경우, 상기 가교 중합체를 포함하는 바인더가 양호한 결착 성능을 발휘할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0076] 본 발명의 가교 중합체 또는 그 염은, 상기 가교 중합체가 갖는 카르복실기에 근거하는 중화도가 80~100몰%인 것을 수중에 분산시켰을 때의 입자직경(수팽윤 입자직경)이 체적 기준 메디안 직경으로 0.1 $\mu\text{m}$  이상, 10.0 $\mu\text{m}$  이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. 입자직경이 0.1 $\mu\text{m}$  이상, 10.0 $\mu\text{m}$  이하인 범위이면, 전극 합제층용 조성물 중에 있어서 바람직한 크기로 균일하게 존재하기 때문에, 전극 합제층용 조성물의 안정성이 높고, 우수한 결착성을 발휘하는 것이 가능해진다. 입자직경이 10.0 $\mu\text{m}$ 를 초과하면, 상기한 바와 같이 결착성이 불충분하게 될 우려가 있다. 또한, 평활성만 도면이 얻어지기 어려운 점에서, 도공성이 불충분하게 될 우려가 있다. 한편, 입자직경이 0.1 $\mu\text{m}$  미만인 경우에는, 안정 제조성의 관점에 있어서 우려된다. 상기 입자직경의 하한은 0.2 $\mu\text{m}$  이상이어도 좋고, 0.3 $\mu\text{m}$  이상이어도 좋고, 0.5 $\mu\text{m}$  이상이어도 좋다. 입자직경의 상한은 9.0 $\mu\text{m}$  이하이어도 좋고, 8.0 $\mu\text{m}$  이하이어도 좋고, 7.0 $\mu\text{m}$  이하이어도 좋고, 5.0 $\mu\text{m}$  이하이어도 좋고, 3.0 $\mu\text{m}$  이하이어도 좋다. 입자직경의 범위는, 상기 하한값 및 상한값을 적당히 조합하여 설정할 수 있고, 예를 들면 0.1 $\mu\text{m}$  이상, 9.0 $\mu\text{m}$  이하이어도 좋고, 0.2 $\mu\text{m}$  이상, 8.0 $\mu\text{m}$  이하이어도 좋고, 0.3 $\mu\text{m}$  이상, 5.0 $\mu\text{m}$  이하이어도 좋다.
- [0077] 또한, 상기 수팽윤 입자직경은 본 명세서 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0078] 가교 중합체가 미중화 또는 중화도 80몰% 미만인 경우에는, 알칼리 금속 수산화물 등에 의해 중화도 80~100몰%로 중화하여, 수중에 분산시켰을 때의 입자직경을 측정하면 좋다. 일반적으로, 가교 중합체 또는 그 염은, 분말 또는 용액(분산액)의 상태에서는 1차 입자가 회합, 응집한 괴상 입자로서 존재하는 경우가 많다. 상기 수분산시켰을 때의 입자직경이 상기 범위인 경우, 상기 가교 중합체 또는 그 염은 매우 우수한 분산성을 갖는 것이며, 중화도 80~100몰%로 중화해서 수분산함으로써 괴상 입자가 풀려, 거의 1차 입자의 분산체 또는 2차 응집체이어도, 그 입자직경이 0.1~10.0 $\mu\text{m}$ 인 범위 내에 있는 안정한 분산 상태를 형성하는 것이다.
- [0079] 수팽윤 입자직경의 체적 평균 입자직경을 개수 평균 입자직경으로 나눈 값인 입자직경 분포는, 결착성 및 도공성의 관점에서 바람직하게는 10 이하이며, 보다 바람직하게는 5.0 이하이며, 더욱 바람직하게는 3.0 이하이며, 한층 더 바람직하게는 1.5 이하이다. 상기 입자직경 분포의 하한값은, 통상은 1.0이다.
- [0080] 또한, 본 발명의 가교 중합체 또는 그 염의 건조시에 있어서의 입자직경(건조 입자직경)은, 체적 기준 메디안 직경으로 0.03 $\mu\text{m}$  이상, 3 $\mu\text{m}$  이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. 상기 입자직경의 보다 바람직한 범위는 0.1 $\mu\text{m}$  이상, 1 $\mu\text{m}$  이하이며, 또한 바람직한 범위는 0.3 $\mu\text{m}$  이상, 0.8 $\mu\text{m}$  이하이다.
- [0081] 가교 중합체 또는 그 염은, 전극 합제층용 조성물 중에 있어서, 중화도가 20~100몰%가 되도록, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 유래의 카르복실기 등의 산기가 중화되어 염의 형태로서 사용하는 것이 바람직하다. 상기 중화도는 50~100몰%인 것이 보다 바람직하고, 60~95몰%인 것이 더욱 바람직하다. 중화도가 20몰% 이상인 경우, 수팽윤성이 양호하게 되어 분산 안정화 효과가 얻기 쉽다는 점에서 바람직하다. 본 명세서에서는, 상기 중화도는 카르복실기 등의 산기를 갖는 단량체 및 중화에 사용하는 중화제의 투입값으로부터 계산에 의해 산출할 수 있다. 또한, 중화도는 가교 중합체 또는 그 염을, 감압 조건 하, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 건조 처리 후의 분말을 IR 측정하고, 카르복실산의 C=O기 유래의 피크와 카르복실산염의 C=O기 유래의 피크의 강도비로부터 확인할 수 있다.

