



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0162685
(43) 공개일자 2022년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/22 (2006.01) C08F 2/24 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) C08F 222/10 (2006.01)
C08F 290/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 220/22 (2013.01)
C08F 2/24 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7014372
(22) 출원일자(국제) 2021년03월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년04월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/012847
(87) 국제공개번호 WO 2021/200647
국제공개일자 2021년10월07일

(30) 우선권주장
JP-P-2020-062392 2020년03월31일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시카이가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쥬메 1-1

(72) 발명자
이마즈 나오키
일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쥬 9-1
도레이 카부시카이가이샤 나고야 지교쥬 나이
사토 켄이치
일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쥬 9-1
도레이 카부시카이가이샤 나고야 지교쥬 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **중합체 입자**

(57) 요약

다른 입자에 소량 혼합함으로써, 유연성, 내약품성이 우수한 도막을 형성할 수 있는 아크릴산 에스테르 단량체 유래의 구조단위를 포함하는 중합체 입자를 제공한다. 유리 전이 온도 입자 Tg가 20℃ 이상 80℃ 이하인 중합체로 이루어지는 입자로서, 중합체 입자로 이루어지는 입자막의 탄성률이 1.7GPa 이하, 수중에서의 체적 평균 입자 지름이 100~500nm인 아크릴산 에스테르 단량체 유래의 구조단위를 포함하는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/281 (2022.08)

C08F 222/102 (2022.08)

C08F 290/04 (2013.01)

(72) 발명자

카이 노부야스

일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1-1 도레이
카부시키키가이샤 시가 지교쵸 나이

스기우라 미츠키

일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쵸 9-1 도
레이 카부시키키가이샤 나고야 지교쵸 나이

오다지마 토모유키

일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쵸 9-1 도
레이 카부시키키가이샤 나고야 지교쵸 나이

명세서

청구범위

청구항 1

유리 전이 온도가 20℃ 이상 80℃ 이하인 중합체로 이루어지는 입자로서, 중합체 입자로 이루어지는 입자막의 탄성률이 1.7GPa 이하, 수중에서의 체적 평균 입자지름이 100~500nm인 것을 특징으로 하는 아크릴산 에스테르 단량체 유래의 구조단위를 포함하는 중합체 입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 중합체 입자에 있어서, 겔분율이 0.7 이상 1.0 이하인 것을 특징으로 하는 중합체 입자.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 유연성, 내약품성이 우수한 도막을 형성할 수 있는 중합체 입자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 중합체 입자는 리튬 이온 2차 전지의 전지 특성 향상을 노린 바인더 용도나, 여러가지 기재로의 코팅하는 것에 의한 밀착성 부여를 목적으로서 사용되고 있다. 중합체 입자는 사용되는 용도에 따라 여러가지 특성이 요구되고 있고, 이러한 요구를 만족하기 위해 여러가지 제안이 이루어져 있다(예를 들면 특허문헌 1~3을 참조).

[0003] 그러나, 유연성, 내약품성이 우수한 도막을 형성하는 중합체 입자는 아직 확립되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본국 특허 제6111895호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특허 제6011608호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 특허 제5698127호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 도막에 소량 혼합함으로써, 유연성, 내약품성이 우수한 도막을 형성할 수 있는 중합체 입자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 중합체 입자는 유리 전이 온도가 20℃ 이상 80℃ 이하인 중합체로 이루어지는 입자로서, 중합체 입자로 이루어지는 입자막의 탄성률이 1.7GPa 이하, 수중에서의 체적 평균 입자지름이 100~500nm인 것을 특징으로 하는 아크릴산 에스테르 단량체 유래의 구조단위를 포함하는 중합체 입자이다.

