



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월04일
(11) 등록번호 10-2725033
(24) 등록일자 2024년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 214/22 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 214/18 (2006.01) C08F 214/26 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01) C08L 27/12 (2006.01)
H01M 50/183 (2021.01)

(52) CPC특허분류
C08F 214/22 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7039152
(22) 출원일자(국제) 2020년06월15일
심사청구일자 2021년11월30일
(85) 번역문제출일자 2021년11월30일
(65) 공개번호 10-2022-0003590
(43) 공개일자 2022년01월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/023415
(87) 국제공개번호 WO 2020/251055
국제공개일자 2020년12월17일

(30) 우선권주장
JP-P-2019-111151 2019년06월14일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP08012726 A*
JP2005350490 A*
JP2008235081 A*
JP2013139586 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이킨 고교 가부시키키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스

(72) 발명자
가미야 유스케
일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키-니시 2-쵸메 4-12 우메다 센터 빌딩 다이킨 고교 가부시키키가이샤 내
후루타니 다카히로
일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키-니시 2-쵸메 4-12 우메다 센터 빌딩 다이킨 고교 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
장수길, 최인호, 성재동

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 박인섭

(54) 발명의 명칭 **전기 화학 디바이스용 피압축 부재**

(57) 요약

일반식 (1): $CX_2^1=CF-Rf^1-X^2$ (식 중, X^1 은, 독립적으로, H 또는 F, Rf^1 은 불소화알킬렌기 또는 불소화옥시알킬렌기, X^2 는 I 또는 Br을 나타낸다)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 (1), 및 일반식 (2): $CX_2^3=CX^3-Z^1-CX^3=CX_2^3$ (식 중, X^3 은, 독립적으로, H, F, 알킬기 또는 불소화알킬기, Z^1 은, 알킬렌기, 불소화알킬렌기, 시클로알킬렌기, 불소화시클로알킬렌기, 옥시알킬렌기, 또는, 불소화옥시알킬렌기를 나타낸다)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 (2)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 가교성 기 함유 모노머에 기초하는 단위를 함유하는 불소 함유 엘라스토머를 함유하는 가교성 조성물을 가교하여 얻어지는 전기 화학 디바이스용 피압축 부재를 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08F 214/184 (2013.01)

C08F 214/186 (2013.01)

C08F 214/262 (2013.01)

C08K 5/14 (2013.01)

C08L 27/12 (2013.01)

H01M 50/183 (2023.08)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

다케무라 고오헤이

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
-니시 2-초메 4-12 우메다 센터 빌딩 다이킨 교교
가부시키키가이샤 내

야마구치 리쿠

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
-니시 2-초메 4-12 우메다 센터 빌딩 다이킨 교교
가부시키키가이샤 내

시오미 케이스케

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
-니시 2-초메 4-12 우메다 센터 빌딩 다이킨 교교
가부시키키가이샤 내

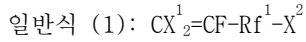
이리에 마사키

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
-니시 2-초메 4-12 우메다 센터 빌딩 다이킨 교교
가부시키키가이샤 내

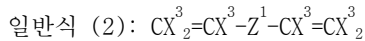
명세서

청구범위

청구항 1



(식 중, X^1 은, 독립적으로, H 또는 F, Rf^1 은 불소화알킬렌기 또는 불소화옥시알킬렌기, X^2 는 I 또는 Br을 나타낸다. 각 기의 탄소수가 2 이상인 경우에는, 각 기는, 2개의 탄소 원자 사이에 산소 원자를 갖고 있어도 되고, 방향환을 갖고 있어도 되고, 직쇄상 또는 분지쇄상이면 된다.)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 (1), 및



(식 중, X^3 은, 독립적으로, H, F, 알킬기 또는 불소화알킬기, Z^1 은, 알킬렌기, 불소화알킬렌기, 시클로알킬렌기, 불소화시클로알킬렌기, 옥시알킬렌기, 또는, 불소화옥시알킬렌기를 나타낸다. 각 기의 탄소수가 2 이상인 경우에는, 각 기는, 2개의 탄소 원자 사이에 산소 원자를 갖고 있어도 되고, 방향환을 갖고 있어도 되고, 직쇄상 또는 분지쇄상이면 된다.)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 (2)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 가교성 기 함유 모노머에 기초하는 단위와,

테트라플루오로에틸렌 단위와,

비닐리덴플루오라이드 단위를 함유하는 불소 함유 엘라스토머를 함유하는 가교성 조성물을 가교하여 얻어지는 비수 전해액 이차 전지용 피압축 부재이며,

상기 불소 함유 엘라스토머 중의 상기 테트라플루오로에틸렌 단위의 함유량이, 전체 모노머 단위에 대하여 15 내지 60몰%이고,

상기 불소 함유 엘라스토머 중의 상기 비닐리덴플루오라이드 단위의 함유량이, 전체 모노머 단위에 대하여 35 내지 70몰%인, 비수 전해액 이차 전지용 피압축 부재.

청구항 2

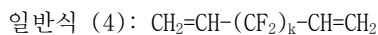
제1항에 있어서, 가교성 기 함유 모노머 (1)이



(식 중, n은 0 내지 3의 정수, m은 1 내지 5의 정수를 나타낸다)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머인, 비수 전해액 이차 전지용 피압축 부재.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 가교성 기 함유 모노머 (2)가



(식 중, k는 2 내지 8의 정수를 나타낸다)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머인, 비수 전해액 이차 전지용 피압축 부재.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가교성 조성물이, 상기 가교성 기 함유 모노머에 기초하는 단위를 함유하지 않는 불소 함유 엘라스토머를 더 함유하는, 비수 전해액 이차 전지용 피압축 부재.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가교성 조성물이, 피옥사이드 가교제를 더 함유하는, 비수 전해액 이차 전지용 피압축 부재.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 비수 전해액 이차 전지의 밀봉 부재 또는 절연 부재인, 비수 전해액 이차 전지용 피압축 부재.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 전기 화학 디바이스용 피압축 부재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 특허문헌 1에는, 관통 구멍을 갖는 전지 케이스와, 상기 케이스에 대향하도록 중첩되고, 관통 구멍을 갖는 가스킷과, 상기 케이스의 관통 구멍과 상기 가스킷의 관통 구멍을 케이스 내측으로부터 관통하도록 마련된 리벳을 구비하는 밀폐형 전지가 기재되어 있다. 이 가스킷은, 불소 고무(예를 들어, 테트라플루오로에틸렌·피플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 불화비닐리덴계(FKM), 테트라플루오로에틸렌-프로필렌계(FEPM), 등의 불소 고무), 에틸렌-프로필렌 고무(EPDM), 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 고무(EPDM), 부틸 고무 등의 절연성을 갖는 탄성 부재일 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2016-4668호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 개시에서는, 압축 영구 변형, 내전해액성이 우수하고, 또한 성형 시에 양호한 이형성을 나타내는 전기 화학 디바이스용 피압축 부재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 개시에 의하면, 일반식 (1): $CX_2^1=CF-Rf^1-X^2$

[0006] (식 중, X^1 은, 독립적으로, H 또는 F, Rf^1 은 불소화알킬렌기 또는 불소화옥시알킬렌기, X^2 는 I 또는 Br을 나타낸다. 각 기의 탄소수가 2 이상인 경우에는, 각 기는, 2개의 탄소 원자 사이에 산소 원자를 갖고 있어도 되고, 방향환을 갖고 있어도 되고, 직쇄상 또는 분지쇄상이면 된다.)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 (1), 및

[0007] 일반식 (2): $CX_2^3=CX^3-Z^1-CX^3=CX_2^3$

[0008] (식 중, X^3 은, 독립적으로, H, F, 알킬기 또는 불소화알킬기, Z^1 은, 알킬렌기, 불소화알킬렌기, 시클로알킬렌기,

불소화시클로알킬렌기, 옥시알킬렌기, 또는, 불소화옥시알킬렌기를 나타낸다. 각 기의 탄소수가 2 이상인 경우에는, 각 기는, 2개의 탄소 원자 사이에 산소 원자를 갖고 있어도 되고, 방향환을 갖고 있어도 되고, 직쇄상 또는 분지쇄상이면 된다.)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 (2)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 가교성 기 함유 모노머에 기초하는 단위를 함유하는 불소 함유 엘라스토머를 함유하는 가교성 조성물을 가교하여 얻어지는 전기 화학 디바이스용 피압축 부재가 제공된다.

- [0009] 가교성 기 함유 모노머 (1)이
- [0010] 일반식 (3): $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_n(OCF_2CF_2CH_2)_mI$
- [0011] (식 중, n은 0 내지 3의 정수, m은 1 내지 5의 정수를 나타낸다)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머인 것이 바람직하다.
- [0012] 가교성 기 함유 모노머 (2)가
- [0013] 일반식 (4): $CH_2=CH-(CF_2)_k-CH=CH_2$
- [0014] (식 중, k는 2 내지 8의 정수를 나타낸다)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머인 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 불소 함유 엘라스토머가, 테트라플루오로에틸렌 단위를 더 함유하고, 상기 불소 함유 엘라스토머 중의 테트라플루오로에틸렌 단위의 함유량이, 전체 모노머 단위에 대하여 15 내지 60몰%인 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 불소 함유 엘라스토머가, 비닐리덴플루오라이드 단위를 더 함유하고, 상기 불소 함유 엘라스토머 중의 비닐리덴플루오라이드 단위의 함유량이, 전체 모노머 단위에 대하여 35 내지 70몰%인 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 가교성 조성물이, 상기 가교성 기 함유 모노머에 기초하는 단위를 함유하지 않는 불소 함유 엘라스토머를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 가교성 조성물이, 피옥사이드 가교제를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0019] 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재는, 비수 전해액 이차 전지용 피압축 부재로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0020] 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재는, 밀봉 부재 또는 절연 부재로서 적합하게 사용할 수 있다.