- [0082] <가교 중합체의 분자량(1차 쇠 길이)>
- [0083] 가교 중합체는 삼차원 가교 구조를 갖고, 물 등의 매체 중에서 마이크로겔로서 존재하는 것이다. 일반적으로, 이러한 삼차원 가교 중합체는 용매에 불용이기 때문에, 그 분자량을 측정할 수는 없다. 마찬가지로, 가교 중합체의 1차 쇠 길이를 측정하여 정량하는 것도, 통상은 곤란하다.
- [0084] <가교 중합체의 수팽윤도>
- [0085] 본 명세서에서는, 수팽윤도는 가교 중합체 또는 그 염의 건조시의 질량 「(W<sub>A</sub>)g」, 및 상기 가교 중합체 또는 그 염을 물로 포화 팽윤시켰을 때에 흡수되는 물의 질량 「(W<sub>B</sub>)g」 으로부터, 이하의 식에 의거하여 산출된다.
- [0086] (수팽윤도) = {(W<sub>A</sub>)+(W<sub>B</sub>)} / (W<sub>A</sub>)
- [0087] 가교 중합체 또는 그 염은, pH8에 있어서의 수팽윤도가 4.0 이상, 60 이하인 것이 바람직하다. 수팽윤도가 상기 범위이면, 가교 중합체 또는 그 염이 수매체 중에서 적당히 팽윤하기 때문에, 전극 합체층을 형성할 때에 활물질 및 집전체에의 충분한 접촉 면적을 확보하는 것이 가능해지고, 결합성이 양호하게 되는 경향이 있다. 상기 수팽윤도는 예를 들면 5.0 이상이어도 좋고, 6.0 이상이어도 좋고, 7.0 이상이어도 좋고, 10 이상이어도 좋고, 15 이상이어도 좋다. 수팽윤도가 4.0 이상인 경우, 가교 중합체 또는 그 염이 활물질이나 집전체의 표면에 있어서 확대되어 충분한 접촉 면적을 확보할 수 있기 때문에 양호한 결합성이 얻어진다. pH8에 있어서의 수팽윤도의 상한값은 55 이하이어도 좋고, 50 이하이어도 좋고, 45 이하이어도 좋고, 40 이하이어도 좋고, 35 이하이어도 좋다. 수팽윤도가 60을 초과하면, 가교 중합체 또는 그 염을 포함하는 전극 합체층용 조성물(전극 슬러리)의 점도가 높아지는 경향이 있으며, 합체층의 균일성이 부족한 결과, 충분한 결합력이 얻어지는 것이 있다. 또한, 전극 슬러리의 도공성이 저하할 우려가 있다. pH8에 있어서의 수팽윤도의 범위는, 상기 상한값 및 하한값을 적당히 조합시킴으로써 설정할 수 있지만, 예를 들면 5.0 이상, 60 이하이며, 또한 예를 들면 6.0 이상, 60 이하이며, 또한 예를 들면 5.0 이상, 55 이하이다.
- [0088] pH8에 있어서의 수팽윤도는, pH8의 수중에 있어서의 가교 중합체 또는 그 염의 팽윤도를 측정함으로써 얻을 수 있다. 상기 pH8의 물로서는, 예를 들면 이온교환수를 사용할 수 있고, 필요에 따라서 적당한 산 또는 알칼리, 또는 완충액 등을 이용하여 pH의 값을 조정해도 좋다. 측정시의 pH는, 예를 들면 8.0±0.5의 범위이며, 바람직하게는 8.0±0.3의 범위이며, 보다 바람직하게는 8.0±0.2의 범위이며, 더욱 바람직하게는 8.0±0.1의 범위이다. 또한, 측정은 25±5℃에서 행한다.
- [0089] 또한 당업자라면, 가교 중합체 또는 그 염의 조성 및 구조 등을 제어함으로써, 그 수팽윤도의 조정을 행할 수 있다. 예를 들면, 가교 중합체에 산성 관능기, 또는 친수성이 높은 구조단위를 도입함으로써, 수팽윤도를 높게 할 수 있다. 또한, 가교 중합체의 가교도를 낮게 함으로써, 통상 그 수팽윤도는 높아지게 된다.
- [0090] <본 중합체 또는 그 염의 제조 방법>
- [0091] 본 중합체는 용액 중합, 침전 중합, 현탁 중합, 유화 중합 등의 공지의 중합 방법을 사용하는 것이 가능하지만, 생산성의 점에서 침전 중합 및 현탁 중합(역상 현탁 중합)이 바람직하다. 결합성 등에 관해서 보다 양호한 성능이 얻어지는 점에서, 침전 중합, 현탁 중합, 유화 중합 등의 불균일계의 중합법이 바람직하고, 그 중에서도 침전 중합법이 보다 바람직하다.
- [0092] 침전 중합은 원료인 불포화 단량체를 용해하지만, 생성하는 중합체를 실질 용해하지 않는 용매 중에서 중합 반응을 함으로써 중합체를 제조하는 방법이다. 중합의 진행과 함께 폴리머 입자는 응집 및 성장에 의해 커지고, 수십nm~수백nm의 1차 입자가 수μm~수십μm로 2차 응집한 폴리머 입자의 분산액이 얻어진다. 폴리머의 입자 사이즈를 제어하기 위해 분산 안정제를 사용할 수도 있다.
- [0093] 구체적인 분산 안정제로서는 리빙 라디칼 중합법에 의해 제조되는 분산 안정제, 매크로 모노머형 분산 안정제, 비이온성 계면활성제 등을 들 수 있다. 또한, 분산 안정제나 중합 용제 등을 선정함으로써 상기 2차 응집을 억제할 수도 있다. 일반적으로, 2차 응집을 억제한 침전 중합은 분산 중합이라고 불린다.
- [0094] 침전 중합의 경우, 중합 용매는 사용하는 단량체의 종류 등을 고려해서 물 및 각종 유기 용제 등으로부터 선택되는 용매를 사용할 수 있다. 보다 1차 쇠 길이가 긴 중합체를 얻기 위해서는, 연쇄 이동 정수가 작은 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0095] 구체적인 중합 용매로서는 메탄올, t-부틸알콜, 아세톤, 메틸에틸케톤, 아세토니트릴 및 테트라히드로푸란 등의

수용성 용제 외, 벤젠, 아세트산 에틸, 디클로로에탄, n-헥산, 시클로헥산 및 n-헵탄 등을 들 수 있고, 이들의 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다. 또는, 이들과 물의 혼합 용매로서 사용해도 좋다. 본 발명에 있어서 수용성 용제란, 20℃에 있어서의 물에의 용해도가 10g/100ml 보다 큰 것을 가리킨다.

[0096] 상기 내, 조대 입자의 생성이나 반응기에의 부착이 작고 중합 안정성이 양호한 것, 석출한 중합체 미립자가 2차 응집하기 어려운(또는 2차 응집이 생겨도 수 매체 중에서 풀어지기 쉬운) 것, 연쇄이동 정수가 작고 중합도(1차 쇠 길이)가 큰 중합체가 얻어지는 것, 및 후술하는 공정 중화시에 조작이 용이한 것 등의 점에서, 메틸에틸케톤 및 아세토니트릴이 바람직하다.

[0097] 또한, 마찬가지로 공정 중화에 있어서 중화 반응을 안정 또한 조속히 진행시키기 위해서, 중합 용매 중에 고극성 용매를 소량 첨가해 두는 것이 바람직하다. 관련된 고극성 용매로서는, 바람직하게는 물 및 메탄올을 들 수 있다. 고극성 용매의 사용량은, 매체의 전체 질량에 의거하여 바람직하게는 0.05~20.0질량%이며, 보다 바람직하게는 0.1~10.0질량%, 더욱 바람직하게는 0.1~5.0질량%이며, 한층 더 바람직하게는 0.1~1.0질량%이다. 고극성 용매의 비율이 0.05질량% 이상이면 상기 중화 반응에의 효과가 인정되고, 20.0질량% 이하이면 중합 반응에의 악영향도 보여지지 않는다. 또한, 아크릴산 등의 친수성이 높은 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체의 중합에서는, 고극성 용매를 첨가한 경우에는 중합 속도가 향상되어, 1차 쇠 길이가 긴 중합체를 얻기 쉬워진다. 고극성 용매 중에서도, 특히 물은 상기 중합 속도를 향상시키는 효과가 크게 바람직하다.

[0098] 본 중합체 또는 그 염의 제조에 있어서, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 단량체 및 상기 일반식(1)과는 상이한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체를 포함하는 단량체 성분을 중합하는 중합 공정을 구비하는 것이 바람직하다. 예를 들면, (a)성분의 유래가 되는 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체를 0.1질량% 이상, 20질량% 이하, 및 (b)성분의 유래가 되는 다른 에틸렌성 불포화 단량체를 10질량% 이상, 99.9질량% 이하를 포함하는 단량체 성분을 중합하는 중합 공정을 구비하는 것이 바람직하다.

[0099] 상기 중합 공정에 의해, 가교 중합체에는 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 단량체로부터 유래하는 구조단위 ((a)성분)가 0.1질량% 이상, 20질량% 이하 도입되고, 상기 일반식(1)과는 상이한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로부터 유래하는 구조단위((b)성분)가 10질량% 이상, 99.9질량% 이하 도입된다.

[0100] 상기 일반식(1)으로 나타내지는 단량체의 사용량은, 또한 예를 들면 0.1질량% 이상, 19질량% 이하이며, 또한 예를 들면 0.1질량% 이상, 18질량% 이하이며, 또한 예를 들면 0.1질량% 이상, 17질량% 이하이며, 또한 예를 들면 0.1질량% 이상, 16질량% 이하이다.

[0101] 상기 일반식(1)과는 상이한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체의 사용량은, 또한 예를 들면 20질량% 이상, 99.9질량% 이하이며, 또한 예를 들면 50질량% 이상, 99.9질량% 이하이며, 또한 예를 들면 60질량% 이상, 99.9질량% 이하이며, 또한 예를 들면 70질량% 이상, 99.9질량% 이하이며, 또한 예를 들면 80질량% 이상, 99.9질량% 이하이다.

[0102] 상기 다른 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 예를 들면 술폰산기 및 인산기 등의 카르복실기 이외의 음이온성기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체 화합물, 및 비이온성의 에틸렌성 불포화 단량체 등을 들 수 있다. 구체적인 화합물로서는, 상술한 (c)성분을 도입가능한 단량체 화합물을 들 수 있다. 상기 다른 에틸렌성 불포화 단량체는, 단량체 성분의 전량에 대하여 0질량% 이상, 89.9질량% 이하 포함해도 좋고, 0.5질량% 이상, 70질량% 이하이어도 좋고, 1질량% 이상, 60질량% 이하이어도 좋고, 5질량% 이상, 50질량% 이하이어도 좋고, 10질량% 이상, 30질량% 이하이어도 좋다. 또한, 마찬가지로 상기 가교성 단량체를 사용해도 좋다.

