(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0079177
(43) 공개일자 2022년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *C08F 2/26* (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) *C08F 220/32* (2006.01)
C08F 220/44 (2006.01) *C08F 257/00* (2006.01)
H01G 11/38 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
C08F 2/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0168680
(22) 출원일자 2020년12월04일
심사청구일자 2020년12월04일

(71) 출원인
(주)에코케미칼
울산광역시 남구 신두왕로 39(두왕동)
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
소진석
경기도 시흥시 엠티브이26로58번길 25 (주)에스에이티
김태원
울산광역시 중구 유곡로 80 우정혁신도시 푸르지오 505동 2004호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 해담

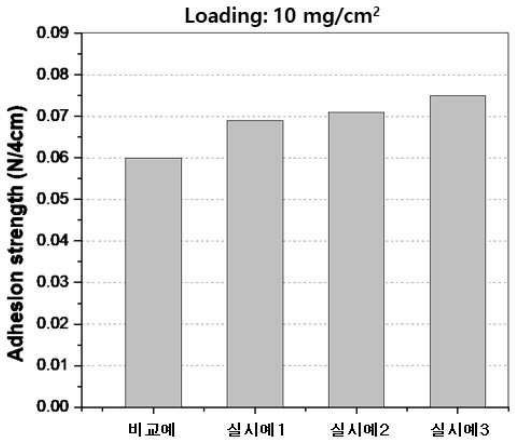
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **바인더, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전기화학 소자**

(57) 요 약

코어부와 상기 코어부의 표면을 적어도 일부분 둘러싸고 있는 쉘부의 구조를 갖는 바인더로서,상기 코어부는 스티렌계 단량체, 에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 유래하는 1종 이상의 반복단위를 갖는 코어고분자를 포함하고, 상기 쉘부는 에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 선택된 1종 이상에서 유래한 반복단위를 갖는 쉘고분자를 포함하며, 상기 쉘부는 적어도 1 이상의 하이드록시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체를 더 포함하는 것인, 바인더가 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 220/10 (2013.01)
C08F 220/325 (2020.02)
C08F 220/44 (2013.01)
C08F 257/00 (2013.01)
H01G 11/38 (2013.01)

(72) 발명자
김보연
울산광역시 남구 두왕로106번길 28-23 선암서광아파트 102동 301호

오은석
울산광역시 남구 대학로 164 웰츠타워 103동 1006호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168930
과제번호	20009866
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	급속충전(10분 이내) 이차전지용 10 Nm 이상의 접착력을 갖는 코어 쉘 아크릴계 바인더 소재 상업화 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)에코케미칼
연구기간	2020.04.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

코어부와 상기 코어부의 표면을 적어도 일부분 둘러싸고 있는 쉘부의 구조를 갖는 바인더로서,

상기 코어부는 스티렌계 단량체, 에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 유래하는 1종 이상의 반복단위를 갖는 코어고분자를 포함하고,

상기 쉘부는 에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 선택된 1종 이상에서 유래한 반복단위를 갖는 쉘고분자를 포함하며,

상기 쉘부는 적어도 1 이상의 하이드록시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체를 더 포함하는 것인, 바인더.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 쉘고분자는 아크릴로니트릴계 단량체에서 유래한 반복단위를 더 포함하는 것인, 바인더.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 쉘부는 글리시딜메타크릴레이트계 단량체 성분을 더 포함하는 것인, 바인더.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 쉘고분자는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 단량체 유래 반복단위와 아크릴로니트릴계 단량체 유래 반복단위를 20:1 내지 1:10 중량비로 포함하는 폴리(알킬아크릴레이트계 단량체-아크릴로니트릴계 단량체) 공중합체인 것인, 바인더.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 코어고분자와 상기 쉘고분자의 중량비가 0.1:99.9 내지 5:5인 것인, 바인더.

청구항 6

스티렌계 단량체, 에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체, 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 선택된 1종 이상에서 유래하는 반복단위를 포함하는 코어고분자의 프리에멀젼 슬러리를 제조하는 단계;

에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 선택된 1종 이상에서 유래하는 반복단위를 포함하는 쉘고분자의 프리에멀젼 슬러리를 제조하는 단계;

상기 코어고분자의 프리에멀젼 슬러리와 쉘고분자의 프리에멀젼 슬러리를 혼합하고 중합개시제를 첨가하여 중합을 실시하는 단계; 및

상기 중합을 종결하는 단계를 포함하되,

상기 쉘고분자의 프리에멀젼 슬러리는 적어도 적어도 1 이상의 하이드록시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체를 더 포함하는 것인,

코어-쉘 고분자 입자를 포함하는 바인더의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 쉘고분자는 아크릴로니트릴계 단량체에서 유래한 반복단위를 더 포함하는 것인, 코어-쉘 고분자 입자를 포함하는 바인더의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 쉘부는 글리시딜메타크릴레이트계 단량체 성분을 더 포함하는 것인, 코어-쉘 고분자 입자를 포함하는 바인더의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 바인더를 포함하는 전기화학 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 안정성, 연신성 및 전도성을 향상시킬 수 있는 바인더, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전기화학 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전기자동차 및 모바일 기기에 대한 수요가 증가함에 따라 이들의 구동용 전원으로 이차전지가 주목받고 있다. 이차전지 중에서도 리튬이차전지는 경량으로 높은 에너지 밀도와 전압을 얻을 수 있으며, 급속 충전이 가능해 연구가 활발하면 현재 널리 상용화되고 있다.

