(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0016211
(43) 공개일자 2025년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/449 (2021.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 10/0566 (2010.01) *H01M 50/42* (2021.01)
H01M 50/426 (2021.01) *H01M 50/431* (2021.01)
H01M 50/446 (2021.01) *H01M 50/489* (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/449 (2023.08)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7042073
(22) 출원일자(국제) 2023년05월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년12월19일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2023/050727
(87) 국제공개번호 WO 2023/227846
국제공개일자 2023년11월30일
(30) 우선권주장
FR2204963 2022년05월24일 프랑스(FR)

(71) 출원인
아르끄마 프랑스
프랑스공화국, 에프-92700 꼴롱브, 뤼 데스띠엔느 도르브 420
(72) 발명자
비숑, 마리
프랑스 69491 피에르-베니테 세덱스 씨에스 42063 뤼 앙리 무아상 아르끄마 프랑스 - 씨알알에이
보메, 프랑수아
프랑스 69491 피에르-베니테 세덱스 씨에스 42063 뤼 앙리 무아상 아르끄마 프랑스 - 씨알알에이
후자르-에아, 마리
프랑스 92705 콜롱브 세덱스 뤼 데스티엔 도르브 420 아르끄마 프랑스
(74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **PVDF 및 고-점도 또는 고-극성 전해질 조성물을 함유하는 세퍼레이터를 포함하는 전기화학 디바이스**

(57) 요 약

본 발명은 세퍼레이터 및 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 디바이스로서, 상기 세퍼레이터는 비닐리덴 플루오라이드 모노머 단위와 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 단위를 포함하는 폴리머 수지를 포함하는 적어도 하나의 코팅을 포함하고, 상기 식에서 치환기 R^1, R^2 및 R^3은 H 및 C_1-C_5 알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'으로 구성된 군으로부터 선택되고, R'은 H 및 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 이의 사이클릭 사슬에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5-원 또는 6-원 헤테로사이클로 구성된 군으로부터 선택되고, 상기 전해질 조성물은 용매 및 리튬 염을 포함하고; 상기 전해질 조성물은 20℃에서 20 s^{-1}의 전단으로 측정된 2 cP 초과의 점도를 갖거나, 상기 용매는 25℃에서 2 데바이 초과의 쌍극자 모멘트를 갖는 것을 특징으로 하는, 전기화학 디바이스에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
H01M 10/0566 (2013.01)
H01M 50/42 (2021.01)
H01M 50/426 (2021.01)
H01M 50/431 (2023.08)
H01M 50/446 (2021.01)
H01M 50/489 (2023.08)
H01M 2300/0025 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

세퍼레이터 및 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 디바이스로서,

i) 상기 세퍼레이터는 비닐리덴 플루오라이드의 모노머 단위와 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 단위를 포함하는 폴리머 수지를 포함하는 적어도 하나의 코팅을 포함하고, 상기 식에서 상기 치환기 R^1, R^2 및 R^3은 H 및 C_1-C_5 알킬로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'으로 구성된 군으로부터 선택되고, R'은 H 및 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 이의 사이클릭 사슬에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5-원 또는 6-원 헤테로사이클로 구성된 군으로부터 선택되고,

ii) 상기 전해질 조성물은 용매 및 리튬 염을 포함하고; 상기 전해질 조성물은 20℃에서 20 s^{-1}의 전단으로 측정된 2 cP 초과의 점도를 갖거나 상기 용매는 25℃에서 2 데바이(Debye) 초과의 쌍극자 모멘트를 갖는 것을 특징으로 하는, 전기화학 디바이스.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전해질 조성물은 20℃에서 20 s^{-1}의 전단으로 측정된 5 cP 초과, 바람직하게는 10 cP 초과, 특히 15 cP 초과의 점도를 갖는 것을 특징으로 하는, 전기화학 디바이스.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 용매는 25℃에서 2.5 데바이 초과, 바람직하게는 3.0 데바이 초과, 더욱 우선적으로는 3.5 데바이 초과, 특히 4.0 데바이 초과의 쌍극자 모멘트를 갖는 것을 특징으로 하는, 전기화학 디바이스.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머 수지는 비닐리덴 플루오라이드의 모노머 단위와 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 단위를 포함하는 코폴리머이거나 상기 폴리머 수지는 비닐리덴 플루오라이드의 모노머 단위를 포함하는 플루오로폴리머와 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 단위를 포함하는 아크릴 폴리머의 혼합물이고, 상기 식에서 상기 치환기 R^1, R^2 및 R^3은 H 및 C_1-C_5 알킬로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'으로 구성된 군으로부터 선택되고, R'은 H 및 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 이의 사이클릭 사슬에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5-원 또는 6-원 헤테로사이클로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 전기화학 디바이스.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머 수지는 비닐리덴 플루오라이드의 모노머 단위를 포함하는 플루오로폴리머와 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 단위를 포함하는 아크릴 폴리머의 혼합물이고, 상기 식에서 상기 치환기 R^1, R^2 및 R^3은 H 및 C_1-C_5 알킬로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'으로 구성된 군으로부터 선택되고, R'은 H 및 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 이의 사이클릭 사슬에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5-원 또는 6-원 헤테로사이클로 구성된 군으로부터 선택되고; 상기 플루오로폴리머는 폴리비닐리덴 플루오라이드 호모폴리머, 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 비닐리덴 플루오라이드와 상용성인 적어도 하나의 코모노머를 기반으로 하는 코폴리머의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 전기화학 디바이스.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코모노머는 비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 펜타플루오로프로펜, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 브로모트리플루오로에틸렌, 클로로플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로프로펜 및 에틸렌으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 전기화학 디바이스.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 플루오로폴리머는 코폴리머의 중량에 대해 2 중량% 내지 25 중량%, 바람직하게는 4 중량% 내지 15 중량%의 중량 백분율의 헥사플루오로프로필렌 모노머 단위를 갖는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머인 것을 특징으로 하는, 전기화학 디바이스.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 플루오로폴리머는 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시 기, 아미드, 하이드록실, 카르보닐, 머캅토, 설파이드, 옥사졸린, 페놀, 에스테르, 에테르, 실록산, 설폰산, 황산, 인산 또는 포스폰산의 작용기 중 적어도 하나를 지니는 모노머 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기화학 디바이스.

청구항 9

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아크릴 폴리머는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 디아세톤 아크릴아미드, 라우릴 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 하이드록시부틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 메틸 아크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 우레이도 메타크릴레이트 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 모노머를 함유하는 것을 특징으로 하는, 전기화학 디바이스.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅은 $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, $Pb_{1-x}La_xZr_yO_3$ ($0<x<1$, $0<y<1$), $PBMg_3Nb_{2/3})_3$, $PbTiO_3$, 하프니아 (HfO (HfO_2), $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, Y_2O_3, 보에마이트 (y-AlO(OH)), Al_2O_3, TiO_2, SiC, ZrO_2, 보론 실리케이트, $BaSO_4$, 나노클레이, 또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 무기 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기화학 디바이스.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 디바이스는 Li-이온 배터리, 커패시터, 전기 이중층 커패시터, 및 연료 전지용 막 전극 조립체(MEA); 바람직하게는 Li-이온 배터리로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 디바이스.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 디바이스는 Li-이온 이차 배터리이고, 또한 애노드 및 캐소드를 포함하는 것을 특징으로 하는, 디바이스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 Li-이온 유형의 재충전 가능한 저장 배터리에서의 전기 에너지 저장 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 고-점도 또는 고-극성 전해질에 특히 적합화된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학 디바이스에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] **본 발명의 기술적 배경**

[0003] 전기화학 디바이스용 세퍼레이터 시장은 건식 또는 습식 공정을 이용한 압출 및/또는 연신에 의해 생산된 폴리올레핀(예를 들어, Celgard® 또는 Hipore®)의 사용이 지배적이다. 세퍼레이터는 동시에 작은 두께, 충분한 기계적 강도 및 온도 저항성, 이들이 노출되는 전압에 대한 우수한 전기화학적 저항성, 전해질에 대한 최적 친화성을 가져야 하고, 보다 일반적으로 탁월한 이온 전도도를 허용해야 한다. 폴리올레핀에 대한 가장 유리한 대안 중에서, 시스템의 내부 저항을 감소시키기 위해, 표준 전해질과 관련하여 더 우수한 친화성을 나타내는 폴리머, 예컨대, 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF) 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로펜)(P(VDF-코-HFP))이 제안되었다. 또 다른 옵션은 폴리올레핀 세퍼레이터의 한 면 또는 두 면에 코팅을 침착시키는 것으로 구성된다. 전기화학 디바이스에 사용되는 전해질의 존재 하에, 세퍼레이터는 상기 디바이스의 우수한 효율을 허용하기 위해 우수한 습윤성을 가져야 한다. 그러나, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀 기반 세퍼레이터는 고-점도 전해질의 존재 또는 고-극성 전해질의 존재 하에 낮은 습윤성을 갖는다. 이후, 전기화학 디바이스는 이의 초기 성능(전지의 구성 및 이의 생산성에 대한 부정적인 영향)을 달성하기 위해 긴 유도 기간에 의해 페널티를 받고, 이후 더욱 일반적으로 충전 면에서 그리고 방전 면에서 둘 모두 불량한 성능을 나타낸다.

[0004] 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF) 및 이의 유도체는 이들의 전기화학적 안정성 및 이들의 높은 유전 상수에 때문에 폴리올레핀 세퍼레이터 코팅으로서 이점을 나타내며, 이는 이온의 해리 및 이에 따라 전도도를 증진시킨다. P(VDF-코-HFP) 코폴리머(비닐리덴 플루오라이드(VDF)와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 코폴리머)의 결정도는 PVDF의 결정도보다 낮다. 이러한 이유로, 이들 P(VDF-코-HFP) 코폴리머의 이점은 이들이 전도도를 증진시킨다는 점이다.

[0005] 문헌 EP 2,528,141에는 다공성 기재, 접착제 층 및 극성 전해질을 포함하는 이차 배터리용 세퍼레이터가 기재되어 있다. 극성 전해질의 존재 하에서 세퍼레이터의 습윤성은 충분하지 않은 것으로 밝혀졌다.

[0006] 그러므로, 고-점도 전해질 또는 고-극성 전해질에 대한 우수한 습윤성을 나타내면서 구현이 용이하고 건조 접착, 습윤 상태에서의 접착, 이온 전도도 및 열 안정성 사이에 우수한 절충을 나타내는 세퍼레이터를 위한 신규한 코팅을 개발할 필요성이 남아 있다.