[0103] 중합 공정에 있어서 중합되는 단량체 성분은 가교성 단량체를 포함하고 있어도 좋다. 가교성 단량체로서는, 기술한 대로, 2개 이상의 중합성 불포화기를 갖는 다관능 중합성 단량체, 및 가수분해성 실릴기 등의 자기 가교가능한 가교성 관능기를 갖는 단량체 등을 들 수 있고, 가교성 단량체의 사용량은 기술한 대로이다.

[0104] 중합시의 단량체 농도에 대해서는 보다 1차 쇠 길이가 긴 중합체를 얻는 관점에서 높은 쪽이 바람직하다. 단, 단량체 농도가 너무 높으면, 중합체 입자의 응집이 진행하기 쉬운 것 외, 중합열의 제어가 곤란하게 되어 중합 반응이 폭주할 우려가 있다. 이 때문에, 예를 들면 침전 중합법의 경우, 중합 개시시의 단량체 농도는 2~40질량% 정도의 범위가 일반적이며, 바람직하게는 5~40질량%의 범위이다.

[0105] 또한, 본 명세서에 있어서 「단량체 농도」란 중합을 개시하는 시점에 있어서의 반응액 중의 단량체 농도를 나타낸다.

[0106] 본 중합체는 염기 화합물의 존재 하에 중합 반응을 행함으로써 제조해도 좋다. 염기 화합물 존재 하에서 중합

반응을 행함으로써, 높은 단량체 농도 조건 하에서도 중합 반응을 안정하게 실시할 수 있다. 단량체 농도는 13.0질량% 이상이어도 좋고, 바람직하게는 15.0질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 17.0질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 19.0질량% 이상이며, 한층 더 바람직하게는 20.0질량% 이상이다. 단량체 농도는 더욱 바람직하게는 22.0질량% 이상이며, 한층 더 바람직하게는 25.0질량% 이상이다. 일반적으로, 중합시의 단량체 농도를 높게 할수록 고분자량화가 가능하며, 1차 쇠 길이가 긴 중합체를 제조할 수 있다. 또한, 1차 쇠 길이가 긴 중합체는 삼차원 가교 구조에 조립되는 경향이 있기 때문에, 졸 분율이 저감되는 경향이 있다.

- [0107] 단량체 농도의 상한값은 사용하는 단량체 및 용매의 종류, 및 중합 방법 및 각종 중합 조건 등에 의해 상이하지만, 중합 반응열의 열제거가 가능하면, 침전 중합에서는 상기와 같이 대개 40% 정도, 현탁 중합에서는 대개 50% 정도, 유화 중합에서는 대개 70% 정도이다.
- [0108] 상기 염기 화합물은, 소위 알칼리성 화합물이며, 무기 염기 화합물 및 유기 염기 화합물 중 어느 것을 사용해도 좋다. 염기 화합물 존재 하에서 중합 반응을 행함으로써, 예를 들면 13.0질량%를 초과하도록 높은 단량체 농도 조건 하에서도, 중합 반응을 안정하게 실시할 수 있다. 또한, 이러한 높은 단량체 농도에서 중합해서 얻어진 중합체는 분자량이 높기 때문에(1차 쇠 길이가 길기 때문에) 결합성도 우수하다.
- [0109] 무기 염기 화합물로서는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물, 수산화칼슘, 수산화마그네슘 등의 알칼리 토류 금속 수산화물, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 알칼리 금속 탄산염 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [0110] 유기 염기 화합물로서는 암모니아 및 유기 아민 화합물을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 중합 안정성 및 얻어지는 가교 중합체 또는 그 염을 포함하는 바인더의 결합성의 관점에서, 유기 아민 화합물이 바람직하다.
- [0111] 유기 아민 화합물로서는, 예를 들면 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 모노에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 모노부틸아민, 디부틸아민, 트리부틸아민, 모노헥실아민, 디헥실아민, 트리헥실아민, 트리옥틸아민 및 트리도데실아민 등의 N-알킬 치환 아민; 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 프로판올아민, 디메틸에탄올아민 및 N,N-디메틸에탄올아민 등의 (알킬)알칸올아민; 피리딘, 피페리딘, 피페라진, 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌, 모르폴린 및 디아자비시클로로데센(DBU) 등의 환상 아민; 디에틸렌트리아민, N,N-디메틸벤질아민을 들 수 있고, 이들 내 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [0112] 이들 내에서도, 장쇄 알킬기를 갖는 소수성 아민을 사용한 경우, 보다 큰 정전 반발 및 입체 반발이 얻어지기 때문에, 단량체 농도가 높은 경우에도 중합 안정성을 확보하기 쉬운 점에서 바람직하다. 구체적으로는, 유기 아민 화합물에 존재하는 질소 원자수에 대한 탄소 원자수의 비로 나타내어지는 값(C/N)이 높을수록, 입체 반발 효과에 의한 중합 안정화 효과가 높다. 상기 C/N의 값은, 바람직하게는 3 이상이며, 보다 바람직하게는 5 이상이며, 더욱 바람직하게는 10 이상이며, 한층 더 바람직하게는 20 이상이다.
- [0113] 염기 화합물의 사용량은 상기 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체에 대하여, 0.001몰% 이상 4.0몰% 이하의 범위로 하는 것이 바람직하다. 염기 화합물의 사용량이 이 범위이면, 중합 반응을 원활하게 행할 수 있다. 사용량은 0.05몰% 이상 4.0몰% 이하이어도 좋고, 0.1몰% 이상 4.0몰% 이하이어도 좋고, 0.1몰% 이상 3.0몰% 이하이어도 좋고, 0.1몰% 이상 2.0몰% 이하이어도 좋다. 또한 본 명세서로는, 염기 화합물의 사용량은 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체에 대하여 사용한 염기 화합물의 몰 농도를 나타낸 것이며, 중화도를 의미하는 것은 아니다. 즉, 사용하는 염기 화합물의 가수는 고려하지 않는다.
- [0114] 중합개시제는 아조계 화합물, 유기 과산화물, 무기 과산화물 등의 공지의 중합개시제를 사용할 수 있지만, 특별히 한정되는 것은 아니다. 열 개시, 환원제를 병용한 레독스 개시, UV 개시 등 공지의 방법으로 적절한 라디칼 발생량이 되도록 사용 조건을 조절할 수 있다. 1차 쇠 길이가 긴 가교 중합체를 얻기 위해서는, 제조 시간이 허용되는 범위 내에서 라디칼 발생량이 보다 적어지도록 조건을 설정하는 것이 바람직하다.
- [0115] 상기 아조계 화합물로서는 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로피온아미드), 2-(tert-부틸아조)-2-시아노프로판, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판) 등을 들 수 있고, 이들 내의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [0116] 상기 유기 과산화물로서는 2,2-비스(4,4-디-t-부틸퍼옥시시클로헥실)프로판(NOF Corporation제, 상품명 「PERTETRA A」), 1,1-디(t-헥실퍼옥시)시클로헥산(동 「PERHEXA HC」), 1,1-디(t-부틸퍼옥시)시클로헥산(동 「PERHEXA C」), n-부틸-4,4-디(t-부틸퍼옥시)발레레이트(동 「PERHEXA V」), 2,2-디(t-부틸퍼옥시)부탄(동 「PERHEXA 22」), t-부틸히드로퍼옥사이드(동 「PERBUTYL H」), 쿠멘 하이드로퍼옥사이드(동 「PERCUMYL H」),