[0003] 마찬가지로, 메모리 백업 전원이나 전기 자동차용 전원 등 대용량 축전 기능에 분극성 전극와 전해질 계면에 형성되는 전기 이중층을 이용한 커패시터가 사용되고 있다.

[0004] 리튬 이차 전지나 전기 이중층 커패시터는 전극 활물질이 바인더에 의해 집전체에 결착된 구조를 가진 전극을 하나 이상 포함하고 있으며 이들 전극 사이에 분리막, 전해질 등을 배치하고, 전극들 사이에서 이온의 삽입 및 탈리에 따른 산화환원반응 또는 전극과 전해액의 계면에서 이온이나 전자에 의한 물리적 결합에 의해 전기가 생성, 축전 또는 소비된다.

[0005] 여기서 바인더는 전극의 활물질을 결착하고, 때로는 도전성을 향상시키기 위해 별도로 첨가하는 도전재 등의 첨가제도 결착시킨다. 바인더는 전해질과 접촉하는 화학적 환경과 산화·환원 반응이 일어나는 가혹한 전기화학적 환경에서도 안정적인 접착특성을 유지하여야 한다. 아울러, 10년 이상 구동되어야 하는 중대형 전지의 경우 바인더용 고분자 소재에 대한 신뢰성의 확보가 필요하다.

[0006] 현재 상업적으로는 유기계의 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리테트라플로오로에틸렌 등의 불소계 고분자 바인더와 수계 고분자인 스트렌 부타디엔 고무(SBR)와 같은 물질이 사용되어 오고 있으나 전기화학소자의 충방전 시 활물질의 부피팽창 등 체적변화를 견딜 수 있는 접착력 및 기계적 물성을 가지면서 전기 저항이 낮은 바인더의 개발이 여전히 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 0001)한국등록특허 제10-0491026호(등록일:20005.05.13)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명에서는 종래의 문제점을 해결하고자, 전기화학소자의 충방전 과정에서 전극 활물질의 체적 변화에도 바인더의 접착력이 유지되며, 바인더 자체의 안정성이 향상되어 장기간 결착력을 강하지 유지하는 바인더를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 그러나 본 발명의 목적들은 상기에 언급된 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 문제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 하기의 바인더가 제공된다:

[0011] 코어부와 상기 코어부의 표면을 적어도 일부분 둘러싸고 있는 쉘부의 구조를 갖는 바인더로서,

[0012] 상기 코어부는 스티렌계 단량체, 에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 유래하는 1종 이상의 반복단위를 갖는 코어고분자를 포함하고,

[0013] 상기 쉘부는 에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 선택된 1종 이상에서 유래한 반복단위를 갖는 쉘고분자를 포함하며,

[0014] 상기 쉘부는 적어도 1 이상의 하이드록시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체를 더 포함하는 것인, 바인더.

[0015] 상기 바인더에 있어서, 상기 쉘고분자는 아크릴로니트릴계 단량체에서 유래한 반복단위를 더 포함할 수 있으며, 상기 쉘부는 글리시딜메타크릴레이트계 단량체 성분을 더 포함할 수 있다.

[0016] 한편, 상기 구현예에서 상기 쉘고분자는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르계 단량체 유래 반복단위와 아크릴로니트릴계 단량체 유래 반복단위를 20:1 내지 1:10 중량비로 포함하는 폴리(알킬아크릴레이트계 단량체-아크릴로니트릴계 단량체) 공중합체일 수 있다.

[0017] 또한, 상기 바인더에 있어서, 상기 코어고분자와 상기 쉘고분자의 중량비가 0.1:99.9 내지 5:5일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 구현예에 따르면 하기의 단계를 포함하는 바인더의 제조방법이 제공된다:

[0019] 스티렌계 단량체, 에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체, 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 선택된 1종 이상에서 유래하는 반복단위를 포함하는 코어고분자의 프리에멀젼 슬러리를 제조하는 단계(S-1);

[0020] 에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 선택된 1종 이상에서 유래하는 반복단위를 포함하는 쉘고분자의 프리에멀젼 슬러리를 제조하는 단계(S-2);

[0021] 상기 코어고분자의 프리에멀젼 슬러리와 쉘고분자의 프리에멀젼 슬러리를 혼합하고 중합개시제를 첨가하여 중합을 실시하는 단계(S-3); 및

[0022] 상기 중합을 종결하는 단계(S-4)를 포함하되,

[0023] 상기 쉘고분자의 프리에멀젼 슬러리는 적어도 적어도 1 이상의 하이드록시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체를 더 포함하는 것인, 코어-쉘 고분자 입자를 포함하는 바인더의 제조방법.

