(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0060294
(43) 공개일자 2025년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 27/16 (2006.01) *C08F 220/06* (2006.01)
C08F 220/12 (2006.01) *C08F 259/08* (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01) *C09D 127/16* (2006.01)
C09D 151/00 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 50/426 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C08L 27/16 (2013.01)
C08F 220/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7011512
(22) 출원일자(국제) 2023년09월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년04월08일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2023/051354
(87) 국제공개번호 WO 2024/052626
국제공개일자 2024년03월14일
(30) 우선권주장
FR2209037 2022년09월09일 프랑스(FR)

(71) 출원인
아르끄마 프랑스
프랑스 에프-92700 꼴롱브 뤼 데스티엔느 도르브 420
(72) 발명자
봄 프랑수아
프랑스 69491 피에르-베니뜨 세덱스 뤼 앙리 무아상 씨에스 42063 씨알알에이 아르끄마
드비스메 사뮈엘
프랑스 27470 세르뀌니 루뜨 뒤 릴산 비피 19 세르다토 아르끄마
팽 또마
프랑스 92705 꼴롱브 세덱스 뤼 데스띠엔 도르브 420 아르끄마 프랑스
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **세퍼레이터 코팅을 위한, 적어도 하나의 플루오로폴리머 및 적어도 하나의 친수성 폴리머를 기반으로 하는 분말 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 조성물에 관한 것으로, 이는 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도된 모노머 단위를 포함하는 폴리머 P1 및 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 M2로부터 유도된 모노머 단위를 포함하는 폴리머 P2를 포함하며, 여기서 치환기 R^1, R^2 및 R^3는, 서로 독립적으로, H 및 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'로 이루어진 군으로부터 선택되며, R'은, 하나 이상의 -OH 기(들)에 의해 선택적으로 치환되는 C_1-C_{18} 알킬 또는 환형 사슬 내에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5원 또는 6원 헤테로사이클로 이루어진 군으로부터 선택되고, 조성물의 융점과 결정화 온도 사이의 차이가 40℃ 이상인 것 및 조성물이 분말 형태인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류
C08F 220/12 (2013.01)
C08F 259/08 (2013.01)
C08L 33/064 (2013.01)
C09D 127/16 (2013.01)
C09D 151/003 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 50/426 (2021.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

조성물로서,

비닐리덴 플루오라이드로부터 유도된 모노머 단위를 포함하는 폴리머 **P1** 및 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 **M2**로부터 유도된 모노머 단위를 포함하는 폴리머 **P2**를 포함하며, 상기 화학식에서 치환기 R^1, R^2 및 R^3는, 서로 독립적으로, H 및 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'로 이루어진 군으로부터 선택되며, R'은 H, 및 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환되는 C_1-C_{18} 알킬, 또는 고리 사슬 내에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5원 또는 6원 헤테로사이클로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 조성물의 융점과 결정화 온도 사이의 차이가 40℃ 이상인 것 및 상기 조성물은 분말의 형태인 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 조성물의 입자는 1 ㎛부터 100 ㎛까지, 바람직하게는 5 ㎛부터 75 ㎛까지, 보다 바람직하게는 5 ㎛부터 50 ㎛까지의 평균 직경을 갖는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

질량비 **P1**/**P2**는 95/5부터 5/95까지, 유리하게는 95/5부터 25/75까지, 바람직하게는 95/5부터 40/60까지, 특히 95/5부터 50/50까지의 범위인 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 **P1**은 비닐리덴 플루오라이드 호모폴리머, 및 비닐리덴 플루오라이드 및 비닐리덴 플루오라이드와 양립가능한 적어도 하나의 코모노머를 기반으로 하는 비닐리덴 플루오라이드 코폴리머로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

비닐리덴 플루오라이드와 양립가능한 상기 적어도 하나의 코모노머는, 비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 트리플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 펜타플루오로프로펜, 퍼플루오로알킬비닐 에테르, 브로모트리플루오로에틸렌, 클로로플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로프로펜 및 에틸렌 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 **P1**은, 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시, 아미드, 히드록실, 카르보닐, 메르캅토, 설파이드, 옥사졸린, 페놀릭, 에스테르, 에테르, 실록산, 설포닉, 설퍼릭, 포스포릭 또는 포스포닉 기들로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기 중 적어도 하나를 갖는 모노머 단위; 바람직하게는 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 히드록실, 카르보닐 및 메르캅토로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기 중 적어도 하나를 갖는 모노머 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 **P2**는, 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, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, n-도데실 메타크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 우레이도 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 모노머 **M2**로부터 유도된 모노머 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물의 상기 융점과 상기 결정화 온도 사이의 상기 차이가 45℃ 이상, 유리하게는 50℃ 이상, 바람직하게는 55℃ 이상인 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 9

전기화학 디바이스용 세퍼레이터로서,

Li-이온, 커패시터, 전기 이중층 커패시터, 및 연료 전지 멤브레인 전극 어셈블리(MEA)로부터 선택되며, 상기 세퍼레이터는 다공성 지지체 및 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 상기 조성물을 포함하는, 세퍼레이터.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 조성물은 95/5부터 5/95까지의 범위의 질량비 **P1/P2**를 갖는 것을 특징으로 하는, 세퍼레이터.

청구항 11

Li-이온 이차 전지로서,

애노드, 캐소드 및 제 9 항 또는 제 10 항에 기재된 세퍼레이터를 포함하는, Li-이온 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 Li-이온 타입의 재충전가능한 이차 전지(secondary battery)에서의 전기 에너지 저장의 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 세퍼레이터(separator) 코팅으로서 사용될 수 있는 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬-이온 배터리는 또한 캐소드와 애노드 사이에 배열된 세퍼레이터를 포함한다. 세퍼레이터는 적은 두께, 충분한 기계적 강도 및 온도 저항, 이들이 노출되는 전압에 대한 양호한 전기화학적 저항, 전해질에 대한 최적의 친화도를 갖고 보다 일반적으로는 우수한 이온 전도도를 허용해야 한다. 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride; PVDF) 및 그의 유도체는, 이온 해리 및 따라서 전도도를 촉진시키는 높은 유전 상수 및 전기화학적 안정성을 가지기 때문에 폴리올레핀 세퍼레이터 코팅으로서 유리하다. US 2015/0155539는, 친수성 단위를 포함하는 측쇄가 그래프트(graft)된 PVDF 코폴리머(copolymer)를 기반으로 하는 세퍼레이터를 개시한다.

[0003] 사용하기 용이하며 건조 접착력, 습윤 접착력, 이온 전도도 및 열 안정성 사이에서의 적절한 절충점을 갖는 세

퍼레이터를 위한 신규한 코팅을 개발할 필요성이 여전히 존재한다.