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 종래 기술의 적어도 하나의 단점을 극복하는 것이며, 즉, 고-점도 전해질 또는 고-극성 전해질에 대한 습윤성을 증진시킬 수 있는 세퍼레이터용 폴리머 코팅을 제안하는 것이다.

발명의 내용

[0008] **발명의 개요**

[0009] 본 발명은 세퍼레이터 및 전해질 조성물을 포함하는 전기화학 디바이스로서,

[0010] i) 상기 세퍼레이터는 비닐리덴 플루오라이드의 모노머 단위와 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 단위를 포함하는 폴리머 수지를 포함하는 적어도 하나의 코팅을 포함하고, 상기 식에서 치환기 R^1, R^2 및 R^3은 H 및 C_1-C_5 알킬로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'으로 구성된 군으로부터 선택되고, R'은 H 및 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 이의 사이클릭 사슬에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5-원 또는 6-원 헤테로사이클로 구성된 군으로부터 선택되고,

[0011] ii) 상기 전해질 조성물은 용매 및 리튬 염을 포함하고; 상기 전해질 조성물은 20℃에서 20 s^{-1}의 전단으로 측정된 2 cP 초과의 점도를 갖거나 상기 용매는 25℃에서 2 데바이(Debye) 초과의 쌍극자 모멘트를 갖는 것을 특징으로 하는, 전기화학 디바이스를 제공한다.

[0012] 플루오로-아크릴 폴리머 수지에 기반한 특정 코팅의 사용은 사용된 전해질 조성물이 높은 점도 또는 높은 극성을 가질 때 효율적이고 효과적인 전기화학 디바이스의 사용을 가능하게 한다. 특히 습윤성 면에서 이들 성능은 매우 요구된다. 실제로, 관찰된 우수한 습윤성은 세퍼레이터 및 이에 따른 리튬-이온 배터리 내에서 점성 또는 고극성 전해질의 균일한 분포를 달성하는 데 필요한 시간을 감소시키는 것을 가능하게 한다. 습윤성의 개선은 또한 배터리 충전율을 증가시키는 것을 가능하게 한다. 세퍼레이터가 아크릴레이트 또는 아크릴 성분이 없는 폴리올레핀 또는 플루오로폴리머를 기반으로 하는 경우, 점성 또는 고극성 전해질 조성물의 이러한 균일한 분포는 관찰되지 않거나 달성하기 어렵다.

[0013] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 전해질 조성물은 20℃에서 및 20 s^{-1}의 전단으로 측정된 5 cP 초과, 바람직하게는 10 cP 초과, 특히 15 cP 초과의 점도를 갖는다.

[0014] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 전해질 조성물은 20℃에서 20 s^{-1}의 전단으로 측정된 1000 cP 미만의 점도를 갖는다.

[0015] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 용매는 25℃에서 2.5 데바이 초과, 바람직하게는 3.0 데바이 초과, 더욱 우선적으로는 3.5 데바이 초과, 특히 4.0 데바이 초과의 쌍극자 모멘트를 갖는다.

[0016] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 폴리머 수지는 비닐리덴 플루오라이드의 모노머 단위와 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 단위를 포함하는 코폴리머이거나 상기 폴리머 수지는 비닐리덴 플루오라이드의 모노머 단위를 포함하는 플루오로폴리머와 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 단위를 포함하는 아크릴 폴리머의 혼합물이고, 상기 식에서 치환기 R^1, R^2 및 R^3은 H 및 C_1-C_5 알킬로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'으로 구성된 군으로부터 선택되고, R'은 H 및 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 이의 사이클릭 사슬에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5-원 또는 6-원 헤테로사이클로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0017] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 폴리머 수지는 비닐리덴 플루오라이드의 모노머 단위를 포함하는 플루오로폴리머와 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 단위를 포함하는 아크릴 폴리머의 혼합물이고, 상기 식에서 치환기 R^1, R^2 및 R^3은 H 및 C_1-C_5 알킬로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'으로 구성된 군으로부터 선택되고, R'은 H 및 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 이의 사이클릭 사슬에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5-원 또는 6-원 헤테로사이클로 구성된 군으로부터 선택되고; 상기 플루오로폴리머는 폴리비닐리덴 플루오라이드 호모폴리머, 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 비닐리덴 플루오라이드와 상용성인 적어도 하나의 코모노머를 기반으로 하는 코폴리머의 군으로부터 선택된다.

[0018] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 코모노머는 비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 펜타플루오로프로펜, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 브로모트리플루오로에틸렌, 클로로플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로프로펜 및 에틸렌으로부터 선택된다.

[0019] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 플루오로폴리머는 코폴리머의 중량에 대해 2 중량% 내지 25 중량%, 바람직하게는 4 중량% 내지 15 중량%의 중량 백분율의 헥사플루오로프로필렌 모노머 단위를 갖는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머이다.

[0020] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 플루오로폴리머는 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시 기, 아미드, 하이드록실, 카르보닐, 머캅토, 설파이드, 옥사졸린, 페놀, 에스테르, 에테르, 실록산, 설폰산, 황산, 인산 또는 포스폰산의 작용기 중 적어도 하나를 지니는 모노머 단위를 포함한다.

[0021] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 아크릴 폴리머는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 디아세톤 아크릴아미드, 라우릴 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 하이드록시부틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 메틸 아크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 우레이도 메타크릴레이트 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 모노머를 함유한다.

[0022] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 코팅은 $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, $Pb_{1-x}La_xZr_yO_3$ ($0<x<1$, $0<y<1$), $PBMg_3Nb_{2/3})_3$, $PbTiO_3$, 하프니아 (HfO (HfO_2), $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, Y_2O_3, 보에마이트 (y-AlO(OH)), Al_2O_3, TiO_2, SiC, ZrO_2, 보론 실리케이트, $BaSO_4$, 나노클레이, 또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 무기 입자를 포함한다.

[0023] 바람직한 구현예에서, 상기 디바이스는 Li-이온 배터리, 커패시터, 전기 이중층 커패시터, 및 연료 전지용 막

전극 조립체(MEA); 바람직하게는 Li-이온 배터리로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0024] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 디바이스는 Li-이온 이차 배터리이고, 또한 애노드 및 캐소드를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] **본 발명의 상세한 설명**

[0026] 본 발명은 전기화학 디바이스에 관한 것이다. 상기 전기화학 디바이스는 특히 하기에 보다 상세히 기재된 세퍼레이터 및 전해질 조성물을 포함한다. 이들 2개의 성분 이외에, 상기 전기화학 디바이스는 애노드 및 캐소드를 포함한다. 본 발명에 따른 상기 세퍼레이터는 상기 전기화학 디바이스의 애노드와 캐소드 사이에 배치된다. 바람직하게는, 전기화학 디바이스는 Li-이온 배터리, 커패시터, 전기 이중층 커패시터, 및 연료 전지용 막 전극 조립체(MEA)로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 전기화학 디바이스는 Li-이온 이차 배터리이다.

[0027] 세퍼레이터

[0028] 본 발명은 적어도 하나의 코팅을 포함하는 세퍼레이터를 포함하는 전기화학 디바이스에 관한 것이다. 상기 코팅은 비닐리덴 플루오라이드의 모노머 단위와 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 단위를 포함하는 폴리머 수지를 함유하고, 상기 식에서 치환기 R^1, R^2 및 R^3은 H 및 C_1-C_5 알킬로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'으로 구성된 군으로부터 선택되고, R'은 H 및 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 이의 사이클릭 사슬에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5-원 또는 6-원 헤테로사이클로 구성된 군으로부터 선택된다. 따라서, 상기 폴리머 수지는 불소-함유 부분 및 아크릴 부분을 포함한다. 상기 수지는 플루오로폴리머와 아크릴 폴리머의 혼합물의 형태 또는 플루오르화 모노머 단위와 아크릴 모노머 단위의 코폴리머 형태일 수 있다.

[0029] 바람직하게는, 상기 폴리머 수지는 세퍼레이터 코팅에 비가교된 형태로 존재한다. 상기 폴리머 수지는 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0030] 다양한 구현예에 따르면, 상기 코팅은 적절하다면 조합된 하기 특징들을 포함한다. 지시된 함량은 달리 지시되지 않는 한 중량 기준으로 표현된다. 모든 지시된 범위에 대해, 달리 지시되지 않는 한 한계가 포함된다.

[0031] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 폴리머 수지는 비닐리덴 플루오라이드의 모노머 단위와 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 단위를 포함하는 코폴리머이다. 상기 코폴리머는 하기에 더 상세히 기재된다.

[0032] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 폴리머 수지는 비닐리덴 플루오라이드의 모노머 단위를 포함하는 플루오로폴리머와 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 단위를 포함하는 아크릴 폴리머의 혼합물이고, 상기 식에서 치환기 R^1, R^2 및 R^3은 H 및 C_1-C_5 알킬로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'으로 구성된 군으로부터 선택되고, R'은 H 및 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 이의 사이클릭 사슬에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5-원 또는 6-원 헤테로사이클로 구성된 군으로부터 선택된다. 플루오로폴리머 및 아크릴 폴리머는 하기에 기재되어 있다.

[0033] i) 플루오로폴리머

[0034] 상기 플루오로폴리머는 비닐리덴 디플루오라이드 모노머를 기반으로 하며, 일반적으로 약어 PVDF로 지칭된다.

[0035] 일 구현예에 따르면, 플루오로폴리머는 호모폴리머 폴리(비닐리덴 플루오라이드)이다.

[0036] 또 다른 구현예에 따르면, 플루오로폴리머는 비닐리덴 디플루오라이드와 상용성인 적어도 하나의 코모노머와 비닐리덴 디플루오라이드의 코폴리머이다. 비닐리덴 디플루오라이드와 상용성인 코모노머는 할로겐화(플루오르화, 염소화 또는 브롬화)되거나 비할로겐화될 수 있다. 적절한 플루오르화된 코모노머의 예는 비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로프로펜 및 특히 3,3,3-트리플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜 및 특히 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 펜타플루오로프로펜 및 특히 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜 또는 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 및 특히 일반식 $Rf-O-CF=CF_2$(Rf는 알킬 기, 바람직하게는 C_1 내

지 C_4 알킬 기임)의 것들(바람직한 예는 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 및 퍼플루오로메틸 비닐 에테르임)이다.