발명의 효과

[0007] 본 발명의 중합체 입자는 도막에 소량 첨가함으로써 유연성, 내약품성을 발현시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0008] 이하, 본 발명에 따른 바람직한 실시형태에 대해서 상세하게 설명한다. 또, 본 발명은 하기에 기재된 실시형태에만 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 요지를 변경하지 않는 범위에 있어서 실시되는 각종의 변형에도 포함하는 것으로서 이해되어야 한다.
- [0009] 본 발명의 중합체 입자는 유리 전이 온도(Tg)가 20℃ 이상 80℃ 이하인 중합체로 이루어진다. 중합체의 Tg를 상기 범위로 함으로써, 입자의 용착에 의해 입자가 증막하고, 앵커 효과에 의한 밀착성이 발휘되는 중합체 입자를 안정적으로 제조할 수 있다.
- [0010] 중합체의 유리 전이 온도(Tg)의 하한은 바람직하게는 20℃ 초과, 보다 바람직하게는 25℃ 이상, 더 바람직하게는 30℃ 이상, 한층 바람직하게는 35℃ 이상, 특히 바람직하게는 40℃ 이상이면 좋다. 중합체의 유리 전이 온도(Tg)의 상한은 바람직하게는 80℃ 미만, 보다 바람직하게는 70℃ 이하, 더 바람직하게는 60℃ 이하, 한층 바람직하게는 50℃ 이하이면 좋다. 중합체의 유리 전이 온도(Tg)는 단량체의 종류 및 조성비를 변경함으로써 조절할 수 있다.
- [0011] 또, 본 명세서에 있어서, 「중합체의 Tg」란 JIS K7121:2012에 따라 시차 주사 열량 측정(DSC)에 의해 측정된 것이다.
- [0012] 본 발명의 중합체 입자로 이루어지는 입자막의 탄성률은 1.7GPa 이하이다.
- [0013] 중합체 입자로 이루어지는 입자막의 탄성률은 이하와 같이 측정한다. 고형분 농도가 10질량%가 되도록 물에 분산시킨 분산액을 조제하고, 이 분산액을 PET 기재 상에 바 코터(#3번수)로 도포해서 60℃에서 10분 건조하여 도막층을 형성하고, 도막층을 원자간력 현미경(AFM)으로 표면 탄성률 측정을 행함으로써, 중합체 입자로 이루어지는 입자막의 탄성률을 측정한다.
- [0014] 중합체 입자로 이루어지는 입자막의 탄성률의 하한은 바람직하게는 0.1GPa 이상, 보다 바람직하게는 0.5GPa 이상, 더 바람직하게는 0.7GPa 이상이다. 중합체 입자로 이루어지는 입자막의 탄성률의 상한은 바람직하게는 1.7GPa 미만, 보다 바람직하게는 1.4GPa 이하, 더 바람직하게는 1.2GPa 이하이다. 중합체 입자로 이루어지는 입자막의 탄성률을 상기 범위로 함으로써, 외부로부터의 압력에 대해서 입자가 파괴되는 것을 막고, 유연성이 우수한 중합체 입자를 안정적으로 제조할 수 있다. 중합체 입자로 이루어지는 입자막의 탄성률은 단량체의 종류 및 조성비를 변경함으로써 조절할 수 있다.
- [0015] 중합체 입자의 수중에서의 체적 평균 입자지름은 100~500nm이다.
- [0016] 중합체 입자의 수중에서의 체적 평균 입자지름의 하한은 바람직하게는 100nm 초과, 보다 바람직하게는 120nm 이상, 더 바람직하게는 150nm 이상이면 좋다. 중합체 입자의 수중에서의 체적 평균 입자지름의 상한은 바람직하게는 500nm 이하, 보다 바람직하게는 450nm 이하, 더 바람직하게는 400nm 이하이면 좋다. 체적 평균 입자지름이 100nm 미만이면, 중합체 입자를 물에 분산시킨 분산액의 점도가 상승하여 고고형분의 수성 분산액이 얻어지기 어려워질 우려가 있다. 또 체적 평균 입자지름이 500nm를 초과하면, 중합체 입자의 수분산액의 저장 안정성이 저하될 우려가 있고, 또한 형성되는 도막의 균일성이 저하하는 원인이 된다. 중합체 입자의 체적 평균 입자지름은 유화제의 종류 및 조성비를 변경함으로써 조절할 수 있다. 또, 본 명세서에 있어서 「~」로 나타내어지는 수치범위는 「이상」, 「이하」를 의미한다.
- [0017] 중합체 입자에 있어서, 겔분율이 0.7 이상 1.0 이하인 것이 바람직하다.
- [0018] 중합체 입자의 겔분율은 중합체 입자를 겔 퍼미션 크로마토그래피(GPC) 분석 전에 필터로 겔분(=가교입자)이 고액 분리되었다고 가정하고, 이하 식으로부터 겔분율을 산출한다. 또, 이하에 있어서, 1분자당 2개 이상의 반응성기를 갖는 단량체는 후술과 같이, 중합했을 때에 가교구조를 형성할 수 있는 단량체를 말한다.
- [0019] 겔분율=(X-Y)/X
- [0020] X:1분자당 2개 이상의 반응성기를 갖는 단량체를 포함하지 않는 중합체 입자의 면적강도(≒전량)
- [0021] Y:1분자당 2개 이상의 반응성기를 갖는 단량체를 포함하는 중합체 입자의 여과액의 GPC의 면적강도(≒용해분)
- [0022] X-Y:1분자당 2개 이상의 반응성기를 갖는 단량체가 포함된 여과 잔사분에 상당하는 면적강도(≒불용분, 겔분)
- [0023] 중합체 입자의 겔분율은 바람직하게는 0.7 이상, 보다 바람직하게는 0.7 초과, 더 바람직하게는 0.8 이상이다. 중합체 입자의 겔분율은 바람직하게는 1.0 이하, 보다 바람직하게는 1.0 미만, 더 바람직하게는 0.9 이하이다. 중합체 입자의 겔분율을 상기 범위로 함으로써, 중합체 입자를 도막에 소량 혼합함으로써, 유연성, 내약품성이

우수한 도막을 형성할 수 있는 입자를 안정적으로 제조할 수 있다. 중합체 입자의 겔분율은 중합체 입자의 단량체의 종류 및 조성비를 변경함으로써 조절할 수 있다.