1,1,3,3-테트라메틸부틸히드로퍼옥사이드(동 「PEROCTA H」), t-부틸쿠밀퍼옥사이드(동 「PERBUTYL C」), 디-t-부틸퍼옥사이드(동 「PERBUTYL D」), 디-t-헥실퍼옥사이드(동 「PERHEXYL D」), 디(3,5,5-트리메틸헥사노일)퍼옥사이드(동 「PEROYL 355」), 디라우로일퍼옥사이드(동 「PEROYL L」), 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트(동 「PEROYL TCP」), 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트(동 「PEROYL OPP」), 디-sec-부틸퍼옥시디카보네이트(동 「PEROYL SBP」), 쿠밀퍼옥시네오데카노에이트(동 「PERCUMYL ND」), 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시네오데카노에이트(동 「PEROCTA ND」), t-헥실퍼옥시네오데카노에이트(동 「PERHEXYL ND」), t-부틸퍼옥시네오데카노에이트(동 「PERBUTYL ND」), t-부틸퍼옥시네오헵타노에이트(동 「PERBUTYL NHP」), t-헥실퍼옥시피발레이트(동 「PERHEXYL PV」), t-부틸퍼옥시피발레이트(동 「PERBUTYL PV」), 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일)헥산(동 「PERHEXA 250」), 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(동 「PEROCTA O」), t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(동 「PERHEXYL O」), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(동 「PERBUTYL O」), t-부틸퍼옥시라우레이트(동 「PERBUTYL L」), t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트(동 「PERBUTYL 355」), t-헥실퍼옥시이소프로필모노카보네이트(동 「PERHEXYL I」), t-부틸퍼옥시이소프로필모노카보네이트(동 「PERBUTYL I」), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥실모노카보네이트(동 「PERBUTYL E」), t-부틸퍼옥시아세테이트(동 「PERBUTYL A」), t-헥실퍼옥시벤조에이트(동 「PERHEXYL Z」) 및 t-부틸퍼옥시벤조에이트(동 「PERBUTYL Z」) 등을 들 수 있고, 이들 내 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

- [0117] 상기 무기 과산화물로서는 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄 등을 들 수 있다.
- [0118] 또한, 레독스 개시의 경우, 아황산나트륨, 티오황산나트륨, 나트륨포름알데히드숄폭실레이트, 아스코르브산, 아황산 가스(SO<sub>2</sub>), 황산 제1철 등을 환원제로서 사용할 수 있다.
- [0119] 중합개시제의 바람직한 사용량은, 사용하는 단량체 성분의 총량을 100질량부로 했을 때에, 예를 들면 0.001~2질량부이며, 또한 예를 들면 0.005~1질량부이며, 또한 예를 들면 0.01~0.1질량부이다. 중합개시제의 사용량이 0.001질량부 이상이면 중합 반응을 안정적으로 행할 수 있고, 2질량부 이하이면 1차 쇠 길이가 긴 중합체를 얻기 쉽다.
- [0120] 중합 온도는, 사용하는 단량체의 종류 및 농도 등의 조건에 의하지만, 0~100℃가 바람직하고, 20~80℃가 보다 바람직하고, 중합 온도는 일정해도 좋고, 중합 반응의 기간에 있어서 변화되는 것이어도 좋다.
- [0121] 중합 공정을 거쳐서 얻어진 본 중합체 분산액은, 건조 공정에 있어서 감압 및/또는 가열 처리 등을 행하여 용매 증류제거함으로써, 목적으로 하는 본 중합체를 분말 상태로 얻을 수 있다. 이 때, 상기 건조 공정 전에, 미반응 단량체 (및 그 염), 개시제 유래의 불순물 등을 제거하는 목적으로, 중합 공정에 계속해서 원심분리 및 여과 등의 고액 분리 공정, 물, 메탄올 또는 중합 용매와 동일한 용매 등을 사용한 세정 공정을 구비하는 것이 바람직하다. 상기 세정 공정을 구비한 경우, 본 중합체가 2차 응집한 경우에도 사용시에 풀어지기 쉽고, 또한 잔존하는 미반응 단량체가 제거됨으로써 결착성이나 전지 특성의 점에서도 양호한 성능을 나타낸다.
- [0122] 본 제조 방법에서는 염기 화합물 존재 하에, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 단량체 및 상기 일반식(1)과는 상이한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체를 포함하는 단량체 조성물의 중합 반응을 행하지만, 중합 공정에 의해 얻어진 중합체 분산액에 알칼리 화합물을 첨가해서 중합체를 중화(이하, 「공정 중화」라고 함)한 후, 건조 공정에서 용매를 제거해도 좋다. 또한, 상기 공정 중화의 처리를 행하지 않고 본 중합체의 분말을 얻은 후, 전극 슬러리를 조제할 때에 알칼리 화합물을 첨가하여 중합체를 중화(이하, 「후 중화」라고 함)해도 좋다. 상기 내, 공정 중화의 쪽이 2차 응집체가 풀어지기 쉬운 경향이 있어 바람직하다.
- [0123] <이차전지 전극 합제층용 조성물>
- [0124] 본 발명의 이차전지 전극 합제층용 조성물은, 상기 본 중합체 또는 그 염을 함유하는 바인더, 활물질 및 물을 포함한다.
- [0125] 본 발명의 전극 합제층용 조성물에 있어서의 본 중합체 또는 그 염의 사용량은, 활물질의 전량에 대하여 예를 들면 0.1질량% 이상 20질량% 이하이다. 상기 사용량은, 또한 예를 들면 0.2질량% 이상 10질량% 이하이며, 또한 예를 들면 0.3질량% 이상 8질량% 이하이며, 또한 예를 들면 0.4질량% 이상 5질량% 이하이다. 본 중합체 및 그 염의 사용량이 0.1질량% 미만인 경우, 충분한 결착성이 얻어지지 않는 경우가 있다. 또한, 활물질 등의 분산 안정성이 불충분하게 되어, 형성되는 합제층의 균일성이 저하하는 경우가 있다. 한편, 본 중합체 및 그 염의 사용량이 20질량%를 초과하는 경우, 전극 합제층용 조성물이 고점도가 되어 집전체에의 도공성이 저하하는 경우가 있다. 그 결과, 얻어진 합제층에 파티클이나 요철이 생겨 전극 특성에 악영향을 끼칠 우려가 있다.