[0037] 플루오르화된 코모노머는 염소 또는 브롬 원자를 포함할 수 있다. 이는 특히 브로모트리플루오로에틸렌, 클로로플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로프로펜으로부터 선택될 수 있다. 클로로플루오로에틸렌은 1-클로로-1-플루오로에틸렌 또는 1-클로로-2-플루오로에틸렌을 나타낼 수 있다. 1-클로로-1-플루오로에틸렌 이성질체가 바람직하다. 클로로트리플루오로프로펜은 바람직하게는 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 또는 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜이다.

[0038] VDF 코폴리머는 또한 에틸렌 및/또는 아크릴 또는 메타크릴 코모노머와 같은 비할로겐화 모노머를 포함할 수 있다.

[0039] 플루오로폴리머는 바람직하게는 적어도 50 몰%의 비닐리덴 디플루오라이드를 함유한다.

[0040] 일 구현예에 따르면, 플루오로폴리머는 코폴리머의 중량에 대해 2 중량% 내지 30 중량%, 유리하게는 2 중량% 내지 25 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 4 중량% 내지 15 중량%의 중량 백분율의 헥사플루오로프로필렌 모노머 단위를 갖는, 비닐리덴 플루오라이드(VDF)와 헥사플루오로프로필렌(HFP)(P(VDF-HFP))의 코폴리머이다.

[0041] 일 구현예에 따르면, 플루오로폴리머는 비닐리덴 플루오라이드와 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 코폴리머이다.

[0042] 일 구현예에 따르면, 플루오로폴리머는 비닐리덴 플루오라이드와 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)의 코폴리머이다.

[0043] 일 구현예에 따르면, 플루오로폴리머는 VDF-TFE-HFP 터폴리머이다. 일 구현예에 따르면, 플루오로폴리머는 VDF-TrFE-TFE 터폴리머(TrFE는 트리플루오로에틸렌임)이다. 이들 터폴리머에서, VDF의 중량 기준 함량은 적어도 10%이고, 코모노머는 다양한 비율로 존재한다.

[0044] 일 구현예에 따르면, 플루오로폴리머는 하기 작용기 중 적어도 하나를 지니는 모노머 단위를 포함한다: 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시 기(예컨대, 글리시딜), 아미드, 하이드록실, 카르보닐, 머캅토, 설파이드, 옥사졸린, 페놀, 에스테르, 에테르, 실록산, 설폰산, 황산, 인산 또는 포스폰산. 작용기는 당업자에게 널리 공지된 기술에 따라, 상기 작용기 및 플루오르화된 모노머와 공중합할 수 있는 비닐 작용기 중 적어도 하나를 지니는 모노머와 플루오르화된 모노머의 그래프팅 또는 공중합일 수 있는 화학 반응에 의해 도입된다.

[0045] 일 구현예에 따르면, 작용기는 아크릴산, 메타크릴산, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 하이드록시에틸헥실 (메트)아크릴레이트로부터 선택된 (메트)아크릴산 유형의 기인 카르복실산 작용기를 지닌다.

[0046] 일 구현예에 따르면, 카르복실산 작용기를 지니는 단위는 산소, 황, 질소 및 인으로부터 선택된 헤테로원자를 추가로 포함한다.

[0047] 일 구현예에 따르면, 작용기는 합성 과정 동안 사용되는 전달제에 의해 도입된다. 전달제는 20,000 g/mol 이하의 몰 질량 및 다음 기로부터 선택된 작용기를 지니는 폴리머이다: 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시(예컨대, 글리시딜), 아미드, 하이드록실, 카르보닐, 머캅토, 설파이드, 옥사졸린, 페놀, 에스테르, 에테르, 실록산, 설폰산, 황산, 인산 또는 포스폰산. 이러한 유형의 전달제의 일례는 아크릴산의 올리고머이다.

[0048] 상기 플루오로폴리머의 작용기의 함량은 적어도 0.01 mol%, 바람직하게는 적어도 0.1 mol%, 및 최대 15 mol%, 바람직하게는 최대 10 mol%이다.

[0049] 더욱 특히, 작용기를 지니는 전달제는 사슬 말단에서 상기 플루오로폴리머에 혼입된다. 따라서, 상기 플루오로폴리머는 상기 전달제로 구성된 말단 기를 포함할 수 있다. 특히, 전달제는 20 000 g/mol 이하의 몰 질량을 갖고 카르복실산 또는 카르복실산 에스테르로 구성된 군으로부터 선택된 작용기를 지니는 폴리머다.

[0050] 플루오로폴리머는 바람직하게는 고분자량을 갖는다. 본원에서 사용되는 용어 "고분자량"은, ASTM D-3835 방법에 따라, 232℃ 및 100 sec^{-1}에서 측정된, 100 Pa.s 초과, 바람직하게는 500 Pa.s 초과, 더욱 바람직하게는 1000 Pa.s 초과의 용융 점도를 갖는 플루오로폴리머를 의미하는 것으로 이해된다.

[0051] 일 구현예에 따르면, 작용기를 지니는 플루오로폴리머는 이의 작용기의 자가-축합에 의해 또는 촉매 및/또는 가

교제, 예컨대, 멜라민 수지, 에폭시 수지 등, 및 또한 저분자량의 공지된 가교제, 예컨대, 디- 또는 고급 폴리이소시아네이트, 폴리아지리딘, 폴리카르보디이미드, 폴리옥사졸린, 디알데하이드, 예컨대, 글리옥살, 아세토아세테이트, 말로네이트, 아세탈, 티올 및 아크릴레이트(이- 및 삼작용성임), 지환족 에폭시 분자, 오가노실란, 예컨대, 에폭시실란 및 아미노실란, 카바메이트, 디아민 및 트리아민, 무기 킬레이트제, 예컨대, 특정 아연 및 지르코늄 염, 티탄, 글리코우릴 및 다른 아미노플라스트와의 반응에 의해 가교를 거칠 수 있다. 특정 경우에, 계면활성제, 개시제, 시드 입자와 같은 다른 중합 성분으로부터 유래하는 작용기가 가교 반응에 포함될 수 있다. 2개 이상의 작용기가 가교 공정에 포함될 때, 상보적인 반응기의 쌍은, 예를 들어, 하이드록실-이소시아네이트, 산-에폭시, 아민-에폭시, 하이드록실-멜라민, 아세토아세테이트-산이다. 중합 후 가교 반응에 참여할 수 있는 작용기를 함유하지 않는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 모노머는 바람직하게는 모노머의 총 혼합물의 70 중량% 이상에 상당해야 하고, 더욱 바람직하게는 90 중량% 초과이어야 한다. 일 구현예에 따르면, 플루오로폴리머는 이소시아네이트, 디아민, 아디프산, 디하이드라지드 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 가교제를 포함한다.

[0052] 일부 구현예에 따르면, PVDF 호모폴리머 및 VDF 코폴리머는 바이오기반 VDF로 구성된다. 용어 "바이오기반"은 "바이오매스로부터 유래된"을 의미한다. 이는 세퍼레이터의 생태학적 발자국을 개선하는 것을 가능하게 한다. 바이오기반 VDF는 표준 NF EN 16640에 따라 ^{14}C의 함량에 의해 결정하는 경우 적어도 1 원자%의 재생 가능한 탄소의 함량, 다시 말해서, 바이오물질 또는 바이오매스로부터 유래하는 천연 기원 탄소의 함량을 특징으로 할 수 있다. 용어 "재생 가능한 탄소"는 탄소가 천연 기원이고 하기에 지시된 바와 같은 생물질(또는 바이오매스)로부터 유래함을 나타낸다. 일부 구현예에 따르면, VDF의 바이오카본 함량은 5% 초과, 바람직하게는 10% 초과, 바람직하게는 25% 초과, 바람직하게는 33% 이상, 바람직하게는 50% 초과, 바람직하게는 66% 이상, 바람직하게는 75% 초과, 바람직하게는 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과, 유리하게는 100%일 수 있다.

[0053] 본 발명에서 사용되는 호모폴리머성 플루오로폴리머 및 VDF 코폴리머는 에멀젼 또는 현탁 중합과 같은 공지된 중합 방법에 의해 수득될 수 있다.

[0054] 일 구현예에 따르면, 이들은 플루오르화된 표면-활성제의 부재 하에 에멀젼 중합 공정에 의해 제조된다.

[0055] PVDF의 중합은, 일반적으로 10 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량%의 고형물 함량을 갖고, 1 마이크로미터 미만, 바람직하게는 1000 nm 미만, 바람직하게는 800 nm 미만 및 더욱 바람직하게는 600 nm 미만의 중량-평균 입도를 갖는 라텍스를 야기한다. 입자의 중량-평균 크기는 일반적으로 적어도 20 nm, 바람직하게는 적어도 50 nm이고, 유리하게는 평균 크기는 100 내지 400 nm의 범위 내에 있다. 폴리머 입자는 응집체를 형성할 수 있고, 이의 중량-평균 크기는 1 내지 30 마이크로미터, 바람직하게는 2 내지 20 마이크로미터이다. 응집체는 제형화 및 기질에의 적용 동안 별개의 입자로 분해될 수 있다.

[0056] ii) 아크릴 폴리머

[0057] 상기 언급된 바와 같이, 상기 아크릴 폴리머는 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 단위를 포함하고, 상기 식에서 치환기 R^1, R^2 및 R^3은 H 및 C_1-C_5 알킬로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'으로 구성된 군으로부터 선택되고, R'은 H 및 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 이의 사이클릭 사슬에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5-원 또는 10-원 헤테로사이클로 구성된 군으로부터 선택된다. 상기 헤테로사이클은 포화 또는 불포화 또는 방향족일 수 있다. 상기 헤테로사이클은 모노사이클릭 또는 바이사이클릭일 수 있다. 상기 헤테로사이클은 피롤, 피롤리딘, 피리딘, 피페리딘, 피리미딘, 피라진, 1,4-디하이드로피리딘, 인돌, 옥신돌, 이사틴, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴나졸린, 이미다졸린, 피라졸리딘, 2-피롤리돈, 델타-락탐, 석신이미드, 2-이미다졸리디논 또는 4-이미다졸리디논 고리일 수 있다. 상기 헤테로사이클은 하나 이상의 C_1-C_5 알킬 기로 치환될 수 있다. 상기 언급된 바와 같이, C_1-C_{18} 알킬은 상기 헤테로사이클로 선택적으로 치환된다. 후자는 질소 원자 또는 헤테로사이클을 형성하는 임의의 다른 원자를 통해 사슬에 결합될 수 있다. 바람직하게는, 헤테로사이클은 2-피롤리돈, 델타-락탐, 석신이미드, 2-이미다졸리디논 또는 4-이미다졸리디논이다.