- [0024] 중합체 입자의 입도 분포(체적 평균 입자지름/수 평균 입자지름)는 바람직하게는 1.5 이하, 보다 바람직하게는 1.4 이하, 더 바람직하게는 1.3 이하, 한층 바람직하게는 1.2 이하, 또 바람직하게는 1.1 이하이면 좋다. 입도 분포가 1.5를 초과하면, 중합체 입자를 포함하는 도막의 균일성이 저하되는 원인이 된다. 중합체 입자의 입도 분포는 단량체, 유화제의 종류, 조성비 및 중합조건을 변경함으로써 조절할 수 있다.
- [0025] 또, 중합체 입자는 동적 광산란법을 측정 원리로 하는 입도 분포 측정 장치를 이용하여, 평균 입자지름, 입도 분포를 측정할 수 있다. 이러한 입도 분포 측정 장치로서는 예를 들면 HORIBA LB-550, SZ-100시리즈(이상, 가부시키가이샤 호리바 세이사쿠쇼제), FPAR-1000(오즈카 덴시 가부시키가이샤제) 등을 들 수 있다.
- [0026] 본 발명의 중합체 입자는 물과 혼합함으로써, 분산액을 조제할 수 있다. 이 분산액은 중합체 입자 이외에, 알루미늄이나 티타니아 등의 무기입자도 혼합할 수 있다. 분산액의 pH는 바람직하게는 5~10, 보다 바람직하게는 6~9.5이면 좋다. 분산액의 pH를 이러한 범위 내로 함으로써, 분산 안정성을 개선할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 중합체 입자를 포함하는 분산액은 필름용으로 사용하는 것, 즉 필름에 도포하여 도막을 형성함으로써, 필름의 표면특성을 개질할 수 있다. 필름은 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들면 플라스틱 필름, 금속 필름, 종이, 다공질 필름, 다공질 기재, 도전 필름 등을 들 수 있다.
- [0028] 중합체 입자의 제조 방법
- [0029] 중합체 입자를 구성하는 중합체는 아크릴산 에스테르 단량체 유래의 구조단위를 포함하고, 유리 전이 온도가 20℃ 이상 80℃ 이하, 중합체 입자로 이루어지는 입자막의 탄성률이 1.7GPa 이하를 충족시키는 한, 특별히 한정되지 않는다. 중합체는 예를 들면 불소 함유 (메타)아크릴산 에스테르 단량체(A), (메타)아크릴산 에스테르 단량체(B), 가교제(D), 임의로 수산기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체(C), 그 밖의 라디칼 중합성 화합물로 이루어지는 단량체 혼합물을 수성 매체 중에서 유화 중합함으로써 얻어진다.
- [0030] 불소 함유 (메타)아크릴산 에스테르 단량체(A)는 그 에스테르 부분이 불소를 포함하는 탄소수 1~10의 탄화수소기이면 좋다. 불소 함유 (메타)아크릴산 에스테르 단량체(A)로서, 예를 들면 2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필아크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 불소 함유 (메타)아크릴산 에스테르 단량체(A)는 단량체 합계의 20질량% 초과이면 좋다.
- [0031] (메타)아크릴산 에스테르 단량체(B)는 상술한 불소 함유 (메타)아크릴산 에스테르 단량체(A) 및 후술하는 수산기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체(C)를 제외한 (메타)아크릴산 에스테르이면 좋다. (메타)아크릴산 에스테르 단량체(B)는 그 에스테르 부분이 벤질기 또는 탄소수 5~10의 환상 탄화수소기 또는 탄소수 1~14의 쇠상 탄화수소기이면 좋다. 또한 그 에스테르 부분이 헤테로 원자를 가져도 좋다. (메타)아크릴산 에스테르 단량체(B)로서, 예를 들면 벤질(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, t-부틸시클로헥실(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한 예를 들면 (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산-n-프로필, (메타)아크릴산 이소프로필, (메타)아크릴산-n-부틸, (메타)아크릴산-sec-부틸, (메타)아크릴산-tert-부틸, (메타)아크릴산 펜틸, (메타)아크릴산 네오펜틸, (메타)아크릴산 이소아밀, (메타)아크릴산 헥실, (메타)아크릴산 2-에틸헥실, (메타)아크릴산 라우릴, (메타)아크릴산-2-디메틸아미노에틸, (메타)아크릴산-2-디에틸아미노에틸, (메타)아크릴산-2-디프로필아미노에틸, (메타)아크릴산-2-디페닐아미노에틸, (메타)아크릴산 3-(N,N-디메틸아미노)프로필 등을 들 수 있다. 그 중에서도 (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산-n-부틸이 바람직하다. (메타)아크릴산 에스테르 단량체(B)는 단량체 합계의 30질량% 이상이면 좋다.
- [0032] 가교제(D)로서, 중합했을 때에 가교구조를 형성할 수 있는 단량체를 사용할 수 있다. 가교제(D)의 예로서는 1분자당 2 이상의 반응성기를 갖는 단량체를 들 수 있다. 보다 구체적으로는 열가교성의 가교성기 및 1분자당 1개의 올레핀성 이중결합을 갖는 단관능성 단량체, 및 1분자당 2개 이상의 올레핀성 이중결합을 갖는 다관능성 단량체를 들 수 있다. 단관능성 단량체에 포함되는 열가교성의 가교성기의 예로서는 에폭시기, N-메틸올라미드기, 옥세타닐기, 옥사졸린기, 및 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0033] 가교제(D)는 예를 들면 폴리알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 및 우레탄아크릴레이트 등을 들 수 있다. 가교제(D)는 단량체 합계의 7질량% 초과 30질량% 이하이면 좋다. 가교제(D)의 하한은 단량체 단위 100질량% 중, 7질량% 초과, 바람직하게는 8질량% 이상, 보다 바람직하게는 10질량% 초과, 더 바람직하게는 12질량% 이상, 한층 바람직하게는 14질량% 이상이다. 가교제(D)의 상한은 단량체 단위 100질량% 중 바람직하게는 30질량% 이하, 보

