



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월25일
(11) 등록번호 10-2231591
(24) 등록일자 2021년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 259/08 (2006.01) C09D 127/16 (2006.01)
H01M 50/409 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C08F 259/08 (2013.01)
C09D 127/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7019690
(22) 출원일자(국제) 2018년01월18일
심사청구일자 2019년07월05일
(85) 번역문제출일자 2019년07월05일
(65) 공개번호 10-2019-0089211
(43) 공개일자 2019년07월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/001311
(87) 국제공개번호 WO 2018/179698
국제공개일자 2018년10월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-072855 2017년03월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070110006 A*
KR1020140133587 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시끼가이샤 구레하
일본 도쿄도 주오구 니혼바시 하마조 3조메 3반
2고
(72) 발명자
오카다, 카요코
일본 1038552 도쿄 주오-구 니혼바시-하마조
3-3-2 씨/오 가부시끼가이샤 구레하
나가사와, 요시유키
일본 1038552 도쿄 주오-구 니혼바시-하마조
3-3-2 씨/오 가부시끼가이샤 구레하
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
남호현

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이숙주

(54) 발명의 명칭 코어 셀형 입자 및 이의 용도 및 제조 방법

(57) 요약

열 프레스 공정을 거쳐도 세퍼레이터의 표면의 구멍을 막는 것이 저감된 접착층을 부여하는 불화 비닐리덴 입자를 제공한다. 본 발명에 관한 코어 셀형 입자는, 코어부와, 당해 코어부의 주위를 둘러싸고 있는 셀부를 포함하며, 당해 코어부는 불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 98몰% 이상 포함하는 제1 중합체를 포함하고, 당해 셀부는 불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 주 구성 단위로 하며, 당해 제1 중합체와는 상이한 제2 중합체를 포함하고, 당해 제2 중합체는 당해 제1 중합체보다 융점이 낮다.

(52) CPC특허분류

H01M 50/411 (2021.01)

H01M 50/46 (2021.01)

(72) 발명자

오이카와, 아야

일본 1038552 도쿄 주오-구 니혼바시-하마조 3-3-2

씨/오 가부시키가이샤 구레하

스즈키, 유메노

일본 1038552 도쿄 주오-구 니혼바시-하마조 3-3-2

씨/오 가부시키가이샤 구레하

코바야시, 쇼타

일본 1038552 도쿄 주오-구 니혼바시-하마조 3-3-2

씨/오 가부시키가이샤 구레하

명세서

청구범위

청구항 1

코어부와 당해 코어부의 주위를 둘러싸고 있는 셸부를 포함하는 코어 셸형 입자로서,
 당해 코어부는 불화 비닐리텐에서 유래하는 구성 단위를 98몰% 이상 포함하는 제1 중합체를 포함하고,
 당해 셸부는 불화 비닐리텐에서 유래하는 구성 단위를 주구성 단위로 하며, 당해 제1 중합체와는 상이한 제2 중합체를 포함하고,
 당해 제2 중합체는 당해 제1 중합체보다 용점이 낮은, 코어 셸형 입자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 코어 셸형 입자의 용점이 145℃ 이상인, 코어 셸형 입자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 코어부에 포함되는 상기 제1 중합체 및/또는 상기 셸부에 포함되는 상기 제2 중합체에는, 할로겐화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위가 포함되어 있으며, 할로겐화 알킬 비닐 화합물은 당해 코어 셸형 입자 속에 0.2몰% 이상 5몰% 이하 포함되어 있는, 코어 셸형 입자.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 할로겐화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위는 불화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위이며, 당해 불화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위는 상기 제2 중합체에 포함되어 있는, 코어 셸형 입자.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제2 중합체는 불포화 이염기산에서 유래하는 구성 단위 및 불포화 이염기산 모노에스테르에서 유래하는 구성 단위 중 적어도 어느 하나를 추가로 포함하는, 코어 셸형 입자.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 중합체의 구성 단위는 불화 비닐리텐에서 유래하는 구성 단위만인, 코어 셸형 입자.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재한 코어 셸형 입자 및 분산매를 포함하는, 분산액.

청구항 8

이차전지에서의 음극층과 양극층 사이에 마련되는 세퍼레이터의 적어도 한쪽 면에 마련되는 다공질의 불소 수지층의 형성을 위한 코팅 조성물로서,

제1항에 기재한 코어 셸형 입자를 포함하는, 코팅 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 증점제를 추가로 포함하는, 코팅 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서, 필터를 추가로 포함하는, 코팅 조성물.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재한 코팅 조성물이 적어도 한쪽 면에 도포되어 있는, 세퍼레이터.

청구항 12

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재한 코팅 조성물로부터 형성된 불소 수지층이 마련되어 있는 이차전지로서,

상기 불소 수지층은 상기 음극층과 상기 양극층과 상기 세퍼레이터를 열 프레스함으로써 형성되어 이루어지는 상기 제2 중합체를 포함하는 층을 가지고 있으며,

상기 제2 중합체를 포함하는 층에는, 상기 제1 중합체를 포함하는 입자가 포함되어 있는, 이차전지.

청구항 13

이차전지에서의 음극층과 양극층 사이에 마련되는 세퍼레이터에 접하도록, 당해 음극층 및 당해 양극층 중 적어도 어느 하나의 적어도 한쪽 면에 마련되는 불소 수지층의 형성을 위한 코팅 조성물로서,

제1항 또는 제2항에 기재한 코어 셀형 입자를 포함하는, 코팅 조성물.

청구항 14

코어부와, 당해 코어부의 주위를 둘러싸고 있는 셀부를 포함하는 제1항에 기재한 코어 셀형 입자의 제조 방법으로서,

불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 주구성 단위로 하는 제1 중합체를 포함하는 코어부를 형성하는 코어부 형성 공정과,

불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 주구성 단위로 하는 제2 중합체를 포함하는 셀부를 형성하는 셀부 형성 공정을 포함하며,

당해 셀부 형성 공정에서는, 당해 코어부 형성 공정에 의해 형성된 코어부를 포함하는 분산액에 있어서, 당해 제2 중합체를 구성하기 위한 단량체를 중합 반응시킴으로써 당해 코어부의 주위에 당해 셀부를 형성하는, 코어 셀형 입자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코어 셀형 입자, 분산액, 코팅 조성물, 세퍼레이터, 이차전지 및 코어 셀형 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전자 기술의 발전은 놀라우며, 소형 휴대 기기의 고기능화가 진행되고 있다. 그 때문에, 이들에 사용되는 전원에는 소형화 및 경량화, 즉 고에너지 밀도화가 요구되고 있다. 높은 에너지 밀도를 갖는 전지로서, 리튬 이온 이차전지 등으로 대표되는 비수 전해질 이차전지가 널리 사용되고 있다.

[0003] 또한, 비수 전해질 이차전지는, 지구 환경 문제 및 에너지 절약의 관점에서 이차전지와 엔진을 조합시킨 하이브리드 자동차 및 이차전지를 전원으로 한 전기 자동차 등에도 이용되고 있으며, 그 용도가 확대되고 있다.

[0004] 비수 전해질 이차전지의 전극(양극 및 음극) 사이에는 세퍼레이터가 마련되어 있다. 전극과 세퍼레이터 사이에 틈이 형성되면, 사이클 수명을 악화시키는 경우가 있다. 그 때문에, 전극 및 세퍼레이터 등의 접촉부의 접촉성을 향상시키는 것이 요구되고 있다.

[0005] 그래서 전극과의 접촉성을 향상시킨 세퍼레이터가 개발되고 있다(예를 들어, 특허문헌 1). 특허문헌 1에는, 다공질 기재의 적어도 한쪽 면에 폴리불화 비닐리덴(PVDF)계 수지를 포함하는 소정 양의 미립자의 집합체 층인 접착층을 마련함으로써, 이온 투과성 및 핸들링성이 우수하고, 전극과의 접촉성을 향상시킨 비수계 이차전지용 세퍼레이터가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 공개 제2013/073503호(2013년 5월 23일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나 특허문헌 1에 기재된 비수계 이차전지용 세퍼레이터에서는, 전지의 제조 공정에서 열 프레스를 할 때, PVDF계 수지를 포함하는 미립자가 용융되어 부서져서 세퍼레이터를 구성하는 다공질 기재의 표면의 구멍이 막힌다. 그 결과, 세퍼레이터에서의 이온 투과성이 악화된다는 문제가 있다.

[0008] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은 열 프레스 공정을 거쳐도 세퍼레이터의 표면의 구멍을 막는 것이 저감된 접착층을 부여하는 불화 비닐리덴 입자를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 관한 코어 셀형 입자는 상기 과제를 해결하기 위해, 코어부와 당해 코어부의 주위를 둘러싸고 있는 셀부를 포함하며, 당해 코어부는 불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 98몰% 이상 포함하는 제1 중합체를 포함하고, 당해 셀부는 불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 주 구성 단위로 하며, 당해 제1 중합체와는 상이한 제2 중합체를 포함하고, 당해 제2 중합체는 당해 제1 중합체보다 용점이 낮다.

[0010] 또한, 본 발명에 관한 코어 셀형 입자 및 분산매를 포함하는 분산액도 본 발명에 포함된다.

[0011] 또한, 이차전지에서의 음극층과 양극층 사이에 마련되는 세퍼레이터의 적어도 한쪽 면에 마련되는 다공질의 불소 수지층의 형성을 위한 코팅 조성물로서, 본 발명에 관한 코어 셀형 입자를 포함하는 코팅 조성물도 본 발명에 포함된다.

[0012] 또한, 본 발명에 관한 코팅 조성물이 적어도 한쪽 면에 도포되어 있는 세퍼레이터도 본 발명에 포함된다.

[0013] 또한, 본 발명에 관한 코팅 조성물로부터 형성된 불소 수지층이 마련되어 있는 이차전지로서, 상기 불소 수지층은 상기 음극층과 상기 양극층과 상기 세퍼레이터를 열 프레스함으로써 형성되어 이루어지는 상기 제2 중합체를 포함하는 층을 가지고 있으며, 상기 제2 중합체를 포함하는 층에는, 상기 제1 중합체를 포함하는 입자가 포함되어 있는 이차전지도 본 발명에 포함된다.