[0058] 바람직하게는, 상기 아크릴 폴리머는 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 알킬 아크릴레이트 모노머를 기반으로 하고, 상기 식에서 치환기 R^1, R^2 및 R^3은 H 및 C_1-C_5 알킬로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R은

$-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'으로 구성된 군으로부터 선택되고, R'은 H 및 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 이의 사이클릭 사슬에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5-원 또는 10-원 헤테로사이클로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 헤테로사이클은 상기 정의된 바와 같고; 특히, 헤테로사이클은 2-피롤리돈, 델타-락탐, 석신이미드, 2-이미다졸리디논 또는 4-이미다졸리디논이다.

[0059] 일 구현예에 따르면, 치환기 R'은 H, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, n-도데실, 아밀, 이소아밀, 헥실, 2-에틸헥실, 라우릴, n-옥틸, 하이드록시부틸, 하이드록시프로필, 에틸(우레이도, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필, 하이드록시부틸 기로 치환됨)로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0060] 특히, 상기 아크릴 폴리머는 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 알킬 아크릴레이트 모노머를 기반으로 하고, 상기 식에서 치환기 R^1 및 R^2는 H이고; R^3은 H 또는 CH_3이고; R은 -OR'이고, R'은 H, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 하이드록시프로필, 하이드록시부틸, 2-피롤리돈, 델타락탐, 석신이미드, 2-이미다졸리디논 또는 4-이미다졸리디논으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0061] 따라서, 알킬 아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 디아세톤 아크릴아미드, 라우릴 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 하이드록시부틸 아크릴레이트, 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 우레이도 메타크릴레이트일 수 있다. 이들 중에서, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기가 있는 알킬 아크릴레이트가 바람직하고, 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기가 있는 알킬 아크릴레이트가 더욱 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 또는 둘 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0062] 본원에서 용어 "아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함한다.

[0063] 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트와 공중합 가능한 선택적 에틸렌계 불포화 화합물은 하기를 포함한다:

[0064] - (A) 작용기를 함유하는 알케닐 화합물, 및

[0065] - (B) 작용기가 없는 알케닐 화합물.

[0066] 작용기를 함유하는 알케닐 화합물 (A)은, 예를 들어, α,β-불포화 카르복실산, 예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산 등; 비닐 에스테르 화합물, 예컨대, 비닐 아세테이트, 비닐 네오데카노에이트 등; 아미드 화합물, 예컨대, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드, N,N-디알킬아크릴아미드, N,N-디알킬메타크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드 등; 아크릴산 에스테르, 예컨대, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, N-디알킬아미노에틸 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, 플루오로알킬 아크릴레이트 등; 메타크릴산 에스테르, 예컨대, 디알킬아미노에틸 메타크릴레이트, 플루오로알킬 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 등; 말레산 무수물, 및 알케닐 글리시딜 에테르 화합물, 예컨대, 알릴 글리시딜 에테르 등을 포함한다. 이들 중에서, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 및 알릴 글리시딜 에테르가 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 또는 둘 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0067] 작용기 없는 알케닐 화합물 (B)은, 예를 들어, 컨쥬게이션된 디엔, 예컨대, 1,3-부타디엔, 이소프렌 등; 디비닐 탄화수소 화합물, 예컨대, 디비닐벤젠 등; 및 알케닐 시아나이드, 예컨대, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 포함한다. 이들 중에서, 1,3-부타디엔 및 아크릴로니트릴이 바람직한 것이다. 이들 화합물은 단독으로 또는 둘 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0068] 작용성 알케닐 화합물 (A)은 모노머들의 혼합물의 중량에 대해 50 중량% 미만의 비율로 사용되는 것이 바람직하고, 작용기가 없는 알케닐 화합물 (B)은 모노머들의 혼합물의 중량에 대해 30 중량% 미만의 비율로 사용되는 것이 바람직하다.

[0069] 본 발명에서 사용되는 아크릴 폴리머는 에멀젼 또는 현탁 중합과 같은 공지된 중합 방법에 따라 알킬 아크릴레

이트 모노머의 중합에 의해 수득될 수 있다.

[0070] iii) 플루오로폴리머 및 아크릴 폴리머의 혼합물

[0071] 상기 폴리머 수지는 다양한 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0072] 제1 구현예에 따르면, 플루오로폴리머 및 아크릴 폴리머는 서로 독립적으로 에멀젼 또는 현탁 중합과 같은 공지된 중합 방법에 의해 수득된다. 이후, 2개의 폴리머는 수성 제형의 제조 동안 또는 세퍼레이터의 사용을 위해 의도된 유기 용매의 존재 하에 분말 또는 라텍스 상태로 혼합된다.

[0073] 대안적으로, 또 다른 바람직한 구현예에 따르면, 폴리머 수지는 상기 플루오로폴리머의 라텍스를 시드로서 사용하여 아크릴레이트/메타크릴레이트 모노머의 에멀젼 중합에 의해 합성되어, 플루오로-아크릴 폴리머 조성물을 제공하고, 여기서 플루오로폴리머 및 아크릴 폴리머의 적어도 하나의 부분은 친밀하게 혼합된다.

[0074] 플루오로-아크릴 폴리머 수지는 상기 정의된 바와 같은 비닐리덴 플루오라이드 폴리머의 입자의 100 중량부의 존재 하에 수성 매질에서 5 내지 100, 바람직하게는 5 내지 95 중량부의, 알킬 기가 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트 및 알킬 기가 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트 및 선택적으로 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트와 공중합 가능한 에틸렌계 불포화 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 모노머를 갖는 모노머들의 혼합물의 에멀젼 중합에 의해 수득된 수성 분산액이다. PVDF 입자는 아크릴 모노머의 중합을 위한 시드로서 작용한다. PVDF 입자는 입자 형태로 수성 매질에 분산되는 한 임의의 상태로 중합 시스템에 첨가될 수 있다. 비닐리덴 플루오라이드 폴리머는 일반적으로 수성 분산액의 형태로 생성되기 때문에, 생성된 대로 수성 분산액이 시드 입자로서 사용되는 것이 실용적이다. 비닐리덴 플루오라이드 입자의 직경은 바람직하게는 0.04 내지 2.9 마이크로미터의 범위 내에 있다. 바람직한 구현예에서, 폴리머 입자의 직경은 바람직하게는 50 nm 내지 700 nm이다.

[0075] 중합의 생성물은, 일반적으로 중합 공정의 고체 부산물을 여과 제거한 후 이러한 형태로 사용될 수 있는 라텍스이다. 라텍스의 형태로 사용하기 위해, 라텍스는 중합 동안 존재하는 표면-활성제와 동일하거나 상이할 수 있는 (적절한 경우) 표면-활성제의 첨가에 의해 안정화될 수 있다. 나중에 첨가되는 이러한 계면활성제는, 예를 들어, 이온성 또는 비이온성 계면활성제일 수 있다.

[0076] 시드로서 사용되는 PVDF 입자는 조성(예를 들어, HFP 코모노머의 함량) 및/또는 분자량 면에서, 균질하거나 불균질한 성질 또는 코어와 입자의 표면 사이의 구배를 가질 수 있다.

[0077] 플루오로-아크릴 폴리머 수지에서, PVDF/아크릴 폴리머 질량비는 95/5 내지 5/95, 바람직하게는 75/25 내지 25/75, 유리하게는 60/40 내지 40/60으로 다양하다.

[0078] 플루오로-아크릴 폴리머 수지에서, 입자의 평균 직경은 0.05 내지 3 μm, 바람직하게는 0.05 내지 1 μm, 더욱 우선적으로는 0.1 내지 1 μm이다. 이러한 구현예에서, 플루오로-아크릴 폴리머 수지는 입자의 적어도 일부에서 플루오로폴리머 사슬과 아크릴 폴리머 사슬의 친밀한 혼합을 특징으로 한다.

[0079] iv) VDF/AA 코폴리머

[0080] 대안적으로, 상기 폴리머 수지는 비닐리덴 플루오라이드 모노머 단위와 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)OR$의 모노머 단위 (**A**)를 포함하는 코폴리머일 수 있으며, 상기 식에서 치환기 R^1, R^2 및 R^3은 H 및 C_1-C_3 알킬로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R은 H 및 적어도 하나의 -OH 기로 선택적으로 치환된 C_1-C_5 알킬로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0081] 바람직하게는, 모노머 단위 **A**는 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)OR$이고, 상기 식에서 치환기 R^1, R^2 및 R^3은 H 및 CH_3으로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R은 H, 하이드록시프로필 및 하이드록시에틸 또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 용어 하이드록시프로필은 $-CH_2CH(OH)CH_3$에 상응한다. 용어 하이드록시에틸은 $-CH(CH_3)CH_2OH$에 상응한다.

[0082] 바람직하게는, 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)OR$의 모노머 단위 **A**는 비닐리덴 플루오라이드 모노머 단위에 의해 주로 형성된 폴리머 사슬을 따라 분포된다. 이러한 구현예에서, 상기 폴리머 수지는 적어도 0.01 mol%, 유리하게는 적어도 0.02 mol%, 바람직하게는 적어도 0.03 mol%, 특히 0.04 mol%의 모노머 단위 **A**를 포함한다. 바람직하게는, 상기 폴리머 수지는 최대 5 mol%, 유리하게는 최대 4 mol%, 바람직하게는 최대 2 mol%, 특히 최대 1 mol%, 더욱

특히 최대 0.75 mol%의 모노머 단위 **A**를 포함한다.

[0083] 이러한 구현예에서, 상기 폴리머 수지는 또한 비닐리덴 플루오라이드 모노머 단위 및 모노머 단위 **A** 이외에, 하나 이상의 플루오르화 코모노머 **B**로부터 유래된 모노머 단위를 포함할 수 있다. 상기 코모노머 **B**는 바람직하게는 적어도 하나의 불소 원자를 포함하는 에틸렌계 불포화 코모노머이다. 코모노머 **B**의 비제한적인 예는 C_2-C_8 퍼플루오로올레핀, 예컨대, 테트라플루오로에틸렌; 화학식 $CH_2=CHR^1$의 퍼플루오로알킬에틸렌(여기서, R^1은 C_2-C_6 퍼플루오로알킬임); 클로로- 또는 브로모- 또는 요오도-C_2-C_6 플루오로올레핀, 예컨대, 클로로트리플루오로에틸렌; 화학식 $CF_2=CFOR^2$의 퍼플루오로알킬비닐 에테르(여기서, R^2는 C_1-C_6 퍼플루오로알킬, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_{12} 퍼플루오로알콕시임); 화학식 $CF_2=CFOCF_2OR^3$의 퍼플루오로알킬비닐 에테르(여기서, R^3은 C_1-C_6 퍼플루오로알킬 또는 C_1-C_6 퍼플루오로알콕시임); 화학식 $CF_2=CFOR^4$의 퍼플루오로옥시알킬비닐 에테르(여기서, R^4는 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{12} 퍼플루오로에테르이고, R^4는 카르복실산 또는 설폰산 기 및 이의 염를 지님)를 포함한다.