다 바람직하게는 28질량% 이하, 더 바람직하게는 26질량% 이하, 한층 바람직하게는 24질량% 이하이면 좋다. 가교제(D)를 함유함으로써, 유연성, 내용제성이 우수한 중합체 입자를 얻을 수 있다.

- [0034] 수산기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체(C)는 그 에스테르 부분이 수산기를 포함하는 탄소수 1~10의 탄화수소기이면 좋다. 수산기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체(C)로서, 예를 들면 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 수산기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 단량체(C)는 단량체 합계의 0질량% 이상 10질량% 이하이면 좋다.
- [0035] 단량체 혼합물의 유화중합의 조건은 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들면 수성 매체 중에 유화제 및 중합개시제의 존재 하에서 바람직하게는 50~100℃ 정도의 온도에서 1~30시간 정도 반응을 행하면 좋다. 또, 필요에 따라 연쇄이동제, 킬레이트화제, pH 조정제, 용매 등을 첨가해도 좋다.
- [0036] 유화제로서는 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제의 조합 등이 사용되고, 경우에 따라서는 양성 계면활성제, 양이온성 계면활성제도 사용할 수 있다.
- [0037] 음이온성 계면활성제로서는 예를 들면 알킬황산 에스테르나트륨염, 알킬벤젠설포산 나트륨염, 숙신산 디알킬에스테르설포산 나트륨염, 알킬디페닐에테르디설포산 나트륨염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산 나트륨염, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산 나트륨염 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 라우릴황산 에스테르나트륨염, 도데실벤젠설포산 나트륨염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산 나트륨염, 라우릴황산 나트륨 등이 바람직하다.
- [0038] 비이온성 계면활성제로서는 예를 들면 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르, 폴리옥시에틸렌지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산 에스테르 등을 들 수 있다. 일반적으로는 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르 등이 사용된다.
- [0039] 양성 계면활성제로서는 예를 들면 라우릴베타인, 히드록시에틸이미다졸린황산 에스테르나트륨염, 이미다졸린설포산 나트륨염 등을 들 수 있다.
- [0040] 양이온성 계면활성제로서는 예를 들면, 알킬피리디늄클로라이드, 알킬트리메틸암모늄클로라이드, 디알킬디메틸암모늄클로라이드, 알킬디메틸벤질암모늄클로라이드 등을 들 수 있다.
- [0041] 또한 유화제로서 퍼플루오로알킬카르복실산염, 퍼플루오로알킬설포산염, 퍼플루오로알킬인산 에스테르, 퍼플루오로알킬폴리옥시에틸렌, 퍼플루오로알킬베타인, 퍼플루오로알콕시플루오로카르복실산 암모늄 등의 불소계 계면활성제를 사용할 수도 있다.
- [0042] 또한, 상기의 단량체와 공중합 가능한, 소위 반응성 유화제, 예를 들면 스티렌설포산 나트륨염, 알릴알킬설포산 나트륨염, 폴리옥시에틸렌알킬알릴페닐에테르황산 암모늄염, 폴리옥시에틸렌알킬알릴페닐에테르 등을 사용할 수 있고, 특히 2-(1-알릴)-4-노닐페녹시폴리에틸렌글리콜황산 에스테르암모늄염과 2-(1-알릴)-4-노닐페녹시폴리에틸렌글리콜의 병용이 바람직하다.
- [0043] 유화제의 사용량은 단량체 혼합물의 합계량 100질량부당 바람직하게는 0.05~10질량부 정도이다.
- [0044] 중합개시제로서는 과황산 나트륨, 과황산 칼륨, 과황산 암모늄, 과산화수소 등의 수용성 중합개시제, 또는 이들의 수용성 중합개시제와 환원제를 조합한 레독스계 중합개시제를 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 과황산 칼륨, 과황산 암모늄이 바람직하다. 환원제로서는 예를 들면 피로중아황산 나트륨, 아황산 수소나트륨, 아황산 나트륨, 티오황산 나트륨, L-아스코르브산 또는 그 염, 나트륨포름알데히드설포실레이트, 황산 제1철, 글루코오스 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, L-아스코르브산 또는 그 염이 바람직하다.
- [0045] 또한 유용성 중합개시제도 단량체 또는 용매에 용해해서 사용할 수 있다. 이 유용성 중합개시제로서는 예를 들면 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 1,1'-아조비스시클로헥산-1-카르보니트릴, 2,2'-아조비스이소발레로니트릴, 2,2'-아조비스이소카프로나이트릴, 2,2'-아조비스(페닐이소부티로니트릴), 벤조일퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 디라우로일퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, 파라멘탄하이드로퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 3,5,5-트리메틸헥사놀퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시(2-에틸헥사노에이트) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 벤조일퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, 파라멘탄하이드로퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 3,5,5-트리메틸헥사놀퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시(2-에틸헥사노에이트)가 바람직하다.
- [0046] 중합개시제의 사용량은 단량체 혼합물 100질량부당 바람직하게는 0.1~3질량부 정도이다.