[0004] 따라서, 본 발명은 종래 기술의 단점 중 적어도 하나를 해결하는 것을 목적으로 한다.

발명의 내용

[0005] 제1 양태에 따르면, 본 발명은 조성물에 관한 것으로, 상기 조성물은 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도된 모노머 단위를 포함하는 폴리머 **P1** 및 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머로부터 유도된 모노머 단위를 포함하는 폴리머 **P2**를 포함하며, 치환기 R^1, R^2 및 R^3는, 서로 독립적으로, H 및 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'로 이루어진 군으로부터 선택되며, R'은 H, 및 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환되는 C_1-C_{18} 알킬 또는 고리 사슬 내에 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 5원 또는 6원 헤테로사이클로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 조성물의 융점과 결정화 온도 사이의 차이가 40℃ 이상인 것 및 상기 조성물이 분말(powder)의 형태인 것을 특징으로 한다. 융점 및 결정화 온도는 표준 ASTM D3418에 따라 결정된다.

[0006] 본 발명은 세퍼레이터 조성물의 구현에 있어서 사용될 때 접착력, 전도도 및 열 안정성과 같은 상이한 특성 간의 양호한 절충점을 갖는 조성물을 제공한다. 특히, 융점과 결정화 온도 사이의 차이가 40 ℃이상인 조성물의 제조는 원하는 특성이 달성되도록 허용한다.

[0007] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 조성물의 입자는 1 ㎛부터 100 ㎛, 바람직하게는 5 ㎛부터 75 ㎛, 보다 바람직하게는 5 ㎛부터 50 ㎛까지의 평균 직경을 갖는다.

[0008] 바람직한 실시예에 따르면, 질량비 **P1**/**P2**는 95/5부터 5/95까지, 유리하게는 95/5부터 25/75까지, 바람직하게는 95/5부터 40/60까지, 특히 95/5부터 50/50까지의 범위이다.

[0009] 바람직한 실시예에 따르면 상기 폴리머 **P1**은, 비닐리덴 플루오라이드 및 비닐리덴 플루오라이드와 양립가능(compatible)한 적어도 하나의 코모노머(comonomer)를 기반으로 하는 비닐리덴 플루오라이드 코폴리머 및 호모폴리머(homopolymer)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0010] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 비닐리덴 플루오라이드와 양립가능한 적어도 하나의 코모노머는 비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 트리플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 펜타플루오로프로펜, 퍼플루오로알킬비닐 에테르, 브로모트리플루오로에틸렌, 클로로플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로프로펜 및 에틸렌 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0011] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 폴리머 **P1**은 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시, 아미드, 히드록실, 카르보닐, 메르캅토, 설파이드, 옥사졸린, 페놀릭, 에스테르, 에테르, 실록산, 설포닉, 설퍼릭, 포스포릭, 또는 포스포닉 기들로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기 중 적어도 하나를 갖는 모노머 단위; 바람직하게는 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 히드록실, 카르보닐 및 메르캅토로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기 중 적어도 하나를 갖는 모노머 단위를 포함한다.

[0012] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 폴리머 **P2**는 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, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, n-도데실 메타크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 우레이도 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 모노머로부터 유도된 모노머 단위를 함유한다.

[0013] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 조성물의 융점과 결정화 온도 사이의 차이는 45℃ 이상, 유리하게는 50℃ 이상, 바람직하게는 55℃ 이상이다.

[0014] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 조성물은 라텍스(latex)의 형태이다.

[0015] 다른 양태에 따르면, 본 발명은 전기화학 디바이스용 세퍼레이터를 제공하며 이는: Li-이온, 커패시터, 전기 이중층 커패시터 및 연료 전지(fuel cell) 멤브레인 전극 어셈블리(membrane electrode assembly; MEA)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 세퍼레이터는 다공성 지지체 및 본 발명에 따른 상기 조성물을 포함한다.

[0016] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 조성물은 95/5부터 40/60까지 범위의 질량비 **P1/P2**를 갖는다.

[0017] 다른 양태에 따르면, 본 발명은 애노드, 캐소드 및 세퍼레이터를 포함하는 Li-이온 이차 전지를 제공하며, 여기서 상기 세퍼레이터는 본 발명에 따른 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 조성물

[0019] 본 발명의 제1 양태에 따르면, 폴리머 **P1** 및 폴리머 **P2**를 포함하는 조성물이 제공된다. 상기 폴리머 **P1**은 플루오로 폴리머, 즉 적어도 하나의 불소 원자를 함유하는 모노머 단위들을 포함하는 폴리머이다. 상기 폴리머 **P2**는 적어도 하나의 친수성 기를 함유하는 모노머 단위들을 포함하는 폴리머이다. 상기 폴리머 **P1** 및 **P2**는 가교결합(crosslink)된 또는 비-가교결합된 형태일 수도 있고 선형 또는 분지형일 수도 있다.

[0020] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 폴리머 **P1** 및 **P2**를 포함하고 융점과 결정화 온도 사이에 적어도 40 ℃의 차이를 갖는 조성물은, 조성물이 사용되는 응용에 따라 목표 특성에 있어서 적절한 절충을 달성하는 것을 가능하게 한다. 따라서, 조성물이 세퍼레이터에서 사용되는 경우, 본 특허 출원에서 입증된 바와 같이, 건조 접착력과 내용제성(solvent resistance) 사이의 적절한 절충을 허용한다.

[0021] 바람직하게는, 상기 목표 특성은 상기 조성물의 융점과 결정화 온도 사이의 차이가 45℃ 이상, 유리하게는 50℃ 이상, 바람직하게는 55℃ 이상일 때 획득된다.

[0022] 바람직하게는, 조성물에서, 폴리머 **P1**과 폴리머 **P2** 사이의 질량비는 95/5부터 5/95까지, 유리하게는 95/5부터 25/75까지, 바람직하게는 95/5부터 40/60까지, 보다 바람직하게는 95/5부터 50/50까지, 특히 95/5부터 60/40까지, 보다 바람직하게는 90/10부터 65/35까지의 범위이다.

[0023] 달리 언급되지 않는 한, 표시된 내용은 중량 기준으로 표현된다. 표시된 모든 범위에 대해, 달리 나타내지 않는 한 한계치가 포함된다.

[0024] i) 폴리머 **P1**

[0025] 바람직하게, 상기 폴리머 **P1**은 비닐리덴 플루오라이드 모노머($CF_2=CH_2$ 또는 VDF)를 기반으로 하며, 즉, 이는 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도된 모노머 단위를 포함한다. 상기 폴리머 **P1**은 또한 약어 PVDF로 표기될 수도 있다.

[0026] 일 실시예에 따르면, 폴리머 **P1**은 비닐리덴 플루오라이드 호모폴리머이다.