[0024] 상기 제조방법에 있어서, 상기 쉘고분자는 아크릴로니트릴계 단량체에서 유래한 반복단위를 더 포함하는 것일 수 있고, 상기 쉘부는 글리시딜메타크릴레이트계 단량체 성분을 더 포함하는 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 바인더 및 바인더의 제조방법에 의해 제조된 바인더를 포함하는 전기화학소자가 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 바인더를 전기화학소자에 이용할 경우, 전기화학소자의 충방전 과정에서 전극 활물질의 체적 변화에도 바인더의 접착력이 유지되며, 바인더 자체의 안정성이 향상되어 이차전지의 물성이 장기간 유지될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 실시예 및 비교예로부터 제조된 바인더의 접착력 데이터를 막대그래프로 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 및 비교예로부터 제조된 바인더의 전해질에 대한 접촉각 측정 관련 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원

칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 다만, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술용어 및 과학용어는 다른 언급이 없는 한은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다.

[0029] 본 명세서 및 청구범위의 전반에 걸쳐, 다른 언급이 없는 한 포함(comprise, comrises, comrising)이라는 용어는 언급된 물건, 단계 또는 일군의 물건, 및 단계를 포함하는 것을 의미하고, 임의의 어떤 다른 물건, 단계 또는 일군의 물건 또는 일군의 단계를 배제하는 의미로 사용된 것은 아니다.

[0030] 한편, 본 발명의 여러 가지 실시예들은 명확한 반대의 지적이 없는 한 그 외의 어떤 다른 실시예들과 결합될 수 있다. 특히 바람직하거나 유리하다고 지시하는 어떤 특징도 바람직하거나 유리하다고 지시한 그 외의 어떤 특징 및 특징들과 결합될 수 있다.

[0031] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0032] 본 발명의 일 구현예에 따른 바인더는 코어부와 상기 코어부의 표면을 적어도 일부분 둘러싸고 있는 쉘부의 구조를 갖는 것으로서, 상기 코어부는 스티렌계 단량체, 에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 유래하는 1종 이상의 반복단위를 갖는 코어고분자를 포함하고, 상기 쉘부는 에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 선택된 1종 이상에서 유래한 반복단위를 갖는 쉘고분자를 포함하며, 상기 쉘고분자는 적어도 1 이상의 하이드록시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 유래의 반복단위를 더 포함할 수 있다.

[0033] 상기 코어-쉘 구조를 갖는 바인더는 코어부와 쉘부를 0.1:99.9 내지 5:5 중량비로 포함하는 것일 수 있다. 코어부가 0.1 중량비 미만으로 포함될 경우에는 코어부의 크기가 작아 코어-쉘 구조가 바람직하게 구현되지 않을 수 있다. 코어-쉘 구조가 바람직하게 구현되지 않을 경우, 코어-쉘 구조를 갖는 입자의 균일성이 저하되어 바인더에 요구되는 물성이 발현되기 어려울 수 있다. 또한 쉘부가 5중량비 미만으로 포함될 경우에는 쉘고분자 층의 두께가 얇아지게 되어 결착력 내지 접착성능 등, 기본적인 바인더의 기능이 저하될 수 있다.

[0034] 상기 쉘부에 포함되는 쉘고분자는 아크릴로니트릴계 단량체에서 유래하는 반복단위를 더 포함할 수 있다. 아크릴로니트릴 단량체는 바인더가 전지화학소자에 이용될 경우에 형태적 특성 내지는 이온전도성과 관련된 특성을 향상시키기 위해 투입될 수 있다.

[0035] 예를 들어, 상기 쉘고분자는 (메타)아크릴산 알킬에스테르계 단량체 유래 반복단위와 아크릴로니트릴계 단량체 유래 반복단위를 20:1 내지 1:10 중량비로 포함하는 폴리(알킬아크릴레이트계 단량체-아크릴로니트릴계 단량체) 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 범위를 벗어나 아크릴로니트릴 단량체 유래 반복단위의 비율이 50% 이상인 경우에는 라텍스(latex) 형태로 고분자가 생성되는 것이 아니라 파우더 형태로 고분자가 석출될 수 있다. 반면, 부틸아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우에는 아크릴로니트릴계 단량체 유래 반복단위가 바인더에 부여할 수 있는 이온전도도 등의 물성이 저하될 수 있다.