- [0047] 연쇄이동제로서는 할로겐화 탄화수소(예를 들면 사염화탄소, 클로로포름, 브로모포름 등), 메르캡탄류(예를 들면 n-도데실메르캡탄, t-도데실메르캡탄, n-옥틸메르캡탄, n-헥사데실메르캡탄 등), 크산토젠류(예를 들면 디메틸크산토겐디설피드, 디에틸크산토겐디설피드, 디이소프로필크산토겐디설피드 등), 테르펜류(예를 들면 디펜텐, 터피놀렌 등), 티우람설피드류(예를 들면 테트라메틸티우람도노설피드, 테트라에틸티우람디설피드, 테트라부틸티우람디설피드, 디펜타메틸티우람디설피드 등)를 들 수 있다.
- [0048] 연쇄이동제의 사용량은 단량체 혼합물 100질량부당 바람직하게는 0~10질량부 정도이다.
- [0049] pH 조정제로서는 예를 들면 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 암모니아 등을 들 수 있다. 또한 pH 조정제의 사용량은 단량체 혼합물 100질량부당 바람직하게는 0~3질량부 정도이다.
- [0050] 수성 매체 중에서 단량체 혼합물을 유화 중합할 때에는 단량체 혼합물은 여러가지 방법으로 첨가할 수 있다. 첨가 방법으로서의 단량체 혼합물의 전량을 일괄해서 첨가하는 방법, 단량체 혼합물의 일부를 투입해서 반응시킨 후, 나머지의 단량체 혼합물을 연속 또는 분할해서 투입하는 방법, 반응시킨 입자의 일부를 투입한 후 나머지의 단량체 혼합물을 연속 또는 분할해서 투입하는 방법, 단량체 혼합물의 전량을 연속 또는 차례로 분할해서 투입하는 방법 등이 있지만, 단량체 혼합물의 일부를 투입해서 반응시킨 후, 나머지의 단량체 혼합물을 연속 또는 분할해서 투입하는 방법 혹은 반응시킨 입자의 일부를 투입한 후, 나머지의 단량체 혼합물을 연속 또는 분할해서 투입하는 방법이 바람직하다.
- [0051] **실시예**
- [0052] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명하지만, 이것에 의해 본 발명이 제한되는 것은 아니다. 또, 이하의 기재에 있어서 「%」 및 「부」는 「질량%」 및 「질량부」를 나타낸다. 본 실시예에서 사용한 측정법을 이하에 나타낸다.
- [0053] (1)체적 평균 입자지름, 입도 분포
- [0054] 중합체 입자 0.3g을 고형분 농도 0.01질량%가 되도록 물에 분산시킨 시료액을 동적 광산란(DLS)으로 체적 평균 입자지름(dw), 수 평균 입자지름(dn)을 측정하고, 수중에서의 체적 평균 입자지름(단위:nm) 및 입도 분포(dw/dn)를 구했다.
- [0055] (2)유리 전이 온도
- [0056] 중합체 입자의 유리 전이 온도(Tg)로서, 「JIS K7121:2012 플라스틱의 전이온도 측정 방법」의 규정에 준한 시차 주사 열량 측정(DSC)에 있어서, 처음에 승온, 냉각한 후의 2회째의 승온시의 저온측의 베이스라인을 고온측으로 연장한 직선과, 유리전이의 계단상 변화 부분의 곡선의 구배가 최대가 되는 점에서 그런 접선의 교점을 측정했다.
- [0057] (3)가열 잔분
- [0058] JIS K5601-1-2:2008에 따라 중합체 입자의 수분산액의 가열 잔분을 측정했다.
- [0059] (4)pH
- [0060] 중합체 입자를 고형분 농도가 10질량%가 되도록 물에 분산시킨 분산액의 pH를 측정했다.
- [0061] (5)유연성(입자막의 탄성률)
- [0062] 중합체 입자를 고형분 농도가 10질량%가 되도록 물에 분산시킨 분산액을 조제했다. 이 분산액을 PET 기재 상에 바 코터(#3번수)로 도포하여 60℃에서 10분 건조해서 도막층을 형성하고, 도막층을 원자간력 현미경(AFM)으로 표면 탄성률 측정을 행했다. 중합체 입자로 이루어지는 입자막의 탄성률이 1.0GPa 미만이면 「우수」, 탄성률이 1.0GPa 이상 1.7GPa 이하이면 「양호」, 탄성률이 1.7GPa 초과 3.0GPa 이하이면 「약간 떨어짐」, 탄성률이 3.0GPa 초과이면 「떨어짐」이라고 평가하고, 탄성률이 1.7GPa 이하이면 유연성이 양호하다고 판정한다.
- [0063] (6)내약품성
- [0064] 중합체 입자 0.3g을 고형분 농도 0.01질량%가 되도록 물에 분산시킨 시료액을 동적 광산란(DLS)으로 체적 평균 입자지름을 분석했다. 한편, 중합체 입자 0.3g을 탄산 디에틸(이하, 「DEC」라고 한다.) 0.1g에 침지하고, 12시간 정지했다. 그 후에 물로 고형분 농도 0.01질량%로 희석한 시료액을 동적 광산란(DLS)으로 체적 평균 입자지름을 분석했다. DEC 침지 전후의 체적 평균 입자지름 dw의 변화율[변화율=DEC에 침지한 시료의 체적 평균 입자