[0027] 다른 실시예에 따르면, 폴리머 **P1**은 비닐리덴 플루오라이드와 양립가능한 적어도 하나의 코모노머와 비닐리덴 플루오라이드의 코폴리머이다. 비닐리덴 플루오라이드와 양립가능한 코모노머는, 할로겐화(플루오르화, 염소화 또는 브롬화)되거나 비-할로겐화될 수도 있다. 적합한 플루오르화(fluorinated) 코모노머의 예는: 비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 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 $Rf-O-CF=CF_2$의 것들이며, Rf는 알킬 기, 바람직하게는 C_1 내지 C_4의 알킬 기이다(바람직한 예는 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 및 퍼플루오로메틸 비닐 에테르임).

[0028] 플루오르화 코모노머는 염소 또는 브롬 원자를 포함할 수도 있다. 이는 특히, 브로모트리플루오로에틸렌, 클로로플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로프로펜으로부터 선택될 수도 있다. 클로로플루오로에틸렌은 1-클로로-1-플루오로에틸렌 또는 1-클로로-2-플루오로에틸렌 중 어느 하나를 나타낼 수 있다. 1-클로로-1-플루오로에틸렌 이성질체가 바람직하다. 클로로트리플루오로프로펜은 바람직하게는 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 또는 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜이다.

[0029] VDF 코폴리머는 또한 비-할로겐화 모노머, 이를테면 에틸렌, 및/또는 아크릴 또는 메타크릴 코모노머를 포함할

수 있다.

[0030] 폴리머 **P1**은 바람직하게는, 적어도 50 ㏖%의 비닐리덴 플루오라이드, 유리하게는 적어도 60 ㏖%의 비닐리덴 플루오라이드, 바람직하게는 적어도 70 ㏖%의 비닐리덴 플루오라이드를 함유한다. 코모노머는 상기 폴리머 **P1**의 중량에 대해 1 중량%부터 50 중량%까지, 유리하게는 2 중량%부터 30 중량%까지의 함량으로 존재할 수도 있다.

[0031] 일 실시예에 따르면, 폴리머 **P1**은 상기 폴리머 **P1**의 중량에 대해 2 중량%부터 30 중량%까지, 유리하게는 2 중량%부터 25 중량%까지, 바람직하게는 2 중량%부터 20 중량%까지, 바람직하게는 4 중량%부터 15 중량%까지의 헥사플루오로프로필렌 모노머 단위의 중량백분율을 갖는 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 코폴리머(P(VDF-HFP))이다. 다른 실시예에 따르면, 폴리머 **P1**은 상기 폴리머 **P1**의 중량에 대해 10 중량%부터 30 중량%까지, 유리하게는 10 중량%부터 25 중량%까지의 헥사플루오로프로필렌 모노머 단위의 중량백분율을 갖는 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 코폴리머(P(VDF-HFP))이다.

[0032] 일 실시예에 따르면, 폴리머 **P1**은 비닐리덴 플루오라이드의 그리고 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 코폴리머이다.

[0033] 일 실시예에 따르면, 폴리머 **P1**은 비닐리덴 플루오라이드의 그리고 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)의 코폴리머이다.

[0034] 일 실시예에 따르면, 폴리머 **P1**은 VDF-TFE-HFP 터폴리머(terpolymer)이다. 일 실시예에 따르면, 폴리머 **P1**은 VDF-TrFE-TFE 터폴리머이다(TrFE는 트리플루오로에틸렌임). 이들 터폴리머에서, VDF의 질량 함량은 적어도 10%이며, 코모노머는 다양한 비율로 존재한다.

[0035] 일 실시예에 따르면, 폴리머 **P1**은 하기 작용기 중 적어도 하나를 갖는 모노머 단위를 포함한다: 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시(이를테면 글리시딜), 아미드, 히드록실, 카르보닐, 메르캅토, 설파이드, 옥사졸린, 페놀릭, 에스테르, 에테르, 실록산, 설포닉, 설퍼릭, 포스포릭, 포스포닉 기. 작용기는, 당업자에게 잘 알려진 기법을 통해, 또는 작용성을 갖는 폴리머의 폴리머 **P1** 내로의 흡착에 의해, 상기 작용기들 중 적어도 하나 및 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 모노머와 공중합(copolymerize)할 수 있는 비닐 작용기를 포함하는 모노머와 VDF 모노머의 공중합, 또는 그래프트일 수도 있는 화학 반응을 통해 도입된다. 따라서, 바람직하게는 상기 모노머 단위는, 이들을 포함하고 100,000 g/㏖ 미만, 바람직하게는 50,000 g/㏖ 미만, 특히 20,000 g/㏖ 미만의 몰 질량을 갖는 폴리머로부터 유도된다. 후자는 상기 고분자 **P1**에 그래프트되거나 그에 의해 흡착될 수도 있다.

[0036] 일 실시예에 따르면, 작용기는 아크릴산, 메타크릴산, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 히드록시에틸헥실 (메트)아크릴레이트로부터 선택되는 (메트)아크릴산 타입의 기인 카르복실산 작용기를 갖는다. 따라서, 상기 폴리머 **P1**은 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트 및 히드록시에틸헥실 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 모노머로부터 유도된 모노머 단위를 포함할 수 있다.

[0037] 일 실시예에 따르면, 카르복실산 작용기를 갖는 단위는 또한 산소, 황, 질소 및 인으로부터 선택된 헤테로원자를 포함한다.

[0038] 일 실시예에 따르면, 작용성은 합성 프로세스 동안 사용된 전이제(transfer agent)를 통해 도입된다. 바람직하게, 전이제는 20,000 g/㏖ 이하의 몰 질량을 갖고 다음에서 선택된 작용기를 갖는 폴리머이다: 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시(이를테면 글리시딜), 아미드, 히드록실, 카르보닐, 메르캅토, 설파이드, 옥사졸린, 페놀릭, 에스테르, 에테르, 실록산, 설포닉, 설퍼릭, 포스포릭, 포스포닉 기; 바람직하게는 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르. 이러한 타입의 전이제의 예는 아크릴산의 올리고머이다. 전이제는 폴리머 **P1**에 그래프트되거나 그에 의해 흡착될 수도 있다.

[0039] 상기 폴리머 **P1**은 상기 전이제로부터 형성된 말단기를 포함할 수도 있다. 특히, 전이제는 카르복실산 또는 카르복실산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되며 몰 질량이 20,000 g/㏖ 이하인 작용기를 갖는 폴리머이다. 전이제의 몰 질량은 다음 조건 하에서, 2 개의 PL Gel mixed C 컬럼 및 가드 컬럼(7.8 ㎜ I.D. × 30 ㎝, 5 ㎛)이 구비된 Wyatt Wyatt NEON 굴절계와 커플링된 Waters 2695e 장비 상에서 수행된 GPC 분석에 의해 측정될 수 있다: 온도: 35℃; 유속: 1.0 ㎖/min; 주입 부피: 100 ㎕; THF 중 농도 1 ㎎/㎖(HPLC grade); 535 내지 2,210,000 g/㏖의 폴리(메틸 메타크릴레이트)의 12 개 샘플을 사용한 캘리브레이션.