[0014] 또한, 이차전지에서의 음극층과 양극층 사이에 마련되는 세퍼레이터에 접하도록, 당해 음극층 및 당해 양극층 중 적어도 어느 하나의 적어도 한쪽 면에 마련되는 불소 수지층의 형성을 위한 코팅 조성물로서, 본 발명에 관한 코어 셀형 입자를 포함하는 코팅 조성물도 본 발명에 포함된다.

[0015] 본 발명에 관한 코어 셀형 입자의 제조 방법은 상기 과제를 해결하기 위해, 코어부와 당해 코어부의 주위를 둘러싸고 있는 셀부를 포함하는 코어 셀형 입자의 제조 방법으로서, 불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 주 구성 단위로 하는 제1 중합체를 포함하는 코어부를 형성하는 코어부 형성 공정과, 불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 주 구성 단위로 하는 제2 중합체를 포함하는 셀부를 형성하는 셀부 형성 공정을 포함하며, 당해 셀부 형성 공정에서는, 당해 코어부 형성 공정에 의해 형성된 코어부를 포함하는 분산액에 있어서, 당해 제2 중합체를 구성하기 위한 단량체를 중합 반응시킴으로써 당해 코어부의 주위에 당해 셀부를 형성한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 의하면, 열 프레스 공정을 거쳐도 세퍼레이터의 표면의 구멍을 막는 것이 저감된 접착층을 부여하는 불화 비닐리덴 입자가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명에 관한 코어 셀형 입자, 분산액, 코팅 조성물, 세퍼레이터, 이차전지 및 코어 셀형 입자의 제조 방법의 일 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0018] [코어 셀형 입자]

- [0019] 본 실시 형태에 있어서 「코어 셀형 입자」란, 코어부와, 코어부의 주위를 둘러싸고 있는 셀부를 포함하고 있는 입자를 가리킨다.
- [0020] (코어부)
- [0021] 코어부는 불화 비닐리텐에서 유래하는 구성 단위를 주 구성 단위로 하는 제1 중합체를 포함하고 있으며, 코어부는 제1 중합체를 포함하는 불화 비닐리텐 입자이다. 본 명세서에 있어서 「주 구성 단위」란, 중합체를 구성하는 구성 단위 중 가장 많은 비율(몰%)을 차지하는 구성 단위를 가리킨다. 또한, 본 명세서에 있어서 「불화 비닐리텐 입자」란, 불화 비닐리텐에서 유래하는 구성 단위를 주 구성 단위로 하는 중합체의 입자를 가리키며, 당해 중합체에는, 불화 비닐리텐의 단독 중합체, 및 불화 비닐리텐과 다른 단량체와의 공중합체가 포함된다.
- [0022] 제1 중합체에서의 불화 비닐리텐에서 유래하는 구성 단위의 비율은 98몰% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 제1 중합체는, 일 예에 있어서, 불화 비닐리텐에서 유래하는 구성 단위만으로 구성되어 있는 것이 특히 바람직하다. 불화 비닐리텐에서 유래하는 구성 단위를 주 구성 단위로 함으로써, 바람직하게는 불화 비닐리텐에서 유래하는 구성 단위를 98몰% 이상으로 함으로써, 전해액 존재하에서의 제1 중합체의 용융 온도가 후술하는 열 프레스 공정의 통상 수행되는 온도보다 높아진다. 그 결과, 본 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자에서는, 열 프레스 공정에서 코어부가 부서지는(용융되는) 것이 저감된다. 여기서 「전해액 존재하에서의 제1 중합체의 용융 온도」는 전해액의 조성 등에 따라 다르지만, 예를 들어 제1 중합체의 융점보다 60~70℃ 정도 낮은 온도가 될 수 있다.
- [0023] 제1 중합체는 제1 중합체를 구성하는 다른 구성 단위로서, 불화 비닐리텐 이외의 화합물에서 유래하는 구성 단위를 추가로 포함하고 있을 수도 있다. 불화 비닐리텐 이외의 화합물로서는, 예를 들어 할로겐화 알킬 비닐 화합물, 탄화수소계 단량체, 디메타크릴산 (폴리)알킬렌 글리콜 에스테르, 디아크릴산 (폴리)알킬렌 글리콜 에스테르 및 폴리비닐 벤젠 등을 들 수 있다. 할로겐화 알킬 비닐 화합물로서는, 예를 들어 불화 알킬 비닐 화합물을 들 수 있으며, 구체적으로는 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로에틸렌 및 플루오로알킬 비닐 에테르 등을 들 수 있으며, 그중에서도 헥사플루오로프로필렌이 바람직하다. 탄화수소계 단량체로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌 및 스티렌 등을 들 수 있다.
- [0024] 제1 중합체를 구성하는 다른 구성 단위로서 불화 비닐리텐 이외의 화합물에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 경우, 불화 비닐리텐 이외의 화합물에서 유래하는 구성 단위의 비율은, 내산화성 및 결정성이 손상될 우려를 저감하는 관점에서, 예를 들어 2몰% 이하인 것이 바람직하다. 할로겐화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위의 함유량이 2몰% 이하인 경우에는, 전지 제조의 열 프레스 공정에서 코어부가 용융되어 부서질 가능성을 보다 한층 저감할 수 있다.
- [0025] 또한, 코어부는 제1 중합체 이외의 화합물을 추가로 포함하고 있을 수도 있다. 제1 중합체 이외의 화합물로서는, 예를 들어 할로겐화 알킬 비닐 화합물, 탄화수소계 단량체, 디메타크릴산 (폴리)알킬렌 글리콜 에스테르, 디아크릴산 (폴리)알킬렌 글리콜 에스테르 및 폴리비닐 벤젠 및 가교제 등을 들 수 있다. 할로겐화 알킬 비닐 화합물로서는, 예를 들어 불화 알킬 비닐 화합물을 들 수 있으며, 구체적으로는 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로에틸렌 및 플루오로알킬 비닐 에테르 등을 들 수 있다. 탄화수소계 단량체로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌 및 스티렌 등을 들 수 있다.
- [0026] 또한, 제1 중합체의 융점은, 이온 투과성의 관점에서 150℃ 이상인 것이 바람직하고, 155℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 160℃ 이상인 것이 더욱더 바람직하다. 본 실시 형태에 관한 제1 중합체의 융점의 측정 방법은 후술하는 실시예에서 설명한다.
- [0027] 또한, 코어부의 평균 입자 지름은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 10 nm 이상 1 μm 이하이다. 본 실시 형태에서의 코어부의 평균 입자 지름의 측정 방법은 후술하는 실시예에서 설명한다.
- [0028] (셀부)
- [0029] 셀부는 불화 비닐리텐에서 유래하는 구성 단위를 주 구성 단위로 하는 제2 중합체를 포함하고 있다. 제2 중합체로서는 제1 중합체와는 상이한 중합체가 이용된다. 또한, 제2 중합체의 융점은 제1 중합체의 융점보다 낮다. 그 때문에, 코어 셀형 입자는 제1 중합체보다 융점이 낮다. 코어 셀형 입자의 융점은 145℃ 이상인 것이 바람직하다. 또한, 코어 셀형 입자의 융점은 164℃ 미만인 것이 바람직하다. 본 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자의 융점의 측정 방법은 후술하는 실시예에서 설명한다.
- [0030] 또한, 제2 중합체는 제2 중합체를 구성하는 다른 구성 단위로서, 불화 비닐리텐 이외의 화합물에서 유래하는 구성 단위를 추가로 포함하고 있을 수도 있다. 불화 비닐리텐 이외의 화합물로서는, 예를 들어 할로겐화 알킬 비

닐 화합물, 불포화 이염기산, 불포화 이염기산 모노에스테르, 탄화수소계 단량체, 디메타크릴산 (폴리)알킬렌 글리콜 에스테르, 디아크릴산 (폴리)알킬렌 글리콜 에스테르 및 폴리비닐 벤젠 등을 들 수 있다.

[0031] 할로젠화 알킬 비닐 화합물로서는, 예를 들어 불화 알킬 비닐 화합물을 들 수 있으며, 구체적으로는 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로에틸렌 및 플루오로알킬 비닐 에테르 등을 들 수 있으며, 그중에서도 헥사플루오로프로필렌이 바람직하다. 할로젠화 알킬 비닐 화합물을 포함함으로써, 전해액을 포함한 상태에서의 전극과의 열 프레스에서 접착성이 향상될 수 있다.

[0032] 불포화 이염기산으로서, 예를 들어 푸마르산, 말레산, 시트라콘산 및 프탈산 등을 들 수 있다. 이들 중으로부터 적어도 1종 이상의 불포화 이염기산을 포함함으로써, 전극과 불소 수지층 사이의 접착성 및 세퍼레이터와 불소 수지층 사이의 접착성이 향상된다.

[0033] 불포화 이염기산 모노에스테르로서는, 예를 들어 푸마르산 모노메틸, 푸마르산 모노에틸, 말레산 모노메틸, 말레산 모노에틸, 시트라콘산 모노메틸, 시트라콘산 모노에틸, 프탈산 모노메틸 및 프탈산 모노에틸 등을 들 수 있다. 이들 중으로부터 적어도 1종 이상의 불포화 이염기산 모노에스테르를 포함함으로써, 전극과 불소 수지층 사이의 접착성 및 세퍼레이터와 불소 수지층 사이의 접착성이 향상된다.

[0034] 탄화수소계 단량체로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌 및 스티렌 등을 들 수 있다.

[0035] 제2 중합체에서의 불화 비닐리텐에서 유래하는 구성 단위의 비율은, 이온 투과성의 관점에서 50몰% 이상인 것이 바람직하고, 70몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 더욱더 바람직하다. 또한, 밀착성의 관점에서 99몰% 이하인 것이 바람직하고, 98몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 95몰% 이하인 것이 더욱더 바람직하다.

[0036] 제2 중합체를 구성하는 다른 구성 단위로서 불화 비닐리텐 이외의 화합물에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 경우, 불화 비닐리텐 이외의 화합물에서 유래하는 구성 단위의 비율은 특별히 한정되지 않지만, 내산화성의 관점에서 12몰% 이하인 것이 바람직하고, 8몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3몰% 이하인 것이 더욱더 바람직하다.