- [0126] 본 중합체 및 그 염의 사용량이 상기 범위 내이면, 분산 안정성이 우수한 조성물이 얻어짐과 아울러, 집전체에서의 밀착성이 매우 높은 합체층을 얻을 수 있어, 결과적으로 전지의 내구성이 향상한다. 또한, 상기 본 중합체 및 그 염은, 활물질에 대하여 소량(예를 들면, 5질량% 이하)에서도 충분히 높은 결합성을 나타내고, 또한 카르복시 음이온을 갖기 때문에 계면 저항이 작고, 하이레이트 특성이 우수한 전극이 얻어진다.
- [0127] 상기 활물질 내, 정극 활물질로서는 전이 금속 산화물의 리튬염을 사용할 수 있고, 예를 들면 층상 암염형 및 스피넬형의 리튬 함유 금속 산화물을 사용할 수 있다. 층상 암염형의 정극활 물질의 구체적인 화합물로서는, 코발트산 리튬, 니켈 산 리튬, 및 삼원계라고 불리는  $NCM\{Li(Ni_x, Co_y, Mn_z), x+y+z=1\}$  및  $NCA\{Li(Ni_{1-a-b}Co_aAl_b)\}$  등을 들 수 있다. 또한, 스피넬형의 정극활 물질로서는 망간산 리튬 등을 들 수 있다. 산화물 이외에도, 인산염, 규산염 및 황 등이 사용되고, 인산염으로서는 올리빈형의 인산철 리튬 등을 들 수 있다. 정극활 물질로서는 상기 중 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합시켜 혼합물 또는 복합물로서 사용해도 좋다.
- [0128] 또한, 층상 암염형의 리튬 함유 금속 산화물을 포함하는 정극활 물질을 물에 분산시킨 경우, 활물질 표면의 리튬 이온과 수종의 수소 이온이 교환됨으로써, 분산액이 알칼리성을 나타낸다. 이 때문에, 일반적인 정극용 집전체 재료인 알루미늄 박(Al) 등이 부식될 우려가 있다. 이러한 경우에는, 바인더로서 미중화 또는 부분 중화된 본 중합체를 사용함으로써, 활물질로부터 용출하는 알칼리분을 중화하는 것이 바람직하다. 또한 미중화 또는 부분 중화된 본 중합체의 사용량은, 본 중합체의 중화되지 않은 카르복실기량이 활물질로부터 용출하는 알칼리량에 대하여 당량 이상이 되도록 사용하는 것이 바람직하다.
- [0129] 정극 활물질은 모두 전기 전도성이 낮기 때문에, 도전 조제를 첨가해서 사용되는 것이 일반적이다. 도전 조제로서는 카본블랙, 카본나노튜브, 카본파이버, 흑연 미분, 탄소섬유 등의 탄소계 재료를 들 수 있고, 이들 내, 우수한 도전성을 얻기 쉬운 점에서 카본블랙, 카본나노튜브 및 카본파이버가 바람직하다. 또한, 카본블랙으로서는 케첸 블랙 및 아세틸렌 블랙이 바람직하다. 도전 조제는 상기의 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합시켜 사용해도 좋다. 도전 조제의 사용량은, 도전성과 에너지 밀도를 양립하는 관점에서 활물질의 전량에 대하여, 예를 들면 0.2~20질량%로 할 수 있고, 또한 예를 들면 0.2~10질량%로 할 수 있다. 또한, 정극 활물질은 도전성을 갖는 탄소계 재료로 표면 코팅한 것을 사용해도 좋다.
- [0130] 한편, 부극 활물질로서는 예를 들면 탄소계 재료, 리튬 금속, 리튬 합금 및 금속 산화물 등을 들 수 있고, 이들 내 1종 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다. 이들 내에서도, 천연 흑연, 인조 흑연, 하드 카본 및 소프트 카본 등의 탄소계 재료로 이루어지는 활물질(이하, 「탄소계 활물질」이라고 함)이 바람직하고, 천연 흑연 및 인조 흑연 등의 흑연, 및 하드 카본이 보다 바람직하다. 또한 흑연의 경우, 전지 성능의 면에서 구형화 흑연이 적합하게 사용되고, 그 입자 사이즈의 바람직한 범위는 예를 들면 1~20 $\mu m$ 이며, 또한 예를 들면 5~15 $\mu m$ 이다. 또한 에너지밀도를 높게 하기 위해서, 규소나 주석 등의 리튬을 흡장할 수 있는 금속 또는 금속 산화물 등을 부극 활물질로서 사용할 수도 있다. 그 중에서도, 규소는 흑연에 비해 고용량이며, 규소, 규소 합금 및 일산화규소(SiO) 등의 규소 산화물과 같은 규소계 재료로 이루어지는 활물질(이하, 「규소계 활물질」이라고 함)을 사용할 수 있다. 그러나, 상기 규소계 활물질은 고용량인 반면 충방전에 따른 체적 변화가 크다. 이 때문에, 상기 탄소계 활물질과 병용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 규소 활물질의 사용량은, 탄소계 활물질 및 규소계 활물질의 총량에 대하여 바람직하게는 2~80질량%이다. 규소계 활물질의 사용량은 5~70질량%이어도 좋고, 8~60질량%이어도 좋고, 10~50질량%이어도 좋다.
- [0131] 본 중합체는, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 단량체로부터 유래하는 구조단위((a)성분) 및 상기 일반식(1)과는 상이한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로부터 유래하는 구조단위((b)성분)를 갖고, (a)성분 및 (b)성분은 규소계 활물질에 대한 친화성이 높고, 양호한 결합성을 나타낸다. 이 때문에, 본 발명의 바인더는 규소계 활물질을 포함하는 고용량 타입의 활물질을 사용한 경우에도 우수한 결합성을 나타내기 때문에, 얻어지는 전극의 내구성 향상에 대해서도 유효한 것으로 생각된다.
- [0132] 또한, 본 중합체는 전극 슬러리의 점도의 상승을 억제 또는 저감할 수 있는 점에서, 수산기를 갖는 특정 단량체로부터 유래하는 구조단위((c)성분)를 갖는 가교 중합체인 것이 바람직하다. 이러한 효과가 얻어지는 이유는 명확하지는 않지만, 본 중합체가 상기 중합체의 측쇄에 비교적 플렉시블한 수산기를 갖기 때문에, 본 중합체 중의 카르복실기와 상호작용하는 결과, 수중에 있어서의 가교 중합체의 부풀어 오름이 억제된 것에 의한 것으로 추찰하고 있다. 단, 상기 추찰은 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0133] 탄소계 활물질은 그 자신이 양호한 전기 전도성을 갖기 때문에, 반드시 도전 조제를 첨가할 필요는 없다. 사이클 특성을 향상하는 등의 목적으로 도전 조제를 첨가하는 경우, 에너지 밀도의 관점에서 그 사용량은 활물질의

총량에 대하여, 예를 들면 10질량% 이하이며, 또한 예를 들면 5질량% 이하이다.

- [0134] 이차전지 전극 합제층용 조성물이 슬러리상태인 경우, 활물질의 사용량은 조성물 전량에 대하여, 예를 들면 10~75질량%의 범위이다. 활물질의 사용량이 10질량% 이상이면 바인더 등의 마이그레이션이 억제된다. 또한, 매체의 건조 코스트의 면에서도 유리하게 되기 때문에, 활물질의 사용량은 바람직하게는 30질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 40질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 50질량% 이상이다. 한편, 75질량% 이하이면 조성물의 유동성 및 도공성을 확보할 수 있고, 균일한 합제층을 형성할 수 있다.
- [0135] 이차전지 전극 합제층용 조성물은 매체로서 물을 사용한다. 또한, 조성물의 정상 및 건조성 등을 조정하는 목적으로, 메탄올 및 에탄올 등의 저급 알콜류, 에틸렌카보네이트 등의 카보네이트류, 아세톤 등의 케톤류, 테트라히드로푸란, N-메틸피롤리돈 등의 수용성 유기용제와의 혼합 용매로 해도 좋다. 혼합 매체 중의 물의 비율은, 예를 들면 50질량% 이상이며, 또한 예를 들면 70질량% 이상이다.
- [0136] 전극 합제층용 조성물을 도공가능한 슬러리상태로 하는 경우, 그 고형분 농도가 50질량% 정도로 한정되는 것은 아니고, 조성물 전체에 차지하는 물을 포함하는 매체의 함유량은 전극 슬러리의 도공성, 건조에 필요한 에너지 코스트, 및 생산성의 관점에서 예를 들면 25~90질량%의 범위로 할 수 있고, 또한 예를 들면 35~70질량%로 할 수 있고, 또한 예를 들면 45~70질량%로 할 수 있다.
- [0137] 본 발명의 바인더는, 상기 본 중합체 또는 그 염만으로 이루어지는 것이어도 좋지만, 이외에도 스티렌/부타디엔계 라텍스(SBR), 아크릴계 라텍스 및 폴리불화비닐리덴계 라텍스 등의 다른 바인더 성분을 병용해도 좋다. 다른 바인더 성분을 병용하는 경우, 그 사용량은 활물질에 대하여, 예를 들면 0.1~5질량% 이하로 할 수 있고, 또한 예를 들면 0.1~2질량% 이하로 할 수 있고, 또한 예를 들면 0.1~1질량% 이하로 할 수 있다. 다른 바인더 성분의 사용량이 5질량%를 초과하면 저항이 증대하고, 하이레이트 특성이 불충분한 것으로 되는 경우가 있다. 상기 중에서도, 결합성 및 내굴곡성의 밸런스가 우수한 점에서, 스티렌/부타디엔계 라텍스가 바람직하다.
- [0138] 상기 스티렌/부타디엔계 라텍스란, 스티렌 등의 방향족 비닐 단량체로부터 유래하는 구조단위 및 1,3-부타디엔 등의 지방족 공역 디엔계 단량체로부터 유래하는 구조단위를 갖는 공중합체의 수계 분산체를 나타낸다. 상기 방향족 비닐 단량체로서는, 스티렌 이외에  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 디비닐벤젠 등을 들 수 있고, 이들 내 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 상기 공중합체 중에 있어서의 상기 방향족 비닐 단량체로부터 유래하는 구조단위는, 주로 결합성의 관점에서, 예를 들면 20~60질량%의 범위로 할 수 있고, 또한 예를 들면 30~50질량%의 범위로 할 수 있다.
- [0139] 상기 지방족 공역 디엔계 단량체로서는, 1,3-부타디엔 이외에 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔 등을 들 수 있고, 이들 내 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 상기 공중합체 중에 있어서의 상기 지방족 공역 디엔계 단량체로부터 유래하는 구조단위는, 바인더의 결합성 및 얻어지는 전극의 유연성이 양호한 것이 되는 점에서, 예를 들면 30~70질량%의 범위로 할 수 있고, 또한 예를 들면 40~60질량%의 범위로 할 수 있다.
- [0140] 스티렌/부타디엔계 라텍스는 상기의 단량체 이외에도, 결합성 등의 성능을 더욱 향상시키기 때문에, 기타 단량체로서 (메타)아크릴로니트릴 등의 니트릴기 함유 단량체, (메타)아크릴산, 이타콘산, 말레산 등의 카르복실기 함유 단량체를 공중합 단량체로서 사용해도 좋다.
- [0141] 상기 공중합체 중에 있어서의 상기 기타의 단량체로부터 유래하는 구조단위는, 예를 들면 0~30질량%의 범위로 할 수 있고, 또한 예를 들면 0~20질량%의 범위로 할 수 있다.
- [0142] 본 발명의 이차전지 전극 합제층용 조성물은 상기 활물질, 물 및 바인더를 필수적인 구성 성분으로 하는 것이며, 공지의 수단을 이용하여 각 성분을 혼합함으로써 얻어진다. 각 성분의 혼합 방법은 특별히 제한되는 것은 아니고, 공지의 방법을 채용할 수 있지만, 활물질, 도전 조제 및 바인더인 본 중합체 입자 등의 분말 성분을 드라이블렌드한 후, 물 등의 분산매와 혼합하여, 분산 혼련하는 방법이 바람직하다. 전극 합제층용 조성물을 슬러리 상태로 얻는 경우, 분산 불량이나 응집이 없는 전극 슬러리로 마무리하는 것이 바람직하다. 혼합 수단으로서, 플래너리 믹서, 박막 선회식 믹서 및 자공전식 믹서 등의 공지의 믹서를 사용할 수 있지만, 단시간에 양호한 분산 상태가 얻어지는 점에서 박막 선회식 믹서를 사용해서 행하는 것이 바람직하다. 또한 박막 선회식 믹서를 사용하는 경우에는, 미리 디스퍼 등의 교반기로 예비 분산을 행하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 슬러리의 점도는 예를 들면 500~10,000mPa·s의 범위로 할 수 있다. 전극 슬러리의 도공성의 관점에서, 점도의 상한은 바람직하게는 7,000mPa·s 이하이며, 보다 바람직하게는 6,000mPa·s 이하이며, 더욱 바람직하게는 5,000mPa·s 이하이며, 한층 더 바람직하게는 4,000mPa·s 이하이며, 보다 한층 더 바람직하게는 3,000mPa·s 이하이