지름/DEC에 침지하지 않는 시료의 체적 평균 입자지름]을 산출했다. 변화율이 1.0 이상 2.0 미만이면 「우수」, 변화율이 2.0 이상 4.0 미만이면 「양호」, 변화율이 4.0 이상 6.0 미만이면 「약간 떨어짐」, 변화율이 6.0 이상(입자가 DEC에 용해되어 입자지름을 측정 불가능한 경우를 포함한다)이면 「떨어짐」이라고 평가하고, 변화율이 4.0 미만일 때 양호한 내약품성이라고 판정한다.

[0065] (7)겔분율

[0066] 중합체 입자를 겔 퍼미션 크로마토그래피(GPC) 분석 전에 필터로 겔분(=가교입자)이 고액 분리되었다고 가정하고, 이하 식으로부터 겔분율을 산출했다. 또, 이하에 있어서, 가교제는 중합했을 때에 가교구조를 형성할 수 있는 단량체이며, 1분자당 2개 이상의 반응성기를 갖는 단량체를 말한다.

[0067] $\text{겔분율} = (X - Y) / X$

[0068] X:가교제(1분자당 2개 이상의 반응성기를 갖는 단량체)를 포함하지 않는 중합체 입자의 면적강도(≒전량)

[0069] Y:가교제(1분자당 2개 이상의 반응성기를 갖는 단량체)를 포함하는 중합체 입자의 여과액의 GPC의 면적강도(≒용해분)

[0070] X-Y:가교제(1분자당 2개 이상의 반응성기를 갖는 단량체)가 포함된 여과 잔사분에 상당하는 면적강도(≒(불용분, 겔분))

[0071] 겔분율이 0.8 이상 1.0 이하이면 「우수」, 겔분율이 0.7 이상 0.8 미만이면 「양호」, 겔분율이 0.4 이상 0.7 미만이면 「약간 떨어짐」, 겔분율이 0.4 미만이면 「떨어짐」이라고 평가하고, 겔분율이 0.7 이상일 때 양호한 가교입자라고 판정한다.