[0036] 아울러, 상기 쉘고분자는 전체 쉘고분자 중량 대비 0중량% 초과 내지 5중량% 이하의 아크릴산(acrylic acid)을 더 포함할 수 있다. 바인더의 결착력 및 전지 내 전도성, 내박리성 등의 효과를 확대하는 측면에서 아크릴산의 함량은 1중량% 이상일 수 있고, 유화중합을 통한 생성물을 확보하는 측면에서 아크릴산의 첨가량은 5중량% 이하힐 수 있다. 나아가, 아크릴산의 함량은 1중량% 이상 내지 4중량% 이하일 수 있다.

[0037] 상기 쉘고분자는 아크릴레이트계 단량체 단위 및 니트릴계 단량체 단위를 더 포함할 수 있다. 상기 단량체 단위는 아크릴산, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부탈(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, n-도데실(메타)아크릴레이트, n-라우릴(메타)아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택될 수 있다.

[0038] 한편, 상기 쉘고분자는 적어도 1 이상의 하이드록시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 유래의 반복단위를 더 포함할 수 있다. 적어도 1 이상의 하이드록시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체의 대표적인 예로는 2-하이드록시 에틸아크릴레이트(2-HEA), 2-하이드록시 메타크릴레이트(2-HEMA), 4-하이드록시 부틸아크릴레이트(4-HBA) 등 하이드록시 알킬(메타)크릴레이트를 들 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 구현예에 따른 바인더는 하이드록시 기능기를 보유한 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체가 포함되어 접착력의 향상 효과를 갖는다. 이러한 접착력 향상의 효과는 접촉각 물성으로서 유추할 수 있는데, 본 발명의 일 구현예에 따른 바인더에 의하면 하이드록시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체를 포함하지 않는 바인더 대비 15% 이상, 나아가 20% 이상의 접촉각 향상 효과를 나타낸다.

[0040] 접촉각이란 고체면상에 정지 액체를 놓았을 때 고체, 액체, 기체 3상의 접촉점으로부터 액체 표면에 이끌린 접선과 고체면 사이의 각을 뜻하는 것으로서 고체, 액체 간의 젖음성을 표시하는 지표이다. 접촉각의 감소는 표면 젖음성의 향상을 나타내며 이는 곧 표면 자유에너지가 증가하였다는 것을 뜻한다. 따라서 이러한 접촉각 물성은 바인더가 접촉하는 물질에 대한 계면 침투력 및 접착성 향상 등을 유추하는 주요 지표가 될 수 있다.

[0041] 본 발명에 있어서 접촉각의 측정은 바인더 용액으로부터 바인더 필름을 제조한 후, 이를 접촉각 측정 장비에 고정한 다음 마이크로실리지에 담긴 전해액을 한방을 떨어뜨려 접촉각을 측정한다.

[0042] 또한, 상기 쉘부는 글리시딜메타크릴레이트계 단량체 성분을 더 포함할 수 있다. 글리시딜메타크릴레이트계 단량체 성분은 쉘부의 형태 안정성을 위한 것으로서 코어부가 쉘부로 전체적으로 둘러싸여 있을 경우에, 쉘부의 형태를 유지하는데 도움을 줄 수 있다. 전기화학소자의 환경에 따라 코어부의 코어고분자가 용해될 수 있는데, 쉘부의 형태가 안정적으로 코어부를 둘러싸고 있을 경우에는 바인더 물성의 손실되는 문제를 해소할 수 있다.

[0043] 코어-쉘 구조에서 쉘부에 적어도 일부분이 둘러싸여 있는 코어부는 스티렌계 단량체, 에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 유래하는 1종 이상의 반복단위를 갖는 코어고분자를 포함할 수 있다.

[0044] 상기 코어부는 코어고분자 외에도 무기입자 또는 금속입자를 더 포함할 수 있다. 무기입자의 예에는 SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZnO_2, $BaTiO_3$, $BaSrTiO_3$, V_2O_3, La_2O_3, HfO_2, $SrTiO_3$ 및 Nb_2O_5 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이 포함될 수 있으며, 금속입자의 예에는 구리(Cu), 은(Ag), 니켈(Ni), 금(Au), 백금(Pt), 루테늄(Ru), 철(Fe), 코발트(Co), 인듐(In), 주석(Sn), 텅스텐(W) 또는 아연(Zn) 중에서 선택되는 금속을 포함하는 단일금속입자 또는 금속산화물이 포함될 수 있다.

[0045] 상기 코어고분자에 포함되는 스티렌계 반복단위의 예에는 스티렌, *j메틸스티렌, *j메틸스티렌, p-t-부틸스티렌이 포함될 수 있다. 상기 코어고분자에 포함되는 에틸렌계 반복단위의 예에는 에틸렌, 프로필렌 등이 포함될 수 있으며, 공액디엔계 반복단위의 예에는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, p-페릴렌, 이소프렌 등이 포함될 수 있다.