다. 또한, 슬러리 점도는 액온 25℃의 조건 하, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0143] 한편, 전극 합제층용 조성물을 습분 상태로 얻는 경우, 헨셀 믹서, 블렌더, 플래니터리 믹서 및 2축 혼련기 등을 사용하여, 농도 불균일이 없는 균일한 상태까지 혼련하는 것이 바람직하다.

[0144] <이차전지용 전극 및 이차전지>

[0145] 본 발명의 이차전지용 전극은, 구리 또는 알루미늄 등의 집전체 표면이 상기 전극 합제층용 조성물로 형성되는 합제층을 구비해서 이루어진 것이다. 합제층은, 집전체의 표면에 본 발명의 전극 합제층용 조성물을 도공한 후, 물 등의 매체를 건조 제거함으로써 형성된다. 전극 합제층용 조성물을 도공하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 닥터 블레이드법, 딥법, 롤 코팅법, 코마 코팅법, 커튼 코팅법, 그라비아 코팅법 및 익스트루전법 등의 공지의 방법을 채용할 수 있다. 또한, 상기 건조는 온풍 분무, 감압, (원)적외선, 마이크로파 조사 등의 공지의 방법에 의해 행할 수 있다.

[0146] 통상, 건조 후에 얻어진 합제층에는 금형 프레스 및 롤 프레스 등에 의한 압축 처리가 실시된다. 압축함으로써 활물질 및 바인더를 밀착시켜, 합제층의 강도 및 집전체에의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 압축에 의해 합제층의 두께를, 예를 들면 압축 전의 30~80% 정도로 조정할 수 있고, 압축 후의 합제층의 두께는 4~200 $\mu$ m 정도가 일반적이다.

[0147] 본 발명의 이차전지용 전극에 세퍼레이터 및 전해액을 구비함으로써, 이차전지를 제작할 수 있다. 전해액은 액상이어도 좋고, 겔상이어도 좋다.

[0148] 세퍼레이터는 전지의 정극 및 부극 사이에 배치되어, 양극의 접촉에 의한 단락의 방지나 전해액을 유지하여 이온 도전성을 확보하는 역할을 담당한다. 세퍼레이터에는 필름 형상의 절연성 미다공막으로서, 양호한 이온 투과성 및 기계적 강도를 갖는 것이 바람직하다. 구체적인 소재로서는, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리테트라플루오르에틸렌 등을 사용할 수 있다.

[0149] 전해액은 활물질의 종류에 따라 일반적으로 사용되는 공지의 것을 사용할 수 있다. 리튬 이온 이차전지에서는, 구체적인 용매로서 프로필렌 카보네이트 및 에틸렌 카보네이트 등의 고유전율로 전해질의 용해 능력이 높은 환상 카보네이트, 및 에틸메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트 등의 점성이 낮은 선상 카보네이트 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 혼합 용매로서 사용할 수 있다. 전해액은 이들의 용매에 LiPF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAlO<sub>4</sub> 등의 리튬염을 용해하여 사용된다. 니켈 수소 이차전지에서는 전해액으로서 수산화칼륨 수용액을 사용할 수 있다. 이차전지는 세퍼레이터로 구획된 정극판 및 부극판을 소용돌이 형상 또는 적층 구조로 해서 케이스 등에 수납함으로써 얻어진다.

[0150] 이상 설명한 바와 같이, 본 명세서에 개시되는 이차전지 전극용 바인더는, 합제층에 있어서 전극 재료와의 우수한 결합성과 집전체와의 우수한 접착성을 나타낸다. 이 때문에, 상기 바인더를 사용해서 얻어진 전극을 구비한 이차전지는, 양호한 일체성을 확보할 수 있고, 충방전을 반복해도 양호한 내구성(사이클 특성)을 나타낼 것으로 예상되어, 차재용 이차전지 등에 바람직하다.

[0151] 실시예

[0152] 이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 이들의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에 있어서 「부」 및 「%」는 특별히 언급되지 않는 한 질량부 및 질량%를 의미한다.

[0153] 이하의 예에 있어서, 카복실기 함유 중합체(염)에 대한 평가는, 이하의 방법에 의해 실시했다.

[0154] (1) pH8에 있어서의 수팽윤도

[0155] pH8에 있어서의 수팽윤도는, 이하의 방법에 의해 측정했다. 측정 장치를 도 1에 나타낸다.

[0156] 측정 장치는 도 1에 있어서의 <1>~<3>으로 구성된다.

[0157] <1> 공기를 빼내기 위한 지관이 부착된 뷰렛(1), 핀치콕(2), 실리콘 튜브(3) 및 폴리테트라플루오르에틸렌 튜브(4)로 이루어진다.

[0158] <2> 로트(5) 상에 바닥면에 다수의 구멍이 빈 지주원통(8), 또한 그 상에 장치용 여지(10)가 설치되어 있다.

[0159] <3> 카복실기 함유 중합체 또는 그 염의 시료(6)(측정 시료)는 2매의 시료 고정용 여지(7)에 끼워져 있고, 시료 고정용 여지는 점착 테이프(9)에 의해 고정된다. 또한, 사용하는 여지는 모두 ADVANTEC No.2, 내경

55mm이다.