[0040] 상기 폴리머 **P1**의 작용기 함량은 적어도 0.01 ㏖%, 바람직하게는 적어도 0.1 ㏖%, 및 15 ㏖% 이하, 바람직하게

는 10 mol% 이하이다.

[0041] 폴리머 **P1**은 바람직하게는 고분자량을 갖는다. 여기서 사용된 바와 같은, 용어 "고분자량"은, ASTM D-3835 방법에 따라, 232 ℃ 및 100 sec^{-1}에서 측정된, 100 Pa.s 초과, 바람직하게는 500 Pa.s 초과, 보다 바람직하게는 1000 Pa.s 초과의 용융 점도를 갖는 폴리머 **P1**을 의미하는 것으로 이해된다.

[0042] 일 실시예에 따르면, 작용기를 갖는 폴리머 **P1**은 그의 작용기의 자가-축합에 의해, 혹은 촉매 및/또는 가교제, 이를테면 멜라민 수지, 에폭시 수지 등, 및 또한 알려진 저분자량의 가교제, 이를테면 디(di)- 또는 그 이상의 폴리이소시아네이트, 폴리아지리딘, 폴리카르보디이미드, 폴리옥사졸린, 디알데히드, 이를테면 글리옥살, 아세토아세테이트, 말로네이트, 아세탈, 티올 및 아크릴레이트(이들은 2- 및 3작용성의 지환족 에폭시 분자임), 유기실란, 이를테면 에폭시실란 및 아미노실란, 카르바메이트, 디아민 및 트리아민, 무기 킬레이트제, 이를테면 특정 아연 및 지르코늄 염, 티타늄, 글리콜우릴 및 다른 아미노플라스트와의 반응에 의해, 가교결합을 할 수 있다. 특정 경우에, 계면활성제, 개시제 또는 시드(seed) 입자와 같은, 다른 중합(polymerization) 성분으로부터 유래하는 작용기가 가교 반응에 관여될 수 있다. 둘 이상의 작용기가 가교 프로세스에 관여되는 경우, 상보적 반응성 기의 쌍은, 예를 들어, 히드록실-이소시아네이트, 산-에폭시, 아민-에폭시, 히드록실-멜라민, 아세토아세테이트-산이다. 중합 후 가교 반응에 참여할 수 있는 작용기를 함유하지 않는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 모노머는 바람직하게는 총 모노머 혼합물의 70 중량% 또는 그 이상을 나타내야 하고 보다 바람직하게는 90 중량% 초과여야 한다. 일 실시예에 따르면, 폴리머 **P1**은 이소시아네이트, 디아민, 아디프산, 디히드라지드 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 가교제를 포함한다.

[0043] 특정 실시예에 따르면, PVDF 호모폴리머 및 VDF 코폴리머는 바이오기반(biobased) VDF로 구성된다. "바이오기반"이라는 용어는 "바이오매스(biomass)로부터 유래된" 것을 의미한다. 이는 세퍼레이터의 생태 발자국을 향상시키는 것을 가능하게 한다. 바이오기반 VDF는 재생가능 탄소(renewable carbon), 다시 말해서 표준 NF EN 16640에 따라 ^{14}C의 함량에 의해 결정된 바와 같은, 적어도 1 원자%의, 바이오매스로부터 또는 바이오재료로부터 유래된 천연 기원의 탄소의 함량을 특징으로 할 수도 있다. "재생가능한 탄소"라는 용어는 탄소가 천연 기원이며 아래에 명시된 바와 같은 바이오재료로부터(또는 바이오매스로부터) 유래됨을 나타낸다. 특정 실시예들에 따르면, VDF의 바이오카본(biocarbon) 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%와 동일할 수 있다.

[0044] 본 발명에서 사용된 **P1** 호모폴리머 및 VDF 코폴리머는, 유화 또는 현탁 중합과 같은 알려진 중합 방법을 통해 수득될 수 있다.

[0045] 일 실시예에 따르면, 이들은 플루오르화 계면활성제의 부재 하에 유화 중합 프로세스에 의해 제조된다.

[0046] 비닐리덴 플루오라이드의 중합은 바람직하게는, 일반적으로 10 중량%부터 60 중량%까지, 바람직하게는 10 중량%부터 50 중량%까지의 고체 함량을 갖는, 그리고 1 마이크로미터 미만, 바람직하게는 1000 nm 미만, 바람직하게는 800 nm 미만 및 보다 바람직하게는 600 nm 미만의 중량-평균 입자 크기를 갖는 라텍스를 결과로 한다. 입자의 중량-평균 크기는 일반적으로 적어도 20 nm, 바람직하게는 적어도 50 nm이며, 유리하게는 평균 크기는 100 nm부터 400 nm까지의 범위 내이다. 폴리머 입자는 응집체(agglomerates)를 형성할 수 있으며, 그의 중량-평균 크기는 1 마이크로미터부터 30 마이크로미터까지, 바람직하게는 2 마이크로미터부터 20 마이크로미터까지이다. 응집체는 제형화(formulation) 및 기재에 대한 적용 동안, 별개의 입자로 분해될 수 있다.

[0047] ii) 폴리머 **P2**

[0048] 상기 언급된 바와 같이, 상기 폴리머 **P2**는 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 모노머 **M2**로부터 유도된 모노머 단위를 포함하며, 여기서 치환기 R^1, R^2 및 R^3는, 서로 독립적으로, H 및 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'으로 이루어진 군으로부터 선택되며 R'은, 적어도 하나의 질소 원자를 고리 사슬 내에 포함하는 5원 또는 10원 헤테로사이클 또는 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환되는 C_1-C_{18} 알킬 및 H로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 헤테로사이클은 포화 또는 불포화 또는 방향족일 수도 있다. 상기 헤테로사이클은 단환형(monocyclic) 또는 이환형(bicyclic)일 수도 있다. 상기 헤테로사이클은 피롤, 피롤리딘, 피리딘, 피페리딘, 피리미딘, 피라진, 1,4-디히드로피리딘, 인돌, 옥신돌, 이사틴, 퀴놀린, 이소퀴놀린,

퀴나졸린, 이미다졸린, 피라졸리딘, 2-피롤리돈, 델타-락탐, 숙신이미드, 2-이미다졸리디논 또는 4-이미다졸리디논 고리일 수도 있다. 상기 헤테로사이클은 하나 이상의 C_1-C_5 알킬 기로 치환될 수도 있다. 상기 언급된 바와 같이, C_1-C_{18} 알킬은 선택적으로 상기 헤테로사이클로 치환된다. 후자는 질소 원자, 또는 헤테로사이클을 형성하는 임의의 다른 원자를 통해 알킬 사슬에 결합될 수도 있다. 바람직하게는, 헤테로사이클은 2-피롤리돈, 델타-락탐, 숙신이미드, 2-이미다졸리디논 또는 4-이미다졸리디논이다.