[0072] 실시예 1

[0073] 이온 교환수 120부, 아데카리아소브 SR-1025(아데카(주)사제 유화제) 1부를 반응기에 투입하고, 교반을 개시했다. 이것에 질소분위기 하에서 2,2'-아조비스(2-(2-이미다졸린-2-일)프로판) (와코 준야쿠 고교(주)) 0.4부를 첨가하고, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트(3FMA) 30부, 시클로헥실아크릴레이트(CHA) 54부, 4-히드록시부틸아크릴레이트(4HBA) 2부, UF-C052(폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 교에이샤 가가쿠 가부시킴이샤제, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트 UF-C052를 중합한 폴리머의 Tg:-44℃) 14부, 아데카리아소브 SR-1025(아데카(주)사제 유화제) 9부, 이온 교환수 115부로 이루어지는 단량체 혼합물을 60℃에서 2시간에 걸쳐서 연속적으로 적하하고, 적하 종료후 4시간에 걸쳐 중합처리를 행했다. 얻어진 중합체 입자는 표 1에 나타내는 바와 같았다. 또, 표 1에 나타낸 단량체의 조성비는 단량체 성분의 총량에 대한 각 성분의 비율이다.

[0074] 또, 표 1에 있어서의 각 성분의 약칭은 각각 이하의 의미이다.

[0075] · 3FMA:2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트

[0076] · CHA:시클로헥실아크릴레이트

[0077] · MMA:(메타)아크릴산 메틸

[0078] · BA:(메타)아크릴산-n-부틸

[0079] · 4HBA:4-히드록시부틸아크릴레이트

[0080] 실시예 2

[0081] 단량체 혼합물의 조성비를 표 1에 나타내는 조성으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 중합체 입자를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 1에 나타내는 바와 같았다.

[0082] 실시예 3

[0083] 가교제(D)를 폴리알킬렌글리콜디메타크릴레이트 PDE-600(니치유 가부시킴이샤제, 폴리알킬렌글리콜디메타크릴레이트 PDE-600을 중합한 폴리머의 Tg:-34℃)으로 변경하고, 단량체 혼합물의 조성비를 표 1에 나타내는 조성으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 중합체 입자를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 1에 나타내는 바와 같았다.

[0084] 실시예 4

[0085] 단량체 혼합물의 조성비를 표 1에 나타내는 조성으로 변경한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 해서 중합체 입자

를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 1에 나타내는 바와 같았다.

- [0086] 실시예 5
- [0087] 단량체 혼합물의 조성비를 표 1에 나타내는 조성으로 변경한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 해서 중합체 입자를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 1에 나타내는 바와 같았다.
- [0088] 실시예 6
- [0089] 가교제(D)를 폴리알킬렌글리콜디아크릴레이트 ADP-400(니치유 가부시키가이샤제, 폴리알킬렌글리콜디아크릴레이트 ADP-400을 중합한 폴리머의 Tg: -9℃)으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 중합체 입자를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 1에 나타내는 바와 같았다.
- [0090] 실시예 7
- [0091] 단량체 혼합물의 조성비를 표 1에 나타내는 조성으로 변경한 것 이외는 실시예 6과 동일하게 해서 중합체 입자를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 1에 나타내는 바와 같았다.
- [0092] 실시예 8
- [0093] 단량체 혼합물의 조성비를 표 1에 나타내는 조성으로 변경한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 해서 중합체 입자를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 1에 나타내는 바와 같았다.
- [0094] 실시예 9
- [0095] 단량체(B)를 (메타)아크릴산 메틸(MMA) (와코 준야쿠 고교(주)) 및 (메타)아크릴산-n-부틸(BA) (와코 준야쿠 고교(주))로 변경하고, 단량체 혼합물의 조성비를 표 2에 나타내는 조성으로 변경한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 해서 중합체 입자를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 2에 나타내는 바와 같았다.
- [0096] 실시예 10
- [0097] 단량체 혼합물의 조성비를 표 2에 나타내는 조성으로 변경한 것 이외는 실시예 9와 동일하게 해서 중합체 입자를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 2에 나타내는 바와 같았다.
- [0098] 실시예 11
- [0099] 단량체 혼합물의 조성비를 표 2에 나타내는 조성으로 변경한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 해서 중합체 입자를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 2에 나타내는 바와 같았다.
- [0100] 실시예 12
- [0101] 단량체 혼합물의 조성비를 표 2에 나타내는 조성으로 변경한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 해서 중합체 입자를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 2에 나타내는 바와 같았다.
- [0102] 비교예 1
- [0103] 이온 교환수 120부, 아테카리아소브 SR-1025(아테카(주)사제 유화제) 1부를 반응기에 투입하고, 교반을 개시했다. 이것에 질소분위기 하에서 2,2'-아조비스(2-(2-이미다졸린-2-일)프로판) (와코 준야쿠 고교(주)) 0.4부를 첨가하고, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트(3FMA) 30부, 시클로헥실아크릴레이트(CHA) 68부, 4-히드록시부틸아크릴레이트(4HBA) 2부, 아테카리아소브 SR-1025(아테카(주)사제 유화제) 9부, 이온 교환수 115부로 이루어지는 단량체 혼합물을 60℃에서 2시간에 걸쳐서 연속적으로 적하하고, 적하 종료후 4시간에 걸쳐 중합처리를 행했다. 얻어진 중합체 입자는 표 2에 나타내는 바와 같았다.
- [0104] 비교예 2
- [0105] 단량체 혼합물의 조성비를 표 2에 나타내는 조성으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 중합체 입자를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 2에 나타내는 바와 같았다.
- [0106] 비교예 3
- [0107] 단량체 혼합물의 조성비를 표 2에 나타내는 조성으로 변경한 것 이외는 비교예 1과 동일하게 해서 중합체 입자를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 2에 나타내는 바와 같았다.
- [0108] 비교예 4