[0037] 제2 중합체를 구성하는 다른 구성 단위로서 할로젠화 알킬 비닐 화합물(불화 알킬 비닐 화합물 등)에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 경우, 할로젠화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위의 비율은 특별히 한정되지 않지만, 밀착성의 관점에서 0.5몰% 이상인 것이 바람직하고, 1몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 2몰% 이상인 것이 더욱더 바람직하다. 또한, 이온 투과성의 관점에서 50몰% 이하인 것이 바람직하고, 30몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20몰% 이하인 것이 더욱더 바람직하다.

[0038] 제2 중합체를 구성하는 다른 구성 단위로서 불포화 이염기산 또는 불포화 이염기산 모노에스테르에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 경우, 불포화 이염기산 및 불포화 이염기산 모노에스테르에서 유래하는 구성 단위의 비율은 특별히 한정되지 않지만, 밀착성의 관점에서 0.01몰% 이상인 것이 바람직하고, 0.02몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.03몰% 이상인 것이 더욱더 바람직하다. 또한, 생산성의 관점에서 10몰% 이하인 것이 바람직하고, 9몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 8몰% 이하인 것이 더욱더 바람직하다.

[0039] 또한, 셀부는 제2 중합체 이외의 화합물을 추가로 포함하고 있을 수도 있다. 제2 중합체 이외의 화합물로서는, 예를 들어 할로젠화 알킬 비닐 화합물, 불포화 이염기산, 불포화 이염기산 모노에스테르, 탄화수소계 단량체, 디메타크릴산 (폴리)알킬렌 글리콜 에스테르, 디아크릴산 (폴리)알킬렌 글리콜 에스테르 및 폴리비닐 벤젠 및 가교제 등을 들 수 있다. 할로젠화 알킬 비닐 화합물로서는, 예를 들어 불화 알킬 비닐 화합물을 들 수 있으며, 구체적으로는 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로에틸렌 및 플루오로알킬 비닐 에테르 등을 들 수 있다. 불포화 이염기산으로서, 예를 들어 푸마르산, 말레산, 시트라콘산 및 프탈산 등을 들 수 있다. 불포화 이염기산 모노에스테르로서는, 예를 들어 푸마르산 모노메틸, 푸마르산 모노에틸, 말레산 모노메틸, 말레산 모노에틸, 시트라콘산 모노메틸, 시트라콘산 모노에틸, 프탈산 모노메틸 및 프탈산 모노에틸 등을 들 수 있다. 탄화수소계 단량체로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌 및 스티렌 등을 들 수 있다.

[0040] 본 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자의 구성 단위의 귀속 방법은 ^{19}F -NMR로 얻어지는 피크 면적비 및 흡광도 비(IR 비) A_R 를 검출함으로써 구해진다. 피크 면적비 및 흡광도 비(IR 비) A_R 의 검출 방법은 후술하는 실시예에서 설명한다.

[0041] 또한, 제1 중합체 및 제2 중합체 중 적어도 어느 하나에 할로젠화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위가

포함되어 있는 것이 바람직하다. 코어 셀형 입자에서의 할로겐화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위의 비율은 특별히 한정되지 않지만, 0.2몰% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 5몰% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 할로겐화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위는 불화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위이며, 당해 불화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위는 제2 중합체에 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0042] (입자 지름)

[0043] 본 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자의 평균 입자 지름은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 10 nm 이상 1 μ m 이하이다. 본 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자의 평균 입자 지름의 측정 방법은 후술하는 실시예에서 설명한다.

[0044] (용도)

[0045] 본 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자는, 예를 들어 이차전지(특히는 비수 전해질 이차전지)에서의 세퍼레이터 또는 전극에 도포되는 코팅 조성물의 구성 재료로서 아주 알맞게 이용된다.

[0046] 본 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자를 코팅 조성물에 함유시킴으로써, 후술하는 바와 같이, 전지의 제조 공정에서 열 프레스할 때 코어부에 포함되는 불화 비닐리덴 입자가 부서지는 것을 저감할 수 있다. 따라서 열 프레스 공정을 거쳐도 세퍼레이터의 표면의 구멍을 막는 것이 저감된다.

[0047] [코어 셀형 입자의 제조 방법]

[0048] 본 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자의 제조 방법은, 제1 중합체를 포함하는 코어부를 형성하는 코어부 형성 공정과, 제2 중합체를 포함하는 셀부를 형성하는 셀부 형성 공정을 포함하고 있다. 일 예에 있어서, 본 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자의 제조 방법에 의해, 위에서 설명한 본 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자가 제조될 수 있다. 그 때문에, 상기 [코어 셀형 입자]에서의 설명은 [코어 셀형 입자의 제조 방법]의 설명에 적절하게 참조될 수 있다.

[0049] 코어부 형성 공정에서는, 제1 중합체를 구성하기 위한 단량체인 불화 비닐리덴을 중합한다. 제1 중합체를 구성하는 구성 단위로서 불화 비닐리덴 이외의 다른 화합물에서 유래하는 구성 단위를 추가로 포함하는 경우는, 불화 비닐리덴과 당해 다른 화합물을 중합한다.

[0050] 코어부 형성 공정에서의 불화 비닐리덴의 투입량은 코어부 형성 공정의 전체 단량체의 총량을 100질량부로 하면, 90질량부 이상인 것이 바람직하고, 92질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 95질량부 이상인 것이 더욱더 바람직하다. 또한, 불화 비닐리덴만을 이용할 수도 있다.

[0051] 다른 화합물로서 할로겐화 알킬 비닐 화합물을 첨가하는 경우, 할로겐화 알킬 비닐 화합물의 투입량은 코어부 형성 공정의 전체 단량체의 총량을 100질량부로 하면, 이온 투과성의 관점에서 10질량부 이하인 것이 바람직하고, 8질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 5질량부 이하인 것이 더욱더 바람직하다.

[0052] 상기 중합에 의해 얻어진 코어부는, 계속해서 수행하는 셀부 형성 공정에 있어서, 코어부 형성 공정에서 얻어진 입자를 포함한 분산액 그대로 사용할 수도 있고, 염석, 동결 분쇄, 분무 건조(spray dry) 및 동결 건조(freeze dry) 등으로부터 선택되는 적어도 1종류의 방법으로 분체화하여 사용할 수도 있다. 또한, 그대로 사용하는 경우, 코어부 형성 공정에서의 중합에 이용한 분산매에 분산시킨 그대로일 수도 있고, 별도 준비한 물 등의 분산매에 물리적 또는 화학적으로 재분산시킬 수도 있다. 또한, 분체화한 코어부는 물 등의 분산매에 물리적 또는 화학적으로 재분산시켜 사용할 수도 있다. 미처리 코어부를 포함하는 분산액 또는 상기 조작 등에 의해 처리 완료된 코어부를 포함하는 분산액은 계면활성제, pH 조정제, 침강 방지제, 분산 안정제, 부식 방지제, 곰팡이 방지제, 습윤제 등을 추가로 포함시킬 수도 있고, 투석막 또는 이온 교환 수지 등에 의해 불순물을 제거할 수도 있다.

[0053] 셀부 형성 공정에서는, 코어부 형성 공정에 의해 형성된 코어부를 포함하는 분산액에 있어서, 제2 중합체를 구성하기 위한 단량체(불화 비닐리덴 등)를 중합 반응시킨다. 단량체를 첨가하는 타이밍은 특별히 한정되지 않으며, 중합 반응 개시 전에 모든 단량체를 첨가할 수도 있고, 중합 반응의 개시 후에 일부 단량체를 첨가할 수도 있고, 이들을 조합할 수도 있다. 이 중합에 있어서, 제1 중합체 입자에 이들 단량체를 침투시키지 않고 중합한다. 그렇게 함으로써, 제1 중합체와 제2 중합체가 서로 얽힌 IPN 구조와 같은 폴리머 알로이 입자가 아니라, 제1 중합체 입자의 주위를 제2 중합체가 둘러싸도록 형성되는 코어 셀형 입자를 중합할 수 있다. 이 중합에 의해, 불화 비닐리덴 입자의 코어부의 주위에 셀부가 형성된다. 아울러, 제2 중합체는 제1 중합체보다 융점이 낮

은 것일 수 있다.