[0049] 바람직하게, 상기 폴리머 **P2**는 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 알킬 (메트)아크릴레이트 모노머 **M2**로부터 유도된 모노머 단위를 포함하며, 여기서 치환기 R^1, R^2 및 R^3는, 서로 독립적으로, H 및 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고; R은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ 또는 -OR'으로 이루어진 군으로부터 선택되며 R'은, 하나 이상의 -OH 기로 선택적으로 치환되는 C_1-C_{18} 알킬 또는 적어도 하나의 질소 원자를 고리 사슬 내에 포함하는 5원 또는 10원 헤테로사이클로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 폴리머 **P2**는 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 알킬 (메트)아크릴레이트 모노머 **M2**로부터 유도된 모노머 단위를 포함하며, 여기서 치환기 R^1, R^2 및 R^3는, 서로 독립적으로, H 및 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고; R은 -OR'이며 R'은 H, 및 선택적으로 하나 이상의 -OH 기로 치환되는 C_1-C_{18} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 헤테로사이클은 상기 정의된 바와 같으며; 특히, 헤테로사이클은 2-피롤리돈, 델타-락탐, 숙신이미드, 2-이미다졸리디논 또는 4-이미다졸리디논이다. 용어 "알킬 (메트)아크릴레이트"는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트를 지칭한다.

[0050] 바람직한 실시예에서, 치환기 R'은 H, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, n-도데실, 아밀, 이소아밀, 헥실, 2-에틸헥실, 라우릴, n-옥틸, 히드록시에틸, 히드록시부틸, 히드록시프로필 및 우레이도로 치환된 에틸, 히드록시 에틸, 히드록시 프로필 또는 히드록시 부틸 기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0051] 특히, 상기 폴리머 **P2**는 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 알킬 (메트)아크릴레이트 모노머 **M2**로부터 유도된 모노머 단위를 포함하며, 여기서 치환기 R^1 및 R^2는 H이고; R^3는 H 또는 CH_3이고; R은 -OR'이며 R'은 H, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 히드록시에틸, 히드록시프로필, 히드록시부틸, 2-피롤리돈, 델타-락탐, 숙신이미드, 2-이미다졸리디논 및 4-이미다졸리디논으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0052] 따라서, 알킬 (메트)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, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 아크릴 산, 메타크릴 산, 메틸 아크릴 산, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, n-도데실 메타크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 우레이도 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물일 수도 있다. 이들 중에서도, 1 내지 8 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기를 갖는 알킬 아크릴레이트가 바람직하고, 1 내지 5 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기를 갖는 알킬 아크릴레이트가 보다 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수도 있다. 따라서, 상기 폴리머 **P2**는 상기 정의된 바와 같은 모노머 **M2**의 호모폴리머 또는 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 모노머 **M2**의 혼합물로부터 유도된 코폴리머일 수도 있다.

[0053] 용어 "아크릴레이트"는 여기서, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함한다.

[0054] 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트와 공중합 가능한, 선택적인 에틸렌계 불포화(ethylenically unsaturated) 화합물은 다음을 포함한다:

[0055] - (A) 작용기를 함유하는 알케닐 화합물, 및

[0056] - (B) 작용기가 없는 알케닐 화합물.

[0057] 작용기를 함유하는 알케닐 화합물 (A)는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산 등과 같은 α,β-불포화 카르복실산; 비닐 아세테이트, 비닐 네오데카노에이트 등과 같은 비닐 에스테르 화합물; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메

타크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드, N,N-디알킬아크릴아미드, N,N-디알킬메타크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드 등과 같은 아미드 화합물; 2-히드록시에틸 아크릴레이트, N-디알킬아미노에틸 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, 플루오로알킬 아크릴레이트 등과 같은 아크릴산 에스테르; 및 디알킬아미노에틸 메타크릴레이트, 플루오로알킬 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 등과 같은 메타크릴산 에스테르; 말레산 무수물, 및 알릴 글리시딜 에테르 등과 같은 알케닐 글리시딜 에테르 화합물을 포함한다. 이들 중에서, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 및 알릴 글리시딜 에테르가 선호된다. 이들 화합물은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용될 수도 있다.

[0058] 작용기가 없는 알케닐 화합물 (B)는, 예를 들어, 공액 디엔, 이를테면 1,3-부타디엔, 이소프렌 등; 디비닐 탄화수소 화합물, 이를테면 디비닐벤젠 등; 및 알케닐 시아나이드, 이를테면 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 포함한다. 이들 중에서, 바람직한 화합물은 1,3-부타디엔 및 아크릴로니트릴이다. 이들 화합물은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용될 수도 있다.

[0059] 작용성 알케닐 화합물 (A)가 모노머의 혼합물의 중량 대비 50 중량% 미만의 비율로 사용되고, 작용기가 없는 알케닐 화합물 (B)가 모노머의 혼합물의 중량 대비 30 중량% 미만의 비율로 사용되는 것이 바람직하다.

[0060] 조성물을 제조하기 위한 프로세스

[0061] 본 발명에 따른 상기 조성물은 다음의 단계를 포함하는 프로세스를 통해 제조될 수도 있다:

[0062] a) 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도된 모노머 단위를 포함하는 상기 폴리머 **P1**을 함유하는 반응기를 제공하는 단계,

[0063] b) 본 특허 출원에서 정의된 바와 같은 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 적어도 하나의 모노머 **M2**를 상기 반응기에 첨가하고 상기 폴리머 **P1**을 상기 적어도 하나의 모노머 **M2**와 적어도 5 분 동안 접촉시키는 단계;

[0064] c) 상기 폴리머 **P1** 및 본 출원에서 정의된 바와 같은 폴리머 **P2**를 포함하는 조성물을 형성하도록 상기 적어도 하나의 모노머 **M2**의 중합을 수행하는 단계;

[0065] d) 본 발명에 따라 상기 조성물을 제조하기 위해, 단계 c)에서 획득된 조성물을 건조 및 선택적으로 밀링하는 단계.

[0066] 상기 폴리머 **P1**은 바람직하게는 라텍스의 형태이다.