발명의 효과

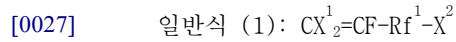
- [0021] 본 개시에 의하면, 압축 영구 변형, 내전해액성이 우수하고, 또한 성형 시에 양호한 이형성을 나타내는 전기 화학 디바이스용 피압축 부재를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 개시의 구체적인 실시 형태에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 개시는, 이하의 실시 형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0023] 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재는, 압축 변형시켜서 사용되는 부재이다. 본 발명자들은, 특정한 가교성 기 함유 모노머에 기초하는 단위를 함유하는 불소 함유 엘라스토머에 의해 형성되는 피압축 부재가, 압축 영구 변형, 내전해액성이 우수하고, 또한 성형 시에 양호한 이형성을 갖고 있어, 전기 화학 디바이스에 사용하는 피압축 부재로서 적합함을 알아내어, 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재를 완성하기에 이르렀다. 본 개시에 있어서, 압축 영구 변형이 우수하다란, 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 압축 영구 변형(%)이 작음을 말한다.
- [0024] 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재는, 불소 함유 엘라스토머를 함유하는 가교성 조성물을 가교하여 얻어지고, 불소 함유 엘라스토머는, 가교성 기 함유 모노머 (1) 및 가교성 기 함유 모노머 (2)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 가교성 기 함유 모노머에 기초하는 단위(본 개시에 있어서, 간단히 「가교성 기 함유 모노머 단위」라고 하는 경우가 있다)를 함유한다.
- [0025] 본 개시에서 사용하는 불소 함유 엘라스토머는, 비정질 플루오로 폴리머이다. 「비정질」이란, 플루오로 폴리머의 시차 주사 열량 측정 [DSC] (승온 속도 10℃/분) 혹은 시차 열분석 [DTA] (승온 속도 10℃/분)에 있어서 나타난 용해 피크(ΔH)의 크기가 4.5J/g 이하인 것을 말한다. 불소 함유 엘라스토머는, 가교함으로써 엘라스토머 특성을 나타낸다. 엘라스토머 특성이란, 폴리머를 연신할 수 있고, 폴리머를 연신하는 데 필요하게 되는 힘

이 더이상 적용되지 않게 되었을 때에, 그 원래의 길이를 유지할 수 있는 특성을 의미한다.

[0026] 가교성 기 함유 모노머 (1)은



[0028] (식 중, X^1 은, 독립적으로, H 또는 F, Rf^1 은 불소화알킬렌기 또는 불소화옥시알킬렌기, X^2 는 I 또는 Br을 나타낸다)로 표시된다.

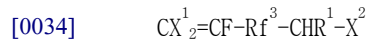
[0029] 식 중, X^1 은, 독립적으로, H 또는 F이다. X^1 로서는, 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 압축 영구 변형, 내전해액성, 또한 성형 시의 이형성이 보다 한층 우수하다는 점에서, 모두, F인 것이 바람직하다.

[0030] Rf^1 은, 불소화알킬렌기 또는 불소화옥시알킬렌기이다. 불소화알킬렌기 또는 불소화옥시알킬렌기의 탄소수가 2 이상인 경우에는, 불소화알킬렌기 또는 불소화옥시알킬렌기는, 2개의 탄소 원자 사이에 산소 원자를 포함하는 것이어도 된다. 또한, 불소화알킬렌기 또는 불소화옥시알킬렌기는, 방향환을 갖고 있어도 된다. 불소화알킬렌기 또는 불소화옥시알킬렌기는, 탄소 원자에 결합한 H의 일부 또는 전부가 F에 의해 치환되어 있으면 되고, 직쇄상이어도 되고, 분지쇄상이어도 된다.

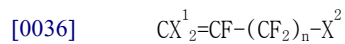
[0031] Rf^1 의 탄소수는, 바람직하게는 1 내지 40이며, 보다 바람직하게는 1 내지 30이며, 더욱 바람직하게는 2 내지 24이며, 특히 바람직하게는 3 내지 12이며, 가장 바람직하게는 3 내지 9이다.

[0032] Rf^1 로서는, 불소화옥시알킬렌기가 바람직하고, $-(ORf^2)_p-$ (식 중, Rf^2 는, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬렌기, p는 1 내지 10을 나타낸다)로 표시되는 불소화옥시알킬렌기가 보다 바람직하다.

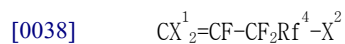
[0033] 가교성 기 함유 모노머 (1)로서는, 예를 들어, 이하의 일반식으로 표시되는 모노머를 들 수 있다. 이들은, 각각, 단독으로, 또는, 조합하여 사용할 수 있다.



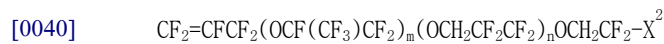
[0035] (식 중, X^1 및 X^2 는 상기한 바와 마찬가지로, Rf^3 은 불소화알킬렌기 또는 불소화옥시알킬렌기, R^1 은 H 또는 CH_3 을 나타낸다)



[0037] (식 중, X^1 및 X^2 는 상기한 바와 마찬가지로, n은 1 내지 8의 정수를 나타낸다)



[0039] (식 중, X^1 및 X^2 는 상기한 바와 마찬가지로, Rf^4 는 $-(OCF_2)_n-$ 또는 $-(OCF(CF_3))_n-$, n은 0 내지 5의 정수를 나타낸다)



[0041] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로, m은 0 내지 5의 정수, n은 0 내지 5의 정수를 나타낸다)



[0043] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로, m은 0 내지 5의 정수, n은 0 내지 5의 정수를 나타낸다)



[0045] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로, m은 0 내지 5의 정수, n은 1 내지 8의 정수를 나타낸다)

- [0046] $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_m-X^2$
- [0047] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로이고, m은 1 내지 5의 정수를 나타낸다)
- [0048] $CF_2=CFOCF_2(CF(CF_3)OCF_2)_nCF(-X^2)CF_3$
- [0049] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로이고, n은 1 내지 4의 정수를 나타낸다)
- [0050] $CF_2=CFO(CF_2)_nOCF(CF_3)-X^2$
- [0051] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로이고, n은 2 내지 5의 정수를 나타낸다)
- [0052] $CF_2=CFO(CF_2)_n-(C_6H_4)-X^2$
- [0053] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로이고, n은 1 내지 6의 정수를 나타낸다)
- [0054] $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_nOCF_2CF(CF_3)-X^2$
- [0055] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로이고, n은 1 내지 2의 정수를 나타낸다)
- [0056] $CH_2=CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-X^2$
- [0057] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로이고, n은 0 내지 5의 정수를 나타낸다),
- [0058] $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n-X^2$
- [0059] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로이고, m은 0 내지 5의 정수, n은 1 내지 3의 정수를 나타낸다)
- [0060] $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)OCF(CF_3)-X^2$
- [0061] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로임)
- [0062] $CH_2=CFCF_2OCH_2CF_2-X^2$
- [0063] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로임)
- [0064] $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_mCF_2CF(CF_3)-X^2$
- [0065] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로이고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다)
- [0066] $CF_2=CFOCF(CF_3)CF_2O(CF_2)_n-X^2$
- [0067] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로이고, n은 1 이상의 정수를 나타낸다)
- [0068] $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2-X^2$
- [0069] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로임)
- [0070] $CF_2=CF-(CF_2)_g-(O-CF_2-CF(CF_3))_h-O-(CF_2)_i-(O)_j-(CF_2)_k-CF(Rf^5)-X^2$
- [0071] (식 중, X^2 는 상기한 바와 마찬가지로이고, Rf^5 는 F 또는 CF_3 , g는 0 또는 1, h는 0 내지 3의 정수, i는 0 내지 5의 정수, j는 0 또는 1, k는 0 내지 6의 정수를 나타낸다)

- [0072] Rf³의 불소화알킬렌기 또는 불소화옥시알킬렌기의 탄소수가 2 이상인 경우에는, 불소화알킬렌기 또는 불소화옥시알킬렌기는, 2개의 탄소 원자 사이에 산소 원자를 포함하는 것이어도 된다. 또한, 불소화알킬렌기 또는 불소화옥시알킬렌기는, 방향환을 갖고 있어도 된다. 불소화알킬렌기 또는 불소화옥시알킬렌기는, 탄소 원자에 결합한 H의 일부 또는 전부가 F에 의해 치환되어 있으면 되고, 직쇄상이어도 되고, 분지쇄상이어도 된다. Rf³으로서는, 불소화옥시알킬렌기가 바람직하고, -(ORf²)_p-(식 중, Rf² 및 p는, 상기한 바와 마찬가지로)로 표시되는 불소화옥시알킬렌기가 보다 바람직하다.
- [0073] 가교성 기 함유 모노머 (1)로서는, 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 압축 영구 변형, 내전해액성, 또한 성형 시의 이형성이 보다 한층 우수하다는 점에서, 그 중에서도,
- [0074] 일반식: CX¹₂=CF-Rf³-CHR¹-X²
- [0075] (식 중, X¹, X², Rf³ 및 R¹은, 상기한 바와 마찬가지로)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머가 바람직하고,
- [0076] 일반식 (3): CF₂=CF(OCF₂CF(CF₃))_n(OCF₂CF₂CH₂)_mI
- [0077] (식 중, n은 0 내지 3의 정수, m은 1 내지 5의 정수를 나타낸다)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머가 보다 바람직하다.
- [0078] 일반식 (3)으로 표시되는 가교성 모노머로서는, CF₂=CF-OCF₂CF₂CH₂I, CF₂=CF-(OCF₂CF₂CH₂)₂I, CF₂=CF-(OCF₂CF₂CH₂)₃I, CF₂=CF-OCF₂CF(CF₃)-OCF₂CF₂CH₂I, 및 CF₂=CF-(OCF₂CF(CF₃))₂-OCF₂CF₂CH₂I로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, CF₂=CF-OCF₂CF₂CH₂I가 보다 바람직하다.
- [0079] 가교성 기 함유 모노머 (2)는
- [0080] 일반식 (2): CX³₂=CX³-Z¹-CX³=CX³₂
- [0081] (식 중, X³은, 독립적으로, H, F, 알킬기 또는 불소화알킬기, Z¹은, 알킬렌기, 불소화알킬렌기, 시클로알킬렌기, 불소화시클로알킬렌기, 옥시알킬렌기, 또는, 불소화옥시알킬렌기를 나타낸다)로 표시된다.
- [0082] 식 중, X³은, 독립적으로, H, F, 알킬기 또는 불소화알킬기이다. 알킬기 또는 불소화알킬기의 탄소수가 2 이상인 경우에는, 알킬기 또는 불소화알킬기는, 2개의 탄소 원자 사이에 산소 원자를 포함하는 것이어도 된다. 또한, 알킬기 또는 불소화알킬기는, 방향환을 갖고 있어도 된다. 알킬기 또는 불소화알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분지쇄상이어도 된다.
- [0083] X³으로서는, 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 압축 영구 변형, 내전해액성, 또한 성형 시의 이형성이 보다 한층 우수하다는 점에서, H, F, 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 불소화알킬기가 바람직하고, H, F, CH₃ 또는 CF₃이 보다 바람직하고, H 또는 F가 더욱 바람직하고, H가 특히 바람직하다.
- [0084] Z¹은, 알킬렌기, 불소화알킬렌기, 시클로알킬렌기, 불소화시클로알킬렌기, 옥시알킬렌기, 또는, 불소화옥시알킬렌기이다. 이들 기의 탄소수가 2 이상인 경우에는, 이들 기는, 2개의 탄소 원자 사이에 산소 원자를 포함하는 것이어도 된다. 또한, 이들 기는, 방향환을 갖고 있어도 된다. 이들 기는, 직쇄상이어도 되고, 분지쇄상이어도 된다.
- [0085] Z¹로서는, 플루오로알킬렌기가 바람직하고, 플루오로폴리옥시알킬렌기가 보다 바람직하다. 플루오로폴리옥시알킬렌기로서는,
- [0086] -(Q)_p-CF₂O-(CF₂CF₂O)_m-(CF₂O)_n-CF₂-(Q)_p-
- [0087] (식 중, Q는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 10의 옥시알킬렌기이며, p는 0 또는 1이며, m 및 n은, m/n비가 0.2 내지 5가 되고, 또한, 상기 식으로 표시되는 플루오로폴리옥시알킬렌기의 분자량이 500 내지 10000, 바람직하게는 1000 내지 4000의 범위가 되는 정수이다.)로 표시되는 기가 바람직하다.