[0084] v) 무기 입자 및 선택적 첨가제

[0085] 본 발명에 따른 세퍼레이터용 코팅은, 기재된 상기 폴리머 수지 이외에, 코팅에서 미세공극(무기 입자들 사이의 간극)을 형성하는 역할을 하는 무기 입자를 함유할 수 있다. 무기 입자의 첨가는 또한 내열성에 기여하거나 습윤성을 개선할 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 코팅은 코팅의 중량에 대해 50 중량% 내지 99 중량%의 무기 입자를 포함한다. 이들 무기 입자는 전기화학적으로 안정해야 한다(사용된 전압 범위 내에서 산화 및/또는 환원되지 않아야 함). 또한, 분말형 무기 물질은 바람직하게는 높은 이온 전도도를 갖는다. 저밀도 물질은 생성된 배터리의 중량이 감소될 수 있기 때문에 더 높은 밀도의 물질보다 바람직하다. 유전 상수는 바람직하게는 5 이상이다. 일 구현예에 따르면, 상기 무기 입자는 $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, $Pb_{1-x}La_xZr_yO_3$ ($0<x<1$, $0<y<1$), $PBMg_3Nb_{2/3})_3$, $PbTiO_3$, 하프니아 (HfO (HfO_2)), $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, Y_2O_3, 보에마이트 (γ-AlO(OH)), Al_2O_3, TiO_2, SiC, ZrO_2, 보론 실리케이트, $BaSO_4$, 나노클레이, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 이러한 경우에, 무기 입자에 대한 폴리머의 고형물의 비율은 60 내지 99.5 중량부의 무기 입자 당 0.5 내지 40 중량부의 상기 폴리머 수지의 고형물이다. 유리하게는, 무기 입자에 대한 폴리머의 고형물의 비율은 65 내지 99.5 중량부의 무기 입자 당 0.5 내지 35 중량부이다. 바람직하게는, 무기 입자에 대한 폴리머의 고형물의 비율은 70 내지 99.5 중량부의 무기 입자 당 0.5 내지 30 중량부이다.

[0086] 본 발명의 세퍼레이터용 코팅은 선택적으로, 폴리머를 기준으로 하여 0 내지 15 중량%, 및 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%의, 증점제, pH-조절제, 침강 방지제, 계면활성제, 발포제, 충전제, 소포제 및 발산성 또는 비발산성 접착 증진제로부터 선택된 첨가제를 포함할 수 있다.

[0087] 본 발명에 따른 상기 세퍼레이터는 선택적으로 다공성 지지체의 한 면 또는 양면에 배치된 상기 기재된 바와 같은 코팅을 포함한다. 이러한 경우에, 코팅은 적어도 하나의 면에 단층 또는 다층의 형태로 세퍼레이터의 지지체를 코팅하는 데 사용된다. 공극을 갖는 다공성 기재인 한, 본 발명의 코팅으로 코팅되는 지지체의 선택에 대한 특정 제한은 없다. 상기 지지체는 단일 층 또는 여러 별개의 층을 포함할 수 있다. 이것이 여러 층을 포함하는 경우, 본 발명에 기재된 바와 같은 코팅은 지지체의 외부 면, 즉, 전해질 조성물과 먼저 접촉하게 될 면에 배치된다. 유리하게는, 지지체에 대한 본 발명에 따른 코팅의 적용은 수성 경로를 통해 또는 용매 경로를 통해 일어난다. 다공성 기재는 막 또는 섬유질 직물의 형태를 취할 수 있다. 다공성 기재가 섬유질일 때, 이는 다공성 웹을 형성하는 부직포 웹, 예컨대, 직접 스피닝 또는 멜트 블로잉(스펀 본드 또는 멜트 블로운 유형) 또는 전기방사에 의해 수득된 웹일 수 있다. 지지체로서 본 발명에서 사용되는 다공성 기재의 예는 폴리올레핀, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 설폰, 폴리(페닐렌 옥사이드), 폴리(페닐렌 설파이드), 폴리에틸렌 나프탈레이트, 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 그러나, 내열성이 있는 다른 엔지니어링 플라스틱이 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 천연 또는 합성 물질로 제조된 부직 물질이 또한 세퍼레이터의 기재로서 사용될 수 있다. 다공성 기재는 일반적으로 1 내지 50 μm의 두께를 가지며, 전형적으로 압출 및 연신(습식 또는 건식 공정) 또는 캐스트 부직포에 의해 수득되는 막이다. 다공성 기재는 바람직하게는 5% 내지 95%의 다공도를 갖는다. 공극의 평균 크기(직경)는 바람직하게는 0.001 내지 50 μm, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 10 μm이다.

[0088] 대안적인 구현예에 따르면, 상기 세퍼레이터는 다공성 지지체를 포함하지 않는다. 이러한 경우, 상기 세퍼레이터는 상기 폴리머 수지를 포함하는 본 발명에 따른 코팅으로 구성되고; 상기 코팅은 상기 전기화학 디바이스의 캐소드 또는 애노드 상에 직접 증착된다. 다공성 지지체의 부재는 전기화학 디바이스의 생산 비용 및 후자의 치수를 제한하는 것을 가능하게 한다. 이 경우, 상기 코팅은 다공성 지지체를 대체한다. 이러한 구현예에서, 상기 폴리머 수지는 바람직하게는 5 내지 95%의 다공도를 갖는다. 상기 폴리머 수지의 공극의 평균 크기는 바람직하게는 0.001 내지 50 μm, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 10 μm이다.

[0089] 또 다른 대안적인 구현예에 따르면, 상기 세퍼레이터는 다공성 지지체를 포함하지 않으며, 상기 세퍼레이터는 겔 형태이다. 상기 세퍼레이터는 본 출원에 기재된 바와 같다. 상기 세퍼레이터는 용매 캐스트 또는 압출과 같은 통상적인 기법에 의해 겔로 형성된다.

[0090] 본 발명의 세퍼레이터용 코팅은 세퍼레이터 코팅 적용을 위한 성질의 탁월한 절충을 나타낸다: 우수한 건조 접착력 및 습윤 상태에서의 접착력, 우수한 보존된 온전성 및 중간 정도의 팽윤으로 특징화되는 우수한 전해질 용매(들) 저항성, 및 우수한 걸리 투과성. 본 발명의 세퍼레이터용 코팅은 또한 하기 실시예에서 설명되는 바와 같이 전해질 조성물이 높은 점도 또는 높은 극성을 가질 때 세퍼레이터의 습윤성을 개선하는 것을 가능하게 한다.

[0091] 전해질 조성물

[0092] 본 발명에 따르면, 상기 전기화학 디바이스는 전해질 조성물을 포함한다. 전해질 조성물은 디바이스 내에 리튬 이온의 함침을 가능하게 하기 위해 세퍼레이터를 함침시킨다. 상기 언급된 바와 같이, 전해질 조성물은 용매 및 리튬 염을 포함한다. 용매는 하기 언급된 용매 중 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 제1 구현예에 따르면, 전해질 조성물에 사용되는 상기 용매는 높은 극성을 갖는다. 용어 "극성"은 전해질 조성물에 사용된 용매의 25℃에서의 쌍극자 모멘트를 지칭한다. 또 다른 구현예에서, 전해질 조성물은 높은 점도를 갖는다. 점도는 20℃ 및 20 s^{-1}의 전단에서 Brookfield Metek DV2T 점도계로 측정된다.

[0093] 바람직하게는, 상기 전해질 조성물은 상기 기재된 방법에 따라 측정된 2.0 cP 초과의 점도를 갖는다.

[0094] 바람직한 구현예에서, 상기 전해질 조성물은 또한 3 cP 초과, 4 cP 초과, 5 cP 초과, 6 cP 초과, 7 cP 초과, 8 cP 초과, 9 cP 초과, 10 cP 초과, 11 cP 초과, 12 cP 초과, 13 cP 초과, 14 cP 초과, 15 cP 초과, 16 cP 초과, 17 cP 초과, 18 cP 초과, 19 cP 초과, 20 cP 초과, 21 cP 초과, 22 cP 초과, 23 cP 초과, 24 cP 초과, 25 cP 초과, 26 cP 초과, 27 cP 초과, 28 cP 초과, 29 cP 초과 또는 30 cP 초과의 점도를 가질 수 있다.

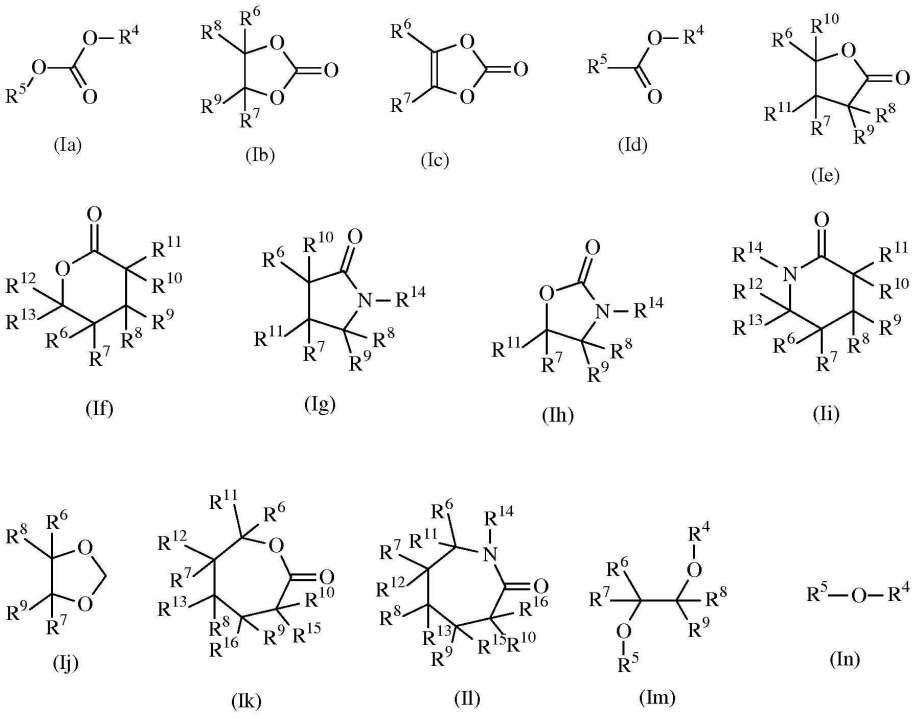
[0095] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 전해질 조성물은 또한 2 cP 내지 600 cP, 유리하게는 5 내지 500 cP, 바람직하게는 10 cP 내지 450 cP, 더욱 우선적으로는 15 내지 400 cP, 특히 20 내지 350 cP, 더욱 특히 25 내지 300 cP, 바람직하게는 25 내지 250 cP, 유리하게 바람직하게는 30 내지 200 cP의 점도를 가질 수 있다.