[0046] 상기 코어고분자에 포함되는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 유래 반복단위에는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-아밀아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트; 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-아밀메타크릴레이트, 이소아밀메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 히드록시프로필메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트가 포함될 수 있다.

[0047] 상기 코어고분자에 포함되는 아미드계 단량체 유래 반복단위의 예에는 아크릴아미드, n-메틸올아크릴아미드, n-부톡시메틸아크릴아미드, 메타크릴아미드, n-메틸올메타크릴아미드, n-부톡시메틸메타크릴아미드 등이 등이 포함될 수 있다.

[0048] 상기 코어고분자에 포함되는 카르본산계 단량체 유래 반복단위에는 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 시트라콘산, 메타콘산, 글루타콘산, 테트라하이드로프탈산, 크로톤산, 이소크로톤산, 나딕산 등이 포함될 수 있다.

[0049] 본 발명의 다른 구현예에 따르면 코어-쉘 고분자 입자를 포함하는 바인더의 제조방법이 제공된다.

[0050] 본 발명의 다른 구현예에 따른 코어-쉘 고분자 입자를 포함하는 바인더의 제조방법은:

[0051] (S-1) 스티렌계 단량체, 에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체, 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 선택된 1종 이상에서 유래하는 반복단위를 포함하는 코어고분자의 프리에멀젼 슬러리를 제조하는 단계;

[0052] (S-2) 에틸렌계 단량체, 아미드계 단량체, 카르본산계 단량체 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체에서 선택된 1종 이상에서 유래하는 반복단위를 포함하는 쉘고분자의 프리에멀젼 슬러리를 제조하는 단계;

[0053] (S-3) 상기 코어고분자의 프리에멀젼 슬러리와 쉘고분자의 프리에멀젼 슬러리를 혼합하고 중합개시제를 첨가하여 중합을 실시하는 단계; 및

[0054] (S-4) 상기 중합을 종결하는 단계를 포함하되,

[0055] 상기 쉘고분자의 프리에멀젼 슬러리는 적어도 적어도 1 이상의 하이드록시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체를 더 포함하는 것이다.

[0056] 이때, 상기 쉘고분자는 아크릴로니트릴계 단량체에서 유래한 반복단위를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 쉘부는 글리시딜메타크릴레이트계 단량체 성분을 더 포함할 수 있다.

[0057] 상기 코어-쉘 고분자 입자를 포함하는 바인더의 제조방법은 코어고분자의 프리에멀젼 슬러리 및 쉘고분자의 프리에멀젼 슬러리를 각각 (S-1) 단계 및 (S-2) 단계에서 제조하여 이를 중합반응시키는 소위 2단계(2step) 공정으로서 종래, 코어고분자 성분 및 쉘고분자 성분을 동시에 투입하여 중합하는 1단계(1step) 공정보다 중합안정성이 높고, 결과적으로 코어-쉘 구조의 입자 생성이 안정적으로 진행될 수 있어 생산효율이 높을 수 있다.

[0058] 상기한 단량체들을 중합하여 고분자 입자를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 유화중합법, 현탁중합법, 분산중합법 또는 용액중합법 등의 공지된 중합법에 의해 각 단량체들을 공중합하여 수득할 수 있다. 이들 중합법 중 입자 직경의 제어를 용이하게 하는 측면에서 유화중합법이 바람직할 수 있다.

[0059] 유화중합법에 의한 유화중합반응은 통상적으로 사용되는 유화중합기를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 교반기, 냉각기, 시료 주입구, 온도계, 개시제 투입용 뷰렛이 장착된 5구 분리형 플라스크 반응기를 사용할 수 있다. 또한, 반응 중 교반기능을 수행하기 위해 날개모양 교반기를 더 포함하는 반응기를 이용할 수도 있다. 반응온도는 항온조나 히트플레이트(heat plate) 등을 이용하여 조절할 수 있고, 질소기류는 0 내지 100ml/min으로 조절하여 투입함으로써 산소 차단 분위기 하에서 반응을 수행할 수 있다.

[0060] 고분자 입자를 형성시키는 단계에서는 중합개시제, 유화제, 분산제 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상의 첨가제를 더 투입할 수 있다.