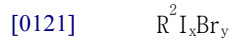
- [0088] 식 중, Q로서는, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$ (식 중, s는 1 내지 3의 정수를 나타낸다)이 바람직하다.
- [0089] 또한, Z^1 로서는,
- [0090] $-(\text{CF}_2)_a-(\text{OCF}(Z^a)\text{CF}_2)_b-\text{O}-(\text{CF}_2)_c-(\text{OCF}(Z^a)\text{CF}_2)_d-(\text{O})_e-(\text{CF}(\text{A}))_f-$
- [0091] (식 중, a는 0 내지 2의 정수, b는 0 내지 2의 정수, c는 0 내지 8의 정수, d는 0 내지 2의 정수, e는 0 또는 1, f는 0 내지 6의 정수, Z^a 는, 독립적으로, F 또는 CF_3 , A는 F 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다)로 표시되는 기를 들 수도 있다. 이러한 기를 포함하는 가교성 기 함유 모노머로서는, 예를 들어, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (식 중, n은 2 내지 6의 정수를 나타낸다)로 표시되는 모노머, $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_a-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-(\text{CF}_2)_b-\text{CF}=\text{CF}_2$ (식 중, n은 2 내지 6의 정수, a는 0 또는 1, b는 0 또는 1을 나타낸다)로 표시되는 모노머 등을 들 수 있다.
- [0092] 가교성 기 함유 모노머 (2)로서는, 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 압축 영구 변형, 내전해액성, 또한 성형 시의 이형성이 보다 한층 우수하다는 점에서, 그 중에서도,
- [0093] 일반식 (4): $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_k-\text{CH}=\text{CH}_2$
- [0094] (식 중, k는 2 내지 8의 정수를 나타낸다)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머,
- [0095] 일반식 (5): $\text{CH}_2=\text{CH}-Z^2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- [0096] (식 중, Z^2 는 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (m/n은 0.2 내지 5))로 표시되는 가교성 기 함유 모노머, 및
- [0097] 일반식 (6): $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_l-\text{O}-(\text{CF}_2)_m-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}=\text{CF}_2$
- [0098] (식 중, l 및 n은, 독립적으로, 0 또는 1, m은 2 내지 6의 정수를 나타낸다)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0099] 가교성 기 함유 모노머 (2)로서는, 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 압축 영구 변형, 내전해액성, 또한 성형 시의 이형성이 보다 한층 우수하다는 점에서, 그 중에서도, 일반식 (4) 및 일반식 (5)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하고, 일반식 (4)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머가 더욱 바람직하고, $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ 및 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 특히 바람직하고, $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ 가 가장 바람직하다.
- [0100] 불소 함유 엘라스토머는, 가교성 기 함유 모노머 단위에 추가로, 불소화 모노머 단위(단, 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 단위를 제외한다)를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0101] 불소화 모노머로서는,
- [0102] 일반식 (7): $\text{CX}^5\text{X}^6=\text{CX}^7\text{X}^8$
- [0103] (식 중, X^5 내지 X^8 은, 독립적으로, H 또는 할로젠 원자, X^8 은, H, 할로젠 원자, 카르복실기, 탄소수가 2 이상인 경우에는 2개의 탄소 원자 사이에 산소 원자를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 9의 불소화알킬기 또는 불소화알콕시기를 나타내고, X^5 내지 X^8 의 적어도 하나는 F, 불소화알킬기 또는 불소화알콕시기이다)로 표시되는 불소화 모노머를 들 수 있다.
- [0104] 불소화 모노머로서는, 헥사플루오로프로필렌(HFP), 비닐리덴플루오라이드(VdF), 테트라플루오로에틸렌(TFE), 트리플루오로에틸렌, 펜타플루오로프로필렌, 비닐플루오라이드, 헥사플루오로이소부텐, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 트리플루오로프로필렌, 펜타플루오로프로필렌, 테트라플루오로프로필렌, 헥사플루오로이소부텐, 불화비닐 등을 들 수 있는데, 엘라스토머 조성이 얻어지기 쉬운 점에서, 비닐리덴플루오라이드(VdF), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 테트라플루오로에틸렌(TFE), 트리플루오로에틸렌, 펜타플루오로프로필렌, 비닐플루오라이드, 헥사플루오로이소부텐이 바람직하다.
- [0105] 또한, 불소 함유 엘라스토머는, 불소화 모노머 단위로서, 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머

단위와는 다른 관능기 함유 불소화 모노머 단위를 함유해도 된다.

- [0106] 불소 함유 엘라스토머는, 비불소화 모노머 단위를 함유해도 된다. 비불소화 모노머로서는, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐 등의 탄소수 2 내지 10의 α -올레핀 모노머 등을 들 수 있다.
- [0107] 불소 함유 엘라스토머는, 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 압축 영구 변형, 내전해액성, 또한 성형 시의 이형성이 보다 한층 우수하다는 점에서, 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 단위에 추가로, TFE 단위를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0108] 불소 함유 엘라스토머 중의 TFE의 함유량으로서는, 전체 모노머 단위에 대하여 바람직하게는 15 내지 60몰%이며, 보다 바람직하게는 17몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 19몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 58몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 56몰% 이하이다.
- [0109] 불소 함유 엘라스토머는, 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 압축 영구 변형, 내전해액성, 또한 성형 시의 이형성이 보다 한층 우수하다는 점에서, 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 단위에 추가로, VdF 단위를 더 함유하는 것이 바람직하고, TFE 단위 및 VdF 단위를 더 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0110] 불소 함유 엘라스토머 중의 VdF 단위의 함유량으로서는, 전체 모노머 단위에 대하여 바람직하게는 35 내지 70몰%이며, 보다 바람직하게는 45몰% 이상이며, 60몰% 이하이다.
- [0111] 불소 함유 엘라스토머는, 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 압축 영구 변형, 내전해액성, 또한 성형 시의 이형성이 보다 한층 우수하다는 점에서, 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 단위에 추가로, HFP 단위를 더 함유하는 것이 바람직하고, TFE 단위 그리고 HFP 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 더 함유하는 것이 보다 바람직하고, TFE 단위, VdF 단위 그리고 HFP 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 더 함유하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0112] 불소 함유 엘라스토머로서는, VdF/HFP/가교성 기 함유 모노머 공중합체, VdF/HFP/TFE/가교성 기 함유 모노머 공중합체, VdF/CTFE/가교성 기 함유 모노머 공중합체, VdF/CTFE/TFE/가교성 기 함유 모노머 공중합체, VdF/TFE/Pr/가교성 기 함유 모노머 공중합체, VdF/Et/HFP/가교성 기 함유 모노머 공중합체 등을 들 수 있다. 불소 함유 엘라스토머로서는, 그 중에서도, VdF/HFP/TFE/가교성 기 함유 모노머 공중합체가 바람직하다.
- [0113] 불소 함유 엘라스토머가 VdF/HFP/가교성 기 함유 모노머 공중합체인 경우의 VdF/HFP의 몰비로서는, 바람직하게는 (45 내지 85)/(55 내지 15)(몰%)이며, 보다 바람직하게는 (50 내지 80)/(50 내지 20)(몰%)이며, 더욱 바람직하게는 (60 내지 80)/(40 내지 20)(몰%)이다.
- [0114] 불소 함유 엘라스토머가 VdF/HFP/TFE/가교성 기 함유 모노머 공중합체인 경우의 VdF/HFP/TFE의 몰비로서는, 바람직하게는 (25 내지 80)/(10 내지 40)/(10 내지 35)(몰%), 보다 바람직하게는 (31 내지 74)/(13 내지 37)/(13 내지 32)(몰%), 더욱 바람직하게는 (37 내지 68)/(16 내지 34)/(16 내지 29)(몰%)이다.
- [0115] 불소 함유 엘라스토머로서는, 상술한 이외에도, TFE/프로필렌/가교성 기 함유 모노머 공중합체, TFE/프로필렌/VdF/가교성 기 함유 모노머 공중합체, 에틸렌/HFP/가교성 기 함유 모노머 공중합체, 에틸렌/HFP/VdF/가교성 기 함유 모노머 공중합체, 에틸렌/HFP/TFE/가교성 기 함유 모노머 공중합체 등도 들 수 있다.
- [0116] 불소 함유 엘라스토머 중의 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 단위의 함유량으로서는, 불소화 모노머 단위 및 비불소화 모노머 단위의 합계 함유량(단, 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 단위의 함유량을 제외한다)에 대하여 바람직하게는 0.001 내지 5몰%이며, 보다 바람직하게는 0.01 내지 3몰%이며, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 1몰%이며, 특히 바람직하게는 0.05 내지 0.5몰%이다. 또한, 불소 함유 엘라스토머 중의 일반식 (1)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 단위의 함유량으로서는, 불소 함유 엘라스토머 중의 요오드 원자 또는 브롬 원자의 합계 함유율이, 후술하는 범위 내가 되는 함유량이어도 된다.
- [0117] 불소 함유 엘라스토머의 모노머 조성은, ^{19}F -NMR로 측정할 수 있다.
- [0118] 불소 함유 엘라스토머의 불소 함유율로서는, 내전해액성이 우수하다는 점에서, 67질량% 이상이 바람직하고, 68질량% 이상이 보다 바람직하고, 69질량% 이상이 더욱 바람직하다. 불소 함유율은, 불소 함유 엘라스토머의 모노머 조성에 기초하여, 계산에 의해 구할 수 있다.
- [0119] 불소 함유 엘라스토머는, 중합 시에 연쇄 이동제를 사용하여 얻어진 것이어도 된다. 상기 연쇄 이동제로서, 브롬 화합물 또는 요오드 화합물을 사용해도 된다. 브롬 화합물 또는 요오드 화합물을 연쇄 이동제로서 사용함으로써, 일반식 (1)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머에서 유래되는 요오드 원자 또는 브롬 원자에 추가로, 연쇄

이동제에서 유래되는 요오드 원자 또는 브롬 원자가 중합체 주쇄 말단 및 측쇄 말단에 도입되어, 가교점 간 거리를 균일하게 근접시킬 수 있다. 그 결과, 얻어지는 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 압축 영구 변형, 내 전해액성, 또한 성형 시의 이형성을, 일층 향상시킬 수 있다. 따라서, 불소 함유 엘라스토머는, 중합체 주쇄 말단 및 측쇄 말단의 한쪽 또는 양쪽에, 요오드 원자 또는 브롬 원자를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 불소 함유 엘라스토머는, 브롬 화합물 또는 요오드 화합물을 연쇄 이동제로서 사용한 중합 방법에 의해 얻어진 것이 바람직하다.