- [0054] 셀부 형성 공정에서의 불화 비닐리덴의 투입량은 셀부 형성 공정의 전체 단량체의 총량을 100질량부로 하면, 50질량부 이상인 것이 바람직하고, 60질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 70질량부 이상인 것이 더욱더 바람직하다.
- [0055] 다른 화합물로서 할로겐화 알킬 비닐 화합물을 첨가하는 경우, 할로겐화 알킬 비닐 화합물의 투입량은 셀부 형성 공정의 전체 단량체의 총량을 100질량부로 하면, 밀착성의 관점에서 5질량부 이상인 것이 바람직하고, 10질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 20질량부 이상인 것이 더욱더 바람직하다. 또한, 이온 투과성의 관점에서 50질량부 이하인 것이 바람직하고, 40질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 30질량부 이하인 것이 더욱더 바람직하다.
- [0056] 다른 화합물로서 불포화 이염기산 또는 불포화 이염기산 모노에스테르를 첨가하는 경우, 불포화 이염기산 및 불포화 이염기산 모노에스테르의 투입량은 셀부 형성 공정의 전체 단량체의 총량을 100질량부로 하면, 밀착성의 관점에서 0.01질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.02질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.03질량부 이상인 것이 더욱더 바람직하다. 또한 제조성의 관점에서 10질량부 이하인 것이 바람직하고, 9질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 8질량부 이하인 것이 더욱더 바람직하다.
- [0057] 코어부 형성과 셀부 형성 공정은 동일한 반응기에서 수행할 수도 있고, 별개의 반응기에서 수행할 수도 있다. 코어부 형성과 셀부 형성 공정을 동일한 반응기에서 연속적으로 수행하는 경우, 예를 들어 코어부 형성 공정의 종료 후에 반응기 안의 잔존 가스 모노머를 퍼지하고, 이어서 셀부 형성 공정에서 이용되는 단량체 등을 반응기에 첨가할 수 있다.
- [0058] 코어부 형성 공정 및 셀부 형성 공정에 있어서, 제1 중합체 및 제2 중합체를 중합하는 방법으로서 특별히 한정되는 없으며, 예를 들어 종래 공지의 중합 방법을 들 수 있다. 중합 방법으로서, 예를 들어 현탁 중합, 유화 중합, 무유화제 유화 중합(soap-free emulsion polymerization), 미니에멀전 중합(miniemulsion polymerization), 시드 유화 중합 및 용액 중합 등을 들 수 있지만, 그중에서도 유화 중합, 무유화제 유화 중합, 미니에멀전 중합 및 시드 유화 중합이 특히 바람직하다. 아울러, 제1 중합체를 중합하는 방법과 제2 중합체를 중합하는 방법은 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다.
- [0059] 유화 중합이란, 라디칼 중합의 1종이며, 물 등의 매체와 매체에 난용성인 단량체와 유화제(이하, 계면활성제라고도 기재한다)를 혼합하고, 거기에 매체에 용해 가능한 중합 개시제를 가하여 수행하는 중합 방법이다. 유화 중합에 있어서, 불화 비닐리덴 및 그 밖의 단량체 외에 분산매, 계면활성제 및 중합 개시제가 이용된다.
- [0060] 현탁 중합이란, 현탁제 등을 포함하는 물 속에서 유용성 중합 개시제를 비수용성 모노머에 녹이고, 이를 기계적 교반에 의해 현탁 및 분산시켜 수행되는 중합 방법이다. 현탁 중합에서는, 모노머 액적 속에서 중합이 진행됨으로써 불화 비닐리덴 입자가 얻어진다.
- [0061] 무유화제 유화 중합이란, 상기 유화 중합을 수행할 때 이용하는 것과 같은 통상의 유화제를 이용하지 않고 수행되는 유화 중합이다. 무유화제 유화 중합에 의해 얻어진 불화 비닐리덴 입자는 유화제가 중합체 입자 안에 잔존하지 않기 때문에 바람직하다.
- [0062] 미니에멀전 중합이란, 초음파 발전기 등을 이용하여 강한 전단력을 줌으로써 모노머 액적을 서브미크론 사이즈까지 미세화하여 수행되는 중합 방법이다. 미니에멀전 중합에서는, 미세화된 모노머 액적을 안정화시키기 위해, 하이드로포브(hydrophobe)라는 난수용성 물질을 첨가한다. 이상적인 미니에멀전 중합에서는, 모노머 액적이 중합함으로써 각각 불화 비닐리덴 중합체의 미립자가 된다.
- [0063] 시드 유화 중합이란, 상기와 같은 중합 방법으로 얻어진 미립자를 다른 단량체로 이루어지는 중합체로 피복하는 중합이다. 미립자의 분산액에 추가로 불화 비닐리덴 및 그 밖의 단량체와 분산매, 계면활성제, 중합 개시제 등이 이용된다.
- [0064] [분산매]
- [0065] 이용할 수 있는 분산매로서는 특별히 한정되는 없으며, 예를 들어 종래 공지의 것을 이용할 수 있지만, 분산매로서 물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0066] [계면활성제]
- [0067] 이용하는 계면활성제는 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제

중 어느 것이든 무방하며, 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다. 계면활성제로서는 폴리불화 비닐리덴의 중합에 종래부터 사용되고 있는 과불소화 계면활성제, 부분 불소화 계면활성제 및 비불소화 계면활성제 등이 아주 알맞다. 그들 중 퍼플루오로알킬 설펜산 및 그의 염, 퍼플루오로알킬 카복실산 및 그의 염, 및 플루오로카본쇄 또는 플루오로폴리에테르쇄를 갖는 불소계 계면활성제가 바람직하고, 퍼플루오로알킬 카복실산 및 그의 염이 보다 바람직하다. 본 실시 형태에서는, 유화제로서 1종 단독 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0068] 유화제의 첨가량은 중합에 이용되는 전체 단량체의 총량을 100질량부로 하면, 0.005~22질량부인 것이 바람직하고, 0.2~20질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0069] [중합 개시제]

[0070] 이용할 수 있는 중합 개시제로서는 특별히 한정은 없으며, 예를 들어 종래 공지된 것을 이용할 수 있다. 중합 개시제로서는, 예를 들어 수용성 과산화물, 수용성 아조계 화합물 또는 레독스 개시제계가 이용된다. 수용성 과산화물로서는, 예를 들어 과황산암모늄 및 과황산칼륨 등을 들 수 있다. 수용성 아조계 화합물로서는, 예를 들어 AIBN 및 AMBN 등을 들 수 있다. 레독스 개시제계로서는, 예를 들어 아스코르브산-과산화수소를 들 수 있다. 중합 개시제는 바람직하게는 수용성 과산화물이다. 중합 개시제는 1종 단독 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0071] 중합 개시제의 첨가량은 중합에 이용되는 전체 단량체의 총량을 100질량부로 하면, 0.01~5질량부인 것이 바람직하고, 0.02~4질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0072] [다른 성분]

[0073] 유화 중합에 있어서, 얻어지는 코어 쉘형 입자의 중합도를 조절하기 위해 연쇄 이동제를 이용할 수도 있다. 연쇄 이동제로서는, 예를 들어 아세트산 에틸, 아세트산 메틸, 탄산 디에틸, 아세톤, 에탄올, n-프로판올, 아세트알데히드, 프로필 알데히드, 프로피온산 에틸 및 사염화탄소 등을 들 수 있다.

[0074] 또한, 필요에 따라, pH 조정제를 이용할 수도 있다. pH 조정제로서는, 예를 들어 인산이수소나트륨, 인산수소 이나트륨 및 인산이수소칼륨 등의 완충 능력을 갖는 전해질 물질, 및 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화바륨, 수산화칼슘, 암모니아 등의 염기성 물질 등을 들 수 있다.

[0075] 또한, 필요에 따라, 침강 방지제, 분산 안정제, 부식 방지제, 곰팡이 방지제 및/또는 습윤제 등을 이용할 수도 있다.

[0076] 다른 성분의 첨가량은 중합에 이용되는 전체 단량체의 총량을 100질량부로 하면, 0.01~10질량부인 것이 바람직하고, 0.02~7질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0077] (중합 조건)

[0078] 중합 온도는 중합 개시제의 종류 등에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예를 들어 0~120℃의 범위로 할 수 있으며, 20~110℃의 범위인 것이 바람직하고, 40~100℃의 범위인 것이 보다 바람직하다.

[0079] 또한, 중합 압력은, 예를 들어 0~10 MPa의 범위로 할 수 있으며, 0.5~8 MPa의 범위인 것이 바람직하고, 1~6 MPa의 범위인 것이 보다 바람직하다.

[0080] 중합 시간은 특별히 제한되지 않지만, 생산성 등을 고려하면 1~24시간의 범위인 것이 바람직하다.

[0081] [분산액]

[0082] 본 실시 형태에 관한 분산액은 본 실시 형태에 관한 코어 쉘형 입자 및 분산매를 포함하고 있다.

[0083] 본 실시 형태에 관한 분산액에서의 분산매는, 예를 들어 물인 것이 바람직하지만, 물과 혼화하는 임의의 비수용매와 물과의 혼합액으로서, 불화 비닐리덴 수지를 용해하지 않고, 분산, 현탁 또는 유화할 수 있는 액체이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 비수용매로서는, 예를 들어 N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, N, N-디메틸아세트아미드 등의 아미드 화합물; 톨루엔, 크실렌, n-도데칸, 테트라린 등의 탄화수소; 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 2-에틸-1-헥산올, 1-노난올, 라우릴 알코올 등의 알코올; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥사논, 포론, 아세토펜, 이소포론 등의 케톤; 아세트산 벤질, 부티르산 이소펜틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 락트산 부틸 등의 에스테르; o-톨루이딘, m-톨루이딘, p-톨루이딘 등의 아민 화합물; γ-부티로락톤, δ-부티로락톤 등의 락톤; 디메틸 설폭사이드, 설포란 등의 설폭사이드 화합물 및 설포 화합물; 및 테트라하이드로푸란 및 아세트산 에틸 등을 들 수 있다. 비수용매는 물과 임의의 비율로 혼합하여 이용할 수 있다. 물은 단독

으로 이용할 수도 있고, 물과 1종류 또는 2종류 이상의 비수 용매를 혼합한 혼합 분산매일 수도 있다.