[0067] 단계 b) 동안, 본 특허 출원에서 정의된 바와 같은 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 적어도 하나의 모노머 **M2**가 상기 반응기에 첨가된다. 단계 b) 동안, 바람직하게는 폴리머 **P2**의 모든 구성성분 모노머가, 후자가 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$의 상이한 모노머 단위를 함유하는 경우, 첨가된다. 단계 b)에서 폴리머 **P2**의 상기 적어도 하나의 구성성분 모노머 **M2**의 전부의 첨가는, 폴리머 **P2**의 모든 구성성분 모노머 단위와 폴리머 **P1** 사이의 혼합의 친밀도(intimacy)가 향상되도록 허용한다. 바람직하게는, 상기 적어도 하나의 모노머 **M2**는 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, 히드록시부틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 우레이도 메타크릴레이트 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 단계 b)는 선택적으로 또한, 폴리머 **P2**와 관련하여 상기 기술된 바와 같은 알케닐 화합물 (A) 및/또는 (B)의 첨가를 포함할 수도 있다.

[0068] 단계 b) 동안, 폴리머 **P1** 및 상기 적어도 하나의 모노머 **M2**는 충분히 긴 시간 동안 접촉되어, 중합이 수행되기 전에 상기 모노머 **M2**가 폴리머 **P1**의 입자에 함침되도록 허용한다. 이러한 접촉 시간은 적어도 5 분, 바람직하게는 10 분, 특히 적어도 15 분이다. 모노머 **M2**와 폴리머 **P1** 사이의 접촉 시간이 더 증가할수록, 폴리머 **P1**과 폴리머 **P2** 간의 혼합이 더욱 친밀(intimate)해진다(모노머 **M2**의 중합 후).

[0069] 상기 프로세스는 또한 상기 적어도 하나의 모노머 **M2**가 중합되는 단계 c)를 포함한다. 단계 c)는 바람직하게는 물의 존재 하에 수행된다. 상기 적어도 하나의 모노머 **M2**의 중합의 단계 c)는 개시제의 존재 하에 수

행된다. 상기 개시제는 과황산염 타입의 개시제, 이를테면 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산바륨 또는 과황산암모늄; 알칼리 금속 중아황산염; 과산화물, 이를테면 벤조일 퍼옥사이드 또는 디큐밀 퍼옥사이드; 하이드로퍼옥사이드, 이를테면 메틸 하이드로퍼옥사이드 또는 터트-부틸 하이드로퍼옥사이드; 아실로인, 이를테면 벤조인; 퍼아세테이트, 이를테면 메틸 퍼아세테이트 또는 터트-부틸 퍼아세테이트; 퍼벤조에이트, 이를테면 터트-부틸 퍼벤조에이트; 퍼옥살레이트, 이를테면 디메틸 퍼옥살레이트 또는 디(터트-부틸) 퍼옥살레이트; 아조 화합물, 이를테면 아조비스이소부티로니트릴 또는 디메틸 아조비스이소부티레이트일 수도 있다. 개시제는 바람직하게는, 상기 적어도 하나의 모노머 **M2** 및 선택적으로, 존재하는 경우 상기 알케닐 화합물 (A) 및 (B)의 중량을 기준으로 0.005 중량%부터 1 중량%까지의 함량으로 첨가된다.

[0070] 선택적으로, 단계 c)는 사슬-전이제의 존재 하에 수행된다. 사슬-전이제는 알코올, 카보네이트, 케톤, 에스테르 또는 에테르와 같은 산소-함유 화합물; 클로로카본, 하이드로클로로카본, 클로로플루오로카본 또는 하이드로클로로플루오로카본과 같은 할로카본 또는 하이드로할로카본 화합물; 에탄 또는 프로판일 수도 있다. 대안적으로, 사슬 전이제는 몰 질량이 20,000 g/mol이하인 폴리머일 수도 있고 다음 기로부터 선택된 작용기를 갖는다: 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시(이를테면 글리시딜), 아미드, 히드록실, 카르보닐, 머캅토, 설파이드, 옥사졸린, 페놀류, 에스테르, 에테르, 실록산, 설포닉, 설퍼릭, 포스포릭, 포스포닉 기. 이러한 타입의 전이제의 예는 아크릴산의 올리고머이다. 바람직하게는, 존재하는 경우, 사슬-전이제는 상기 적어도 하나의 모노머 **M2**의 그리고 선택적으로는 존재하는 경우 알케닐 화합물 (A) 및 (B)의 중량을 기준으로 0.05 중량%부터 5 중량%까지의 함량으로 첨가된다.

[0071] WO 2007/018783에서 기술된 프로토콜에 언급된 바와 같이 본 방법에 따른 상기 조성물의 구현에서 다른 화합물들이 또한 있을 수 있다.

[0072] 단계 c)는 20 ℃ 내지 160 ℃의 온도에서 수행될 수도 있다. 단계 c)는 280 kPa 내지 20,000 kPa의 압력에서 수행될 수도 있다.

[0073] 바람직하게는, 단계 b) 및 단계 c)는 교반하면서 수행된다.

[0074] 단계 c)에서 획득된 상기 조성물은 바람직하게는 라텍스의 형태, 즉 수성 매질에서 분산액의 형태로 수득된다.

[0075] 따라서, 상기 조성물은 상기 정의된 바와 같은 폴리머 **P1**의 입자 100 중량부(parts by weight)의 존재 하에 수성 매질 중, 알킬 기가 1 내지 18 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 기가 1 내지 18 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 모노머 **M2** 및 선택적으로는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트와 공중합가능한 에틸렌계 불포화 화합물을 함유하는 모노머 혼합물 5 내지 100, 바람직하게는 5 내지 95 중량부의 유화 중합에 의해 획득된 수성 분산액이다. 폴리머 **P1**의 입자는 모노머 **M2**의 중합을 위한 시드(seed)로서의 역할을 한다. 폴리머 **P1**의 입자는, 입자의 형태로 수성 매질에 분산되는 한, 임의의 상태로 중합 시스템에 첨가될 수도 있다. 폴리머 **P1**이 일반적으로 수성 분산액의 형태로 생성되기 때문에, 생성된 바와 같은 수성 분산액이 시드 입자로서 사용되는 것이 편리하다.

[0076] 단계 c)에서 획득된 중합의 생성물은 단계 d)에서 건조된다. 건조 단계는 분무 또는 공동 분무(co-spraying)에 의해, 바람직하게는 100 ℃ 내지 220 ℃의 온도에서, 수행될 수도 있다. 분말은 또한, 예를 들어 액체 질소를, 밀링 전에 사용하여 혼합물을 주위 온도보다 낮은 온도로 만드는 크라이오밀링(cryomilling)과 같은 밀링 기법에 의해 획득될 수도 있다. 분말을 생산하는 단계의 끝에서, 즉 건조 단계 후에, 입자 크기는 선별 또는 스크리닝 프로세스에 의해 그리고/또는 밀링에 의해 조정 및 최적화될 수도 있다. 단계 d)에서 획득된 조성물에서, 입자의 평균 직경은 1 ㎛부터 100 ㎛까지, 바람직하게는 5 ㎛부터 75 ㎛까지, 보다 바람직하게는 5 ㎛부터 50 ㎛까지이다. 입자의 평균 직경은 Malvern INSITEC System 분석기를 사용한 레이저 입자 크기 분석에 의해 결정된다. 측정은 100 ㎜의 초점 거리로 분말에 대한 레이저 회절에 의해 수행된다.