[0109] 단량체 혼합물의 조성비를 표 2에 나타내는 조성으로 변경한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 해서 중합체 입자를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 2에 나타내는 바와 같았다.

[0110] 비교예 5

[0111] 단량체 혼합물의 조성비를 표 2에 나타내는 조성으로 변경한 것 이외는 실시예 9와 동일하게 해서 중합체 입자를 얻었다. 얻어진 중합체 입자는 표 2에 나타내는 바와 같았다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
단량체 (A)	3FMA (질량부)	30	30	30	30	30	30	30	50
	CHA (질량부)	54	40	59	54	40	54	40	40
단량체 (B)	MMA (질량부)								
	BA (질량부)								
단량체 (C)	4HBA (질량부)	2	2	2	2	2	2	2	2
	UF-C052 (질량부)	14	28						
가교제 (D)	PDE-600 (질량부)			12	14	28			8
	ADP-400 (질량부)						14	28	
	체적 평균 입자지름 d_w (nm)	171	168	205	158	294	164	186	165
입도 분포 (d_w/d_n)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4	1.1	1.2	1.2	
중합체 입자의 T_g (°C)	41	45	45	45	44	39	29	56	
중합체 입자의 가열잔분 (%)	28.8	22.8	32.4	30.2	30.2	29.9	29.0	28.7	
pH		7.6	7.6	7.5	7.5	7.0	7.5	7.4	7.9
	중합체 입자로 이루어지는 입자막의 탄성률[GPa]	1.4	1.2	1.3	0.9	0.7	0.9	0.8	1.5
평가 항목	DEC 침지전후의 d_w 의 변화율 [-]	3.6	1.3	2.6	2.7	1.0	1.1	1.1	1.1
	입자의 겔분율 [-]	0.8	0.9	0.7	0.8	1.0	1.0	1.0	0.8

[0112]

표 2

		실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
단량체 (A)	3FMA (질량부)	30	30	50	24	30	30	80	40	30
	CHA (질량부)			30	66	68	61	18	56	
	MMA (질량부)	52	42							48
단량체 (B)	BA (질량부)	8	19							13
	4HBA (질량부)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
단량체 (C)	UF-C052 (질량부)						7			
	PDE-600 (질량부)	8	8	8	8				2	
	ADP-400 (질량부)									
가교제 (D)										
체적 평균 입자지름 d_w (nm)		177	177	165	185	216	207	186	165	182
입도 분포 (d_w/d_n)		1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2
중합체 입자의 T_g (°C)		80	61	56	37	45	44	68	52	73
중합체 입자의 가열전분 (%)		28.8	28.8	28.7	30.2	29.1	28.8	28.5	32.2	28.7
pH		7.6	7.9	7.9	6.8	7.5	8.2	7.1	8.0	7.4
평가 항목	중합체 입자로 이루어지는 입자막의 탄성률 [GPa]	1.7	1.6	1.5	1.5	4.1	1.8	4.1	3.5	4.0
	DEC 첨가전후의 d_w 의 변화율 [-]	1.1	1.1	1.1	2.9	용해	9.4	용해	4.2	용해
	입자의 겔분율 [-]	0.9	0.9	0.8	0.7	0.0	0.6	0.0	0.3	0.0

산업상 이용가능성

본 발명의 중합체 입자는 필름 상의 도막에 소량 첨가하고, 도막에 소량 첨가함으로써 입자끼리가 열에 의해 용착되어 증착함으로써 앵커 효과에 의해 타재료와의 밀착성을 갖는 점에서, 유연성, 내약품성이 우수한 도막을 형성하는 필름을 높은 생산성으로 제공 가능해진다. 이것에 의해 특히 리튬 이온 전지에 사용되는 세퍼레이터의 필름의 표면을 개질하는 코트제로서 적용이 진행되고, EV/PHEV 보급 촉진에 의한 지구 온난화 가스 배출 삭감에의 공헌을 기대할 수 있다.