- [0084] 또한, 필요에 따라, pH 조정제, 침강 방지제, 분산 안정제, 부식 방지제, 곰팡이 방지제 및/또는 습윤제 등을 이용할 수도 있다.
- [0085] 본 실시 형태에 관한 분산액에서의 코어 셀형 입자의 함유량은 분산액의 전량을 100질량부로 하면, 60질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0086] [코팅 조성물]
- [0087] 본 실시 형태에 관한 코팅 조성물은, 음극층 및 양극층(전극)과 그 사이에 마련되는 세퍼레이터를 구비하는 이차전지에 있어서, 전극과 세퍼레이터의 접촉성을 향상시키는 다공질의 불소 수지층을 형성하기 위해 이용되는 조성물이다.
- [0088] 본 실시 형태에 관한 코팅 조성물은 본 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자를 포함한다. 본 실시 형태에 관한 코팅 조성물은 코어 셀형 입자만을 포함하는 것일 수도 있고, 코어 셀형 입자를 분산하는 분산매를 추가로 포함하고 있을 수도 있다. 분산매의 구체적인 설명은 상기 [분산액] 란을 참조할 수 있다. 일 예에 있어서, 본 실시 형태에 관한 코팅 조성물은 위에서 설명한 분산액일 수 있다.
- [0089] 본 실시 형태에 관한 코팅 조성물을 조제함에 있어서, 코어 셀형 입자는 염석, 동결 분쇄, 분무 건조 및 동결 건조 등으로부터 선택되는 적어도 1종류의 방법으로 분체화하여 그대로 코팅 조성물로 할 수도 있고, 이렇게 분체화한 코어 셀형 입자를 물 등의 분산매에 물리적 또는 화학적으로 재분산시켜 코팅 조성물로 할 수도 있다. 혹은, 중합에 이용한 분산매에 코어 셀형 입자가 분산된 분산액을 그대로 코팅 조성물로 할 수도 있고, 별도 준비한 물 등의 분산매에 코어 셀형 입자를 물리적 또는 화학적으로 재분산시켜 코팅 조성물로 할 수도 있다.
- [0090] 분산매를 이용하는 경우, 코팅 조성물이 함유하는 분산매의 함유량은 코어 셀형 입자의 함유량을 100질량부로 하면, 65~3500질량부인 것이 바람직하고, 300~2000질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0091] 또한, 본 실시 형태에 관한 코팅 조성물은, 필요에 따라, 필러를 포함하고 있을 수도 있다. 필러를 포함함으로써, 세퍼레이터의 내열성을 향상시킬 수 있다. 필러로서는, 예를 들어 이산화규소(SiO_2), 알루미늄(Al_2O_3), 이산화티탄(TiO_2), 산화칼슘(CaO), 산화스트론튬(SrO), 산화바륨(BaO), 산화마그네슘(MgO), 산화아연(ZnO), 티탄 산바륨(BaTiO_3) 등의 산화물; 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 수산화아연($\text{Zn}(\text{OH})_2$), 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$), 수산화 산화알루미늄($\text{AlO}(\text{OH})$) 등의 수산화물; 탄산칼슘(CaCO_3) 등의 탄산염; 황산바륨 등의 황산염; 질화물; 점토 광물; 및 베마이트 등을 들 수 있다. 필러로서는 전지의 안전성 및 도액(塗液) 안정성의 관점에서 알루미늄, 이산화규소, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 탄산마그네슘, 산화아연 및 베마이트가 바람직하다. 필러는 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 이용할 수도 있다.
- [0092] 또한, 본 실시 형태에 관한 코팅 조성물은 증점제를 추가로 포함하고 있을 수도 있다. 증점제를 포함함으로써, 코팅 조성물의 점도 조정 및 코어 셀형 입자 및 필러의 분산성을 향상시킬 수 있다. 증점제로서는, 예를 들어 카복시메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 하이드록시프로필 메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스 등의 셀룰로오스 화합물; 상기 셀룰로오스 화합물의 암모늄염 또는 알칼리 금속염; 폴리(메타)아크릴산, 변성 폴리(메타)아크릴산 등의 폴리카복실산; 상기 폴리카복실산의 알칼리 금속염; 폴리비닐 알코올, 변성 폴리비닐 알코올, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 등의 폴리비닐 알코올계 (공)중합체; (메타)아크릴산, 말레산 및 푸마르산 등의 불포화 카복실산과 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐 부티랄 또는 비닐 에스테르와의 공중합체의 비누화물 등의 수용성 폴리머 등을 들 수 있다. 그중에서도 셀룰로오스 화합물 및 그의 염이 바람직하다. 증점제는 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 이용할 수도 있다.
- [0093] 필러를 포함하는 경우, 필러의 함유량은, 코어 셀형 입자의 함유량을 100질량부로 하면 10~900질량부인 것이 바람직하다.
- [0094] 증점제를 포함하는 경우, 증점제의 함유량은, 코어 셀형 입자, 필러 및 증점제의 총량을 100질량부로 하면 10질량부 이하인 것이 바람직하고, 5질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0095] 또한, 본 실시 형태에 관한 코팅 조성물은, 필요에 따라, 계면활성제, pH 조정제, 침강 방지제, 부식 방지제, 분산 안정제, 곰팡이 방지제, 습윤제 및/또는 소포제 등을 추가로 포함할 수도 있다.
- [0096] [불소 수지층]

- [0097] 본 실시 형태에서의 불소 수지층은 본 실시 형태에 관한 코팅 조성물을 세퍼레이터 또는 전극에 도포하고, 건조 시킴으로써 형성된다. 구체적으로는, 먼저 세퍼레이터 또는 전극 중 어느 하나의 적어도 한쪽 면에 코팅 조성물을 도포하고, 도포한 코팅 조성물을 건조시킨다. 건조시킨 세퍼레이터와 전극을 중첩시키고, 전해액 및 그 외 필요한 부재와 함께 외장재에 넣고, 외장재재로 열 프레스하여 세퍼레이터와 전극을 접착시킨다. 이 단계에서, 코어 셀형 입자의 셀부가 열에 의해 용융되어 불소 수지층이 형성된다.
- [0098] 불소 수지층의 막 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 0.1 μm 이상 10 μm 이하인 것이 바람직하고, 0.2 μm 이상 9.5 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.3 μm 이상 9 μm 이하인 것이 더욱더 바람직하다. 본 실시 형태에 관한 코팅 조성물은 불소 수지층의 막 두께가 상기 범위 내에 들어가도록 도포된다.
- [0099] 코팅 조성물을 도포하는 방법으로서, 예를 들어 닥터 블레이드법, 리버스 롤법, 콤마 바법, 그라비아법, 에어 나이프법, 다이 코팅법 및 딥 코팅법 등의 방법을 들 수 있다. 도막의 건조 처리는, 바람직하게는 40~150℃, 보다 바람직하게는 45~130℃의 온도 범위에 있어서, 바람직하게는 1~500분간, 보다 바람직하게는 2~300분간의 처리 시간으로 수행된다.
- [0100] 또한, 본 실시 형태에서의 불소 수지층은 음극층과 세퍼레이터 사이에 마련될 수도 있고, 세퍼레이터와 양극층 사이에 마련될 수도 있고, 그 둘 다에 마련될 수도 있다.
- [0101] 본 실시 형태에서의 불소 수지층은 접착층이다. 본 실시 형태에서의 불소 수지층은 세퍼레이터와 전극 사이에 마련됨으로써, 세퍼레이터와 전극 사이에 충분한 접착성을 부여할 수 있다. 본 실시 형태에서의 불소 수지층이 마련된 세퍼레이터와 전극의 박리 강도는, 예를 들어 0.2~3.5 gf/mm이다. 박리 강도의 측정 방법은 후술하는 실시예에서 설명한다.
- [0102] 본 실시 형태에서의 불소 수지층은, 후술하는 비수 전해질 전지의 제조 공정의 일부인 열 프레스 공정이 수행된 후에 있어서, 용융된 제2 중합체를 포함하는 층을 포함하고 있다. 즉, 불소 수지층은, 일 예에 있어서, 음극층과 양극층과 세퍼레이터를 열 프레스함으로써 형성되어 이루어지는 제2 중합체를 포함하는 층을 가지고 있다. 이 제2 중합체를 포함하는 층에는, 제1 중합체를 포함하는 입자가 포함되어 있다. 이러한 구조를 가짐으로써, 열 프레스 공정을 거쳐도 세퍼레이터의 표면의 구멍을 막는 것이 저감되고 있다. 따라서, 본 실시 형태에서의 불소 수지층은 다공질이다. 본 실시 형태에서의 불소 수지층이 마련되어 있는 세퍼레이터의 투기도는, 예를 들어 2000 s/100 cc 이하이다. 투기도의 측정 방법은 후술하는 실시예에서 설명한다.
- [0103] [세퍼레이터]
- [0104] 본 실시 형태에 관한 세퍼레이터는 전기적으로 안정적이며, 전기 전도성을 갖지 않는다. 또한 본 실시 형태에 관한 세퍼레이터는 내부에 공공(空孔) 또는 공극(空隙)을 갖는 다공질 기재가 이용되어, 이온 투과성이 우수하다. 다공질 기재로서는, 예를 들어 폴리올레핀계 고분자(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등), 폴리에스테르계 고분자(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등), 폴리이미드계 고분자(예를 들어, 방향족 폴리아미드계 고분자, 폴리에테르이미드 등), 폴리에테르설폰, 폴리설폰, 폴리에테르케톤, 폴리스티렌, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리카보네이트, 폴리염화 비닐, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸 메타크릴레이트, 세라믹 등, 및 이들의 적어도 2종의 혼합물로 이루어지는 단층 또는 다층의 다공막; 부직포; 유리; 및 종이 등을 들 수 있다. 아울러, 앞에서 설명한 폴리머로서는 변성된 것을 들 수 있다.
- [0105] 다공질 기재로서는 폴리올레핀계 고분자(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등)를 포함하는 것이 바람직하다. 다공질 기재는, 섀다운 기능의 관점에서 폴리에틸렌을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 섀다운 기능과 내열성의 양립의 관점에서 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 95질량% 이상의 폴리에틸렌과 5질량% 이하의 폴리프로필렌을 포함하는 것이 더욱더 바람직하다.
- [0106] 또한, 다공질 기재의 두께는, 역학 특성 및 내부 저항의 관점에서 3 μm 이상 25 μm 이하인 것이 바람직하고, 5 μm 이상 25 μm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0107] 다공질 기재의 표면에는, 코팅 조성물과의 젖음성을 향상시킬 목적으로 코로나 처리, 플라즈마 처리, 화염 처리 또는 자외선 조사 처리 등이 실시되어 있을 수도 있다.
- [0108] 본 실시 형태에 관한 세퍼레이터는, 일 예에 있어서, 본 실시 형태에 관한 코팅 조성물이 음극층 및 양극층에 대향하는 면 중 적어도 한쪽 면에 도포되어 있다.
- [0109] [전극]