[0096] 리튬 염은 전해질 조성물에 매우 다양한 농도로 존재할 수 있다. 고농도의 리튬 염은 전해질 조성물의 높은 점도를 증진시킬 것이다. 예를 들어, 리튬 염은 전해질 조성물에 0.01 내지 20 $mol.l^{-1}$, 유리하게는 0.01 내지 15 $mol.l^{-1}$, 바람직하게는 0.01 내지 10 $mol.l^{-1}$의 농도로 존재할 수 있다. 상기 전해질 조성물에서 높은 농도의 리튬 염은 용량 면에서 전기화학 디바이스의 성능을 증진시킬 것이다.

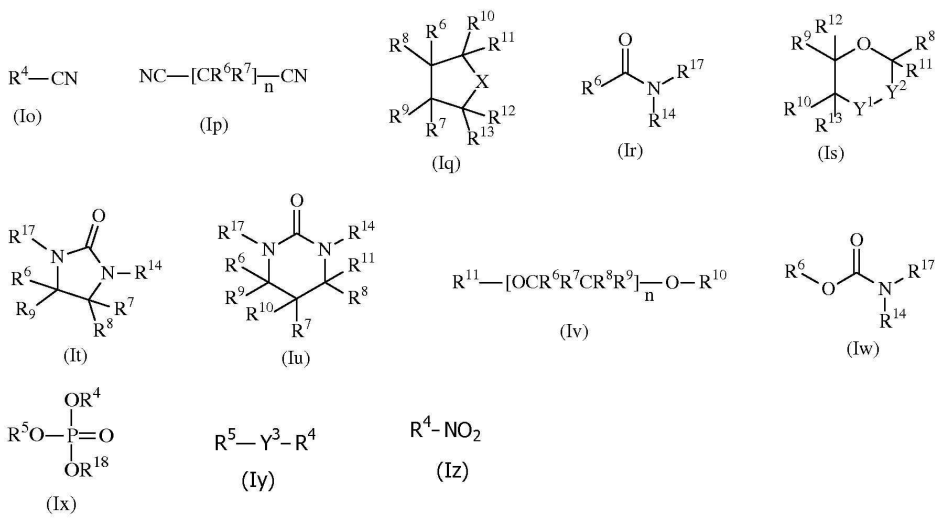
[0097] 바람직하게는, 상기 전해질 조성물은 상기 기재된 방법에 따라 측정된 1000 cP 미만, 유리하게는 900 cP 미만, 바람직하게는 800 cP 미만, 더욱 우선적으로는 700 cP 미만, 특히 600 cP 미만의 점도를 갖는다.

[0098] 예를 들어, 상기 용매는 하기 화학식 (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It), (Iu), (Iv), (Iw), (Ix), (Iy) 또는 (Iz)일 수 있다:

[0099]



[0100]



[0101] 상기 식에서, R^4, R^5 및 R^{18}은 C_1-C_{10} 알킬, C_2-C_5 알케닐, C_1-C_{10} 퍼플루오로알킬 및 C_6 아릴로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고;

[0102] R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15} 및 R^{16}은 H, C_1-C_{10} 알킬, C_2-C_5 알케닐, C_1-C_{10} 퍼플루오로알킬 및 C_6 아릴로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고;

[0103] n은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이고;

[0104] X는 O 또는 SO_2이고;

[0105] Y^1 및 Y^2는 O 또는 CR^6R^7로부터 선택되고, 여기서 R^6 및 R^7은 상기 정의된 바와 같고, 단 Y_1 및 Y_2는 동시에 O가 아니며;

[0106] Y^3은 SO_2 또는 S=O이고;

[0107] R^{14} 및 R^{17}은 H, C_1-C_5 알킬, C_2-C_5 알케닐, 및 C_6 아릴로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0108] 본 출원에서, 상기 용매 화학식과 관련하여 기재된 알킬 및 알케닐 치환기는 하나 이상의 불소 원자, C_1-C_5 알콕시 기, C_1-C_{10} 퍼플루오로알킬 기, 페닐 기, 또는 CN, OH, NO_2 또는 SO_2 작용기로 선택적으로 치환된다. 본 출원에서, 상기 용매 화학식과 관련하여 기재된 C_6 아릴 치환기는 하나 이상의 불소 원자, C_1-C_{10} 알킬 기, C_1-C_5 알콕시 기 또는 C_1-C_{10} 퍼플루오로알킬 기로 선택적으로 치환된다.

[0109] 상기 용매는 또한, 예를 들어, 비제한적으로 18-크라운-6 에테르, 15-크라운-5 에테르, 12-크라운-4 에테르, 디벤조-18-크라운-6 에테르, 디벤조-24-크라운-8 에테르, 디사이클로헥사노-18-크라운-6 에테르, 디벤조-12-크라운-4 에테르와 같은 크라운 에테르일 수 있다.

[0110] 더욱 우선적으로는, 상기 용매는 화학식 (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It), (Iu), (Iv), (Iw), (Ix), (Iy) 또는 (Iz)이고, 상기 식에서

[0111] R^4, R^5 및 R^{18}은 C_1-C_5 알킬, C_2-C_3 알케닐, C_1-C_5 퍼플루오로알킬 및 C_6 아릴로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고;

[0112] R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15} 및 R^{16}은 H, C_1-C_5 알킬, C_2-C_3 알케닐, C_1-C_5 퍼플루오로알킬 및 C_6 아릴로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고;

[0113] n은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이고;

[0114] X는 O 또는 SO_2이고;

[0115] Y^1 및 Y^2는 O 또는 CR^6R^7로부터 선택되고, 여기서 R^6 및 R^7은 상기 정의된 바와 같고, 단 Y_1 및 Y_2는 동시에 O가 아니며;

[0116] Y^3은 SO_2 또는 S=O이고;

[0117] R^{14} 및 R^{17}은 H, C_1-C_5 알킬, C_2-C_3 알케닐, 및 C_6 아릴로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0118] 특히, 상기 용매는 화학식 (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It), (Iu), (Iv), (Iw), (Ix) 또는 (Iy)이고, 상기 식에서,

[0119] R^4, R^5 및 R^{18}은 C_1-C_3 알킬, C_2-C_3 알케닐, C_1-C_3 퍼플루오로알킬 및 C_6 아릴로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고;

[0120] R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15} 및 R^{16}은 H, C_1-C_3 알킬, C_2-C_3 알케닐, C_1-C_3 퍼플루오로알킬 및 C_6 아릴로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고;

[0121] n은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이고;

[0122] X는 O 또는 SO_2이고;

[0123] Y^1 및 Y^2는 O 또는 CR^6R^7로부터 선택되고, 여기서 R^6 및 R^7은 상기 정의된 바와 같고, 단 Y_1 및 Y_2는 동시에 O가 아니며;

[0124] Y^3은 SO_2 또는 S=O이고;

[0125] R^{14} 및 R^{17}은 H, C_1-C_3 알킬, C_2-C_3 알케닐, 및 C_6 아릴로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0126] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Ia)일 수 있고, 상기 식에서 R^4 및 R^5는 CH_3, CH_2F, CHF_2, C_2H_5, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, $CH_2CH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2F$, CH_2CHFCH_3, $CH_2CH_2CF_3$, $CH_2CF_2CHF_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$,

C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CH(CH_3)_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는, R^4는 CH_3, C_6H_5, 또는 CH_2CH_3이고, R^5는 CH_3, CH_2F, CHF_2, C_2H_5, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, $CH_2CH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2F$, CH_2CHFCH_3, $CH_2CH_2CF_3$, $CH_2CF_2CHF_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CF_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CH(CH_3)_2$로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0127] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Ib)일 수 있고, 상기 식에서 R^6, R^7, R^8 및 R^9는 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 R^6, R^7 및 R^8은 H, CH_3, C_6H_5, 또는 CH_2CH_3이고, R^9는 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0128] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Ic)일 수 있고, 상기 식에서 R^6 및 R^7은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 R^6은 H, CH_3, C_6H_5 또는 CH_2CH_3이고, R^7은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0129] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Id)일 수 있고, 상기 식에서 R^4 및 R^5는 CH_3, CH_2CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CF_3, CH_2OCH_3, $CH(CH_3)CH_2OCH_3$, $CH(CH_3)_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, $CHFCH_3$ 및 $CH_2CH_2CH_3$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 R^4는 CH_2CH_2F, CH_3, C_6H_5, 또는 CH_2CH_3로 구성된 군으로부터 선택되고, R^5는 CH_3, CH_2CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CF_3, CH_2OCH_3, $CH(CH_3)CH_2OCH_3$, $CH(CH_3)_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CHFCH_3$ 및 $CH_2CH_2CH_3$로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0130] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Ie)일 수 있고, 상기 식에서 R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} 및 R^{11}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 R^6, R^7 및 R^8은 H, CH_3, C_6H_5 또는 CH_2CH_3이고, R^9, R^{10} 및 R^{11}은 H, F, CH^3, CH^2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0131] 더욱 특히, 상기 용매는 하기 화학식 (If)일 수 있고, 상기 식에서 R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 R^6, R^8, R^{10} 및 R^{12}는 H, CH_3, C_6H_5 또는 CH_2CH_3이고, R^7, R^9, R^{11} 및 R^{13}은 H, F, CH^3, CH^2F, CHF^2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0132] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Ig)일 수 있고, 상기 식에서 R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} 및 R^{11}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되

고; R^{14}는 H, CH_3, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$이고; 바람직하게는 R^6, R^7 및 R^8은 H, CH_3, C_6H_5 또는 CH_2CH_3이고, R^9, R^{10} 및 R^{11}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R^{14}는 H, CH_3, C_6H_5 또는 CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$이다.