[0061] 중합개시제는 암모늄설페이트 중합 개시제는 암모늄퍼설페이트(Ammonium persulfate, APS), 포타슘퍼설페이트(Potasium persulfate, KPS), 소듐퍼설페이트(Sodium persulfate, NPS) 등의 수용성 퍼설페이트계; 과황산 암모늄; 벤조퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드 등의 유기과산화물을 단독 또는 아스코르브산 등과 같은 환원제와 병용하여 레독스계 중합 개시제로 사용할 수 있다. 또한, 2,2'-아조비스아이소뷰티로나이트릴, 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸발레로나이트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-다이메틸발레로나이트릴), 다이메틸-2,2'-아조비스아이소뷰티레이트, 4,4'-아조비스(4-사이아노펜타노산) 등의 아조 단량체; 2,2'-아조비스(2-아미노다이프로페인)다이하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스(N,N'-다이메틸렌아이소뷰틸아미딘), 2,2'-아조비스(N,N'-다이메틸렌아이소뷰틸아미딘)다이하이드로클로라이드 등의 아미딘 단량체 등을 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 이용할 수도 있다. 중합 개시제의 사용량은 단량체 총량 100중량부에 대하여 0.01 내지 10중량부, 나아가 0.1 내지 5중량부일 수 있다. 중합 개시제의 함량이 단량체 총량 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 미만일 경우, 단량체의 중합 및 고분자 전환율이 낮아질 수 있고, 10중량부를 초과할 경우에는 박리접착강도가 낮아질 수 있다.

[0062] 유화제는 소듐라우릴설페이트(Sodium lauryl sulfate, SLS), 암모늄라우릴설

[0063] 페이트, 포타슘라우릴설페이트 등의 라우릴설페이트계; 소듐도데실설페이트(Sodium

[0064] dodecyl sulfate, SDS) 등의 설페이트계; 폴리옥시에틸렌노닐페닐에터, 폴리옥시에틸렌솔비탄라우릴에스터, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 공중합체 등의 비이온성 유화제; 젤라틴, 무수 말레산-에틸렌 공중합체, 폴리바이닐피롤리돈; 도데실벤젠설폰산나트륨, 도데실페닐에터설폰산나트륨 등의 벤젠설폰산나트륨염; 라우릴황산나트륨, 테트라도데실황산나트륨 등의 알킬황산나트륨염; 다이옥틸설포석신산나트륨, 다이헥실설포석신산나트륨 등의 설포석신산나트륨염; 라우르산나트륨 등의 지방산나트륨염: 폴리옥시에틸렌라우릴에터설페이트나트륨염, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에터설페이트나트륨염 등의 에톡시설페이트나트륨염; 알킬에터인산에스터나트륨염; 폴리아크릴산나트륨 등을 단독 또는 2종 이상 병용하여 이용할 수 있다. 유화제의 첨가량은 임의로 설정할 수 있으며, 단량체 총량 100중량부에 대하여, 보통 0.01 내지 10중량부 정도 포함할 수 있으나, 중합 조건에 따라서는 별도로 포함하지 않을 수도 있다.

[0065] 아울러, 최종 생성되는 코어-쉘 고분자 입자의 형태안정성을 위해 첨가제로서 이타콘산(itaconic acid)이 더 첨가될 수 있다.

[0066] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 제조된 바인더를 포함하는 전기화학소자가 제공된다.

[0067] 전기화학소자는 리튬이온이차전지 또는 전기 이중층 커패시터일 수 있다. 상기 바인더는 이러한 전기화학소자의 전극용 슬러리에 포함되어 전극을 구성하는 집전체와 활물질 사이의 결착력을 강화시킬 수 있다. 또한 전극활물

질과 활물질 사이의 결착력을 강화시키는데 이용될 수 있다.

[0068] [실시예]

[0069] 실시예 1

[0070] 증류수 100g에 유화제로서 소듐라우릴설페이트(SLS) 6g(4pt/M)을 넣고 교반하여 유화제 용액을 제조하였다. 유화제 용액에 스트렌 모노머 150g을 소량씩 부어주면서 교반하여 프리에컬젼(pre-emulsion) 용액을 제조하였다. 제조한 프리에멀젼 용액의 30%를 증류수 230g을 투입한 반응기에 넣고, 75℃로 승온시키며 질소 퍼징시킨다. 반응기 온도 75℃에 도달된 것을 확인하고 개시제 용액을 30% 투입한 후 40분간 교반시켰다. 상기 개시제 용액은 증류수 20g에 암모늄퍼설페이트(APS) 0.6g(0.4pt/M)을 혼합한 것이다. 교반 이후, 반응기에 남은 프리에멀젼 용액과 개시제 용액의 혼합용액을 정량펌프로 2시간 연속 투입하였다. 이후, 반응기 온도를 85℃로 승온하고 1시간 동안 반응을 더 지속시킨 후 상온까지 냉각하여 반응을 종결하였다. 상기 과정을 통해 고형분함량(Total solid concentration, TSC)이 30%인 폴리스티렌 코어 고분자를 포함하는 용액을 제조하였다.

[0071] 증류수 113.33g에 이타코닉산 0.9g을 녹인 용액과 상기 코어 고분자 용액의 제조방법에 의해 제조된 고형분함량 30%의 폴리스트렌 코어 고분자를 포함하는 용액 66.7g(고형분 20g)을 반응기에 투입하였다.