- [0110] 본 실시 형태에서의 음극층 및 양극층은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 이차전지에서의 공지의 음극층 및 양극층을 이용할 수 있다.
- [0111] 일 예에 있어서, 음극층 및 양극층은 전극 합제의 층이 집전체 위에 마련된 구성이다. 전극 합제층은 집전체의 적어도 한쪽 면에 형성되어 있을 수 있다.
- [0112] 전극 합제는, 예를 들어 전극 활물질과 바인더 조성물을 함유할 수 있다.
- [0113] 전극 활물질은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 종래 공지의 음극용 전극 활물질(음극 활물질) 또는 양극용 전극 활물질(양극 활물질)을 이용할 수 있다.
- [0114] 음극 활물질로서는, 예를 들어 인공 흑연, 천연 흑연, 난흑연화 탄소, 이흑연화 탄소, 활성탄, 또는 페놀 수지 및 피치 등을 소성 탄화한 것 등의 탄소 재료; Cu, Li, Mg, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cd, Ag, Zn, Hf, Zr 및 Y 등의 금속 재료 및 합금 재료; 및 GeO, GeO₂, SnO, SnO₂, PbO 및 PbO₂ 등의 금속 산화물 등을 들 수 있다.
- [0115] 양극 활물질로서는 적어도 리튬을 포함하는 리튬계 양극 활물질이 바람직하다. 리튬계 양극 활물질로서는, 예를 들어 LiCoO₂, LiNi_xCo_{1-x}O₂ (0 ≤ x ≤ 1), LiNiCoMnO₂ 등의 일반식 LiMY₂ (M은 Co, Ni, Fe, Mn, Cr, V 등의 전이 금속의 적어도 1종; Y는 O, S 등의 칼코겐 원소)로 표시되는 복합 금속 칼코겐 화합물, LiMn₂O₄ 등의 스피넬 구조를 취하는 복합 금속 산화물, 및 LiFePO₄ 등의 올리빈형 리튬 화합물 등을 들 수 있다.
- [0116] 바인더 조성물로서는 불화 비닐리덴 중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리아크릴산, 폴리이미드, 카복시메틸 셀룰로오스 등의 셀룰로오스 화합물, 셀룰로오스 화합물의 암모늄염 및 알칼리 금속염, 및 폴리아크릴로니트릴(PAN) 등 중 적어도 하나를 포함하는 것을 들 수 있다.
- [0117] 전극 합제는, 예를 들어 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연 분말, 카본 파이버, 카본 나노 튜브 등의 도전 조제; 폴리비닐피롤리돈 등의 안료 분산제; 및 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 등의 접착 보조제 등을 추가로 포함하고 있을 수도 있다.
- [0118] 집전체는 음극층 및 양극층의 기재이며, 전기를 꺼내기 위한 단자이다. 집전체의 재질로서는 특별히 한정되는 것은 아니며, 알루미늄, 구리, 철, 스테인리스강, 강, 니켈 및 티탄 등의 금속박 또는 금속 강 등을 이용할 수 있다. 집전체의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 5~100 μm인 것이 바람직하고, 5~70 μm인 것이 보다 바람직하다.
- [0119] 전극 합제층의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상은 6~1000 μm이며, 7~500 μm인 것이 바람직하다.
- [0120] 본 실시 형태에서의 전극에서는, 불소 수지층이 음극층 및 양극층 중 적어도 어느 하나에 있어서 세퍼레이터와 접하도록 마련될 수도 있으며, 일 예에 있어서, 양극층에 마련되는 것이 바람직하다. 또한, 본 실시 형태에서의 전극에서는, 일 예에 있어서, 본 실시 형태에 관한 코팅 조성물이 음극층 및 양극층 중 적어도 어느 하나의 적어도 한쪽 면에 도포되어 있다.
- [0121] [전해질]
- [0122] 본 실시 형태에서의 이차전지에 이용되는 전해질은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 이차전지에서의 공지의 전해질을 이용할 수 있다. 전해질로서는, 예를 들어 LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiSbF₆, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, Li(CF₃SO₂)₃C 및 LiBPh₄ 등을 들 수 있다. 본 실시 형태에서의 이차전지에서는, 전해질을 비수계 용매에 용해시킨 전해액을 이용할 수도 있다. 비수계 용매로서는, 예를 들어 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 및 디플루오로에틸렌 카보네이트 등의 환상 카보네이트; 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 및 그의 불소 치환체 등의 쇄상 카보네이트; γ-부티로락톤 및 γ-발레로락톤 등의 환상 에스테르; 및 이들의 혼합 용매 등을 들 수 있다.
- [0123] [이차전지]
- [0124] 본 실시 형태에 관한 이차전지는 본 실시 형태에 관한 코팅 조성물로부터 형성된 불소 수지층이 마련되어 있다. 일 예에 있어서, 세퍼레이터는 상기에서 설명한 세퍼레이터이다. 또한, 일 예에 있어서, 전극은 상기에서 설명한 전극이다.
- [0125] 본 실시 형태에 관한 이차전지는, 예를 들어 전해질의 종류에 따라 분류할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어

비수 전해질 이차전지 및 고체 전해질 이차전지 등을 들 수 있으며, 그중에서도 비수 전해질 이차전지가 바람직하다.

- [0126] 본 실시 형태에 관한 비수 전해질 이차전지로서는, 예를 들어 겔 전해질을 포함하는 폴리머 전지 등도 포함된다. 비수 전해질 이차전지에서의 다른 부재에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 종래 이용되고 있는 부재를 이용할 수 있다.
- [0127] 비수 전해질 이차전지의 제조 방법으로서, 예를 들어 음극층과 양극층을 세퍼레이터를 개재하여 중첩시켜 전지 용기에 넣고, 전지 용기에 전해액을 주입하고 밀봉하는 방법을 들 수 있다. 이 제조 방법에 있어서, 전해액의 주입 후의 열 프레스에 의해, 코팅 조성물에 포함되어 있던 코어 셀형 입자의 일부(이상적으로는 셀부만)가 용융되어, 형성된 불소 수지층에 의해 전극과 세퍼레이터가 접착한다.
- [0128] 열 프레스의 온도는 제1 중합체의 용융 온도와 코어 셀형 입자의 용융 온도에 따라 결정되며, 예를 들어 30~150℃로 할 수 있다. 또한, 열 프레스의 압력은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 1~30 MPa로 할 수 있다.
- [0129] 본 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자에 의하면, 전해액 존재하에서의 제1 중합체의 용융 온도가 열 프레스의 온도보다 높기 때문에, 열 프레스에 의해 코어부의 불화 비닐리덴 입자가 부서지는 것을 저감할 수 있다.
- [0130] [정리]
- [0131] 이상과 같이, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자는, 코어부와, 당해 코어부의 주위를 둘러싸고 있는 셀부를 포함하며, 당해 코어부는 불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 98몰% 이상 포함하는 제1 중합체를 포함하고, 당해 셀부는 불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 주 구성 단위로 하며, 당해 제1 중합체와는 상이한 제2 중합체를 포함하고, 당해 제2 중합체는 당해 제1 중합체보다 융점이 낮다.
- [0132] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자에서는, 코어 셀형 입자의 융점이 145℃ 이상인 것이 바람직하다.
- [0133] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자에서는, 상기 코어부에 포함되는 상기 제1 중합체 및/또는 상기 셀부에 포함되는 상기 제2 중합체에는 할로젠화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위가 포함되어 있으며, 할로젠화 알킬 비닐 화합물은 당해 코어 셀형 입자 속에 0.2몰% 이상 5몰% 이하 포함되어 있는 것이 바람직하다.
- [0134] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자에서는, 상기 할로젠화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위는 불화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위이며, 당해 불화 알킬 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위는 상기 제2 중합체에 포함되어 있을 수도 있다.
- [0135] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자에서는, 상기 제2 중합체는 불포화 이염기산에서 유래하는 구성 단위 및 불포화 이염기산 모노에스테르에서 유래하는 구성 단위 중 적어도 어느 하나를 추가로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0136] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자에서는, 상기 제1 중합체의 구성 단위는 불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위만일 수도 있다.
- [0137] 본 발명의 일 실시 형태는 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자 및 분산매를 포함하는 분산액을 제공한다.
- [0138] 본 발명의 일 실시 형태는 또한, 이차전지에서의 음극층과 양극층 사이에 마련되는 세퍼레이터의 적어도 한쪽면에 마련되는 다공질의 불소 수지층의 형성을 위한 코팅 조성물로서, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자를 포함하는 코팅 조성물을 제공한다.
- [0139] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 코팅 조성물은 증점제를 추가로 포함하고 있을 수도 있다.
- [0140] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 코팅 조성물은 필러를 추가로 포함하고 있을 수도 있다.
- [0141] 본 발명의 일 실시 형태는 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 코팅 조성물이 적어도 한쪽면에 도포되어 있는 세퍼레이터를 제공한다.
- [0142] 본 발명의 일 실시 형태는 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 코팅 조성물로부터 형성된 불소 수지층이 마련되어 있는 이차전지로서, 상기 불소 수지층은 상기 음극층과 상기 양극층과 상기 세퍼레이터를 열 프레스함으로써 형성되어 이루어지는 상기 제2 중합체를 포함하는 층을 가지고 있으며, 상기 제2 중합체를 포함하는 층에는,

상기 제1 중합체를 포함하는 입자가 포함되어 있는, 이차전지를 제공한다.