[0133] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Ih)일 수 있고, 상기 식에서 R^7, R^8, R^9 및 R^{11}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R^{14}는 H, CH_3, C_6H_5 또는 CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$이고; 바람직하게는 R^6, R^7 및 R^8은 H, CH_3, C_6H_5 또는 CH_2CH_3이고, R^9 및 R^{11}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R^{14}는 H, CH_3, C_6H_5 또는 CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$이다.

[0134] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Ii)일 수 있고, 상기 식에서 R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R^{14}는 H, CH_3, C_6H_5, 또는 CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$이고; 바람직하게는 R^6, R^8, R^{10} 및 R^{12}는 H, CH_3, C_6H_5 또는 CH_2CH_3이고, R^7, R^9, R^{11} 및 R^{13}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R^{14}는 H, CH_3, C_6H_5 또는 CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$이다.

[0135] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Ij)일 수 있고, 상기 식에서 R^6, R^7, R^8 및 R^9는 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 R^6, R^7 및 R^8은 H, CH_3, C_6H_5, 또는 CH_2CH_3이고, R^9는 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0136] 더욱 특히, 상기 용매는 하기 화학식 (Ik)일 수 있고, 상기 식에서 R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15} 및 R^{16}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 R^6, R^7, R^8, R^9 및 R^{10}은 H, CH_3, C_6H_5 또는 CH_2CH_3이고, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15} 및 R^{16}은 H, F, CH^3, CH^2F, CHF^2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0137] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Il)일 수 있고, 상기 식에서 R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15} 및 R^{16}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R^{14}는 H, CH_3, C_6H_5, 또는 CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$이고; 바람직하게는 R^6, R^7, R^8, R^9 및 R^{10}은 H, CH_3,

C_6H_5 또는 CH_2CH_3 이고, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15} 및 R^{16}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R^{14}는 H, CH_3, C_6H_5 또는 CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$이다.

[0138] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Im)일 수 있고, 상기 식에서 R^4 및 R^5는 CH_3, CH_2CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CH_2OCH_3, $CH(CH_3)CH_2OCH_3$, $CH(CH_3)_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CHFCH_3$ 및 $CH_2CH_2CH_3$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 R^4는 CH_3, CH_2CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CH_2OCH_3, $CH(CH_3)CH_2OCH_3$, $CH(CH_3)_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CHFCH_3$ 및 $CH_2CH_2CH_3$로 구성된 군으로부터 선택되고, R^5는 CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CH_2OCH_3, $CH(CH_3)CH_2OCH_3$, $CH(CH_3)_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CF_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CHFCH_3$으로 구성된 군으로부터 선택되고; R^6, R^7, R^8 및 R^9는 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0139] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (In)일 수 있고, 상기 식에서 R^4 및 R^5는 CH_3, CH_2CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, $CH(CH_3)_2$, CF_3CH_2, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CHFCH_3$ 및 $CH_2CH_2CH_3$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 R^4는 CH_3, CH_2CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, $CH(CH_3)_2$, CF_3CH_2, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CHFCH_3$ 및 $CH_2CH_2CH_3$로 구성된 군으로부터 선택되고; R^5는 CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CF_3CH_2, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CF_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CHFCH_3$로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0140] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Io)일 수 있고, 상기 식에서 R^4는 CH_3, CH_2CH_3, $CH_3OCH_2CH_2$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, C_6H_5, CF_3-C_6H_4, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, $CH(CH_3)_2$, CF_3CH_2, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CHFCH_3$ 및 $CH_2CH_2CH_3$로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0141] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Ip)일 수 있고, 상기 식에서 R^6 및 R^7은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$ 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 R^6 및 R^7은 H, F, CH_3, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, CH_2CH_3, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$ 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; n은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이다.

[0142] 더욱 특히, 상기 용매는 하기 화학식 (Iq)일 수 있고, 상기 식에서 R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$ 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; X는 O 또는 SO_2이고; 바람직하게는 R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, CH_2CH_3, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$ 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; X는 O 또는 SO_2이다.

[0143] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Ir)일 수 있고, 상기 식에서 R^6은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$,

$CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 선택되고; R^{14} 및 R^{17}은 H, CH_3, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 R^6은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH$이고; R^{14} 및 R^{17}은 H, CH_3, C_6H_5, 또는 CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0144] 더욱 특히, 상기 용매는 하기 화학식 (Is)일 수 있고, 상기 식에서 R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} 및 R^{13}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 R^8, R^{10} 및 R^{12}는 H, CH_3, C_6H_5 또는 CH_2CH_3이고, R^9, R^{11} 및 R^{13}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; Y^1 및 Y^2는 O 또는 CR^6R^7로부터 선택되고, 단, Y_1 및 Y_2는 동시에 O이 아니고, R^6 및 R^7은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$; 바람직하게는 H, CH_3, C_6H_5 또는 CH_2CH_3로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0145] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (It)일 수 있고, 상기 식에서 R^6, R^7, R^8 및 R^9는 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R^{14} 및 R^{17}은 H, CH_3, C_6H_5, 또는 CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 R^6 및 R^8은 서로 독립적으로 H, CH_3, C_6H_5, 또는 CH_2CH_3이고; R^7, R^9는 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R^{14} 및 R^{17}은 H, CH_3, C_6H_5 , 또는 CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0146] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Iu)일 수 있고, 상기 식에서 R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} 및 R^{11}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R^{14} 및 R^{17}은 H, CH_3, C_6H_5, 또는 CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 R^6, R^8 및 R^{10}은 서로 독립적으로 H, CH_3, C_6H_5, 또는 CH_2CH_3이고; R^7, R^9, R^{11}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; R^{14} 및 R^{17}은 H, CH_3, C_6H_5 , 또는 CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0147] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Iv)일 수 있고, 상기 식에서 R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} 및 R^{11}은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$ 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 R^6, R^7, R^8 및 R^9는 H, F, CH_3, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, CH_2CH_3, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; n은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5의

정수이다.

[0148] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Iw)일 수 있고, 상기 식에서 R^6은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 선택되고; R^{14} 및 R^{17}은 H, CH_3, C_6H_5, CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; 바람직하게는 R^6은 H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 및 CH=CH이고; R^{14} 및 R^{17}은 H, CH_3, C_6H_5, 또는 CH_2CH_3 및 $CH=CH_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0149] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Ix)일 수 있고, 상기 식에서 R^4, R^5 및 R^{18}은 CH_3, CH_2F, CHF_2, C_2H_5, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, $CH_2CH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2F$, CH_2CHFCH_3, $CH_2CH_2CF_3$, $CH_2CF_2CHF_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CH(CH_3)_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택된다.

[0150] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Iy)일 수 있고, 상기 식에서 R^4 및 R^5는 CH_3, CH_2F, CHF_2, C_2H_5, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, $CH_2CH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2F$, CH_2CHFCH_3, $CH_2CH_2CF_3$, $CH_2CF_2CHF_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CH(CH_3)_2$로 구성된 군으로부터 서로 독립적으로 선택되고; Y^3은 SO_2 또는 S=O이다.

[0151] 더욱 특히, 상기 용매는 화학식 (Iz)일 수 있고, 상기 식에서 R^4는 CH_3, CH_2F, CHF_2, C_2H_5, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, $CH_2CH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2F$, CH_2CHFCH_3, $CH_2CH_2CF_3$, $CH_2CF_2CHF_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$ 및 $CH(CH_3)_2$로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0152] 비제한적 방식으로, 상기 용매는, 예를 들어, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디메톡시에탄, 감마-부티로락톤, 3-플루오로-감마-부티로락톤, 델타-발레로락톤, 감마-발레로락톤, 엡실론-카프로락톤, 감마-카프로락톤, 부티로락탐, 발레로락탐, N-메틸-부티로락탐, N-메틸-발레로락탐, 플루오로에틸렌 카르보네이트, 플루오로프로필렌 카르보네이트, 모노플루오로메틸 메틸 카르보네이트, 메틸-2,2,2-트리플루오로에틸 카르보네이트, 트리플루오로에틸 에틸 카르보네이트, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸 카르보네이트), 프로필-2,2,2-트리플루오로에틸 카르보네이트, 메틸노나플루오로부틸 에테르, 헥사플루오로이소프로필 메틸 에테르, 비스(2,2,2-트리플루오로에틸)에테르, 메틸 노나플루오로부틸 에테르, 에틸 노나플루오로부틸 에테르, 메틸 이소프로필 카르보네이트, 에틸 이소프로필 카르보네이트, 프로필 에틸 카르보네이트, 메틸 프로필 카르보네이트, 1-플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 2-플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 1,1,1-트리플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 1,1,2,2-테트라플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 1,1,1-트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 1,1-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 1-플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 메틸 플루오로메틸 카르보네이트, 1-플루오로에틸 에틸 카르보네이트, 1,1-디플루오로에틸 에틸 카르보네이트, 1,1,1-트리플루오로에틸 에틸 카르보네이트, 비닐 에틸렌 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 에틸 에타노에이트, 에틸 1-플루오로에타노에이트, 에틸 1,1-디플루오로에타노에이트, 1-플루오로에틸 에타노에이트, 메틸 에타노에이트, 1-메톡시 이소프로필 에타노에이트, 1-플루오로에틸 프로파노에이트, 에틸 2-플루오로프로파노에이트, 메틸 부타노에이트, 에틸 부타노에이트, 메틸 메톡시에타노에이트, N-메틸-2-옥사졸리디논, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 2,6-디메틸테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 디메틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디페닐 카르보네이트, 메틸 페닐 카르보네이트, 에틸렌 2.3-디메틸카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 에틸렌 2-비닐카르보네이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 5-발레로락톤, 트리메틸 포스페이트, 에틸 디메틸 포스페이트, 디에틸 메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 메톡시프로피

오니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 2-메틸글루타로니트릴, 발레로니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, N-메틸포름아미드, N-에틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리디논, N-메틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸설폰, 에틸메틸설폰, 디에틸설폰, 설포란, 3-메틸설포란, 2.4-디메틸설포란, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디메틸 설폭사이드, 메틸 에틸 설폭사이드, 디에틸 설폭사이드, 벤조니트릴, 톨루니트릴, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1,H)-피리미디논, 3-메틸-2-옥사졸리디논, 니트로메탄, 니트로에탄, 니트로프로판, 니트로부탄으로 구성된 군으로부터 선택된다. 이들 용매는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

[0153] 대안적으로, 상기 용매는 이온성 액체일 수 있다. 바람직하게는, 이온성 액체는 화학식 (양이온)FSI 또는 (양이온)TFSI이고, 여기서 FSI는 비스(플루오로설포닐)이미드이고 TFSI는 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드이다. 바람직하게는, 양이온은 암모늄, 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄, 포스포늄, 설포늄 또는 옥소늄 유형이다. 비제한적인 방식으로, (1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드), (1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드), (1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(플루오로설포닐)이미드), (1-프로필-3-메틸피롤리디늄 비스(플루오로설포닐)이미드), (1-부틸-1-메틸피페리디늄 비스(플루오로설포닐)이미드), (1-메틸-1-프로필피페리디늄 비스(플루오로설포닐)이미드), (메틸(트리-n-부틸)포스포늄 비스(플루오로설포닐)이미드), (메틸(트리-n-에틸)포스포늄 비스(플루오로설포일)이미드), (1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드), (1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드), (1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드), (1-프로필-3-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드), (1-부틸-1-메틸피페리디늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드), (1-메틸-1-프로필피페리디늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드), (메틸(트리-n-부틸)포스포늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드)(메틸(트리-n-에틸)포스포늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드)가 언급될 수 있다.