[0072] 증류수 120g에 유화제 소듐라우릴설페이트 3.6g(2pt/M)을 넣고 교반하여 유화제 용액을 제조한 후, 상기 유화제 용액에 쉘모노머 180g을 소량씩 부어주며 교반하여 프리에멀젼 용액을 제조하였다. 쉘모노머의 조성은 표 1에 나타냈다.

[0073] 제조한 프리에멀젼 용액의 30%를 반응기에 넣고 반응기 내부 조건을 질소 가스로 퍼징시킨 후, 반응기의 온도를 75℃로 승온하고, 1시간 30분 동안 교반하였다. 개시제 암모늄설페이트 0.9g(0.5 pt/M)을 남은 프리에멀젼에 넣어 혼합하고, 혼합용액을 정량펌프로 2시간 30분 연속으로 투입하였다. 투입을 종료하고 이 반응기에 개시제 용액(증류수 20g 및 암모늄설페이트 0.9g 혼합 용액)을 반응기에 투입하였다. 이후 반응기 온도를 85℃로 승온하고 1시간 동안 반응을 더 지속시킨 후 상온까지 냉각하여 반응을 종결하였다.

[0074] 상기 반응을 통해 전체 고형분 함량이 40%이고, 코어와 쉘의 몰 비율이 1:9인 코어-쉘 고분자 입자를 포함하는 바인더를 제조하였다.

[0076] 실시예 2 및 실시예 3

[0077] 쉘모노머의 조성을 표1에 나타낸 내용으로 변경한 것을 제외하고, 나머지 조건은 실시예 1과 동일하게 하여 코어-쉘 고분자 입자를 포함하는 바인더를 제조하였다.

[0079] 비교예 1

[0080] 쉘모노머의 조성을 표1에 나타낸 내용으로 변경한 것을 제외하고, 나머지 조건은 실시예 1과 동일하게 하여 코어-쉘 고분자 입자를 포함하는 바인더를 제조하였다.

표 1

[0081]

구분	쉘모노머 180g			
	부틸아크릴레이트	아크릴로니트릴	하이드록시기 함유 아크릴산 에스테르	GMA
실시예 1	99.6g	58.8g	2-HEA (18g)	3.6g
실시예 2	99.6g	58.8g	2-HEMA (18g)	3.6g
실시예 3	99.6g	58.8g	4-HBA (18g)	3.6g
비교예 1	117.6g	58.8g	-	3.6g

[0082] *2-HEA; 2-하이드록시에틸아세테이트(2-Hydroxyethyl acetate).

[0083] *2-HEMA; 2-하이드록시 메타크릴레이트(2-Hydroxymetacrylate).

[0084] *4-HBA; 2-하이드록시 부틸아크릴레이트(4-Hydroxybutyl acrylate).

[0085] 실험예

[0086] 전극접착력의 측정

[0087] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조한 바인더의 전극에 대한 접착력을 비교하였다.

[0088] 실시예 및 비교예에서 제조한 바인더 1.4%, 음극활물질 97.6%, 카복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.0%를 혼합하여 전극 조성물을 제조하였다. 상기 전극 조성물을 4cm 폭으로 자른 집전체 시편에 도포하고, 80℃에서 24시간 건조하여 전극을 제조하였다.

[0089] 상기 제조된 전극을 스테인리스스틸(SUS) 플레이트에 양면테이프를 이용하여 접착하였다. 양면테이프에 접착된 부분은 전극조성물이 도포된 부분이었다. 양면테이프에 전극을 접착은 1kg 롤러를 이용하여 300mm/min 속도로 왕복 2회 눌러주었다.

[0090] 이후 Texture Analyzer에 시편을 물려 300mm/min 속도로 박리하여 접착력을 측정하였다.

[0091] 접촉각의 측정 결과를 나타낸 그래프를 도 1에 첨부하였다.

[0092] 접촉각의 측정

[0093] 실시예 1 내지 3 및 비교예의 바인더 용액을 테프론 디쉬에 넣어 70℃에서 24시간 건조하여 바인더 필름(두께 10± 0.1㎛)을 제조하였다.

[0094] 상기 제조된 바인더 필름 중 일부를 펀칭하여 접촉각측정기(contact angle 장비)에 고정한 후, 마이크로실리지에 담긴 전해액을 한 방을 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다.

[0095] 전해액은 에틸렌카보네이트(Ethylene carbonate), 에틸메틸 카보네이트(Ethyl methyl carbonate) 및 디메틸카보네이트(Dimethyl carbonate)1:1:1로 혼합한 것을 사용하였다.

[0096] 접촉각은 전해액이 바인더 조성물에 젖어 들어가거나 공기 중으로 증발함에 따라 변화할 수 있으므로, 전해액이 바인더 필름에 떨어진 0.1초 후 접촉각을 최초 접촉각으로 정하고, 시간(초, s)이 변화함에 따라 접촉각이 달라지는 양상을 지속적으로 측정하여 도시하였다.