- [0143] 본 발명의 일 실시 형태는 또한, 이차전지에서의 음극층과 양극층 사이에 마련되는 세퍼레이터에 접하도록, 당해 음극층 및 당해 양극층 중 적어도 어느 하나의 적어도 한쪽 면에 마련되는 불소 수지층의 형성을 위한 코팅 조성물로서, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자를 포함하는 코팅 조성물을 제공한다.
- [0144] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 코어 셀형 입자의 제조 방법은 코어부와 당해 코어부의 주위를 둘러싸고 있는 셀부를 포함하는 코어 셀형 입자의 제조 방법으로서, 불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 주 구성 단위로 하는 제1 중합체를 포함하는 코어부를 형성하는 코어부 형성 공정과, 불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 주 구성 단위로 하는 제2 중합체를 포함하는 셀부를 형성하는 셀부 형성 공정을 포함하며, 당해 셀부 형성 공정에서는, 당해 코어부 형성 공정에 의해 형성된 코어부를 포함하는 분산액에 있어서, 당해 제2 중합체를 구성하기 위한 단량체를 중합 반응시킴으로써 당해 코어부의 주위에 당해 셀부를 형성한다.
- [0145] 이하에 실시예를 나타내어 본 발명의 실시 형태에 대하여 더욱더 상세하게 설명한다. 물론, 본 발명이 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니며, 세부에 대해서는 다양한 양태가 가능한 것은 물론이다. 또한, 본 발명이 위에서 설명한 실시 형태로 한정되는 것은 아니며, 청구항에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서 중에 기재된 문헌 모두가 참고로서 원용된다.
- [0146] **실시예**
- [0147] 후술하는 바와 같이, 본 발명에 관한 코어 셀형 입자 및 불화 비닐리덴 입자(이하, 통합하여 불소 폴리머 입자라고도 기재한다)를 제작하고, 당해 불소 폴리머 입자의 물성을 측정했다. 또한, 당해 불소 폴리머 입자를 이용하여 코팅 세퍼레이터를 제조하고, 이를 이용하여 박리 강도 시험 및 투기도 측정 시험을 수행했다. 아울러, 구체적인 실시예의 설명에 앞서, 본 명세서에서의 「고형분 농도」 및 「입자 지름」의 산출 방법에 대하여 이하에 기재한다.
- [0148] [고형분 농도]
- [0149] 중합에 의해 조제한 불소 폴리머 입자를 포함하는 분산액(이하, 라텍스라고도 기재한다) 약 5 g을 알루미늄제 컵에 넣고, 80℃에서 3시간 건조하고, 건조 전후의 중량을 측정함으로써 농도를 산출했다.
- [0150] [입자 지름]
- [0151] 불소 폴리머 입자의 입자 지름은 동적 광산란법의 정규화 해석에 의해 산출했다. 구체적으로는, 벡크만 쿨터(BECKMAN COULTER)사 제품 「DeLsaMaxCORE」를 사용하여 JIS Z 8828에 준거하여 측정하고, 정규화 해석에 의해 얻어지는 크고 작은 2개의 피크 중 큰 피크를 입자 지름으로 했다.
- [0152] <불소 폴리머 입자의 조제>
- [0153] 각 실시예 및 각 비교예에서의 불소 폴리머 입자의 조제 방법에 대하여 이하에 기재한다.
- [0154] [실시예 1]
- [0155] 코어부의 중합: 오토클레이브에 이온 교환수 280질량부를 넣고, 30분간의 질소 버블링에 의해 탈기를 수행했다. 다음에, 인산수소이나트륨 0.2질량부, 퍼플루오로옥탄산 암모늄염(PFOA) 1.0질량부를 투입하고, 4.5 MPa까지 가압하고 질소 치환을 3회 수행했다. 아세트산 에틸 0.05질량부, 불화 비닐리덴(VDF) 35질량부를 상기 오토클레이브 속에 일괄 첨가했다. 교반하에서 80℃로 승온 후, 5 wt% 과황산암모늄(APS) 수용액을 APS 환산으로 0.06 질량부에 상당하는 양을 넣고 중합을 개시했다. 이때의 캔 내 압력은 4.3 MPa였다. 반응 개시 후, 2.5 MPa까지 압력이 강하되었을 때, VDF 65질량부를 캔 내 압력이 2.5 MPa에서 유지하도록 연속 첨가했다. 첨가 종료 후, 1.5 MPa까지 압력이 강하되었을 때 중합을 완료로 하여 코어부의 입자를 포함하는 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스의 고형분 농도는 24.0 wt%였으며, 입자 지름은 140 nm였다.
- [0156] 셀부의 중합: 오토클레이브에 이온 교환수 700질량부를 넣고, 30분간의 질소 버블링에 의해 탈기를 수행했다. 다음에, 수분산한 코어부의 입자 100질량부, PFOA 0.5질량부를 투입하고, 4.5 MPa까지 가압하고 질소 치환을 3회 수행했다. 아세트산 에틸 0.05질량부, 불화 비닐리덴(VDF) 90질량부, 헥사플루오로프로필렌(HFP) 10질량부를 상기 오토클레이브 속에 첨가했다. 교반하에서 80℃로 승온 후, 5 wt% APS 수용액을 APS 환산으로 0.1질량부에 상당하는 양을 넣고 중합을 개시했다. 이때의 캔 내 압력은 3.7 MPa였다. 반응 개시 후, 1.5 MPa까지 압력이 강하되었을 때 셀부의 중합을 완료로 하여 코어 셀형의 입자를 포함하는 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스

의 고형분 농도는 13.4 wt%였으며, 입자 지름은 180 nm였다.

- [0157] [실시예 2]
- [0158] 코어부의 중합: 실시예 1과 동일하게 코어부의 불화 비닐리덴 입자를 얻었다.
- [0159] 셸부의 중합: VDF를 90질량부로부터 88질량부, HFP를 10질량부로부터 12질량부로 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 중합하여 코어 셸형의 입자를 포함하는 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스의 고형분 농도는 13.8 wt%였으며, 입자 지름은 170 nm였다.
- [0160] [실시예 3]
- [0161] 코어부의 중합: 실시예 1과 동일하게 코어부의 불화 비닐리덴 입자를 얻었다.
- [0162] 셸부의 중합: VDF를 90질량부로부터 78질량부, HFP를 10질량부로부터 22질량부로 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 중합하여 코어 셸형의 입자를 포함하는 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스의 고형분 농도는 13.4 wt%였으며, 입자 지름은 170 nm였다.
- [0163] [실시예 4]
- [0164] 코어부의 중합: 실시예 1과 동일하게 코어부의 불화 비닐리덴 입자를 얻었다.
- [0165] 셸부의 중합: VDF를 90질량부로부터 70질량부, HFP를 10질량부로부터 30질량부로 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 중합하여 코어 셸형의 입자를 포함하는 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스의 고형분 농도는 13.5 wt%였으며, 입자 지름은 170 nm였다.
- [0166] [실시예 5]
- [0167] 코어부의 중합: 오토클레이브에 일괄 첨가하는 VDF를 35질량부로부터 30질량부로 변경하고, 또한 HFP 5.0질량부를 첨가한 이외는 실시예 1과 동일하게 중합하여 코어부의 입자를 포함하는 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스의 고형분 농도는 21.3 wt%였으며, 입자 지름은 130 nm였다.
- [0168] 셸부의 중합: 실시예 3과 동일하게 중합하여 코어 셸형의 입자를 포함하는 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스의 고형분 농도는 13.5 wt%였으며, 입자 지름은 160 nm였다.
- [0169] [실시예 6]
- [0170] 코어부의 중합: 실시예 1과 동일하게 코어부의 불화 비닐리덴 입자를 얻었다.
- [0171] 셸부의 중합: 오토클레이브에 이온 교환수 700질량부를 넣고, 30분간의 질소 버블링에 의해 탈기를 수행했다. 다음에, 수분산한 코어부의 입자 100질량부, PFOA 0.5질량부를 투입하고, 4.5 MPa까지 가압하고 질소 치환을 3회 수행했다. 아세트산 에틸 0.05질량부, VDF 78질량부, HFP 22질량부, 말레산 모노메틸(MMM) 0.1질량부를 상기 오토클레이브 속에 첨가했다. 교반하에서 80℃로 승온 후, 5 wt% APS 수용액을 APS 환산으로 0.1질량부에 상당하는 양을 넣고 중합을 개시했다. 이때의 캔 내 압력이 3.4 MPa였다. 반응 개시 후, 1.5 MPa까지 압력이 강하되었을 때 셸부의 중합을 완료로 하여 코어 셸형의 입자를 포함하는 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스의 고형분 농도는 13.3 wt%였으며, 입자 지름은 170 nm였다.
- [0172] [비교예 1]
- [0173] 퍼플루오로옥탄산 암모늄염(PFOA)을 1.0질량부로부터 0.6질량부로 변경한 이외는 실시예 1의 코어부와 동일하게 중합하여 불화 비닐리덴 입자를 포함하는 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스의 고형분 농도는 21.4 wt%였으며, 입자 지름은 180 nm였다.
- [0174] [비교예 2]
- [0175] 오토클레이브에 일괄 첨가하는 불화 비닐리덴(VDF)을 35질량부로부터 27질량부로 변경하고, 또한 헥사플루오로프로필렌(HFP) 8.0질량부를 첨가한 이외는 비교예 1과 동일하게 중합하여 불화 비닐리덴 입자를 포함하는 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스의 고형분 농도는 21.4 wt%였으며, 입자 지름은 190 nm였다.
- [0176] [비교예 3]
- [0177] 오토클레이브에 일괄 첨가하는 불화 비닐리덴(VDF)을 35질량부로부터 5질량부로 변경하고, 또한 헥사플루오로프로필렌(HFP) 30질량부를 첨가하고, 중합 종료 시의 압력을 2.0 MPa로 한 이외는 비교예 1과 동일하게 중합하여

불화 비닐리덴 입자를 포함하는 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스의 고형분 농도는 20.7 wt%였으며, 입자 지름은 180 nm였다.

[0178] [비교예 4]

[0179] 코어부의 중합: 오토클레이브에 일괄 첨가하는 불화 비닐리덴(VDF)을 30질량부로부터 25질량부, 헥사플루오로프로필렌(HFP)을 5.0질량부로부터 10.0질량부로 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 중합하여 코어부의 불화 비닐리덴 입자를 포함하는 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스의 고형분 농도는 21.3 wt%였으며, 입자 지름은 140 nm였다.

[0180] 셸부의 중합: 실시예 3과 동일하게 중합하여 코어 셸형 입자를 포함하는 라텍스를 얻었다. 얻어진 라텍스의 고형분 농도는 13.4 wt%였으며, 입자 지름은 170 nm였다.

[0181] <불소 폴리머 입자의 물성의 측정>

[0182] 각 실시예 및 각 비교예에서의 불소 폴리머 입자의 물성의 측정 방법에 대하여 이하에 기재한다.

[0183] [HFP 도입량]

[0184] 중합에 의해 조제한 분산액 중의 불소 폴리머 입자에 포함되는 HFP 도입량은 ^{19}F -NMR(브루커(BRUKER)사 제품)로 측정했다. 염색에 의해 분체화한 불소 폴리머 입자 40 mg을 아세톤-d₆ 960 mg에 용해시켜 측정용 샘플로 했다. HFP 단위에서 유래하는 CF₃ 부분의 피크는 -70~-80 ppm 부근에 2개의 피크에 상당하며, VDF 및 HFP 단위(전체 단량체)에서 유래하는 CF₂ 부분의 피크는 -90 ppm 이하의 피크에 상당한다. 이들 피크 면적으로부터 HFP 도입량을 하기 식에 의해 구했다.

[0185] $\text{HFP 도입량}[\text{wt}\%] = \text{HFP 피크 면적} / \text{전체 단량체 피크 면적} \times 100$

[0186] [용점]

[0187] 중합에 의해 조제한 분산액 중의 불소 폴리머 입자의 용점은 필름의 형태로 측정했다. 필름은 이하의 조작에 의해 제작했다. 박리제를 분무한 2매의 알루미늄 박 사이에 세로 5 cm×가로 5 cm×두께 150 μm의 주형과 염색에 의해 분체화한 불소 폴리머 입자 약 1 g을 끼우고, 200℃에서 프레스했다. 용점은 DSC(메틀러(METTLER)사 제품 「DSC-1」)를 이용하여 ASTM d 3418에 준거하여 측정했다.