[0120] 브롬 화합물 또는 요오드 화합물을 사용하여 행하는 중합 방법으로서, 예를 들어, 실질적으로 무산소 상태에서, 브롬 화합물 또는 요오드 화합물의 존재 하에, 가압하면서 물 매체 중에서 유화 중합을 행하는 방법을 들 수 있다(요오드 이동 중합법). 사용하는 브롬 화합물 또는 요오드 화합물의 대표예로서는, 예를 들어, 일반식:



[0122] (식 중, x 및 y는 각각 0 내지 2의 정수이며, 또한 $1 \leq x+y \leq 2$ 를 충족하는 것이며, R^2 는 탄소수 1 내지 16의 포화 혹은 불포화의 플루오로탄화수소기 또는 클로로플루오로탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 3의 탄화수소기이며, 산소 원자를 포함하고 있어도 된다)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 브롬 화합물 또는 요오드 화합물을 사용함으로써, 요오드 원자 또는 브롬 원자가 중합체에 도입되어, 가교점으로서 기능한다.

[0123] 불소 함유 엘라스토머의 요오드 원자 및 브롬 원자의 합계 함유율로서는, 바람직하게는 0.001질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.01질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 바람직하게는 10질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 5질량% 이하이다. 불소 함유 엘라스토머에 있어서의 요오드 원자 및 브롬 원자의 결합 위치는, 불소 함유 엘라스토머의 주쇄 말단이어도 되고, 측쇄의 말단이어도 되며, 양자여도 된다. 요오드 원자 및 브롬 원자의 합계 함유율에는, 연쇄 이동제로서 사용한 브롬 화합물 또는 요오드 화합물에 의해 중합체에 도입된 요오드 원자 및 브롬 원자의 함유율, 그리고, 일반식 (1)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머를 중합함으로써 중합체에 도입된 요오드 원자 및 브롬 원자의 함유율이 포함된다.

[0124] 요오드 원자 및 브롬 원자의 합계 함유율은, 불소 함유 엘라스토머 12mg에 Na_2SO_3 을 5mg 섞고, 순수 20ml에 Na_2CO_3 과 K_2CO_3 을 일대일(중량비)로 혼합한 것을 30mg 용해한 흡수액을 사용하여, 석영제의 플라스크 중, 산소 중에서 연소시켜, 30분 방치 후, 시마즈 20A 이온 크로마토그래프를 사용하여 측정할 수 있다. 검량선은, KI 표준 용액 및 KBr 표준 용액, 요오드 이온 및 브롬 이온 0.5ppm을 포함하는 것 및 1.0ppm을 포함하는 것을 사용할 수 있다.

[0125] 요오드 화합물 및 브롬 화합물로서는, 예를 들어 1,3-디요오도퍼플루오로프로판, 2-요오도퍼플루오로프로판, 1,3-디요오도-2-클로로퍼플루오로프로판, 1,4-디요오도퍼플루오로부탄, 1,5-디요오도-2,4-디클로로퍼플루오로펜탄, 1,6-디요오도퍼플루오로헥산, 1,8-디요오도퍼플루오로옥탄, 1,12-디요오도퍼플루오로도데칸, 1,16-디요오도퍼플루오로헥사데칸, 디요오도메탄, 1,2-디요오도에탄, 1,3-디요오도-n-프로판, CF_2Br_2 , $BrCF_2CF_2Br$, $CF_3CFBrCF_2Br$, $CFC1Br_2$, $BrCF_2CFC1Br$, $CFBrC1CFC1Br$, $BrCF_2CF_2CF_2Br$, $BrCF_2CFBrOCF_3$, 1-브로모-2-요오도퍼플루오로에탄, 1-브로모-3-요오도퍼플루오로프로판, 1-브로모-4-요오도퍼플루오로부탄, 2-브로모-3-요오도퍼플루오로부탄, 3-브로모-4-요오도퍼플루오로부텐-1, 2-브로모-4-요오도퍼플루오로부텐-1, 벤젠의 모노요오도모노브로모 치환체, 디요오도모노브로모 치환체, 그리고 (2-요오도에틸) 및 (2-브로모에틸) 치환체 등을 들 수 있고, 이들 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 서로 조합하여 사용할 수도 있다.

[0126] 이들 중에서도 중합 반응성, 가교 반응성, 입수 용이성 등의 점에서, 1,4-디요오도퍼플루오로부탄, 1,6-디요오도퍼플루오로헥산, 2-요오도퍼플루오로프로판을 사용하는 것이 바람직하다.

[0127] 불소 함유 엘라스토머의 유리 전이 온도는, 고온에서의 압축 영구 변형이 우수하다는 점에서, 바람직하게는 -70℃ 이상이며, 보다 바람직하게는 -60℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 -50℃ 이상이다. 또한, 내한성이 양호한 점에서, 바람직하게는 5℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 0℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 -3℃ 이하이다.

[0128] 유리 전이 온도는, 시차 주사 열량계(메틀러·톨레도사제, DSC822e, 혹은, 히타치 테크노 사이언스사제, X-DSC823e)를 사용하여, 시료 10mg을 20℃/분으로 승온함으로써 DSC 곡선을 얻고, DSC 곡선의 2차 전이 전후의 베이스 라인의 연장선과, DSC 곡선의 변곡점에 있어서의 접선의 교점을 나타내는 온도로서 구할 수 있다.

[0129] 불소 함유 엘라스토머의 121℃에서의 무니 점도 ML(1+10)은 내열성이 양호한 점에서, 바람직하게는 10 이상이며, 보다 바람직하게는 15 이상이며, 바람직하게는 120 이하이고, 보다 바람직하게는 100 이하이다. 무

니 점도는, ASTM-D1646 및 JIS K6300에 준거하여 측정하는 값이다.

- [0130] 불소 함유 엘라스토머의 수 평균 분자량(Mn)은 바람직하게는 1000 내지 300000이며, 보다 바람직하게는 10000 내지 200000이다. 불소 함유 엘라스토머의 분자량 분포(중량 평균 분자량 Mw/수 평균 분자량 Mn)는 바람직하게는 1.3 이상이며, 보다 바람직하게는 1.5 이상이며, 바람직하게는 8 이하이다. 수 평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw), 및 Mw/Mn은, GPC법에 의해 측정하는 값이다.
- [0131] 불소 함유 엘라스토머는, 분지형 불소 함유 엘라스토머여도 된다. 분지형 불소 함유 엘라스토머는, 절대 중량 분자량 및 고유 점도를, 횡축이 절대 중량 분자량이고, 종축이 고유 점도인 마크-하윈 플롯으로 플롯했을 때의 마크-하윈 구배 a가, 바람직하게는 0.6 미만이다. 하한은, 0이면 된다.
- [0132] 마크-하윈 플롯이란, 폴리머의 장쇄 분지의 상태를 보기 위하여 제작하는 것이며, 횡축을 절대 중량 분자량으로 하고, 종축을 고유 점도로 하는 그래프이다. 이 마크-하윈 플롯으로부터는, 폴리머의 장쇄 분지의 상태를 알 수 있고, 특히 절대 중량 분자량 및 고유 점도를 플롯하여 산출되는 마크-하윈 구배 a는, 불소 함유 엘라스토머의 장쇄 분지의 정도를 특정할 수 있어, 물질을 특정하는(구분하는) 파라미터로서도 사용할 수 있다. 동일한 절대 중량 분자량의 폴리머끼리라도, 장쇄의 분지가 많으면 가장 긴 쇠의 분자량은 작아져, 고유 점도는 작아진다. 따라서, 동일한 절대 중량 분자량의 폴리머끼리에서는, 구배 a가 작아질수록(즉 절대 중량 분자량에 대한 고유 점도가 작아지기 때문에) 장쇄의 분지가 많은 것을 나타내고 있고, 한편, 직쇄형의 폴리머의 구배 a는 크다. 절대 중량 분자량은, 예를 들어 GPC 광산란에 의해 구할 수 있다.
- [0133] 상기 가교성 조성물은, 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 단위를 함유하는 불소 함유 엘라스토머(이하, 「불소 함유 엘라스토머 (A)」 라고 하는 경우가 있다)에 추가로, 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 단위를 함유하지 않는 불소 함유 엘라스토머(이하, 「불소 함유 엘라스토머 (B)」 라고 하는 경우가 있다)를 더 함유하는 것도 바람직하다.
- [0134] 불소 함유 엘라스토머 (B)로서는, VdF/HFP 공중합체, VdF/HFP/TFE 공중합체, TFE/프로필렌 공중합체, TFE/프로필렌/VdF 공중합체, 에틸렌/HFP 공중합체, 에틸렌/HFP/VdF 공중합체, 에틸렌/HFP/TFE 공중합체, VdF/TFE/퍼플루오로(알킬비닐에테르)(PAVE) 공중합체, 및 VdF/CTFE 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, VdF/HFP 공중합체 및 VdF/HFP/TFE 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.
- [0135] PAVE로서는, 퍼플루오로(메틸비닐에테르)(PMVE), 퍼플루오로(에틸비닐에테르)(PEVE), 퍼플루오로(프로필비닐에테르)(PPVE) 등을 들 수 있다.
- [0136] 불소 함유 엘라스토머 (B)로서는, 퍼옥사이드 가교 가능한 불소 함유 엘라스토머가 바람직하고, 요오드 원자, 브롬 원자, 시아노기 등의 퍼옥사이드 가교 가능한 가교 부위를 갖는 불소 함유 엘라스토머가 보다 바람직하다. 또한, 불소 함유 엘라스토머 (B)는 브롬 화합물 또는 요오드 화합물을 연쇄 이동제로서 사용한 중합 방법에 의해 얻어진 것인 것이 바람직하다.
- [0137] 불소 함유 엘라스토머 (B)의 유리 전이 온도는, 바람직하게는 -70℃ 이상이며, 보다 바람직하게는 -60℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 -50℃ 이상이다. 또한, 내한성이 양호한 점에서, 바람직하게는 5℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 0℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 -3℃ 이하이다.
- [0138] 불소 함유 엘라스토머 (B)의 121℃에서의 무니 점도 ML(1+10)은 바람직하게는 10 이상이며, 보다 바람직하게는 20 이상이며, 바람직하게는 120 이하이고, 보다 바람직하게는 100 이하이다.
- [0139] 불소 함유 엘라스토머 (B)의 수 평균 분자량(Mn)은 바람직하게는 1000 내지 250000이며, 보다 바람직하게는 5000 내지 140000이며, 더욱 바람직하게는 15000 내지 100000이다. 불소 함유 엘라스토머 (B)의 분자량 분포(중량 평균 분자량 Mw/수 평균 분자량 Mn)는 바람직하게는 1.1 이상이며, 바람직하게는 4 이하이다.
- [0140] 불소 함유 엘라스토머 (B)는 직쇄형 불소 함유 폴리머인 것이 바람직하다. 불소 함유 엘라스토머 (B)는 절대 중량 분자량 및 고유 점도를, 횡축이 절대 중량 분자량이고, 종축이 고유 점도인 마크-하윈 플롯으로 플롯했을 때의 마크-하윈 구배 a가, 바람직하게는 0.6 이상이다. 상한은 1이면 된다.
- [0141] 상기 가교성 조성물에 있어서의, 불소 함유 엘라스토머 (A)와, 불소 함유 엘라스토머 (B)의 질량비((A)/(B))로서는, 바람직하게는 10 내지 90/90 내지 10이며, 보다 바람직하게는 20 내지 80/80 내지 20이다.
- [0142] 불소 함유 엘라스토머 (A)와 불소 함유 엘라스토머 (B)를 함유하는 조성물은, 예를 들어 다음의 방법에 의해 조