[0097] 측정된 접촉각은 표 2에 나타내었으며, 측정 사진은 도 2에 첨부하였다.

표 2

[0098]

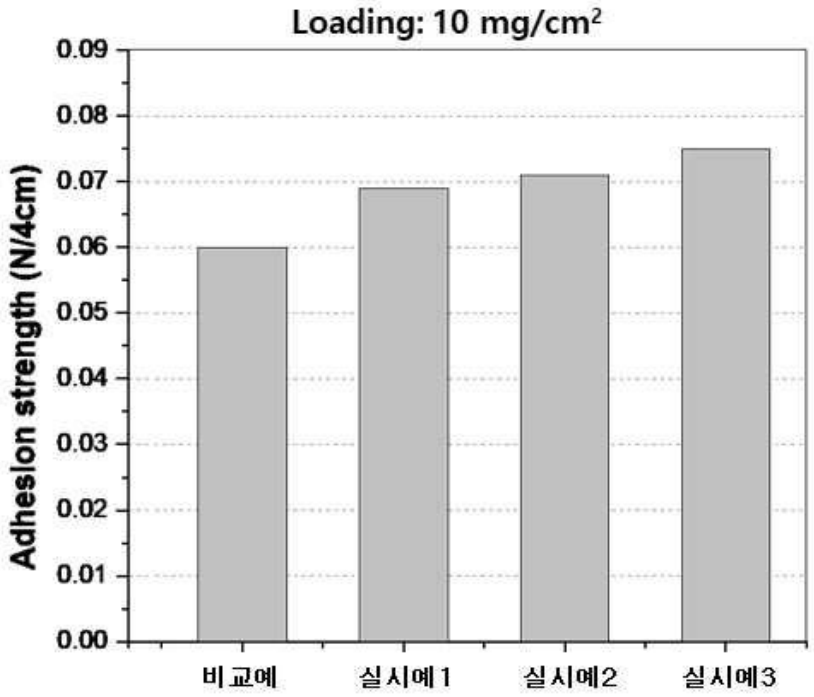
접촉각(°)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예
최초접촉각	44.6	56.4	43.5	68.8
150초 후 접촉각	32.4	43	31.4	55.6

산업상 이용가능성

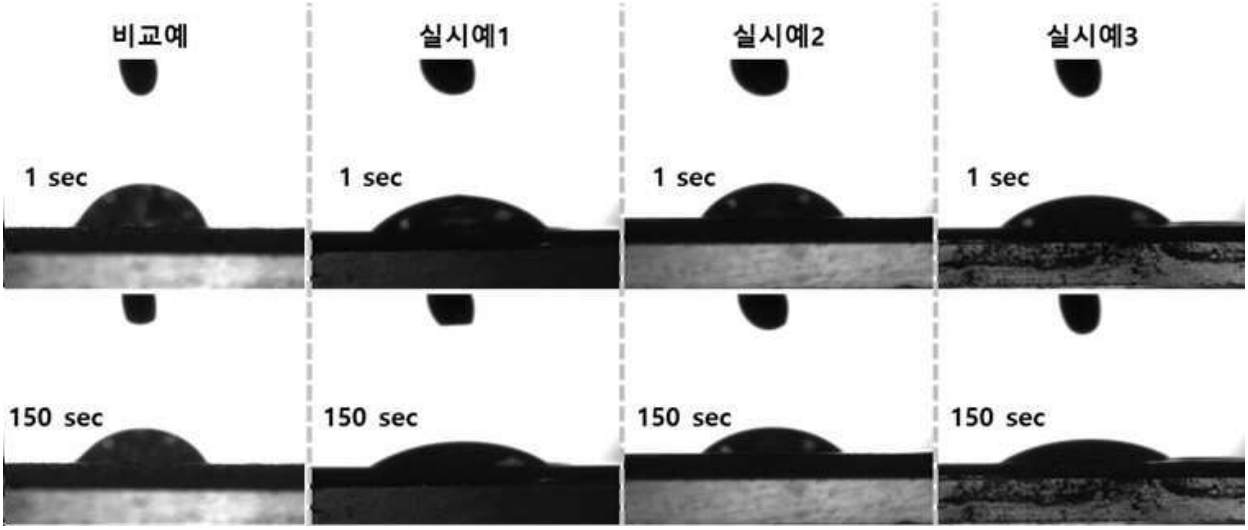
[0100] 본 발명에 따른 바인더를 이용할 경우 집전체와 전극활물질 및 활물질 간의 접착력이 향상되어 보다 성능이 우수하고 안정적인 이차전지를 제조할 수 있다.

도면

도면1


Loading: 10 mg/cm²
Adhesion strength (N/4cm)
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
비교예
실시예1
실시예2
실시예3

도면2


비교예
실시예1
실시예2
실시예3
1 sec
1 sec
1 sec
1 sec
150 sec
150 sec
150 sec
150 sec