[0188] [흡광도 비(IR 비) A_R]

[0189] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 불소 폴리머 입자를 포함하는 분산액을 0.5질량%의 염화칼슘으로 염색하고, 80℃의 오븐에서 건조시킴으로써 분체화했다. 분체화한 불소 폴리머 입자를 200℃에서 열 프레스하여 두께 약 0.01 μm의 프레스 시트를 제작했다. 제작한 프레스 시트의 IR 스펙트럼을 적외 분광 광도계 FT-730(가부시키가이샤호리바세이사쿠쇼(HORIBA, Ltd.) 제품)을 이용하여 1500 cm⁻¹~4000 cm⁻¹의 범위에서 측정했다. IR 비 A_R은 하기 식에 의해 구했다.

[0190] $A_R = A_{1760} / A_{3020}$

[0191] 상기 식에 있어서, A₁₇₆₀은 1760 cm⁻¹ 부근에 검출되는 카보닐기의 신축 진동에서 유래하는 흡광도이며, 1600 cm⁻¹~1800 cm⁻¹에 검출되는 피크를 카보닐기의 신축 진동에서 유래하는 흡광도로 했다. A₃₀₂₀은 3020 cm⁻¹ 부근에 검출되는 CH의 신축 진동에서 유래하는 흡광도이며, 2900 cm⁻¹~3100 cm⁻¹에 검출되는 피크를 카보닐기의 신축 진동에서 유래하는 흡광도로 했다.

[0192] [박리 강도 시험]

[0193] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 불소 폴리머 입자를 이용하여 불소 폴리머 입자 코팅 세퍼레이터를 제작하고, 전극(양극)과의 박리 강도 시험을 수행했다. 불소 폴리머 입자 코팅 세퍼레이터 및 전극의 제조 방법에 대하여 이하에 상세하게 기재한다.

[0194] (코팅 조성물의 제작)

- [0195] 불소 폴리머 입자 100중량부, CMC(카복시메틸 셀룰로오스)(셀로겐(CELLOGEN) 4H, 다이이치코교세이야쿠(DKS Co., Ltd.) 제품) 2중량부에 물을 가하여 고형분 농도 10질량%의 조성물을 조제하고, 이를 코팅 조성물로 했다.
- [0196] (박리 강도 측정용 불소 폴리머 입자 코팅 세퍼레이터의 제작)
- [0197] 상기에서 얻어진 코팅 조성물을 코로나 처리 장치(카스가덴키가부시키키가이샤(Kasuga Electric Works Ltd.) 제품)로 코로나 처리를 실시한 세퍼레이터(하이포어(HIPORE) ND420, 아사히카세이(Asahi Kasei Corp.) 제품)의 편면에 웨트 도포량 24 μm (번수(番手) 12)로 와이어 바를 이용하여 축차 코팅하고, 70℃에서 30분간 건조했다. 또한 70℃에서 2시간의 열처리를 실시했다.
- [0198] (박리 강도 측정용 양극의 제작)
- [0199] LiNiCoMnO₂(MX6, 유미코아(Umicore) 제품) 94중량부, 도전 조제(SuperP, 팀칼(TIMCAL) 제품) 3중량부, PVDF(폴리불화 비닐리덴)(KF#7200, 구레하(Kureha Corporation) 제품) 3중량부에 N-메틸-2-피롤리돈을 가하여 슬러리를 제작하고, Al 박(두께 15 μm)에 도포했다. 건조한 후, 프레스하고, 120℃에서 3시간 열처리를 실시하여, 전극 벌크 밀도(bulk density)가 3.0[g/cm³], 단위 면적당 중량이 103[g/m²]인 양극을 얻었다.
- [0200] (박리 강도 측정용 샘플의 제작 및 박리 강도의 측정)
- [0201] 상기에 의해 얻어진 양극을 2.5×5.0 cm로 잘라내고, 불소 폴리머 입자 코팅 세퍼레이터를 3.0×6.0 cm로 잘라 각각 접합시키고, 전해액(에틸렌 카보네이트(EC)/에틸 메틸 카보네이트(EMC)=3/7, LiPF₆ 1.2 M, VC 1 wt%)을 120 μL 스며들게 한 후, Al 라미네이트 셀 속에 진공 탈기 밀봉하고, 하루밤 정치했다.
- [0202] 이 Al 라미네이트 셀을 열 프레스함으로써, 상대 양극의 박리 강도 측정용 샘플을 얻었다. 구체적으로는, 상대 양극의 박리 강도 측정용 샘플은 100℃에서 1분간의 여열 후, 2분간 면압 약 4 MPa로 열 프레스를 수행함으로써 제작했다. 이 상대 양극의 박리 강도 측정용 샘플에서는, 열 프레스에 의해 불소 폴리머 입자 코팅 세퍼레이터와 전극(양극)의 계면에 불소 수지층을 형성했다.
- [0203] 제작한 상대 양극의 박리 강도 측정용 샘플에 대하여, 양극을 고정하고, 인장 시험기(오리엔텍(ORIENTEC)사 제품 「STA-1150 UNIVERSAL TESTING MACHINE」)를 사용하여 헤드 속도 200 mm/분으로 180° 박리 시험을 수행하여 박리 강도를 측정했다.
- [0204] [투기도의 측정]
- [0205] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 불소 폴리머 입자를 이용하여 불소 폴리머 입자 코팅 세퍼레이터를 제작했다. 전극(음극)과 열 프레스한 후의 투기도 측정용 불소 수지층 코팅 세퍼레이터를 제작하여 투기도를 측정했다. 불소 폴리머 입자 코팅 세퍼레이터 및 전극의 제조 방법에 대하여, 이하에 상세하게 기재한다.
- [0206] (코팅 조성물의 제작)
- [0207] 박리 강도 시험에서 제작한 코팅 조성물의 제작 방법과 동일한 방법으로 조제한 것을 코팅 조성물로 했다.
- [0208] (투기도 측정용 불소 수지층 코팅 세퍼레이터의 제작)
- [0209] 와이어 바를 웨트 도포량으로 24 μm (번수 12)로부터 12 μm (번수 6)로 변경한 이외는 박리 강도 시험에서 제작한 코팅 세퍼레이터와 동일한 방법으로 제작했다.
- [0210] (투기도 측정용 음극의 제작)
- [0211] 박리 강도 측정용 양극과 동일한 방법으로 제작하여 투기도 측정용 음극으로 했다.
- [0212] (투기도 측정용 샘플의 제작 및 투기도의 측정)
- [0213] 상기에 의해 얻어진 음극을 4.0×4.0 cm로 잘라내고, 불소 폴리머 입자 코팅 세퍼레이터를 4.0×4.0 cm로 잘라 각각 접합시키고, 전해액(에틸렌 카보네이트(EC)/에틸 메틸 카보네이트(EMC)=3/7, LiPF₆ 1.2 M, VC 1 wt%)을 150 μL 스며들게 한 후, Al 라미네이트 셀 속에 진공 탈기 밀봉하고, 하루밤 정치했다.
- [0214] 이 Al 라미네이트 셀을 열 프레스한 후, 세퍼레이터와 음극을 박리하고, 세퍼레이터를 세정함으로써 투기도 측정용 샘플을 얻었다. 구체적으로는, 투기도 측정용 샘플은 100℃에서 1분간 면압 약 3 MPa로 열 프레스를 수행함으로써, 불소 폴리머 입자 코팅 세퍼레이터와 전극(음극)의 계면에 불소 수지층을 형성했다. 계속해서, 불소

수지층이 형성된 코팅 세퍼레이터와 음극의 계면을 박리하고, 세퍼레이터를 디메틸 카보네이트(DMC)로 세정하고, 70℃에서 2시간 건조 처리를 실시함으로써 투기도 측정용 샘플을 얻었다.

[0215] 제작한 투기도 측정용 샘플에 대하여, 투기도를 걸리식 텐소미터(Gurley densometer)(가부시키가이샤도요세이키 세이사쿠쇼(Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) 제품)를 이용하여 JISP8117, ISO5636에 준거하여 측정했다.

[0216] <결과>

[0217] 각 실시예 및 각 비교예에서의 입자 지름, IR 비, 용점, 박리 강도 및 투기도의 결과를 각 실시예 및 각 비교예에서의 불소 폴리머 입자의 투입 조성비와 함께 표 1~3에 나타낸다.

[0218] 표 3 중 투기도의 「측정 불능」이란, 열 프레스 단계에서 불소 수지층이 세퍼레이터 기재 위에서 용출되었기 때문에 측정이 불가능했던 것을 나타낸다.

[0219] [표 1]

	조성(질량부)				
	코어부(제1 중합체)		셸부(제2 중합체)		
	VDF	HFP	VDF	HFP	MMM
실시예 1	100		90	10	
실시예 2	100		88	12	
실시예 3	100		78	22	
실시예 4	100		70	30	
실시예 5	95	5	78	22	
실시예 6	100		78	22	0.1
비교예 1	—	—	100		
비교예 2	—	—	92	8	
비교예 3	—	—	70	30	
비교예 4	90	10	78	22	

[0220]

[0221] [표 2]

	코어부(제1 중합체)			불소 폴리머 입자			
	입자 지름 (nm)	HFP 도입량 (mol%)	용점 (℃)	입자 지름 (nm)	HFP 도입량 (mol%)	용점 (℃)	IR비
실시예 1	140	—	164	180	0.5	162	—
실시예 2	140	—	164	170	0.8	162	—
실시예 3	140	—	164	170	2.2	162	—
실시예 4	140	—	164	170	3.4	161	0.06
실시예 5	130	1.1	151	160	2.7	147	—
실시예 6	140	—	164	170	1.5	162	0.13
비교예 1	—	—	—	180	—	161	0.05
비교예 2	—	—	—	190	1.9	139	—
비교예 3	—	—	—	180	15.0	116	—
비교예 4	140	2.6	142	170	3.7	140	—

[0222]

[0223] [표 3]

	박리 강도	투기도 (s/100cc)
	양극 (gf/mm)	
실시예 1	1.46	316
실시예 2	1.93	330
실시예 3	2.18	310
실시예 4	2.25	323
실시예 5	2.08	760
실시예 6	3.43	336
비교예 1	0.83	318
비교예 2	1.44	측정 불능
비교예 3	0.15	측정 불능
비교예 4	2.05	4198

[0224]

[0225] 산업상 이용 가능성

[0226] 본 발명에 관한 코어 셀형 입자는, 예를 들어 이차전지의 제조에 있어서 아주 알맞게 이용할 수 있다.