제할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

- [0143] (1) 불소 함유 엘라스토머 (A)를 중합한 후, 동일한 중합조에서 계속하여 불소 함유 엘라스토머 (B)를 중합하는 방법(1조법).
- [0144] (2) 불소 함유 엘라스토머 (A)의 수성 분산액과 불소 함유 엘라스토머 (B)의 수성 분산액을 혼합하는 방법(습식 혼합법).
- [0145] (3) 불소 함유 엘라스토머 (A)와 불소 함유 엘라스토머 (B)를 드라이 블렌드하는 방법(건식 혼합법).
- [0146] (4) 불소 함유 엘라스토머 (A)의 유기 용제 분산액과 불소 함유 엘라스토머 (B)의 유기 용제 분산액을 혼합하는 방법.
- [0147] 상기 불소 함유 엘라스토머는, 일반적인 라디칼 중합법에 의해 제조할 수 있다. 중합 형태는, 괴상 중합, 용액 중합, 현탁 중합 및 유화 중합의 어느 형태여도 되지만, 공업적으로 실시가 용이한 것으로부터, 유화 중합인 것이 바람직하다.
- [0148] 상기 중합에 있어서는, 중합 개시제, 연쇄 이동제, 계면 활성제, 및 용매를 사용할 수 있고, 각각 종래 공지된 것을 사용할 수 있다.
- [0149] 상기 가교성 조성물은, 불소 함유 엘라스토머 및 가교제를 함유하는 것이 바람직하다. 가교제로서는, 폴리아민 가교, 폴리올 가교, 피옥사이드 가교 등에서 통상 사용되는 가교제이면 특별히 한정되지 않지만, 폴리아민 화합물, 폴리히드록시 화합물 및 피옥사이드 가교제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 일반식 (1) 및 (2)로 표시되는 가교성 기 함유 모노머 단위를 함유하는 불소 함유 엘라스토머가 피옥사이드 가교 가능한 불소 함유 엘라스토머인 것으로부터, 피옥사이드 가교제가 보다 바람직하다.
- [0150] 피옥사이드 가교제로서는, 유기 과산화물이 바람직하다. 유기 과산화물로서는, 열이나 산화 환원계의 존재 하에서 용이하게 라디칼을 발생할 수 있는 유기 과산화물이면 되고, 예를 들어 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,5,5-트리메틸시클로hex산, 2,5-디메틸hex산-2,5-디히드로피옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, a, a-비스(t-부틸퍼옥시)-p-디이소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)hex산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)-hex신-3, 벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시벤젠, t-부틸퍼옥시말레산, t-부틸퍼옥시이소프로필카르보네이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)hex산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)-hex신-3이 바람직하다.
- [0151] 가교제가 유기 과산화물일 경우, 상기 가교성 조성물은 가교 보조제를 포함하는 것이 바람직하다. 가교 보조제로서는, 예를 들어, 트리알릴시아누레이드, 트리메탈릴이소시아누레이드, 트리알릴이소시아누레이드(TAIC), 트리아크릴포르말, 트리알릴트리멜리테이트, N,N'-m-페닐렌비스말레이미드, 디프로파르길테레프탈레이트, 디알릴프탈레이트, 테트라알릴테레프탈레이트아미드, 트리알릴포스페이트, 비스말레이미드, 불소화트리알릴이소시아누레이드(1,3,5-트리스(2,3,3-트리플루오로-2-프로페닐)-1,3,5-트리아진-2,4,6-트리온), 트리스(디알릴아민)-S-트리아진, 아인산트리알릴, N,N-디알릴아크릴아미드, 1,6-디비닐도데카플루오로hex산, hex사알릴포스포르아미드, N,N,N',N'-테트라알릴프탈아미드, N,N,N',N'-테트라알릴말론아미드, 트리비닐이소시아누레이드, 2,4,6-트리비닐메틸트리실록산, 트리(5-노르보르넨-2-메틸렌)시아누레이드, 트리알릴포스파이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 가교성 및 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 물성이 우수한 점에서, 트리알릴이소시아누레이드(TAIC)가 바람직하다.
- [0152] 상기 가교성 조성물의 가교제의 함유량으로서는, 불소 함유 엘라스토머 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.01 내지 10질량부이며, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5질량부이다. 가교제가 너무 적으면, 가교도가 부족하기 때문에, 얻어지는 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 성능이 손상되는 경향이 있고, 가교제가 너무 많으면, 가교 밀도가 너무 높아지기 때문에 가교 시간이 길어짐에 더하여, 경제적으로도 바람직하지 않다.
- [0153] 가교 보조제의 배합량은, 불소 함유 엘라스토머 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.01 내지 10질량부이며, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5.0질량부이다. 가교 보조제가 너무 적으면, 가교 시간이 실용에 견디지 못할 만큼 길어지는 경향이 있고, 가교 보조제가 너무 많으면, 가교 시간이 너무 빨라짐에 더하여, 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 내압축 영구 변형성도 악화되는 경향이 있다.
- [0154] 상기 가교성 조성물은 충전제를 포함하는 것도 바람직하다. 충전제로서는, 산화칼슘, 산화티타늄, 산화알루미늄 등의 금속 산화물; 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화칼슘 등의 금속 수산화물; 탄산마그네슘, 탄산알루미늄, 탄산칼슘, 탄산바륨 등의 탄산염; 규산마그네슘, 규산칼슘, 규산나트륨, 규산알루미늄 등의 규산염; 황

산알루미늄, 황산칼슘, 황산바륨 등의 황산염; 합성 하이드로탈사이트, 이황화몰리브덴, 황화철, 황화구리 등의 금속 황화물; 규조토, 아스베스토, 리토폰(황화아연/황화바륨), 그래파이트, 카본 블랙, 불화카본, 불화갈슘, 코크스, 석영 미분말, 아연화, 탈크, 운모 분말, 윌라스토나이트, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 각종 위스커, 유리 섬유, 유기 보강제, 유기 충전제, 폴리테트라플루오로에틸렌, 마이카, 실리카, 셀라이트, 클레이 등을 들 수 있다.

- [0155] 상기 가교성 조성물의 충전제의 함유량으로서는, 불소 함유 엘라스토머 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.01 내지 50질량부이며, 보다 바람직하게는 1 내지 30질량부이다.
- [0156] 상기 가교성 조성물은, 상기 불소 함유 엘라스토머, 및 원한다면 가교제, 가교 보조제, 충전제 등을, 혼련하여 얻어진 것이 바람직하다.
- [0157] 상기 혼련에는, 오픈 롤, 밴버리 믹서, 가압 니더, 압출기 등을 사용할 수 있다.
- [0158] 상기 가교성 조성물을 가교함으로써, 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재를 얻을 수 있다. 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재는, 상기 가교성 조성물을 성형하고, 얻어진 성형품을 가교함으로써 제조할 수도 있고, 성형과 가교를 동시에 행함으로써 제조할 수도 있다.
- [0159] 성형 방법은, 특별히 한정되지 않고 예를 들어, 압축 성형, 압출 성형, 트랜스퍼 성형, 사출 성형 등을 들 수 있다. 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재는, 이형성이 우수하다는 점에서, 금형을 사용한 성형 방법을 채용한 경우에도, 높은 생산성으로 생산할 수 있다.
- [0160] 가교는, 예를 들어, 금형으로 가열 압축하는 방법, 가열된 금형에 압입하는 방법, 압출기로 압출한 후 가교하는 방법 등의 통상의 방법으로 행할 수 있다. 가교도 1차 가교, 마지막으로 2차 가교의 순으로 행하여, 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재를 얻을 수 있다.
- [0161] 1차 가교 조건으로서는, 150 내지 230℃에서 5 내지 120분간 행하는 것이 바람직하고, 150 내지 200℃에서 5 내지 90분간 행하는 것이 보다 바람직하고, 160 내지 190℃에서 10 내지 60분간 행하는 것이 특히 바람직하다. 가교 수단으로서는, 공지된 가교 수단을 사용하면 되고, 예를 들어 프레스 가교 등을 들 수 있다.
- [0162] 2차 가교 조건으로서는, 160 내지 320℃에서 2 내지 168시간 행하는 것이 바람직하고, 180 내지 310℃에서 4 내지 36시간 행하는 것이 보다 바람직하다. 가교 수단으로서는, 공지된 가교 수단을 사용하면 되고, 예를 들어 오븐 가교 등을 들 수 있다.
- [0163] 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 크기나 형상은 용도에 따라서 적절히 설정하면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재의 형상은, 예를 들어, 환상이면 된다. 또한, 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재는, 평면으로 보아 각형, 원형, 타원형, 모서리를 둥글게 한 사각형 등의 형상을 갖고, 또한 그 중앙부에 관통 구멍을 갖는 것이어도 된다.
- [0164] 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재는, 전기 화학 디바이스를 구성하는 부재이며, 압축 변형시켜서 사용되는 부재이다. 전기 화학 디바이스로서는, 전기 에너지와 화학 에너지를 변환하는 디바이스이면 특별히 한정되지 않지만, 리튬 이온 이차 전지 등의 전지, 리튬 이온 캐패시터, 하이브리드 캐패시터, 전기 이중층 캐패시터, 알루미늄 전해 콘덴서 등을 들 수 있다. 전기 화학 디바이스로서는, 리튬 이온 이차 전지 또는 리튬 이온 캐패시터가 바람직하다. 전기 화학 디바이스의 구성 부재로서는, 예를 들어, 전기 화학 디바이스용 밀봉 부재, 전기 화학 디바이스용 절연 부재 등을 들 수 있다.
- [0165] 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재는, 예를 들어, 밀봉 가스킷, 밀봉 패킹 등의 밀봉 부재, 절연 가스킷, 절연 패킹 등의 절연 부재로서, 적합하게 이용할 수 있다. 밀봉 부재는, 액체 혹은 기체의 누출 또는 외부로부터의 액체 혹은 기체의 침입을 방지하기 위하여 사용되는 부재이다. 절연 부재는, 전기를 절연하기 위하여 사용되는 부재이다. 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재는, 밀봉 및 절연의 양쪽 목적을 위하여 사용되는 부재여도 된다.
- [0166] 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재는, 압축 영구 변형 및 내전해액성이 우수하다는 점에서, 전지용 피압축 부재로서 적합하게 사용할 수 있고, 이차 전지용 피압축 부재로서 특히 적합하게 사용할 수 있다.
- [0167] 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재는, 비수 전해액 이차 전지에 사용되는 전해액에 대하여 우수한 내성(내전해액성)을 갖고 있다. 따라서, 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재는, 비수 전해액 이차 전지용 피압축 부재로서 적합하게 사용할 수 있고, 비수 전해액 리튬 이온 이차 전지용 피압축 부재로서 특히 적합

하게 사용할 수 있다.