- [0160] <1>과 <2>는 실리콘 튜브(3)에 의해 연결된다.
- [0161] 또한 로트(5) 및 지주원통(8)은, 뷰렛(1)에 대한 높이가 고정되어 있으며, 뷰렛 지관의 내부에 설치된 폴리테트라플루오르에틸렌 튜브(4)의 하단과 지주원통(8)의 바닥면이 같은 높이가 되도록 설정되어 있다(도 1 중의 점선).
- [0162] 측정 방법에 대해서 이하에 설명한다. 이하의 조작은, 특별히 언급되지 않는 한, 25℃에서 실시했다.
- [0163] <1>에 있는 핀치콕(2)을 떼어 내고, 뷰렛(1)의 상부로부터 실리콘 튜브(3)를 통해서 pH8.0로 조정된 이온교환수를 넣고, 뷰렛(1)으로부터 장치용 여지(10)까지 이온교환수(12)로 채워진 상태로 한다. 이어서, 핀치콕(2)을 닫고, 뷰렛 지관에 고무 마개로 접속된 폴리테트라플루오르에틸렌 튜브(4)로부터 공기를 제거한다. 이와 같이, 뷰렛(1)으로부터 장치용 여지(10)까지 이온교환수(12)가 연속적으로 공급되는 상태로 한다.
- [0164] 다음에, 장치용 여지(10)로부터 배어 나온 여분인 이온교환수(12)를 제거한 후, 뷰렛(1)의 눈금의 판독(a)을 기록한다.
- [0165] 측정 시료의 건조 분말 0.1~0.2g을 칭량하고, <3>에 있는 바와 같이, 시료 고정용 여지(7)의 중앙부에 균일하게 둔다. 또 다른 1매의 여지로 샘플을 끼워, 점착 테이프(9)로 2매의 여지를 걸고, 샘플을 고정한다. 샘플이 고정된 여지를 <2>에 나타내는 장치용 여지(10) 상에 적재한다.
- [0166] 다음에, 장치용 여지(10) 상에 뚜껑(11)을 적재한 시점에서, 30분간 경과한 후의 뷰렛(1)의 눈금의 판독(b)을 기록한다.
- [0167] 측정 시료의 흡수량과 2매의 시료 고정용 여지(7)의 흡수량의 합계(c)는 (a-b)로 구해진다. 마찬가지로의 조작에 의해, 카르복실기 함유 중합체 또는 그 염의 시료를 포함하지 않는, 2매의 여지(7)만의 흡수량(d)을 측정한다.
- [0168] 상기 조작을 행하여, 수평윤도를 이하의 식으로부터 계산했다. 또한, 계산에 사용하는 고형분은, 후술하는 방법에 의해 측정된 값을 사용했다.
- [0169] 수평윤도 = {측정 시료의 건조 질량(g)+(c-d)}/{측정 시료의 건조 질량(g)}
- [0170] 단, 측정 시료의 건조 질량(g) = 측정 시료의 질량(g)×(고형분(%))÷100
- [0171] 여기에서, 고형분의 측정 방법에 대해서 이하에 기재한다. 시료 약 0.5g을, 미리 질량을 측정해 둔 칭량병[칭량병의 질량=B(g)]에 채취하고, 칭량병마다 정확하게 칭량한 후[W<sub>0</sub>(g)], 그 시료를 칭량병마다 무풍 건조기 내에 수용하여 155℃에서 45분간 건조해서 그 때의 질량을 칭량병마다 측정하고[W<sub>1</sub>(g)], 이하의 식에 의해 고형분을 구했다.
- [0172] 고형분(%) = (W<sub>1</sub>-B)/(W<sub>0</sub>-B)×100
- [0173] (2) 졸 분율의 측정
- [0174] 농도 0.5질량%의 카르복실기 함유 중합체(염)의 수분산액을 조제하고, 4,000rpm으로 30분간의 원심분리를 행한 후, 상청액을 채취했다. 이 상청액을 이온교환수로 15배 희석하여, 측정 시료로 했다. ICP 발광 분석(ICAP 7600/Thermo Fischer Scientific사제)에 의해 측정 시료 중의 L(또는 Na, K) 농도를 측정했다.
- [0175] 이하의 식에 의해, 표 1 기재된 투입값으로부터 산출되는 Li(또는 Na, K) 농도[M<sub>1</sub>(ppm)]에 대한 상기 측정 시료 중의 Li(또는 Na, K) 농도[M<sub>2</sub>(ppm)]의 비율로부터, 졸 분율을 산출했다.
- [0176] 졸 분율(%) = M<sub>2</sub>/M<sub>1</sub>×100
- [0177] << 카르복실기 함유 중합체염의 제조 >>
- [0178] (제조예 1: 카르복실기 함유 중합체염 R-1의 제조)
- [0179] 중합에는 교반 날개, 온도계, 환류 냉각기 및 질소 도입관을 구비한 반응기를 사용했다.
- [0180] 반응기 내에 아세토니트릴 567부, 이온교환수 2.20부, 아크릴산(이하, 「AA」 라고 함) 90.0부, β-카르복시에틸아크릴레이트(이하, 「CEAA」 라고 함) 10.0부, 트리메틸올프로판디아릴에테르(Daiso Industries Co.,

Ltd. 제, 상품명 「NEOALLYL T-20」) 0.2부 및 상기 AA에 대하여 1.0몰%에 상당하는 트리에틸아민을 투입했다. 반응기 내를 충분히 질소 치환한 후, 가온해서 내부 온도를 55℃까지 승온했다. 내부 온도가 55℃에서 안정한 것을 확인한 후, 중합개시제로서 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제, 상품명 「V-65」) 0.040부를 첨가한 바, 반응액에 백탁이 인정되었기 때문에, 이 점을 중합개시점으로 했다. 또한, 단량체 농도는 15.0%로 산출되었다. 중합개시점으로부터 12시간 경과한 시점에서 반응액의 냉각을 개시하고, 내부 온도가 25℃까지 저하한 후, 수산화리튬·1수화물(이하, 「LiOH·H<sub>2</sub>O」라고 함)의 분말 49.8부를 첨가했다. 첨가 후 실온 하 12시간 교반을 계속하여, 카르복실기 함유 중합체 R-1(Li염, 중화도 90몰%)의 입자가 매체에 분산된 슬러리상의 중합 반응액을 얻었다.

[0181] 얻어진 중합 반응액을 원심분리해서 중합체 입자를 침강시킨 후, 상청을 제거했다. 그 후에, 중합 반응액과 동질량의 아세토니트릴에 침강물을 재분산시킨 후, 원심분리에 의해 중합체 입자를 침강시켜 상청을 제거하는 세정 조작을 2회 반복했다. 침강물을 회수하고, 감압 조건 하 80℃에서 3시간 건조 처리를 행하여 휘발분을 제거함으로써, 카르복실기 함유 중합체 R-1의 분말을 얻었다. 카르복실기 함유 중합체 R-1은 흡습성을 갖기 때문에, 수증기 장벽을 갖는 용기에 밀봉 보관했다. 또한, 카르복실기 함유 중합체 R-1의 분말을 IR 측정하고, 카르복실산의 C=O 유래 피크와 카르복실산 Li의 C=O 유래의 피크의 강도비로부터 중화도를 구한 바, 투입으로부터의 계산값과 동등하게 90몰%이었다. 또한, 수팽윤도는 63.4이며, 졸 분율은 30질량%이었다.

[0182] (제조예 2~14 및 비교 제조예 1: 카르복실기 함유 중합체 R-2~R-15의 제조)

[0183] 각 원료의 투입량을 표 1에 기재된 대로 한 것 이외에는 제조예 1과 같은 조작을 행하여, 카르복실기 함유 중합체 R-2~R-15를 포함하는 중합 반응액을 얻었다.

[0184] 이어서, 각 중합 반응액에 대해서 제조예 1로 같은 조작을 행하여, 분말상의 카르복실기 함유 중합체 R-2~R-15를 얻었다. 각 카르복실기 함유 중합체 R-2~R-15는 수증기 장벽을 갖는 용기에 밀봉 보관했다.