상기 조성물에서, **P1** 및 **P2** 폴리머 사슬은 얽혀서 IUPAC에 의해 정의된 바와 같은 상호침투 폴리머 네트워크(IPN)를 형성하며; 이는 미리형성된 폴리머의 혼합물과는 상이하다. 바람직하게는, **P1** 및 **P2** 폴리머 사슬이 얽혀서 IUPAC에 의해 정의된 바와 같이 순차적 상호침투 폴리머 네트워크를 형성한다.

[0077] 세퍼레이터

[0078] 본 발명에 따른 상기 조성물은 전기화학 디바이스에서의 세퍼레이터의 제조를 위한 재료 중 하나로서 사용될 수 있다. 본 출원에서, 질량비 **P1**/**P2**는 바람직하게는 95/5부터 5/95까지, 특히 95/5부터 40/60까지, 보다 바람직하게는 90/10부터 50/50까지의 범위이다. 바람직하게는, 폴리머 **P1**은 전술한 바와 같이 비닐리덴 플루오라이드의 그리고 그와 양립가능한 적어도 하나의 코모노머의 코폴리머이다. 특히, 폴리머 **P1**은 비닐리덴 플

루오라이드(VDF)와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 코폴리머(P(VDF-HFP))로서, 코폴리머의 중량 대비 2 중량%부터 30 중량%까지, 유리하게는 2 중량%부터 25 중량%까지, 바람직하게는 2 중량%부터 20 중량%까지, 바람직하게는 4 중량%부터 15 중량%까지의 헥사플루오로프로필렌 모노머 단위의 중량백분율을 갖는, 상기 코폴리머(P(VDF-HFP)); 또는 비닐리덴 플루오라이드와 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 코폴리머; 또는 비닐리덴 플루오라이드와 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)의 코폴리머; 또는 상기 기술된 바와 같은 VDF-TFE-HFP 터폴리머일 수도 있다.

또한, 상기 폴리머 **P1**은 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트 및 히드록시에틸헥실 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 모노머 단위를 포함할 수도 있다.

[0079] 상기 조성물은 바람직하게는 세퍼레이터 코팅에 사용된다. 상기 조성물에 더하여, 세퍼레이터 코팅은 코팅 내에 미세기공(무기 입자 사이의 간극)을 형성하는 역할을 하는 무기 입자를 함유할 수도 있다. 무기 입자의 첨가는 또한, 내열성에 기여하거나 습윤성을 개선시킬 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 코팅은 코팅의 중량에 대해, 50 중량%부터 99 중량%까지의 무기 입자를 포함한다. 이들 무기 입자는 전기화학적으로 안정해야 한다(사용되는 전압의 범위 내에서 산화 및/또는 환원을 겪지 않음). 또한, 상기 분말상(pulverulent)의 무기물은 바람직하게는 높은 이온 전도도를 갖는다. 제조된 배터리의 무게가 감소될 수 있기 때문에 고밀도의 재료보다 저밀도 재료가 선호된다. 유전율은 바람직하게는 5 이상이다. 일 실시예에 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(hafnia)(HfO (HfO_2)), $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, Y_2O_3, 보헤마이트(γ-AlO(OH)), Al_2O_3, TiO_2, SiC, ZrO_2, 붕소 실리케이트, $BaSO_4$, 나노클레이(nanoclays) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이 경우에 무기 입자에 대한 폴리머 **P1** 및 **P2**의 고체의 비율은, 무기 입자 60 내지 99.5 중량부당 폴리머 **P1** 및 **P2**의 고체 0.5 내지 40 중량부이다. 유리하게는, 무기 입자에 대한 폴리머 **P1** 및 **P2**의 고체의 비율은 무기 입자 65 내지 99.5 중량부당 0.5 내지 35 중량부이다. 바람직하게는, 무기 입자에 대한 폴리머 **P1** 및 **P2**의 고체의 비율은 무기 입자 70 내지 99.5 중량부당 0.5 내지 30 중량부이다. 세퍼레이터 코팅은 선택적으로, 폴리머를 기준으로, 0 중량%부터 15 중량%까지, 바람직하게는 0.1 중량%부터 10 중량%까지의 첨가제를 포함할 수도 있으며, 이는 증점제, pH 조절제, 침전 방지제, 계면활성제, 습윤제, 충전제, 소포제 및 일시적(fugitive) 또는 비-일시적 접착 촉진제로부터 선택된다. 첨가제 내의 본 명세서에 언급된 충전제는 상기 언급된 무기 입자와는 상이하다.

[0080] 본 발명에 따른 상기 세퍼레이터는, 선택적으로 다공성 지지체의 일면 또는 양면 상에 배열된, 상기 기술된 바와 같은 코팅을 포함한다. 이 경우, 코팅은 세퍼레이터의 지지체를, 적어도 한 면 상에서, 단층 또는 다중층의 형태로 코팅하는 데 사용된다. 본 발명의 코팅으로 코팅되는 지지체의 선택에 대해, 그것이 기공들을 갖는 다공성 기재라면, 특별한 제한이 없다. 지지체는 단일 층 또는 여러 별개의 층을 포함할 수도 있다.

여러 층을 포함하는 경우, 본 발명에 기술된 바와 같은 코팅은 지지체의 외측 면 상에, 즉 배터리에 사용되는 전해질 조성물과 먼저 접촉할 면 상에 배열된다. 유리하게는, 지지체에 대한 코팅의 적용은 수성 경로에 의해 또는 용매 경로에 의해 일어난다. 다공성 기재는 멤브레인 또는 섬유 패브릭의 형태일 수도 있다. 다공성 기재가 섬유인 경우, 이는 (스펀 본드(spun bond) 또는 멜트 블로운(melt blown) 타입의) 직접 방사 또는 멜트 블로잉 또는 전기방사에 의해 획득된 웹과 같은, 다공성 웹을 형성하는 부직 웹일 수도 있다. 지지체로서 본 발명에서 유용한 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, 이에 제한되는 것은 아니다. 그러나, 내열성인 다른 엔지니어링 플라스틱이 특별한 제한 없이 사용될 수도 있다. 천연 또는 합성 재료로 제조된 부직포 재료가 또한 세퍼레이터의 기재로서 사용될 수도 있다. 다공성 기재는 일반적으로 1 내지 50 ㎛의 두께를 갖고, 전형적으로는 압출 및 인발(습식 또는 건식 프로세스) 또는 캐스트 부직포에 의해 획득된 멤브레인이다. 다공성 기재는 바람직하게는 5% 와 95% 사이의 다공도를 갖는다. 기공의 평균 크기(직경)는 바람직하게는 0.001 ㎛와 50 ㎛ 사이, 보다 바람직하게는 0.01 ㎛와 10 ㎛ 사이이다.