[0154] 대안적으로, 본 발명의 전해질 조성물에 사용되는 상기 용매는 25℃에서 2 데바이 초과의 쌍극자 모멘트를 갖는다. 바람직하게는, 상기 용매는 25℃에서 2.5 데바이 초과, 바람직하게는 3.0 데바이 초과, 더욱 우선적으로는 3.5 데바이 초과, 특히 4.0 데바이 초과의 쌍극자 모멘트를 갖는다.

[0155] 예를 들어, 비제한적인 방식으로, 상기 전해질은 프로필렌 카르보네이트, 1-플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 1-플루오로에틸 에틸 카르보네이트, 1,1-디플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 1,1-디플루오로에틸 에틸 카르보네이트, 1,1,1-트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 1,1,1-트리플루오로에틸 에틸 카르보네이트, 퍼플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 퍼플루오로에틸 에틸 카르보네이트, 프로필 메틸 카르보네이트, 프로필 에틸 카르보네이트, 디메톡시메탄, 에틸렌 카르보네이트, 이소프로필 메틸 카르보네이트, 이소프로필 에틸 카르보네이트, 플루오로에틸렌 카르보네이트, 비닐리덴 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 비닐 에틸렌 카르보네이트, 플루오로프로필렌 카르보네이트, 플루오로-감마-부티로락톤, 델타-발레로락톤, 감마-부티로락톤, 플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 2-플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 1,1,1-트리플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 1,1,2,2-테트라플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 플루오로프로필 에틸 카르보네이트, 2-플루오로프로필 에틸 카르보네이트, 1,1,1-트리플루오로프로필 에틸 카르보네이트, 1,1,2,2-테트라플루오로프로필 에틸 카르보네이트, 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로필 에틸 카르보네이트, 니트로메탄, 18-크라운-6 에테르, 15-크라운-5 에테르, 12-크라운-4 에테르, 디벤조-18-크라운-6 에테르, 디벤조-24-크라운-8 에테르, 디사이클로헥사노-18-크라운-6 에테르, 디벤조-12-크라운-4 에테르, 니트로메탄, 니트로에탄, 니트로프로판, 니트로부탄, 트리메틸 포스페이트, 에틸 디메틸 포스페이트, 디에틸 메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 메톡시프로피오니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 2-메틸글루타로니트릴, 발레로니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, N-메틸포름아미드, N-에틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리디논, N-메틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸설폰, 에틸메틸설폰, 디에틸설폰, 설포란, 3-메틸설포란, 2,4-디메틸설포란, 디메틸 설폭사이드, 메틸 에틸 설폭사이드, 디에틸 설폭사이드, 벤조니트릴, 톨루니트릴, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 3-메틸-2-옥사졸리디논으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0156] 상기 언급된 바와 같이, 상기 전해질 조성물은 또한 리튬 염을 포함한다. 예를 들어, 리튬 염은 $LiPF_6$, $LiOSO_2CF_3$, $LIN(SO_2CF_3)_2$, $LIN(SO_2F)_2$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, 리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노이미다졸레이트, 리튬 디플루오로포스페이트($LiPO_2F_2$), 리튬 비스(옥살레이토)보레이트($LiB(C_2O_4)_2$), 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트($LiF_2B(C_2O_4)_2$) 또는 $LiNO_3$일 수 있다.

[0157] 실시예

[0158] 하기 실시예는 본 발명의 범위를 비제한적 방식으로 예시한다. 본 발명에 따른 실시예 및 하기 기재된 비교예는 동일한 프로토콜에 따라 수행되었다.

[0159] 라텍스의 제조:

[0160] 3개의 상이한 라텍스가 이들의 주요 특성과 함께 하기 표 1에 나타나 있다: P(VDF-HFP) 코폴리머 중의 HFP 함량, PVDF/아크릴 비율, 고형물 함량. 시험 3 및 4에 사용된 폴리머 수지는 본 발명에 따른 것이다. 본 발명에 따른 폴리머 수지는 WO 2007/018783에 기재된 프로토콜에 따라 에멀젼 중합 공정에 의해 상응하는 플루오로-아크릴 폴리머 조성물을 합성하기 위한 시드로서 사용된 P(VDF-HFP) 코폴리머 라텍스로부터 제조되었다.

[0161] PVDF/아크릴 폴리머 블렌드의 제조: 시험 4의 폴리머 수지의 아크릴 부분과 유사한 조성을 갖는 P(VDF-HFP) 코폴리머 라텍스 및 아크릴 라텍스는 상기 지시된 바와 같은 에멀젼 중합 공정에 의해 서로 독립적으로 제조된다. 이어서, 2개의 라텍스는 70/30의 비율로 혼합된다.

[0162] 코팅 조성물의 제조:

[0163] 시험 2 내지 4 각각에 대해, 지시된 라텍스는 증점제(물 중 3.5%의 용액 중 CMC 250k)에, 라텍스 단독의 초기 고형물 함량에 상관 없이 25.4%에 가까운 동일한 고형물 함량을 수득하기 위해, 필요한 경우, 탈염수 형태의 잔부와 함께 첨가된다. Thinky 믹서 200 rpm/10분에서 중간 전단 하에 혼합이 수행된다. 이후, 다른 첨가제 – 습윤제(BYK 349), 접착 증진제(BYK LPC-22346, 이미 50% 용액으로 공급됨)는 이후 라텍스에 아크릴을 이미 함유하지 않은 조성물에 대해서만 첨가됨(= 시험 2) – 혼합이 200 rpm/10분에 다시 수행된다.

[0164] 코팅의 적용:

[0165] 각각의 코팅 조성물은 대략 25 mm/초의 속도로 6 μm(습윤 두께)를 침착시키는 나선 막대가 장착된 코터로 다공성 PE 세퍼레이터(Gelon, 두께 12 마이크론)에 적용된 다음, 주위 온도에서 24시간 동안 건조된다.

[0166] [표 1]

		시험 1	시험 2	시험 3	시험 4
라텍스	PVDF 중 HFP wt%	-	4.5	23	6.5
	PVDF/아크릴(wt)	-	100/0	50/50	70/30
	고형물 함량(wt%)	-	30	46	34
코팅 조성물	물	-	0	29	10.2
	증점제	-	11.6	11.6	11.6
	라텍스	-	83.4	54.4	73.2
	총계	-	95	95	95
	고형물 함량(wt%)	-	25.4	25.4	25.3
	습윤제	-	0.5	0.5	0.5
	접착 증진제	-	4.5	0	0

[0167]

[0168] **습윤성 시험**

[0169] 2 ml의 전해질 조성물 한 방울이 세퍼레이터 상에 침착된다. 육안 검사에 의해서, 우수한 습윤성이 관찰되는지, 다시 말해서, 전해질 조성물이 세퍼레이터를 함침시키는지 여부, 또는 반대로 습윤성이 관찰되지 않는지, 다시 말해서, 전해질 조성물의 방울이 세퍼레이터를 함침시키지 않는지 여부를 확인할 수 있다. 모든 샘플에 대해 30분 후에 육안 검사가 수행된다. 매우 우수한 습윤성은 2로 스코어링되고, 우수한 습윤성은 1로 스코어링되고, 습윤성의 부재는 0으로 스코어링된다.

[0170] 전해질 조성물은 원하는 농도를 달성하기 위해 계산된 양으로 논의 중인 용매 및 리튬 염을 혼합함으로써 제조된다. 하기 실시예에서, 리튬 염 농도는 고려되는 2개의 용매, 즉, 프로필렌 카르보네이트(PC) 및 디에틸 카르

보네이트(DEC)에 대해 4 $mol.l^{-1}$이다.

[0171] 시험 1은 코팅 없이 폴리에틸렌 지지체로만 제조된 세퍼레이터의 존재 하에 수행된다. 시험 2는 아크릴 부분 없이 PVDF 필름으로 코팅된 폴리에틸렌 지지체를 포함하는 세퍼레이터의 존재 하에 수행된다. 시험 3 및 시험 4는 플루오로-아크릴 폴리머 라텍스(상기 지시된 바와 같은 에멀젼에 의해 제조됨)로 코팅된 폴리에틸렌 지지체를 포함하는 세퍼레이터의 존재 하에 수행된다. 결과는 하기 표 2에 제시되어 있다.

[0172] [표 2]

전해질 조성물	η (cP)	μ	시험 1	시험 2	시험 3	시험 4
PC 중 4M LiFSI	120	4.9 D	0	0	1	2
DEC 중 4M LiFSI	38	1.07 D	0	-	1	2

μ: 쌍극자 모멘트(데바이); η: Brookfield Metek DV2T 점도계를 사용하여 20 s^{-1} 의 전단으로 20℃에서 측정된 점도; PC: 프로필렌 카르보네이트; DEC: 디에틸 카르보네이트.

[0173]

[0174] 상기 결과에 의해 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리머 수지는(시험 3 및 시험 4) 아크릴 성분이 없는 폴리머 수지보다 세퍼레이터를 더 쉽게 함침시킨다.