[0168] 상기 비수 전해액 이차 전지로서는, 정극판(정극 시트), 세퍼레이터, 부극판(부극 시트), 전지 케이스, 밀봉체 및 가스킷을 구비하고 있고, 상기 가스킷으로서, 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재를 구비하는 비수 전해액 이차 전지를 들 수 있다.

[0169] 비수 전해액 이차 전지는, 예를 들어, 개구부를 갖는 전지 케이스와, 상기 전지 케이스에 수용된 정극판, 세퍼레이터, 부극판 및 비수 전해액과, 상기 전지 케이스의 상기 개구부를 밀봉하는 밀봉체를 구비하고 있다. 상기 전지 케이스와 상기 밀봉체는, 가스킷에 의해 밀봉된다. 상기 밀봉체는, 외부 접속 단자(정극 단자 또는 부극 단자)를 겸하고 있어도 된다.

[0170] 또한, 비수 전해액 이차 전지는, 예를 들어, 개구부를 갖는 전지 케이스와, 상기 전지 케이스에 수용된 정극판, 세퍼레이터, 부극판 및 비수 전해액과, 상기 전지 케이스의 상기 개구부를 밀봉하는 밀봉체를 구비하고 있고, 상기 밀봉체에, 정극판(정극판 또는 부극판)과 전기적으로 접속되는 전극 단자(정극 단자 또는 부극 단자)가 마련되어 있다. 상기 밀봉체와 상기 전극 단자는, 가스킷에 의해 밀봉된다.

[0171] 가스킷에 의해 밀봉함으로써, 비수 전해액의 누출이 방지됨과 함께, 비수 전해액 이차 전지의 내부에의 물의 침입이 방지된다. 또한, 가스킷에 의해 밀봉함으로써, 정극 단자와 부극 단자 간이 절연되어서, 단자 간에서의 단락이 방지된다. 따라서, 가스킷에는, 절연성과 함께, 낮은 압축 영구 변형률 및 우수한 내전해액성이 요구된다.

[0172] 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재를 구비하는 비수 전해액 이차 전지에 있어서는, 부재 간을 밀봉하기 위해서, 가스킷으로서, 상기 전기 화학 디바이스용 피압축 부재가 사용되고 있다. 본 개시의 전기 화학 디바이스용 피압축 부재는, 절연성과 함께, 낮은 압축 영구 변형률 및 우수한 내전해액성을 갖고 있는 것으로부터, 상기 비수 전해액 이차 전지에 의하면, 절연성이 장기간 유지되고, 게다가, 비수 전해액의 누액 및 외부로부터의 물의 침입이 발생하기 어려워, 누액 및 물의 침입이 장기간 방지된다.

[0173] 비수 전해액 이차 전지에 사용되는 전해액은, 용매를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 용매의 함유량은, 전해액 중 70 내지 99.999질량%인 것이 바람직하고, 80질량% 이상이 보다 바람직하고, 92질량% 이하가 보다 바람직하다.

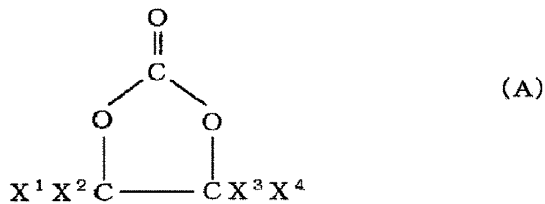
[0174] 상기 용매는, 카르보네이트 및 카르복실산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 카르보네이트는, 환상 카르보네이트여도 되고, 선상 카르보네이트여도 된다.

[0175] 상기 환상 카르보네이트는, 비불소화 환상 카르보네이트여도 되고, 불소화 환상 카르보네이트여도 된다.

[0176] 상기 비불소화 포화 환상 카르보네이트로서는, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 시스-2,3-펜틸렌카르보네이트, 시스-2,3-부틸렌카르보네이트, 2,3-펜틸렌카르보네이트, 2,3-부틸렌카르보네이트, 1,2-펜틸렌카르보네이트, 1,2-부틸렌카르보네이트 및 부틸렌카르보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0177] 상기 불소화 환상 카르보네이트는, 불소화 포화 환상 카르보네이트여도 되고, 불소화 불포화 환상 카르보네이트여도 된다.

[0178] 상기 불소화 포화 환상 카르보네이트는, 불소 원자를 갖는 포화 환상 카르보네이트이며, 구체적으로는, 하기 일 반식 (A):



[0179]

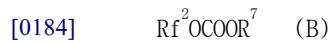
[0180] (식 중, X^1 내지 X^4 는 동일하거나 또는 다르고, 각각 -H, -CH₃, -C₂H₅, -F, 에테르 결합을 가져도 되는 불소화알킬기, 또는, 에테르 결합을 가져도 되는 불소화알콕시기를 나타낸다. 단, X^1 내지 X^4 의 적어도 하나는, -F, 에테르 결합을 가져도 되는 불소화알킬기, 또는, 에테르 결합을 가져도 되는 불소화알콕시기이다.)로 표시되는 화

합물을 들 수 있다. 상기 불소화알킬기란, $-CF_3$, $-CF_2H$, $-CH_2F$ 등이다.

[0181] 상기 쇄상 카르보네이트는, 비불소화 쇄상 카르보네이트여도 되고, 불소화 쇄상 카르보네이트여도 된다.

[0182] 상기 비불소화 쇄상 카르보네이트로서는, 예를 들어, $CH_3OC(=O)OCH_3$ (디메틸카르보네이트: DMC), $CH_3CH_2OC(=O)OCH_2CH_3$ (디에틸카르보네이트: DEC), $CH_3CH_2OC(=O)OCH_3$ (에틸메틸카르보네이트: EMC), $CH_3OC(=O)OCH_2CH_2CH_3$ (메틸프로필카르보네이트), 메틸부틸카르보네이트, 에틸프로필카르보네이트, 에틸부틸카르보네이트, 디프로필카르보네이트, 디부틸카르보네이트, 메틸이소프로필카르보네이트, 메틸-2-페닐페닐카르보네이트, 페닐-2-페닐페닐카르보네이트, 트랜스-2,3-펜틸렌카르보네이트, 트랜스-2,3-부틸렌카르보네이트, 에틸페닐카르보네이트 등의 탄화수소계 쇄상 카르보네이트를 들 수 있다. 그 중에서도, 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 디메틸카르보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0183] 상기 불소화 쇄상 카르보네이트로서는, 일반식 (B):



[0185] (식 중, Rf^2 는, 탄소수 1 내지 7의 불소화알킬기이며, R^7 은, 탄소수 1 내지 7의 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 알킬기이다.)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0186] Rf^2 는, 탄소수 1 내지 7의 불소화알킬기이며, R^7 은, 탄소수 1 내지 7의 불소 원자를 포함하고 있어도 되는 알킬기이다. 상기 불소화알킬기는, 알킬기가 갖는 수소 원자의 적어도 하나를 불소 원자로 치환한 것이다. R^7 이 불소 원자를 포함하는 알킬기일 경우, 불소화알킬기가 된다.

[0187] 상기 쇄상 카르복실산에스테르는, 비불소화 쇄상 카르복실산에스테르여도 되고, 불소화 쇄상 카르복실산에스테르여도 된다.

[0188] 상기 용매는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0189] 상기 용매가 상기 환상 카르보네이트와, 상기 쇄상 카르보네이트 및 상기 쇄상 카르복실산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 경우, 상기 환상 카르보네이트와, 상기 쇄상 카르보네이트 및 상기 쇄상 카르복실산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 합계로, 10 내지 100체적% 포함하는 것이 바람직하고, 30 내지 100체적% 포함하는 것이 보다 바람직하고, 50 내지 100체적% 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0190] 비수 전해액 이차 전지에 사용되는 전해액은, 추가로, 전해질염을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 전해질염으로서, 리튬염, 암모늄염, 금속염 이외에, 액체상의 염(이온성 액체), 무기 고분자형의 염, 유기 고분자형의 염 등, 전해액에 사용할 수 있는 임의의 것을 사용할 수 있다.

[0191] 리튬 이온 이차 전지용 전해액의 전해질염으로서, 리튬염이 바람직하다.

[0192] 상기 리튬염으로서 임의의 것을 사용할 수 있고, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다. 예를 들어, $LiPF_6$, $LiN(FSO_2)_2$ 및 $LiBF_4$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 리튬염이 바람직하다.

[0193] 이들 전해질염은 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 된다. 2종 이상을 병용하는 경우의 바람직한 일례는, $LiPF_6$ 과 $LiBF_4$ 의 병용이나, $LiPF_6$ 과 $LiPO_2F_2$, $C_2H_5OSO_3Li$ 또는 FSO_3Li 의 병용이며, 고온 보존 특성, 부하 특성이나 사이클 특성을 향상시키는 효과가 있다.

[0194] 이 경우, 전해액 전체 100질량%에 대한 $LiPF_6$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiBF_4$, $LiPO_2F_2$, $C_2H_5OSO_3Li$ 또는 FSO_3Li 의 배합량에 제한은 없고, 본 개시의 효과를 현저하게 손상시키지 않는 한 임의이지만, 전해액에 대하여 통상적으로, 0.01질량% 이상, 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 또한, 통상 30질량% 이하, 바람직하게는 20질량% 이하, 보다 바람직하게는 10질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5질량% 이하이다.

[0195] 전해액 중의 이들의 전해질염의 농도는, 특별히 제한되지 않는다. 전해액의 전기 전도율을 양호한 범위로 하여, 양호한 전지 성능을 확보하는 점에서, 전해액 중의 리튬의 총 몰농도는, 바람직하게는 0.3mol/L 이상, 보다 바람직하게는 0.4mol/L 이상, 더욱 바람직하게는 0.5mol/L 이상이며, 또한, 바람직하게는 3mol/L 이하, 보다 바람직하게는 2.5mol/L 이하, 더욱 바람직하게는 2.0mol/L 이하이다.