[0081] 대안적인 실시예에 따르면, 상기 세퍼레이터는 다공성 지지체를 포함하지 않는다. 이 경우, 상기 세퍼레이터는 상기 기술된 바와 같은 코팅으로 구성되고 상기 조성물을 포함하며; 이는 전기화학 디바이스의 캐소드 상 또는 애노드 상에 직접적으로 침착(deposit)된다. 다공성 지지체의 부재(absence)는 전기화학 디바이스의 제조 비용 및 그의 치수가 제한될 수 있게 한다. 이 경우, 상기 코팅은 다공성 지지체를 대체한다. 이 실시예에서, 상기 폴리머 수지는 바람직하게는 5%부터 95%까지의 다공도를 갖는다. 상기 폴리머 수지의 기

공의 평균 크기는 바람직하게는 0.001 ㎛와 50 ㎛ 사이, 보다 바람직하게는 0.01 ㎛와 10 ㎛ 사이이다.

[0082] 다른 대안적인 실시예에 따르면, 상기 세퍼레이터는 임의의 다공성 지지체를 포함하지 않고 상기 세퍼레이터는 겔의 형태이다. 상기 세퍼레이터는 본 특허 출원에서 기술된 바와 같다. 상기 세퍼레이터는 용매 캐스팅 또는 압출과 같은 통상적인 기법을 통해 겔의 형태로 형성된다. 본 발명의 세퍼레이터 코팅은 세퍼레이터 코팅 응용을 위한 특성의 우수한 절충점을 갖는다: 양호한 건조 및 습윤 접착력, 양호한 보존된 무결성 및 적정한 팽윤을 특징으로 하는 양호한 전해질 용매(들)에 대한 내성.

[0083] **예**

[0084] 융점 및 결정화 온도는 다음 프로그램에 따라, 제2 가열 및 냉각 동안 각각 DSC에 의해 측정된다:

[0085] - 10 ℃에서 200 ℃까지 10℃/min으로 가열

[0086] - 200 ℃에서 1 분 동안 유지

[0087] - 200 ℃에서 -80 ℃까지 5℃/min으로 냉각

[0088] - -80 ℃에서 200 ℃까지 10℃/min으로 가열.

[0089] 본 발명에 따른 조성물의 제조 (예 1)

[0090] 예 1에서 사용된 폴리머 **P1**은 P(VDF-HFP) 코폴리머의 라텍스이다. 이는, 20,000 g/mol 미만의 몰 질량을 갖는 아크릴산 올리고머 타입의 사슬-전이제의 존재 하에 WO 2007/018783에 기술된 프로토콜에 따른 유화 중합 프로세스를 통해 본 특허 출원에 따른 조성물을 합성하기 위한 시드로서 사용된다. 예 1에서, 폴리머 **P2**를 제조하기 위해 사용되는 모노머 **M2**는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 메타크릴산의 질량비 55/43/2의 혼합물이다. 모노머 **M2**는, 모노머 **M2**의 중합이 수행되기 전 15 분의 기간 동안 폴리머 **P1**과 접촉된다. 획득된 조성물은 공동 분무에 의해 건조되고 밀링되어, 레이저 입자 크기 분석에 의해 측정된 10 ㎛와 25 ㎛사이의 평균 직경을 갖는 입자가 획득된다.

[0091] 라텍스 혼합물의 제조(예 2 - 비교 조성물): 폴리머 **P1** 및 폴리머 **P2**는 유화 중합 프로세스를 통해 서로 독립적으로 제조된다. 본 예에서, 폴리머 **P2**는 폴리머 **P1**의 시드의 부재 하에 제조된다. 이어서, 라텍스의 형태의 두 폴리머를 70/30의 비율로 혼합한다. 폴리머 **P1** 및 **P2**의 조성은 예 1의 폴리머 **P1** 및 **P2**의 조성과 동일하다. 획득된 조성물은 공동 분무에 의해 건조된다.

[0092] 예 3의 비교 조성물

[0093] 예 3은, 예 1의 분말 형태의 폴리머 **P1**으로 이루어진 조성물을 사용하여 수행된다.

[0094] 코팅 조성물의 제조:

[0095] 표시된 분말(100 부(parts))을 증점제(CMC 250k - (4.5 부))와 분산제(BYK 2055 - (2 부))의 수용액(900 부)에 첨가한 다음, 높은 전단하에서 분산시켜(지르코니아 비드의 존재 하에 Thinky 믹서 2000rpm/5분) 물에서 미세 폴리머 입자의 분산액을 획득한다. 그 후 다른 첨가제 - 습윤제(BYK 349 - (1.8부)), 라텍스에 아크릴(acrylic)이 포함되지 않은 조성물의 경우에만 접착 촉진제(BYK LPC-22346, 50% 용액에 이미 공급됨(6부)) - 가 첨가되고 낮은 전단 하에서 혼합이 수행된다(자기 교반기).

[0096] 코팅의 도포:

[0097] 각각의 코팅 조성물을 대략 25 ㎜/sec의 속도로 6 ㎛(습식 두께)를 침착시키는 나선형 바가 구비된 코터로 다공성 세퍼레이터(Celgard H2512)에 도포한 다음, 주위 온도에서 24 시간 동안 건조시켰다.

[0098] 결과를 아래의 표 1에 나타내었다.

표 1

[0099]

예	**P1** 내 HFP% (중량 기준)	비율 **P1/P2** (중량 기준)	델타 (Mp - Tc)	건조 접착력 (예 3의 PVDF 대비 %)	습윤 접착력 (예 3의 PVDF 대비 %)
1 (본 발명)	6.5	70/30	55	200	210
2 (비교예)	6.5	70/30	36	170	160
3 (비교예)	6.5	100/0	34	100	100

[0100] *델타(Mp - Tc)는 조성물의 융점과 결정화 온도 사이의 차이에 대응함*

[0101] 본 발명에 따른 세퍼레이터 코팅은 의도된 응용을 위한 특성: 양호한 건조 접착력, 양호한 무결성 보존을 특징으로 하는 전해질 용매(들)에 대한 양호한 내성의 우수한 절충점을 갖는다. 반면에, (융점과 결정화 온도 사이의 차이가 40 ℃보다 낮은) 비교예는 적어도 하나의 매우 선호되지 않는 특성을 보인다.