[0185] 얻어진 각 중합체 R-2~R-15에 대해서, 제조예 1과 마찬가지로 물성값을 측정하고, 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

제조예 · 비교제조예No.		제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	제조예 7	제조예 8	제조예 9	제조예 10	제조예 11	제조예 12	제조예 13	제조예 14	제조예 15	비교	
카르복실기 함유 중합체 (염)		R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11	R-12	R-13	R-14	R-15	제조예 1	
특입 [부]	단량체	AA	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	100.0
	CEAA	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	0.0
	CEAO																	40.0
	HEA																	
	가교성 단량체	T-20	0.2	0.9	2.0	3.5	0.6	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	P-30																	
	사용량 (mol%)	TEA (mol%)	0.07%	0.32%	0.70%	1.22%	0.18%	0.32%	0.30%	0.30%	0.31%	0.33%	0.32%	0.38%	0.32%	0.32%	0.32%	0.30%
	염기/화합물	이온교환수	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20
	중합용매	AcN	567	567	567	567	567	567	567	567	567	567	567	567	567	567	567	567
	중합개시제	V-65	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040
	중합중화	LiOH·H <sub>2</sub> O	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	38.7	52.3	52.1	51.6	48.5	49.4	28.8				52.4
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>													60.2			
		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>														78.1		
	초기 단량체 농도 [wt%]	중분율	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%
	중화도	중화도	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	70.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%
수평균도	수평균도	63.4	30.5	19.8	10.4	28.6	38.5	33.4	31.8	30.9	31.2	30	4.6	29.4	29.7	31.2	31.2	
분포율 [%]	분포율 [%]	30	15	10	7	14	15	14	14	15	14	15	5	13	15	14	14	

[0186]

[0187] 표 1에 있어서 사용한 화합물의 상세를 이하에 나타낸다.

[0188] · AA: 아크릴산(순도: 99.9질량% 이상, 일반식(1)으로 나타내어지는 단량체의 함유량: 0.1질량% 미만)

[0189] · CEAA: β-카르복시에틸아크릴레이트(Sigma-Aldrich Co. LLC제, 상품명 「아크릴산 2-카르복시에틸」)

[0190] · CEAO: β-카르복시에틸아크릴레이트 n=1~3(Sigma-Aldrich Co. LLC제, 상품명 「아크릴산 2-카르복시에틸 올리고머즈」)

[0191] · HEA: 아크릴산 2-히드록시에틸

[0192] · T-20: 트리메틸올프로판디아릴에테르(Daiso Industries Co., Ltd.제, 상품명 「NEOALLYL T-20」)

[0193] · P-30: 펜타에리스리톨트리아릴에테르(Daiso Industries Co., Ltd.제, 상품명 「NEOALLYL P-30」)

- [0194] · TEA: 트리에틸아민
- [0195] · AcN: 아세토니트릴
- [0196] · V-65: 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제)
- [0197] · LiOH · H<sub>2</sub>O: 수산화리튬 · 1수화물
- [0198] · Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 탄산나트륨
- [0199] · K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 탄산칼륨
- [0200] 실시예 1
- [0201] 카르복실기 함유 중합체염 R-1을 사용한 전극을 제작하고, 그 평가를 행했다. 구체적인 순서 및 평가 방법 등에 대해서 이하에 나타낸다.
- [0202] (전극 합제층용 조성물(전극 슬러리)의 조제)
- [0203] SiO<sub>x</sub>(0.8<x<1.2)의 표면에 CVD법으로 탄소를 코팅한 것을 준비하고(이하, 「Si계 활물질」이라고 함), 흑연(Nippon Graphite Industries, Co.,Ltd.제, 상품명 「CGB-10」)과 Si계 활물질을 혼합한 것을 활물질로서 사용했다. 전극 합제층용 조성물의 고형분 농도가 45질량%가 되도록, 물을 희석 용매로서, 흑연:Si계 활물질:R-1=90:10:2.8(고형분)의 질량비로 미리 잘 혼합한 후, 이온교환수를 첨가해서 디스퍼로 예비 분산을 행한 후, 박막 선회식 믹서(PRIMIX Corporation제, FM-56-30)를 사용해서 주속도 20m/초의 조건으로 본 분산을 15초간 행함으로써, 슬러리상의 전극 합제층용 조성물(전극 슬러리)을 얻었다. 각 카르복실기 함유 중합체염을 바인더로서 사용한 전극 합제층용 조성물에 대해서, 그 슬러리 점도 및 형성된 합제층/집전체 사이의 박리 강도(즉, 바인더의 결합성)를 측정했다.
- [0204] <전극 슬러리의 점도 측정>
- [0205] 상기에서 얻어진 전극 슬러리에 대해서, Anton Paar제 레오미터(Physica MCR301)를 사용하고, CP25-5의 콘플레이트(지름 25mm, 콘 각도 5°)에서, 25℃에 있어서의 전단 속도 60s<sup>-1</sup>의 점도를 측정한 바, 9,700mPa · s이었다.
- [0206] 이어서, 가변식 애플리케이터를 사용하여, 두께 12μm의 동박 상에 상기 전극 슬러리를 도포하고, 통풍 건조기 내에서 100℃×15분간의 건조를 행함으로써 합제층을 형성했다. 그 후에, 합제층의 두께가 50±5μm, 충전 밀도가 1.60±0.10g/cm<sup>3</sup>가 되도록 압연하여 부극 극판을 얻었다.
- [0207] <90° 박리 강도(결착성)>
- [0208] 120mm×30mm의 아크릴판 상에 양면 테이프(NICHIBAN Co., Ltd.제 NICETACK NW-20)를 개재해서 100mm×25mm 사이즈의 상기 부극 극판의 합제층면을 붙여, 박리 시험용 시료를 제작했다. 60℃, 하룻밤 감압 조건 하에서 건조시킨 후, 인장 시험기(Orientec Co., Ltd.제 TENSILON 만능 시험 재료기 RTE-1210)를 사용하여, 측정 온도 25℃, 인장 속도 50mm/분에 있어서의 90° 박리를 행하고, 합제층과 동박 사이의 박리 강도를 측정함으로써 결합성을 평가했다. 박리 강도는 11.4N/m으로 높고, 양호했다.
- [0209] 실시예 2~14, 및 비교예 1
- [0210] 바인더로서 사용하는 카르복실기 함유 중합체염을 표 2와 같이 사용한 것 이외에는 실시예 1과 같은 조작을 행함으로써 부극 합제층용 조성물을 조제했다. 각 부극 합제층용 조성물에 대해서, 그 슬러리 점도 및 90° 박리 강도를 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

전극합제층용 조성물	실시에 · 비교예No.		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	비교예 1
	활물질	축전	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
바인더	S/계활물질	카르복실기 함유 중합체 (염)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		종류	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11	R-12	R-13	R-14	R-15
평균결과	전극슬러리점도 (mPa · s)	부수	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
		박리강도(N/m)	9,700	4,300	2,500	1,400	3,800	5,800	8,500	6,400	5,000	3,600	3,800	600	3,100	2,800	19,800
			11.4	12.4	11.6	10.8	12.6	11.8	11.0	11.6	11.8	12.2	12.6	13.6	12.8	13.2	9.6

[0211]

[0212]

실시에 1~14의 결과로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 이차전지 전극용 바인더를 포함하는 전극 슬러리는 점도가 낮고, 얻어진 전극의 합제층과 집전체의 박리 강도는 모두 높은 값이 얻어지며, 우수한 결착성을 나타내는 것이었다.

[0213]

이들에 대하여, 일반식(1)으로 나타내어지는 단량체로부터 유래하는 구조단위를 포함하지 않는 중합체염을 사용한 경우(비교예 1), 실시에와 비교하면, 전극 슬러리의 점도는 높고, 얻어진 전극의 합제층과 집전체의 박리 강도는 낮은 값이 나타내어졌다.

[0214]

(산업상 이용가능성)

[0215]

본 발명의 이차전지 전극용 바인더는, 종래보다 우수한 결착성을 발휘할 수 있음과 아울러, 전극 합제층용 조성물 중의 활물질 농도가 높은 경우에도 전극 슬러리 점도의 저감이 가능하다. 이 때문에, 상기 바인더를 사용해서 얻어진 전극을 구비한 이차전지는, 양호한 내구성(사이클 특성)을 나타낼 것으로 예상되고, 차재용 이차전지

에의 적용이 기대된다. 또한, 실리콘을 포함하는 활물질의 사용에도 유용하며, 전지의 고용량화에의 기여가 기대된다.

[0216] 본 발명의 이차전지 전극용 바인더는, 특히 비수 전해질 이차전지 전극에 적합하게 사용할 수 있고, 그 중에서도, 에너지 밀도가 높은 비수 전해질 리튬 이온 이차전지에 유용하다.

도면

도면1