- [0196] 이상, 실시 형태를 설명했지만, 특허 청구 범위의 취지 및 범위로부터 이탈하지 않고, 형태나 상세의 다양한 변경이 가능함이 이해될 것이다.
- [0197] 실시예
- [0198] 다음으로 본 개시의 실시 형태에 대하여 실시예를 들어서 설명하지만, 본 개시는 이러한 실시예에만 한정되는 것은 아니다.
- [0199] 실시예의 각 수치는 이하의 방법에 의해 측정하였다.
- [0200] <조성 분석>
- [0201] ¹⁹F-NMR을 사용하여 측정하였다.
- [0202] 측정 장치: 베리안사제 VNMRS400
- [0203] 공명 주파수: 376.04(Sfrq)
- [0204] 펄스폭: 30° (pw=6.8)
- [0205] <불소 원자 함유율>
- [0206] 불소 함유 엘라스토머의 모노머 조성으로 산출하였다.
- [0207] <요오드 원자 함유율>
- [0208] 불소 함유 엘라스토머 12mg에 Na₂SO₃을 5mg 섞고, 순수 20ml에 Na₂CO₃과 K₂CO₃을 일대일(중량비)로 혼합한 것을 30mg 용해한 흡수액을 사용하여, 석영제의 플라스크 중, 산소 중에서 연소시켜, 30분 방치 후, 시마즈 20A 이온 크로마토그래프를 사용하여 측정하였다. 검량선으로서, KI 표준 용액, 요오드 이온 0.5ppm을 포함하는 것 및 1.0ppm을 포함하는 것을 사용하였다.
- [0209] <유리 전이 온도(Tg)>
- [0210] 시차 주사 열량계(메틀러·톨레도사제, DSC822e, 혹은, 히타치 테크노 사이언스사제, X-DSC823e)를 사용하여, 시료 10mg을 20℃/분으로 승온함으로써 DSC 곡선을 얻고, DSC 곡선의 2차 전이 전후의 베이스 라인의 연장선과, DSC 곡선의 변곡점에 있어서의 접선의 교점을 나타내는 온도를 유리 전이 온도로 하였다.
- [0211] <무니 점도(ML(1+10) 121℃)>
- [0212] ASTM-D1646 및 JIS K6300-1에 준거하여 측정하였다.
- [0213] 측정 기기: 우에지마 세이사쿠쇼사제의 자동 무니 점도계
- [0214] 로터 회전수: 2rpm
- [0215] 측정 온도: 121℃
- [0216] <중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn), 분자량 분포(Mw/Mn)>
- [0217] 다음의 장치 및 조건에서 측정하였다.
- [0218] 장치: HLC-8020(도소사제)
- [0219] 칼럼: GPC KF-806M 2개
- [0220] GPC KF-801 1개
- [0221] GPC KF-802 1개
- [0222] 검출기: 시차 굴절률계
- [0223] 전개 용매: 테트라히드로푸란
- [0224] 온도: 35℃
- [0225] 시료 농도: 0.1중량%

- [0226] 표준 시료: 단분산 폴리스티렌 각종((Mw/Mn)=1.14(Max)), TSK standard POLYSTYRENE(도소사제)
- [0227] <가교 특성>
- [0228] 레오미터(M&K사제, MDRH2030)를 사용하여, 160℃에서 10분의 조건에서, 가교성 조성물의 가교 곡선을 구하고, 토크의 변화로부터, 최저 점도(ML), 최고 점도(MH), 유도 시간(T10) 및 최적 가교 시간(T90)을 구하였다.
- [0229] <100% 모듈러스(M100)>
- [0230] 가교성 조성물을, 160℃에서 10분간의 조건에서 1차 가교시킨 후, 180℃에서 4시간의 조건에서 2차 가교시켜서, 두께 2mm의 시트로 하고, 얻어진 시트를 사용하여, JIS-K6251에 준하여 측정하였다.
- [0231] <인장 파단 강도(Tb) 및 인장 파단 신도(Eb)>
- [0232] 가교성 조성물을, 160℃에서 10분간의 조건에서 1차 가교시킨 후, 180℃에서 4시간의 조건에서 2차 가교시켜서, 두께 2mm의 시트로 하고, 얻어진 시트를 사용하여, JIS-K6251에 준하여 측정하였다.
- [0233] <경도>
- [0234] 가교성 조성물을, 160℃에서 10분간의 조건에서 1차 가교시킨 후, 180℃에서 4시간의 조건에서 2차 가교시켜서, 두께 2mm의 시트로 하고, 얻어진 시트를 사용하여, JIS-K6253에 준하여, 경도(PEAK값)를 측정하였다.
- [0235] <압축 영구 변형>
- [0236] JIS-B2401에 규정된 P-24 사이즈의 O-링 압축 영구 변형을 JIS-K6262에 준하여 측정하였다. 구체적으로는, 실시예 및 비교예에서 얻어진 2차 가교 후의 O-링을, 25% 가압 압축 하에, 200℃에서 72시간 유지한 뒤 개방하고, 25℃의 항온실 내에 30분간 방치한 후, O-링의 두께를 측정하고, 압축 영구 변형을 구하였다.
- [0237] <내전해액성>
- [0238] 두께 2mm의 가교 후 시트로부터 한 변이 2cm인 정사각형의 시험편을 잘라내고, 60℃의 리튬 이온 이차 전지용 비수 전해액(1M-LiPF₆, 에틸렌카르보네이트/에틸메틸카르보네이트=30/70(체적%))에 침지시켜, 72시간 방치한 후, 이하의 식에 의해 체적 팽윤율을 측정하였다. 체적 팽윤율이 낮을수록, 내전해액성이 우수하다.
- [0239] $\Delta V = (V - V_0) / V_0 \times 100$
- [0240] ΔV : 체적 팽윤율
- [0241] V₀: 침지 전의 시험편 체적
- [0242] V: 침지 후의 시험편 체적
- [0243] <이형성>
- [0244] 한번에 65개의 O-링을 제작할 수 있는 캐비티를 구비하는 금형을, 진공 프레스기에 설치하고, 챔버 내를 탈기한 후, 금형에 가교성 조성물을 충전하였다. 충전한 가교성 조성물을, 10MPa의 압력으로 프레스하고, 160℃에서 7분간의 조건에서 1차 가교시켜서 O-링 시트를 얻은 후, 얻어진 O-링 시트를 금형으로부터 취출하였다. 이들 조작을 이형체의 도포 없이 합계로 3회 반복하였다. 3회의 성형에 사용한 금형 및 3회째의 성형에서 얻어진 O-링 시트를 관찰하고, 이하의 기준에 의해 이형성을 평가하였다.
- [0245] ○: 금형의 상하면에 버나 부착물에 의한 오염이 적어, 성형 불량 O-링이 적다.
- [0246] ×: O-링 시트가 갈라지거나, 버 오염이 많이 있어, O-링에 갈라짐이나 움푹 파임과 같은 성형 불량이 두드러진다.
- [0247] 제작예 1
- [0248] 교반 장치로서, 전자기 유도 교반 장치를 갖는 내용적 3리터의 중합조에, 순수 1925g과 C₅F₁₁COONH₄ 3.85g과 2,3,3,3-테트라플루오로-2-[1,1,2,3,3,3-헥사플루오로-2-(1,1,2-트리플루오로알릴옥시)프로폭시]프로피온산암모늄염 0.096g을 투입하고, 계 내를 충분히 질소 치환한 뒤 감압으로 하였다. 이 조작을 5회 반복한 뒤, 560rpm에서의 교반 하에 80℃까지 승온하고, VdF/TFE/HFP=19.3/11.5/69.2(몰%)로 되도록 내압을 1.47MPa로 유지하였다. 계속해서, 순수에 용해한 과황산암모늄(APS) 0.019g을 질소 가스로 압입하고, 내압을 유지하도록 VdF/TFE/HFP=50.3/19.3/30.4(몰%)로 조정된 모노머 혼합물을 연속적으로 580g 압입할 때까지 반응을 계속시켰

다. 또한, 반응 종료까지의 3시간 간격으로 분할 압입한 것을 포함하여 도입한 APS 총량은 0.19g이었다. 모노머 혼합물을 12.8g 공급한 때에, 1,6-디요오도페플루오로헥산 0.29g, 또한 201.2g 공급한 때에, IM 모노머 (CF₂=CFOCF₂CF₂CH₂I) 2.09g, 또한 243.2g 공급한 때에, 1,6-디요오도페플루오로헥산 2.05g, 또한 303.4g 공급한 때에, IM 모노머 2.09g, 또한 375.6g 공급한 때에, IM 모노머 2.09g, 또한 445.8g 공급한 때에, IM 모노머 2.09g을 질소 가스로 압입하였다.

[0249] 반응 종료 후에 중합조 내를 대기압으로 복귀시켜서 냉각하여, 유탕액을 얻었다. 얻어진 유탕액의 중량은 2525g, 폴리머 농도는 23.0질량%였다. 얻어진 불소 함유 엘라스토머 1의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.

[0250] 제작예 2

[0251] 교반 장치로서, 전자기 유도 교반 장치를 갖는 내용적 138리터의 중합조에, 순수 82리터와 C₅F₁₁COONH₄ 160g과 2,3,3,3-테트라플루오로-2-[1,1,2,3,3,3-헥사플루오로-2-(1,1,2-트리플루오로알릴옥시)프로폭시]프로피온산암모늄염 8.1g을 투입하고, 계 내를 충분히 진공 질소 치환하였다. 그 뒤, 150rpm에서의 교반 하에 80℃까지 승온하고, VdF/TFE/HFP=18.9/10.2/71.0(몰%)으로 되도록 내압을 2MPa로 유지하였다. 계속해서, 순수에 용해한 APS 4.2g을 질소 가스로 압입하고, 내압을 유지하도록 VdF/TFE/HFP=46.9/20.2/32.9(몰%)로 조정한 모노머 혼합물을 연속적으로 25.3kg 압입할 때까지 반응을 계속시켰다. 또한, 반응 종료까지의 3시간 간격으로 분할 압입한 것을 포함하여 도입한 APS 총량은 6.2g이었다. 모노머 혼합물을 505g 공급한 때에, 옥타플루오로-1,4-디요오도부탄 53.9g, 또한 1263g 공급한 때에, IM 모노머(CF₂=CFOCF₂CF₂CH₂I) 153.7g, 또한 19.4kg 공급한 때에, 옥타플루오로-1,4-디요오도부탄 95.4g을 질소 가스로 압입하였다.

[0252] 반응 종료 후에 중합조 내를 대기압으로 복귀시켜서 냉각하여, 유탕액을 얻었다. 얻어진 유탕액의 중량은 105.7kg, 폴리머 농도가 23.4질량%였다. 얻어진 불소 함유 엘라스토머 2의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.

[0253] 제작예 3

[0254] 교반 장치로서, 전자기 유도 교반 장치를 갖는 내용적 3리터의 중합조에, 순수 1730g과 C₅F₁₁COONH₄ 1.73g과 2,3,3,3-테트라플루오로-2-[1,1,2,3,3,3-헥사플루오로-2-(1,1,2-트리플루오로알릴옥시)프로폭시]프로피온산암모늄염 0.173g을 투입하고, 계 내를 충분히 질소 치환한 뒤 감압으로 하였다. 이 조작을 5회 반복하고, 감압 상태에서 VdF 35g, TFE 42g, HFP 1090g을 투입하고, 교반 하에 80℃까지 승온하였다. 계속해서, 순수 10g에 용해한 APS 0.24g을 질소 가스로 압입하여 중합을 개시하고, (a), (b), (c) 및 (d)의 조건에서 중합을 계속하고, 4시간 후에 교반을 멈추고, 모노머를 방출하여 중합을 정지하였다.

[0255] (a) 중합조 내 조성 VdF/TFE/HFP=6.5/5.0/88.5(몰%)에 대한 Peng-Robinson식에 의한 임계 온도·임계 압력 계산을 Aspen Plus Ver.11.1을 사용하여 행한 바, Tc=87.7℃, Pc=3.05MPa였다. 또한 환산 온도 TR 0.95, 환산 압력 PR 0.80에 의한 변환을 행하면, T=69.7℃, P=2.44MPa이 되고, 여기에서의 중합 조건(80℃, 4.5MPa)은 환산 온도 이상 또한 환산 압력 이상이다.

[0256] (b) VdF/TFE/HFP(65.2/25.1/9.7(몰%)) 모노머 혼합물을 연속적으로 공급하고, 기상 부분의 압력을 3.5MPa로 유지하였다. 또한, 중합 종료까지, 400g의 모노머 혼합물을 조 내에 공급하였다.

[0257] (c) 교반 속도를 560rpm으로 유지하였다.

[0258] (d) (b) 기재된 모노머 혼합물을 8g 공급한 때에, 옥타플루오로-1,4-디요오도부탄 1.65g, 또한 28g 공급한 때에, IM 모노머(CF₂=CFOCF₂CF₂CH₂I) 4.8g, 또한 307g 공급한 때에, 옥타플루오로-1,4-디요오도부탄 2.66g을 질소 가스로 압입하였다.

[0259] 반응 종료 후에 중합조 내를 대기압으로 복귀시켜서 냉각하여, 유탕액을 얻었다. 얻어진 유탕액의 중량은 2350g, 폴리머 농도가 26.8질량%였다. 얻어진 불소 함유 엘라스토머 3의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.

[0260] 제작예 4

[0261] 제작예 2에 있어서의 모노머 혼합물을 연속적으로 투입할 때, 505g 공급한 때에, 옥타플루오로-1,4-디요오도부탄 37.2g, 또한 1263g 공급한 때에, IM 모노머 106.2g, 또한 19.4kg 공급한 때에, 옥타플루오로-1,4-디요오도부탄 66.0g을 질소 가스로 압입한 이외에는, 제작예 2와 마찬가지로 하여, 유탕액을 얻었다. 얻어진 유탕액의 중량은 105.6kg, 폴리머 농도는 22.8질량%였다. 얻어진 불소 함유 엘라스토머 4의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.

- [0262] 제작예 5
- [0263] 교반 장치로서, 전자기 유도 교반 장치를 갖는 내용적 3리터의 중합조에, 순수 1924g과 C₅F₁₁COONH₄ 13.9g과 2,3,3,3-테트라플루오로-2-[1,1,2,3,3,3-헥사플루오로-2-(1,1,2-트리플루오로알킬옥시)프로폭시]프로피온산암모늄염 0.096g을 투입하고, 계 내를 충분히 진공 질소 치환하였다. 그 뒤, 교반 하에 80℃까지 승온하고, VdF/TFE/HFP=18.4/11.4/70.2(몰%)로 되도록 내압을 2MPa로 유지하였다. 계속해서, 순수에 용해한 APS 0.04g을 질소 가스로 압입하고, 내압을 유지하도록 VdF/TFE/HFP=50.6/23.2/26.2(몰%)로 조정된 모노머 혼합물을 연속적으로 618g 압입할 때까지 반응을 계속시켰다. 또한, 반응 종료까지의 3시간 간격으로 순수에 용해한 APS 0.04g을 압입하였다. 모노머 혼합물을 19g 공급한 때에, 옥타플루오로-1,4-디요오도부탄 5.90g을 질소로 압입하였다. 또한, 처음에 APS를 질소 가스로 압입하고 나서 모노머 혼합물을 30g 공급할 때마다, CH₂=CH-(CF₂)₆-CH=CH₂ 3.74g을 20회로 분할하여 조 내에 압입하였다.
- [0264] 반응 종료 후에 중합조 내를 대기압으로 복귀시켜서 냉각하여, 유탁액을 얻었다. 얻어진 유탁액의 중량은 2563g, 폴리머 농도가 24.0질량%였다. 얻어진 불소 함유 엘라스토머 5의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.
- [0265] 제작예 6
- [0266] 제작예 5에 있어서의 모노머 혼합물을 연속적으로 투입할 때, 19g 공급한 때에, 옥타플루오로-1,4-디요오도부탄 4.23g을 압입한 이외에는, 제작예 5와 마찬가지로 하여, 유탁액을 얻었다.
- [0267] 반응 종료 후에 중합조 내를 대기압으로 복귀시켜서 냉각하여, 유탁액을 얻었다. 얻어진 유탁액의 중량은 2570g, 폴리머 농도가 23.8질량%였다. 얻어진 불소 함유 엘라스토머 6의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.
- [0268] 제작예 7
- [0269] 불소 함유 엘라스토머 7로서, 표 1에 기재된 물성을 갖는 불소 함유 엘라스토머를 사용하였다.
- [0270] 제작예 8
- [0271] 불소 함유 엘라스토머 8로서, 표 1에 기재된 물성을 갖는 불소 함유 엘라스토머를 사용하였다.

표 1

		불소 함유 엘라스토머							
		1	2	3	4	5	6	7	8
조성	VdF	50.2	50.3	50.9	49.9	53.3	51.7	78.6	51.4
	TFE	19.9	21.2	19.0	20.5	25.2	26.6	0	21.9
	HFP	29.9	28.5	30.1	29.6	21.5	21.7	21.4	26.7
가교성 기 함유 모노머									
불소 원자 함유율		70	70	70	70	70	70	66	70
요오드 원자 함유율		0.41	0.48	0.56	0.30	0.53	0.39	0.16	0.25
유리 전이 온도 °C		-4.0	-4.2	-4.5	-3.9	-9.4	-6.0	-20.9	-4.0
무니 점도(MDL(1+10)121°C)		45	22	18	50	26	51	43	31
중량 평균 분자량(×10 ⁹)		9.6	12.8	11.1	23.3	22.7	33.4	18.5	13.2
수 평균 분자량(×10 ⁹)		6.1	5.7	6.0	10.5	6.3	6.4	11.7	8.1
분자량 분포(Mw/Mn)		1.6	2.0	1.8	2.2	3.6	5.2	1.6	1.6

[0272]

[0273] 실시예 1

[0274] 100질량부의 불소 함유 엘라스토머 1, 20질량부의 카본 블랙(Cancarb사제, 서맥스 N990), 4질량부의 트리알릴이소시아누레이트(니혼 가세이사제, TAIC), 및 1.5질량부의 퍼옥사이드(니치유사제, 퍼헥사 25B)를 8인치 2개를 사용하여, 통상의 방법으로 20 내지 70°C에서 혼련하여, 가교성 조성물을 조제하였다.

[0275] 두께 2mm의 시트나 P-24 사이즈의 O-링을 제작할 수 있는 금형을 사용하여, 얻어진 가교성 조성물을 성형하고, 160°C에서 10분간의 조건에서 1차 가교시킨 후, 금형으로부터 취출하고, 오븐 중에서, 180°C에서 4시간의 조건에서 2차 가교를 행하여, 가교 성형물을 제작하였다. 가교성 조성물 및 가교 성형물의 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0276] 실시예 2 내지 6 및 비교예 1 내지 2

- [0277] 불소 함유 엘라스토머의 종류를 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 가교성 조성물을 조제하여, 가교 성형물을 제작하였다. 가교성 조성물 및 가교 성형물의 평가 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0278] 실시예 7
- [0279] 80질량부의 불소 함유 엘라스토머 1 및 20질량부의 불소 함유 엘라스토머 8을, 오픈 물을 사용하여, 혼련함으로써, 불소 함유 엘라스토머 혼합물을 조제하였다. 얻어진 불소 함유 엘라스토머 혼합물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 가교성 조성물을 조제하여, 가교 성형물을 제작하였다. 가교성 조성물 및 가교 성형물의 평가 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0280] 실시예 8
- [0281] 50질량부의 불소 함유 엘라스토머 3 및 50질량부의 불소 함유 엘라스토머 8을, 오픈 물을 사용하여, 혼련함으로써, 불소 함유 엘라스토머 혼합물을 조제하였다. 얻어진 불소 함유 엘라스토머 혼합물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 가교성 조성물을 조제하여, 가교 성형물을 제작하였다. 가교성 조성물 및 가교 성형물의 평가 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0282] 실시예 9
- [0283] 80질량부의 불소 함유 엘라스토머 3 및 20질량부의 불소 함유 엘라스토머 8을, 오픈 물을 사용하여, 혼련함으로써, 불소 함유 엘라스토머 혼합물을 조제하였다. 얻어진 불소 함유 엘라스토머 혼합물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 가교성 조성물을 조제하여, 가교 성형물을 제작하였다. 가교성 조성물 및 가교 성형물의 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

가교성 조성물의 배합	실시예									비교예		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	
폴소 염유 엘라스토퍼	종류	1	2	3	4	5	6	7	8	3	7	8
	질량부	100	100	100	100	100	100	80	50	80	100	100
	종류							8	8			
폴리머 무니 정도	질량부						20	50	20			
	45	22	18	50	26	51	42	24	21	43	31	
카본 블랙	질량부	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
트리알릴이소시아누레이트	질량부											
	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
페놀시아이드	질량부											
	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
가교 특성												
ML	dnm	1.0	0.8	0.6	1.6	0.7	1.5	0.8	0.8	0.7	0.5	0.7
MH	dnm	35.1	28.9	30.3	27.4	28.9	28.1	31.2	28.4	19.1	15.4	27.9
T10	min	0.8	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1	0.9	1.0	1.1	1.0	1.2
T90	min	2.4	3.0	3.7	2.9	3.4	3.0	2.7	3.0	3.2	3.7	3.3
상대 분성												
M100	MPa	5.8	5.9	6.2	4.2	6.0	5.1	5.7	4.9	5.4	2.2	3.7
Tb	MPa	18.1	22.7	20.2	20.2	22.0	22.4	20.1	22.1	21.4	23.0	23.6
Eb	%	220	210	190	230	200	220	230	230	210	420	290
가교물의 분성												
경도(PEAK)		72	72	72	69	70	69	70	69	70	69	69
안축 영구 변형	%	11	16	15	16	14	15	13	18	17	28	22
비선형탄성												
제적 평온함	%	25	23	27	19	31	33	27	26	28	111	28
이행성												
단형 오연 등 평가(안축 성형)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×